

第二松花江中、下游沉积物释放黄腐酸的研究

吴 敦 虎 张 景 彦 田 宗 平

(中国科学院长春地理研究所) (长春冶金地质学校)

天然水中的腐植酸，主要来源于水生生物的降解、周围的土壤、岩石腐植酸的渗透以及所承受的动植物体的腐烂分解。水体中的腐植酸除了溶于水和沉积物的间隙水之外，还吸附在悬浮物和沉积物上。天然水中的腐植酸含量为每升几毫克至几十毫克，占水中各种有机物的 70—80%^[1]。沉积物则含有千分之几到百分之几的腐植酸。

结构复杂的腐植酸其溶解度与 pH 值密切相关。把溶于酸、碱和中性介质的部分称为黄腐酸或富里酸 (FA)，把溶于碱难溶于水和溶于酸的部分称为棕腐酸或胡敏酸 (HA)。天然水中腐植酸主要以黄腐酸成份存在。黄腐酸在沉积物表面上的吸附与释放，是黄腐酸在水体中迁移、转化运动的重要组成部分。

黄腐酸与重金属离子有螯合作用，降低金属离子的毒性是众所周知的^[2,3]。研究沉积物对黄腐酸的释放，将是直接关系到重金属的迁移、转化，环境容量与污染控制探讨深入化的问题，为此引起了国内外有关学者的重视^[4,5]。本文着重探讨第二松花江中、下游沉积物释放黄腐酸的特征。

布 点 与 采 样

1. 采样点的设置

第二松花江发源于长白山天池，由东向西，贯穿吉林省的东部山地、丘陵和中西部平原，全长 790 km，流域面积 78180 km²。是吉林省主要的工农业生产基地。第二松花江

中、下游，河岸地形平坦，河形宽深，河床底质以卵石、砂为主^[6]。第二松花江的沉积物主要来自流域土壤，松散堆积物和水中的悬浮物的沉积。由于地域宽广，环境复杂，所以沉积物种类多样，大部分是砂质和粒砂质，而在沉积严重的地段有软泥，有些特殊江段还有粉煤灰。

样品的采集是根据区域环境的自然特点和受工农业生产影响状况，选择有代表性的

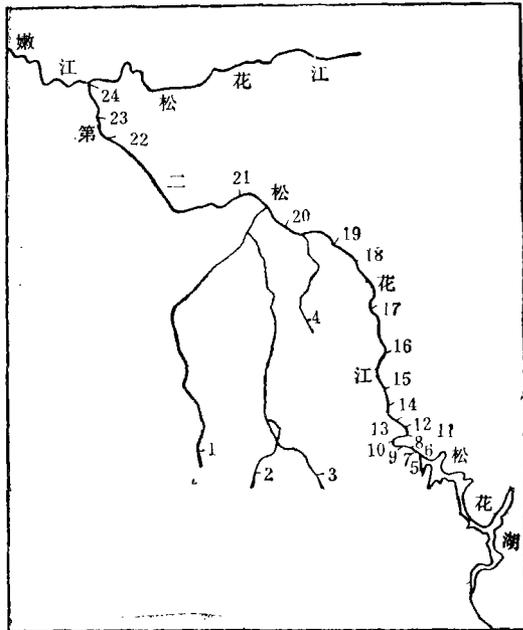


图 1 第二松花江中、下游沉积物采样点分布图

- 1.伊通河 2.双阳河 3.岔路河 4.沐石河 5.丰满
- 6.兰旗屯 7.阿什 8.吉林市 9.哈达湾 10.十号线
- 11.肥料厂 12.北大沟 13.航道队 14.九站 15.哨口
- 16.红旗 17.朝阳 18.毛家渡 19.五棵树 20.松花江村
- 21.五家站 22.扶余 23.伯都 24.三岔河口

