长江口水体中重金属形态交换过程的研究

邵秘华

王正方

(国家海洋局海洋环境保护研究所,大连 116023)

(国家海洋局第二海洋研究所,杭州 310012)

摘要 研究了重金属在水体中溶解态和颗粒态的含量分布,并以一个代表性水平剖面和垂直剖面分析了金属形态交换过程。其动态交换是,重金属由颗粒态沿水平方向交换时向溶解态转化,形态转化强度为Ni>Fe>Co>Cu >Mn>Pb;重金属的垂向交换过程,都是被铁锰(水合)氧化物及有机质吸附,向金属铁锰氧化物态转化,形态转 化强度为Pb>Cu>Mn>Fe>Ni>Co,最后得出长江口海域金属污染程度及环境现状。

关键词 重金属,溶解态,颗粒态,交换过程。

以往对长江口及其邻近海域重金属沉积物-海水界面(固-液)过程的研究已有不少报道。而 对水体溶解态和颗粒态重金属交换过程以及悬 浮颗粒5种化学相态间动态交换的研究甚少。通 过对长江口生物地球化学采样调查,笔者系统· 地对水体溶解态和颗粒态重金属的地理分布, 水平和垂直剖面2种方向金属形态的动态交换 和相态转化过程进行了研究。据此得出了长江流 域的悬移质的性质和行为及其重金属不同相态 在水环境中搬移的动态转换和归宿,从而为重 金属形态方法学和地球化学等过程的研究提供 科学依据。

1 样品的采集与分析方法

1.1 站位布设

站位选择(见图 1),沿夏季长江冲淡水主 轴,水平剖面取 7 个站位,垂直取 M₁ 锚系站。 样品在海洋调查船向阳红 9 号上用 Niskin 采水 器采集。



图1 采样站位

1.2 样品的处理、分离与分析

溶解态(M_{As})和颗粒态(Mp)5 种金属化学

形态分离程序^[1]和测定见表 1, 各态提取液-重 金属含量之和(Σ)与消化所得金属总量(*T*)之间 误差变化范围为±15%以内。

表1 样品形态分离程序和测定

-			
样品	级分	提取方法 3	形 态
	I.可交换态	MgCl ₂ 溶液萃取	M(ex)
	Ⅱ.碳酸盐态	HOAc-NaAc 液萃取	$M_{(Ca)}$
颗	Ⅱ.Fe-Mn 氧化物态	NH₂ON・HCl 溶液 萃取	M _(Fe-Mn)
私	Ⅳ.有机-硫化物态	H ₂ O ₂ 溶液萃取	M _(O-S)
忩	V.残渣态	HF-HClO ₄ -HNO ₃ 消化	M(re)
	$\sum_{i:i}$	HF-HClO₄-HNO₃ 消化	N _(p)
 अन्न	海上采样,现场于1	00 级实验室过滤	· · · ·

俗	水样,将水样用 HNO3 固定;于陆地实		
/# ★	验室用 MIBK-APDC 萃取,有机相再	M(AS)	
心	用酸反萃,原子吸收光谱仪测定。		

2 结果与讨论

2.1 长江口及邻近海域水质特征

由表 2 水质要素特征参数可见,长江近河 口区、河海交汇区和开阔海区的环境理化条件 有着显然不同,从而呈现溶解态和颗粒态重金 属的含量和分配比存在着差别。

2.2 重金属形态沿水平方向的交换过程

为了解溶解态和颗粒态金属间的交换,把 长江近河口区溶解态和颗粒态金属化为 M_(AS):

收稿日期:1995-02-22

16卷6期

表 2 各采样站位水质要素测定结果

站位	扑 府	ь Ц	悬浮体	e Se to a		重金属(µg/dm³)			
214 (IZ	m. /z	pri .	(mg/L)	Cu	Pb	Со	Ni	Fe	Mn
R ₂	0.20	7.97	79.9	6.81	11. 59	1.88	11.08	3871.12	65.90
\mathbb{R}_4	0.20	7.85	100	7.06	18.71	2.66	7.62	4972.40	81.82
\mathbf{R}_5	2.50	8.00	49.2	4. 97	12.64	1.30	4.21	2279.42	39.43
C1	19.89	8.11	29.3	2.42	13.61	0.71	3.78	1230. 71	21.14
C_2	28.16	8.43	1.90	0.46	3.23	0.101	1.29	34.36	3.47
C ₃	30.17	8.18	1.70	0. 33	1.44	0.101	1.82	18.43	2.68
12	31.05	8.27	1.50	0.67	1. 27	0.101	1.80	6.12	2.88

