# 我国部分河流重金属水-固分配系数及在河流 质量基准研究中的应用

霍文毅 陈静生

(北京大学城市与环境学系,北京 100871)

摘要 计算了我国部分河流天然物理化学条件下重金属在水相-颗粒物相间的分配系数,长江水系重金属水-固分 配系数大于黄河反映了颗粒物粒度组成的差异,而长江口重金属水-固分配系数大于长江武汉段则反映了离子强 度的影响.在此基础上,运用平衡分配法根据实测天然分配系数尝试提出了长江、黄河沉积物某些重金属的质量基 准.

关键词 河流,颗粒物,重金属,分配系数,质量基准,长江,黄河.

## 我国某些河流重金属的天然分配系数、差异 及原因

污染物质在颗粒物-水相间的分配系数是 指在水-颗粒物2相体系达平衡状态时,污染物 在颗粒物和水中的浓度的比值<sup>[1]</sup>.分配系数反 映了污染物质在水相和颗粒物相间的迁移能力 及可能的潜在生态危害,是描述污染物质在水 环境中行为的重要物理化学特征参数.

目前分配系数的确定主要是通过吸附实验 利用相应模型来模拟天然水体物理化学条件下 污染物在固-液2相中的分配系数,但也有人直 接计算天然水体物理化学条件下污染物在沉积 物-水间的分配系数<sup>[2,3]</sup>,并认为这样求出的分 配系数更能反映污染物在水体天然物理化学条 件下的实际迁移能力.

1.1 数据的收集、核定和计算

尽可能收集文献中已有的我国不同天然水 体中重金属在沉积物-水相间的分配系数资料; 收集文献中报道的于同—时间内采于同一地点 的水相中重金属浓度资料和颗粒物重金属浓度 资料,根据这些资料进行统计计算求出重金属 在颗粒物-水相间的分配系数.在计算重金属 在天然水体中颗粒物-水分配系数时,为避免颗 粒物粒径对颗粒物重金属含量;重要影响,统一 采用了< 63µm 粒级的颗粒物中重金属的含 量.颗粒物原生矿物中含有显著含量的重金属, 而这一部分重金属实际上并不与水溶液保持平 衡,因此,在实际计算时,扣除了这一部分含量, 即:

 $K_{\rm P} = \frac{C_{\rm S}}{C_{\rm W}} = \frac{C_{\rm T} - C_{\rm T} \times A \%}{C_{\rm W}} = \frac{C_{\rm T}}{C_{\rm W}} (1 - A \%) \qquad (1)$ 

式中, Cs、Cw 分别为体系达平衡状态时固相和 液相(溶解态)中重金属含量; CT 为颗粒物中重 金属总含量; A%为颗粒物残渣相重金属含量 占颗粒物中重金属总量的百分比.

1.2 我国各河流及不同河段重金属分配系数 的差异及影响因素

1.2.1 长江、黄河及海洋中重金属在颗粒物-水相间分配系数

计算了长江不同水系和黄河中游主要断面 及支流重金属在颗粒物相-水相间的分配系 数<sup>[4]</sup>(表1),表1还列出重金属在深海粘土-海 水中的分配系数<sup>[5]</sup>.

由表1可看出,重金属在长江不同水系颗 粒物-水相间的分配系数大于重金属在黄河颗 粒物-水相间分配系数.

pH 值对重金属在水体颗粒物-水相间分配 有很大影响,在颗粒物对重金属的吸附实验中, pH 值被认为是最重要的影响因素,但长江、黄

河的 pH 值<sup>[6,7]</sup>一般变化不大(见表 2),导致水 重金属在颗粒物-水相间的分配系数主要决定 相中溶解态重金属的含量一般相差不大,因而 干颗粒物中重金属含量的高低.

表1 黄河、长江和海洋中重金属在水体颗粒物-水相间的分配系数( $\log K_{P}$ )