断面。考虑到上述多种因素,在“二松”中、下游干流和支流上共设置了 24 个采样点。重点江段(吉林市江北大桥至九站间)采样点较密集,见图 1。

2. 样品的预处理

对于软泥样品在阴凉处风干后,研细、过小于 0.1 mm 的筛,按四分法取样,装入磨口瓶中待用。

对砂质沉积物风干后过 0.5—1.0、0.25—0.5、0.1—0.25、<0.1 mm 的筛,同样按四分法取不同粒度的样品,分装入磨口瓶中待用。

实 验 方 法

在水环境中,沉积物与水相存在着交换作用。沉积物中含有黄腐酸可向水中释放,水相中黄腐酸又可被沉积物吸附。影响沉积物释放黄腐酸速度的因素,除沉积物的固定矿物组成和黄腐酸的含量外,温度、pH、水的动力条件等,都影响沉积物的释放。据此,本实验模拟了环境条件,对上述所采集的样品进行了释放研究。

1. 仪器和试剂

LP-60 型极谱仪,滴汞电极为阴极,银电极为参比电极。pHS-29A 型酸度计。电动振荡器。pG-5 型分光光度计。离心机。

盐酸、氢氧化钠、氨水为优级纯,其余化学试剂为分析纯。黄腐酸是中国科学院化学研究所纯化供给。

测定黄腐酸的底液是:0.25mol/L K_2SO_4 - 1.6×10^{-3} mol/L 磷酸三丁酯- 2×10^{-3} mol/L $CuSO_4$ (pH4~5)。沉积物中黄腐酸和腐植酸的浸提液是:0.1 mol/L NaOH—0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$ 。

2. 实验操作步骤

称取 2.0g 样品于 250 ml 具塞三角瓶中,加入 100 ml 蒸馏水,放置振荡器上以 60r/min 振荡 15、30、60、90、120 min。取下稍置,取上清液离心后 1.0 ml 放入电解池中,加入测定黄腐酸的底液 4.0 ml,按文献 [7] 极

谱法测定黄腐酸。

沉积物释放黄腐酸的静态试验:称取 0.5 g 沉积物样品加 50 ml 水,静置 24 h,取样与动态同样条件进行测定。

沉积物中腐植酸和黄腐酸的测定:称取 1.00—5.00 g 沉积物(视含量而定)于 50ml 的比色管中,加浸提液 0.1mol/L NaOH—0.1mol/L $Na_4P_2O_7$ 至刻度,在振荡器上振荡 20 min,放置过夜,用双层滤纸过滤,按任淑芬等的分光光度法测定腐植酸和黄腐酸*。

结 果 与 讨 论

1. 振荡时间对沉积物黄腐酸释放量的影响

由试验结果(图 2)可见,由于沉积物在水

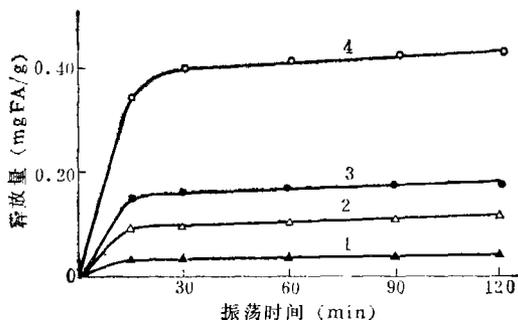


图 2 沉积物 FA 的释放量与振荡时间的关系
1. 砂 2. 粉砂质亚粘土 3. 粉煤灰 4. 软泥

中对黄腐酸的释放和吸附是一个可逆过程。在开始 15 min 内释放起主导作用,随后释放速度减慢,吸附速度加快,30min 后释放与吸附达到平衡,FA 的释放量达到极值不随振荡时间增加而改变,称为饱和释放量。

2. 沉积物类型与释放量的关系

试验结果表明,不同沉积物类型,FA 的释放量也是不同的。由图 2 可见释放量大小的顺序是:软泥>粉煤灰>粉砂质亚粘土>砂。其饱和释放量分别为 0.425、0.175、0.105

* 地理集刊, 1, 62(1978)

和 0.035 mgFA/g.

3. 沉积物中黄腐酸的总量与释放量的关系

从表 1 可以看出沉积物的黄腐酸释放量与沉积物中腐植酸、黄腐酸总量成正相关,即腐植酸含量愈高,黄腐酸含量也愈高,黄腐酸的释放量就愈大,故 FA 释放量大小顺序: 软泥 > 粉煤灰 > 粉砂质亚粘土 > 砂, 所以沉积物向水中释放的黄腐酸是水中黄腐酸的来源之一.