表 3 水平方向溶解态和颗粒态的重金属形态转化

	素	·	近河口区(µg/dm³)		河海交汇区(μg/dm ³)			海区(µg/dm³)		
九		M(AS)	M(p)	M(AS) + M(p)	M(AS)	M(p)	M(AS) * M(p)	M _(AS)	M(p) 、	M _(AS) I M _(P)
Cu		2.02	10.71	1 : 5.30	0.58	0.48	1 • 0. 83	0.60	0.07	1 : 0.12
Pb	,	0.10	14.21	1:142.10	0.09	6.00	1 : 66.67	0.24	1.03	1 : 4.29
Co	1	0.10	1.85	1 : 18.50	.0. 10	0. 21	1:0.21	0.10	0.005	1:0.05
Ni		1.87	5.77	1:3.08	1.80	0.50	1 : 0.28	1.80	0.003	1 : 0.002
Fe		19.8	3687.84	1:186.25	13.50	415.0	1:30.74	5.20	0.92	1 : 0.18
Mr	ı	. 2. 27	60.12	1:26.48	2.43	6.66	1 : 2.74	2.70	0.18	1:0.67

1) 几种重金属形态含量为平均值, 近河口区取样站为 R2、R4 和 R5, 河海交汇区为 C1、C2 和 C3, 海区为 12 站

 $M_{(p)} = 1: x 关系及颗粒物中可交换态和其余 4$ 种结合态化为 $M_{(ex)}: M_{(e)} = 1: y$,将前者比值 进行比较,若 1: x, 1: y 为恒值,说明河水与 海水交换混合只有稀释扩散;若 x, y 值有变 化,就反映了交换时各形态间转化效应(包括物 理和化学转化),变化大小反映了它们交换过程 的转化强弱。

为了清楚说明长江重金属沿冲谈水主轴方 向交换过程,分别对3个区域之间金属形态转 化程度进行对比,其结果见图2和表3所示。从



图 2 长江口海域重金属形态转化关系

金属相态转换比值数据说明,仅有 Pb 元素沿水 平方向的迁移是稀释扩散,且以颗粒态为主要 存在形式,它在整个迁移过程中受控碳酸盐体 系作用^[2];其余几种金属都是从颗粒态向溶解 态转化,由近河口区至河海交汇区形态转化强 度为Co>Ni>Cu>Mn>Fe>Pb;而海区时则 为Ni>Fe>Co>Cu>Mn>Pb。

悬浮颗粒物的可交换态和4种结合态(碳酸盐态,铁锰氧化物态,有机-硫化物态,晶格态) 的水平方向迁移转化比值,见图3和表4。唯有 Mn元素从结合态形式向可交换态转化,即由



环境科学

Mn_(ex): Mn_(s) = 1:13.81 变为 1:0.88,说明 Mn 的富集能力及迁移能力强于其它元素,颗粒 态 Mn 向海区迁移过程中逐渐吸附水相中溶解 态锰^[3]。 悬浮颗粒物金属(除 Mn 外)都是结合态为 主存形式,呈水平方向交换时,随颗粒物浓度 下降而金属含量降低,受到稀释扩散和诸理化 因素控制。

表 4 水平剖面悬浮物可交换态与 4 种化学形态转化1)

元素		近河口区(µg/dm³)			河海交汇	<u></u> (μg/dm³)	海区(µg/dm³)		
	M(ex)	M(s)	$M_{(ex)}: M_{(s)}$	M _(ex)	M _(s)	M(ex) : M(6)	M _(ex)	M _(s)	M(ex) : M(s)
Cu	0.06	4.14	1 : 69.00	0.03	0.45	1 : 15.00	0.01	0.06	1:6.00
Pb	0.02	14.20	. 1:71.00	0.11	5.89	1:53.54	0.03	0.79	1:26.33
Co	0.03	1.82	1:60.67	0.03	0.22	1:7.33	0.0003	0.0005	1:16.67
Ni	0,02	5.75	1 : 287.5	0.01	0.49	1:49.00	0.003	0.004	1:1.33
Fe	0.01	3.69 $\times 10^{3}$	$1:3.69 imes 10^{5}$	0.01 4	15×10^{2}	$1:4.15 \times 10^{4}$	0.004	0.916	1:229
Mn	2.34	57.78	1:24.69	0.45	6.21	1 : 13. 81	0.09	0.08	1:0.88