河流	河段或水系	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>黄河</b> 1)	头道拐		4.5		2.9	3.3				3.9	3.5	2.0
	府谷		4.4		3.3	3.3				4.2	3.5	2.0
	龙门		4.1		2.5	3.2				4.0	3.8	1.8
	潼关		3.7		3.1	3.1				4.3	3.4	2.2
	三门峡				2.4	3.3				3.9	3.7	2.0
	花园口				3.0	3.0				4.3	3.2	2.2
	汾河河津				2.5	2.9				3.8	4.1	1.8
	渭河华县				3.1	2.8				3.9	3.7	1.9
	伊洛河石灰务				2.8	3.2				3.9	3.3	2.0
长江	河源区	4.3	3.9	4.5	4.3	4.1	5.3	3.9	5.1	4.6	4.1	4.7
	乌江水系	4.5	4.2	5.0	4.3	4.3	5.8	3.7	5.2	4.7	4.9	4.3
	金沙江干流	4.1	3.9	4.4	4.2	4.4	5.7	3.9	5.4	3.9	5.1	4.6
	金沙江中下游	4.3	3.9	4.5	4.2	4.6	5.7	3.6	5.3	4.6	4.6	4.8
	岷江水系	4.0	4.1	4.5	3.9	4.9	6.1	3.2	5.2	4.2	4.6	4.4
	沱江水系	4.1	4.2		3.7	4.5	6.1	2.5	6.0	3.9	4.6	4.2
	嘉陵江水系	4.3	4.8	5.0	4.3	4.2	5.2	3.0	5.0	3.8	5.1	4.0
	赤水河水系	4.3	4.2	4.7	4.2	4.1	5.6	3.6	5.3	4.9	4.7	4.2
	清江水系	4.2	3.7	4.8	4.2	4.6	6.1	3.1	5.0	4.4	4.8	4.1
	汉水水系	3.9	4.7	4.9	4.1	3.6	5.9	3.1	5.3	4.3	4.5	4.1
	洞庭湖水系	4.3	4.3	4.2	3.7	3.9	4.9	3.8	4.8	3.1	4.5	- 0.4
	鄱阳湖水系	4.3	4.8	4.7	4.0	4.5	5.2	4.2	4.8	4.4	5.0	4.0
	长江下游典型区	3.9	4.2	4.9	4.1	4.1	5.3	3.8	5.0	3.9	5.2	4.3
海洋	深海粘土-海水	5.1	3.7	7.8	5.6	6.1	8.4	5.4	8.0	5.6	7.5	5.7

1) 黄河浓度数据引自 黄河中游泥沙对重金属迁移转化影响的研究》课题报告,黄河水资源保护科学研究所, 1988

表2 长江、黄河不同河段河水 pH 值

—————————————————————————————————————												
沱沱河	石鼓	寸滩	宜昌	武汉	大通	南京	 兰州	青铜峡	头道拐	吴堡	花园口	洛口
8.1	8.2	8.1	8.0	7.9	7.9	7.6	7.9	8.0	7.9	8.0	8.0	8.0

颗粒物粒度组成对颗粒物中重金属含量的 影响, 文献中已有广泛报道<sup>[8-10]</sup>, 即颗粒物粒 级越小,其重金属含量越高,在数据的筛选和核 定中,尽管本文统一采用了< 63µm 的水体颗 粒物作为介质,但黄河、长江的水体颗粒物的粒 度组成仍存在差异(见表3),黄河颗粒物中< 2µm 粒级的粘土矿物只占总组分的 21.5%, 而 长江颗粒物中粘土矿物却占总组分的 39.6%. 导致长江颗粒物中重金属含量大干黄河,因此, 颗粒物粒度组成的差异正是造成长江水系重金 属水-固分配系数大干黄河的主要原因.

同长江、黄河相比,重金属在深海粘土-海

水中具有最高的分配系数,是因海洋特殊的水 化学条件,海水的滞留时间,海洋表层沉积物中 < 2µm 的粘土矿物占了绝大部分, 而黄河、长 江颗粒物中<  $2\mu_{\rm m}$  的粘土矿物还不到 50%,因 而海洋中重金属在水体颗粒物-水相间分配系 数要高于其它淡水水体中重金属在水体颗粒物 -水相间分配系数.

表 3 黄河、长江河流悬浮物粒度(μm)组成/%

河流	样点	< 0.05	< 0.03	< 0.01	< 0.005	< 0.002
黄河	郑州	100	76.9	51.3	31.9	21.5
长江	南京	100	86.3	57.8	48.5	39.6

11

1.2.2 长江口和长江武汉段重金属在颗粒物

图 1 列举了长江武汉段和长江口 Cd、Cu、 Pb、Zn 在颗粒物-水相之间的分配系数.由图 1 可见,4 种元素在长江武汉段的分配系数均大 于长江口.究其原因,本文认为是由于长江口是 比较典型的受淡--咸水交互作用的河-海交界 区,在河口淡水--咸水混合过程中,由于常量离 子的增加,碱金属和碱土金属离子和吸附在颗 粒物表面上的金属离子发生竞争吸附而使重金 属解吸下来,从而使水中重金属含量显著增加, 而悬浮颗粒物中重金属含量朝入海方向有迭降 的趋势,因此,重金属在河口地区颗粒物--水相 间的分配系数更低于在淡水河段水体颗粒物-水相间的分配系数.