表 1 释放量与 HA、FA 含量的关系

采样地点	沉积物类型	HA 含量 (%)	FA 含量 (%)	FA 释放量 mgFA/g	释放率* (%)
五家站	砂 (<0.1mm)	0.235	0.0424	0.114	26.9
双阳河	粉砂质亚粘土	0.657	0.104	0.172	16.5
肥料 I	粉煤灰	0.316	0.114	0.273	24.0
十号线	软泥	0.703	0.172	0.425	24.7

* 释放率 = FA 释放量 / FA 含量.

从 FA 释放率的大小,表明砂质沉积物虽然腐植酸和黄腐酸含量低,但释放率大,说明砂质沉积物对黄腐酸的束缚力小,而粉砂质亚粘土沉积物束缚力大.

4. 不同粒级的沉积物对 FA 释放量的影响

从图 3 可见粉砂和亚粘土沉积物,随着粒级的降低黄腐酸的释放量却增加,尤其是

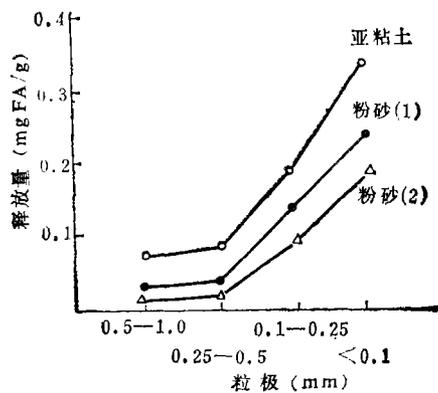


图 3 沉积物粒级对 FA 释放量的影响

在粒级 0.1—0.25 mm 和 <0.1 mm 时, FA 释放量明显地增加. 这是因为释放黄腐酸过程是发生在沉积物表面, 粒级愈小沉积物比表面就愈大, 故释放黄腐酸就多.

5. pH 值对 FA 释放量的影响

试验结果表明: pH 值对各种沉积物的 FA 释放量均有明显地影响, pH 值愈大, 释放量就愈大. 表 2 中: pH 值对释放量影响程度用酸度效应系数来表示, 即单位酸度变化的 FA 释放量. 可见酸度变化对砂质沉积物影响最大, 对软泥影响较小, 其它沉积物居中.

表 2 pH 值对沉积物黄腐酸释放量的影响

采样地点	沉积物类型	浸提液 pH	FA 的释放量 (mgFA/g)	释放量平均值 (mg FA/g)	酸度效应系数 (%)
江北大桥	砂质	5.6	0.0732	0.114 ± 0.044	10.3
		7.6	0.109		
		9.3	0.160		
十号线	软泥	5.4	0.369	0.411 ± 0.037	2.5
		6.7	0.425		
		9.0	0.440		
哨口	软泥	5.4	0.121	0.168 ± 0.042	6.5
		6.7	0.180		
		9.3	0.203		
三岔河口	软泥	5.6	0.127	0.155 ± 0.039	6.3
		6.7	0.142		
		9.3	0.196		
哈达湾桥下	粉煤灰	5.6	0.0246	0.0335 ± 0.0089	7.8
		6.7	0.0337		
		9.0	0.0423		

6. 氯化钠对沉积物黄腐酸释放量的影响

当水中加入 0.1% NaCl 后, 黄腐酸的释放量明显减小. 这主要是释放出的黄腐酸与 Na⁺ 结合生成黄腐酸钠, 带正电的黄腐酸钠极性分子受到带负电的沉积物吸引, 而加速絮凝, 故在含有 NaCl 的江水中, 黄腐酸释放量呈减小趋势. 另外由于沉积物类型的差别, 对释放量影响程度也不一样. 由表 3 可见, 加入 0.1% NaCl 后沉积物黄腐酸释放量

减小的顺序是：粉砂质亚粘土>软泥>粉煤灰。五棵樹江段粉砂质亚粘土黄腐酸释放量将减少 64.5%，是肥料厂粉煤灰的三倍。说明 NaCl 是影响释放量的因素之一。但是对于粉煤灰影响程度较小。