1) 取站位同表 3, 为算术平均值; M(s)为碳酸盐、Fe-Mn 氧化物、有机-硫化物态和晶格态金属含量之和

2.3 悬浮物金属形态垂直方向的交换过程 中、底样品进行 5 种化学形态分析,其重金属百 在河海交汇区布设 M 锚系站,对采集表、分比例含量见图 4。



图 4 M 锚系站不同层次重金属形态百分比例

图 4 表明, 颗粒物中可交换态金属含量比 例都是低值, 是由于该形态金属垂向运移时被 海水中 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺等离子所交换^[2]; 而 Fe-Mn 氧化物态含量增加。以 Cu 和 Pb 两元 素为例, Cu_(s): Cu(Fe-Mn)=1:0.21 变为 1: 0.33; Pb_(s): Pb(Fe-Mn)=1:0.19 变为 1:0. 033, 说明在该海区中,粘土有机质可发生 Fe(OH)₃胶体部分胶溶。当 Fe³⁺和 3OH⁻⁻的离子 沉积超过 Fe(OH)₃ 的溶度积,胶体 Fe(OH)₃ 被 粘土矿物吸附,故使重金属向 Fe-Mn 氧化物态 转化。几种金属(II态)转化强度为 Pb>Cu>Mn >Fe>Ni>Co。

2.4 重金属形态交换机制

长江口水体悬浮物质主要分为陆源组分和 生物组分^[4]。经研究可知,悬移质中粘土能与有 机质(O-M)和 Fe-Mn(水合)氧化物共沉淀,这 种硅铝盐和 Fe-Mn 氧化物都含有水合基和水化 羟基^[3],能够吸附和络合水体中金属,起着絮聚 机械质作用^[5]。又由于海区 pH 值为弱碱性,溶 解氧含量高(弱氧化环境),从而吸附水相中金 属进入悬移颗粒相。这种悬移物质的 ς (等电点 电位)随水体盐度升高而改变。内河口段,盐度 $S=0.2, \xi=-20$ mV 左右;河海区, $S=5, \xi=$ -10 mV,S=13,其 ξ 电位为-5 mV 左右,这 时悬浮胶体细颗粒吸附大量金属,在少量电解 质作用下快速聚沉转入沉积物中,从而使水体 得到净化。

3 结论

(1)长江口海域未受溶解态和颗粒态金属 污染。河中金属是以颗粒态形式向东海迁移, 水平方向是由颗粒态向溶解态转化,形态转化 强度为Ni>Fe>Co>Cu>Mn>Pb;垂直方向, 是由溶解态向颗粒态转化,形态转化强度为Pb >Cu>Mn>Fe>Ni>Co.

(2)所研究的区域内,在目前弱中性酸度 和弱氧化环境条件下,颗粒物中除可交换态物 外,其余各态金属不易释放,尤其晶格态是以 地质年代来计算释放量,难以被生物所利用;而 可交换态金属易被生物所利用,按元素性质排 序为: Mn(2.7%)>Cu(0.98%)=Co(0.98%) >Ni (0. 29%) >Pb (0. 14%) >>Fe (5. 6 \times 10⁻⁶%).

(3) 该河口中以非残渣相结合的锰重金属 迁移主要以粘土及铁锰氧化物为主要载体;而残 渣态(即晶格态)Cu、Pb、Co、Ni、Fe 以结合矿物 晶格运移;其6种金属各形态交换和转化主要受 水体诸理化因素控制。

参考文献

- 1 Tessler A et al. . Analytical Chemistry. 1979, 51(7): 844
- 2 邵秘华,王正方。海洋与湖沼。1992, 23(2), 144
- 3 邵秘华,王正方。环境科学学报。1991,**11**(4):432
- 4 Zhu Fenguan, Wang Zhengfang et al. Biogeochemical study of the Changjiang Estuary (Ed. Yu Guohui). Beijing, China Ocean Press, 1990, 437-449
- 5 Yu Guohui, Zhou Jiayi et al. Biogeochemical study of the Changjiang Estuary. Beijing: China Ocean Press, 1990; 1-5

(上接第 49 页)

表4 3种方案环境-经济系统效益判别

指标	低方案	中方案	高方案
限制变量集 C	0.333	0.333	0.333
发展变量集 D	0.240	0.302	0.457
产值集 P	0.251	0.312	0.437
人均产值集 P'	0.347	0.356	0.297
效益化判别因子 λ	2.31	10.1	- 3. 52
效益化判别因子 λ'	3.73	11.5	-2.40