7. 同一江段左、右岸沉积物黄腐酸释放量的比较

从图 4 明显可见，多数沉积物黄腐酸的释放量右岸高于左岸，这主要是左、右岸受污水影响程度不同，主要污水排入口在右岸。

见图 4。

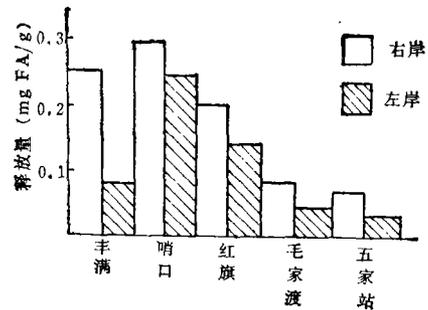


图 4 左、右岸沉积物黄腐酸释放量的比较

表 3 NaCl 对黄腐酸释放量的影响

采样地点	沉积物类型	浸泡液	不同振荡时间下的 FA 释放量 (mgFA/g)					减少率 (%)
			15 (min)	30 (min)	60 (min)	90 (min)	120 (min)	
三岔河口	软泥	水 0.1% NaCl	0.0803	0.0865	0.132	0.140	0.142	29.8
			0.0437	0.0594	0.0734	0.0874	0.0997	
扶余	软泥	水 0.1% NaCl	0.0874	0.178	0.177	0.168	0.180	36.7
			0.0437	0.0514	0.0822	0.0944	0.114	
哨口	软泥	水 0.1% NaCl	0.130	0.199	0.221	0.214	0.237	49.8
			0.0752	0.0839	0.0900	0.105	0.119	
五棵樹	粉砂质亚粘土	水 0.1% NaCl	0.0709	0.131	0.170	0.194	0.222	64.5
			0.0524	0.0612	0.0717	0.0892	0.0787	
肥料厂	粉煤灰	水 0.1% NaCl	0.117	0.221	0.257	0.263	0.273	23.1
			0.149	0.177	0.219	0.217	0.210	

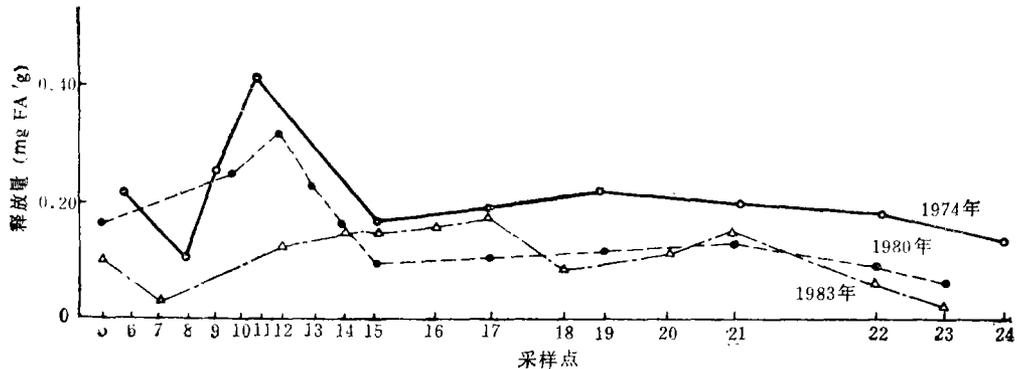


图 5 不同年份“二松”沉积物黄腐酸释放量的分布特征

8. 不同年份“二松”中、下游沉积物黄腐酸的释放量分布

从图 5 可以看出，不同年份沉积物在江水中释放黄腐酸的量有差别。1974 年“二松”中、下游沉积物的黄腐酸释放量和 1980、1983 年相类似，均是中游的哈达湾至哨口江

段，沉积物的 FA 释放量为最高，表明此江段接纳吉林市城市污水和化工废水成为污染较重的江段，与有机物的污染规律是一致的^[8]。从哨口江段至下游各江段，释放量呈减小并趋于定值，说明从 1974 年至 1983 年十年间的观测，黄腐酸在第二松花江中、下游迁移过