环境承载力具有区域性和稳定性。3 种发 展方案面临相同的环境及资源条件,且以相同 的环境质量标准进行约束,因此,环境对这3种 发展方案具有相似的环境约束因子集C。

从表 4 可以看出, 3 种方案对环境的冲击 (D),以低方案最小,中方案次之,高方案最 大。3 种方案的经济产出(P),则以高方案最大, 低方案最低; 若以人均值看, 中方案优于其它 2 个方案。

从判别因子来看,中方案的判别因子 λ 及 λ'均高于其他方案,故以中方案发展较为合理。 即,中方案既可充分利用石桥子地区的环境资 源,又能在追求经济的增长同时,实现环境保 护的要求,经济效益同环境效益相协同,而不 致于给该区的环境系统造成巨大的不良影响。 高方案的发展过快,超过了环境系统固有的承 受能力,不宜采用,而低方案环境资源又未能 得到充分利用。

参考文献

- 《中国 21 世纪议程》----中国 21 世纪人口・环境与发展白 皮书.中国环境科学出版社,1994:1
- 叶文虎等,环境承载力及其科学意义.环境科学研究.
 1992,(增刊):108

• 72 •

that in heavy loam, but the lead content of brown rice was more than that in heavy one. Correlation between the lead content of soil and that of brown rice had been shown in light loam. Based on it, the critical level of soil along road side had been discussed. The predicted value was 58 mg/kg, much less than that of pot experiments and the area irrigated with waste water.

Key words: soil, rice, lead, road, critical level.

A Study on the Exchange Process of Heavy Metals Species in the Changjiang River Estuary. Shao Mihua (Institute of Marine Environment Protection, SOA, Dalian, 116023), Wang Zhengfang (The Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012): Chin. J. Environ. Sci., 16(6), 1995, pp. 69-72

The present paper deats with the exchange process and distribution of particulate species, soluble species, and various other species of suspended particles trace metals from waterbody across the main axis of the Changjiang river diluted water in flood season. The variation trend of its state shows that trace metals along horizontal profile tended to tranfer from particulate forms into soluble form, and the translation priorty of metals forms was Ni>Fe Co>Cu>Mn>Pb. The vertical changes of their chemical forms in aqueous environment was adsorbed by Fe-Mn oxides and organic detritus; the metals bound Fe-Mn oxides combined species was the most important speciation; and the transerable order of metals forms is pb>Cu>Mn>Fe>Ni>Co. Finally, the environmental status and pollution level in the water column of Changjiang estuary was discussed.

Key words: trace metals, soluble species, suspended particles, Changjiang river.

Progress in the Investigation on Plant Availability of Soil Trace Metals. Jin Qian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); Chin. J. Environ, Sci., 16(6), 1995, pp. 73-75

A review was given on the progress in the research on plant availability of soil trace metals. major factors influencing bioavailability such as plant species, physico-chemical characteristics of soil, and the nature and speciation of trace metals were discussed. The relationship between soil extractable values and plant uptake, and the change of bioavailability resulting from the application of sewage sludge were also included.

Key words: soil, trace metals, bioavailability.

Application and Development of Immobilized Microbial Cells Technology in the Biological Denitrification Process of Wastewater. Wang Lei and Lan Shucheng (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection. Beijing 100037); Chin. J. Environ. Sci., 16(6), 1995, pp. 76-78

A review was given on the application and development of immobilized microbial cells technology in the bilological denitrification process of wastewater, including general conditions, peculiarities and existing problems of nitrification and denitrification of wastewater, technology and application of microbial cells immobilization in the denitrification process of wastewater; materials and process of immobilization, current situation of research and application practical application in large-scale wastewater treatment; the existing problems and solving ways, and the prospects and trend of this technology.

Key Words: microbial cells immobilization, wastewater, biological denitrification.

Identification of Bio-macromolecular (DNA and protein) Adducts by Mass Spectrometry. Long Yaoting (Research Center for Eco-Environmental Sciences. Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085). Chin. J. Environ. Sci., 16(6), 1995, pp. 79-82

Application of Mass Spectrometry in the study on biomacromolecular (DNA & Protein) adducts was described in the present paper. The recent results of alkyl adducts, aromatic amine adducts, and protein adducts studied by mass spectrometry were also discussed. The successful examples of applying the recently developed Electrospary Ionization Mass Spectrometry (ESIMS) to identification of protein Adducts was also reviwed. The experimental results show that ESIMS provided new evidence of bio-macromolecular adducts.

Key words,: adducts, mass spectrometry biomacromolecule.