程中,具有释放量降低的分布特征。

另外由图 5 所示,1974 年沉积物的黄腐酸释放量高于 1980 年、1983 年。说明 1980 年后随着吉林市入江的工业和生活污水的处理,“二松”水质愈来愈好,因此表现出中、下游沉积物黄腐酸的释放量较小,尤其是下游江段释放量明显地小于 1974 年释放量。

9. “二松”中、下游干流与支流沉积物黄腐酸释放量的比较

试验结果于表 4 所示,“二松”下游和未受污染的支流如:伊通河上游、双阳河、沐石河和岔路河,沉积物中黄腐酸的含量和释放量是相近的。而在中游由于流经吉林市区,沉积物中黄腐酸的含量较高,释放量也大。

表 4 “二松”干流与支流沉积物黄腐酸的释放量比较

采样地点	沉积物类型	腐植酸含量(%)	黄腐酸含量(%)	释放量(mgFA/g)	温度系数(%)		
					4℃	10℃	24℃
伊通河	粉砂质亚粘土	0.253	0.0613	0.142	0.260	0.284	0.334
双阳河	软泥	0.657	0.104	0.172	0.268	0.284	0.314
岔路河	软泥	0.508	0.106	0.206	0.111	0.115	0.144
沐石河	软泥	0.342	0.0729	0.194	0.343	0.355	0.431
“二松”中游	软泥	0.704	0.165	0.430	0.123	0.130	0.150
“二松”下游	软泥	0.440	0.0770	0.161	0.194	0.202	0.254
三岔河口	软泥				0.154	0.169	0.205

10. 动态与静态释放量的比较

从表 5 可以看出沉积物在静态时释放黄腐酸的量比动态大,这可能在静态时,黄腐酸以真溶液形态存在而多于动态,在动态中黄腐酸以颗粒态和胶体态为主。所以黄腐酸在江水中迁移是动态体系,黄腐酸以颗粒态和

表 5 沉积物黄腐酸的动态与静态释放量 (mg FA/g)

采样地点	沉积物类型	动态释放量	静态释放量
兰旗屯	粉煤灰	0.284	0.395
哈达湾桥下	粉煤灰	0.0343	0.0972
哨口	粉砂	0.134	0.278
红旗	粉砂	0.136	0.249
五棵樹	软泥	0.222	0.267
双阳河	软泥	0.172	0.189
伊通河	粉砂质亚粘土	0.129	0.346

胶体态为主要存在形态。

11. 温度对释放量的影响

由表 6 可知,温度越高,沉积物释放黄腐酸的量也越多。说明“二松”冬季冰下 4℃ 水沉积物的黄腐酸释放量,小于夏季(江水温度 24℃)黄腐酸的释放量,故用升高 1℃ 时 FA 释放量的增加率即温度系数来表示温度对释放量的影响程度。温度系数大小与沉积物的种类和江段有关。同在“二松”中游的哨口江段粉砂质亚粘土沉积物黄腐酸的温度系数是粉煤灰沉积物的 2.6 倍。同是粉砂质亚粘土沉积物,但是“二松”哨口江段温度系数最高,而双阳河最低,伊通河居中。

表 6 温度对释放量的影响

采样地点	沉积物类型	FA 释放量(mgFA/g)			温度系数(%)
		4℃	10℃	24℃	
兰旗屯	粉煤灰	0.260	0.284	0.334	0.37
肥料厂	粉煤灰	0.268	0.284	0.314	0.23
哨口	粉煤灰	0.111	0.115	0.144	0.17
哨口	粉砂质亚粘土	0.343	0.355	0.431	0.44
双阳河	粉砂质亚粘土	0.123	0.130	0.150	0.14
伊通河	粉砂质亚粘土	0.194	0.202	0.254	0.29
三岔河口	软泥	0.154	0.169	0.205	0.26

结 论

沉积物中的黄腐酸与上复水层间存在交换的动态平衡,其释放量随着沉积物所含黄腐酸总量、pH 值、温度增大而增加,随着沉积物粒级的增大而降低。氯化钠对沉积物黄腐酸的释放起抑制作用。释放量与沉积物类型有关。从 1974 年至 1983 年第二松花江中、下游沉积物黄腐酸的释放量均具有:中游高于下游;中游的哈达湾至哨口江段尤为最高;下游趋于定值(0.05 mgFA/g)的规律。十年间吉林市排入江中的污水逐年得到处理,沉积物黄腐酸的释放量也随之逐年减小,第二松花江水质会愈来愈好。

本工作曾得到本所王稔华、余中盛、任淑芬同志支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Faust, S. J. and J. V. Hunter. *Organic Compounds in Aquatic Environments*, p. 26. New York; Marcel Dekker, 1971.
- [2] Pagenkopf, G. K., *J. Fish. Res.*, **31**, 462 (1974).
- [3] Davies, P. H., *Water Research*, **10**, 199 (1976).
- [4] 彭安、王文华, *环境科学学报*, **2**(3), 214 (1982).
- [5] Florence, T. M., *Water Research*, **11** (8), 681 (1977).
- [6] 王稔华等, 第二松花江环境科学论文集, 53 页, 吉林人民出版社, 1982 年.
- [7] 吴敦虎等, *分析化学*, **13**(4), 304 (1985).
- [8] 王仁萍等, 第二松花江环境科学论文集, 79 页, 吉林人民出版社, 1982 年.

利用微宇宙土芯研究六六六在环境中的动向

王寿祥 徐寅良

(浙江农业大学原子核农学研究所)

研究农药在环境中的行为与去向, 是评价农药安全性的重要依据; 对于六六六, 虽已停用, 但弄清它对环境的影响和危害仍具有现实意义。

放射性核素示踪技术是进行这方面研究的重要而有效的手段。国外从事类似目的的研究, 往往采用小型的模拟生态系统^[1-3]。1983 年我们利用类似的模拟系统——微宇宙土芯模拟装置初探了六六六在土壤、淋溶水、水稻植株、空气等农业环境因素中的迁移、消失和残留规律; 1984 年正式进行了这种试验。这就为进一步评定六六六对农业环境的影响提供了科学依据。

材 料 与 方 法

一、试验材料及装置

利用华家池小粉土 (pH 5.0, 有机质含量 1.66%)、金华红黄壤 (pH 4.9, 有机质含量 1.75%)、绍兴青紫泥 (pH 5.5, 有机质含量 3.04%) 栽种水稻; 将一定量的 ¹⁴C-六六六溶液拌土撒施于如图 1 所示的模拟装置中。

在内径为 5 cm、锥度为 0.031 的特制玻璃管中, 分别装入 249.0 g 风干的华家池小粉土、金华红黄壤及绍兴青紫泥, 且每种土壤

各装三套, 即三个重复; 玻璃管底部用带孔的有机玻璃片承托, 将装入的试验土壤小心压实, 然后灌水湿润、浸没, 以各种植水稻。

二、试验方法

于 1984 年 9 月 25 日上午插秧。每只试验装置插三株水稻秧苗 (二九青), 并按大田标准施下基肥: 0.1g 过磷酸钙, 0.05 g 硫酸钾及 0.1g 硫酸铵。一周后转活并返青, 于 10 月 4 日按图 1 接好管道 (装置的主体部分皆系磨口连接), 并按土壤中 ¹⁴C-六六六 4ppm 含量标记: 所用 ¹⁴C-六六六苯液比活度为

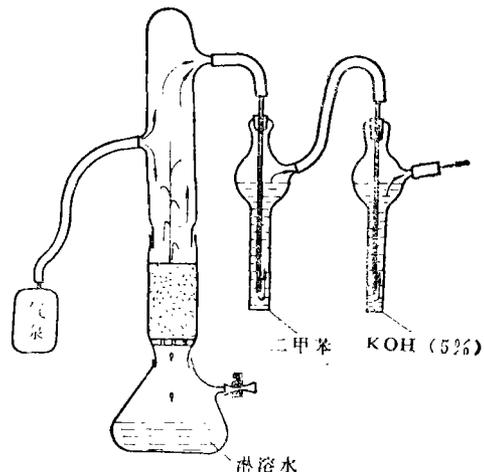


图 1 微宇宙土芯装置