图 1 长江武汉段和长江口的分配系数比较 1. 长江武汉段 2. 长江口

# 2 重金属天然分配系数在河流沉积物质量基 准中的应用

#### 2.1 重金属沉积物质量基准的计算

沉积物质量基准是为了保护底栖生物免受 特定化学物质致害而对其在沉积物中含量所限 定的临界水平<sup>[11]</sup>.目前已提出的用于建立沉积 物质量基准的方案中,平衡分配法和沉积物质 量三元法被认为是最有前途的方法,平衡分配 法的模型和计算公式如下:

$$C \operatorname{SQC} = K \operatorname{P}_{j} [S_{j}] C \operatorname{WQC}$$
(2)

式中,  $C_{SQC}$ 为沉积物质量基准;  $[\overline{S_j}]$ 为沉积物中 第j个吸附相百分浓度;  $K_{P,j}$ 为重金属在沉积 物第 *j* 个吸附相-水相间的分配系数, Cwoc 为该元素的水质基准.

沉积物原生矿物中重金属反映了沉积物来 源和性质的背景差异,在实际计算中必须考虑 并反映这种差异,这样的基准表述才更为合理, 因此,重金属的沉积物质量基准应为:

$$C \operatorname{sqc} = K_{P,j} [\overline{S_j}] C \operatorname{wqc} + [M_e]_R$$
(3)

式中, [Me]<sup>R</sup>为重金属在沉积物中原生相含量 重金属, 其它各参数意义同公式(2).

2.2 我国部分河流重金属的沉积物质量基准

应用本文求出的重金属水-固天然分配系 数,按平衡分配法(公式 3)计算了长江不同水 系和黄河中游水体沉积物的部分重金属质量基 准值,其中,水质基准值采用了美国国家环保局 1986年颁布的据水生生物慢性毒理试验确定 的水质基准值和我国地面水环境质量标准GB 3838-88 中的 、 级重金属水质标准(水源地 或鱼类保护区),相应得出的水体沉积物重金属 质量基准值见表 4,同表还列出了国外已颁布 的沉积物重金属质量基准值,王飞越等根据长 江水体颗粒物吸附实验确定的固有酸度常数, 利用表面络合模式及慢性毒理实验水质基准求 得的沉积物重金属质量基准值.

表 4 河流沉积物重金属质量基准值/ $\mu_g \cdot g^{-1}$ 

基准值	河流	Cu	Pb	Zn	Cd
据美国慢性	嘉陵江	196	405	494	68
毒理试验水	汉水	62	112	640	55
质基准求得	洞庭湖	100	117	56	25
的沉积物重	鄱阳湖	372	368	572	64
金属基准值	长江口	25	12	109	2
	黄河中游	43	32	102	
王飞越 <sup>1)</sup>	长江中下游	650	250	300	1.7
据我国地面	嘉陵江	27	14	42	0.345
水、级	汉水	18	9	61	0.331
水质标准确	洞庭湖	19	10	56	0.156
定求得的沉	鄱阳湖	46	18	64	0.333
积物重金属	长江口	13	7	61	0.010
基准值	黄河中游	23	17	98	1.3
U.S.EPA	Great Lakes	25	40	90	
Wisconsin		100	50	100	1.0
Ontario		25	50	100	1.0

 1) 王飞越,中国东部河流颗粒物-重金属环境地球化学,北 京大学博士学位论文

由表 4 可知, 对于 Cu、Pb、Zn、Cd, 长江水

体沉积物重金属质量基准值大于黄河. 其主要 原因可能一是重金属在长江颗粒物--水相间的 分配系数大干重金属在黄河颗粒物--水相间的 分配系数:二是重金属在长江水体颗粒物中残 渣态绝对含量要高干重金属在黄河水体颗粒物 中残渣态含量,对于长江的 Cu, Ph 和 Zn, 据水 体天然分配系数求得的沉积物重金属基准和王 飞越等据实验分配系数求得的沉积物重金属质 量基准值处于同一数量级范围,考虑到影响水 体天然分配系数的物理化学条件远比实验条件 复杂,本研究认为二者仍具有可比性;但对于 Cd. 两者相差较大, 具体原因有待进一步研究。 据我国地面水、 级水质标准确定求得的沉 积物重金属基准值和国外已颁布的沉积物重金 属基准值十分接近,考虑到不同地区沉积物组 成及性质的差异,沉积物质量基准的确定应结 合当地水体具体的环境条件.因此应用水体天 然分配系数确定沉积物重金属质量基准值是可 行的.其优点在于:利用相应的水质基准反映了 沉积物中重金属的生物毒性和生物有效性;分 配系数采用了天然水体物理化学条件下未污染 点重金属在水相-沉积物间的分配系数的统计 平均值,比通过实验确定或模型模拟求得的分 配系数更为符合水体实际情况:同时,基准值的 建立,考虑了不同水系或断面沉积物残渣态含 量的差异,因而比较全面地考虑了沉积物组成 和性质对基准值的影响.

值得注意的是,该方法建立在3个基本经 验假设基础上,尽管大量文献资料和美国 EPA 的工作证实了这些经验假设,但是在实际建立 基准值的过程中,仍会带来某些不确定性和误 差;其次,许多重金属的毒性与"硬度"有关,但 本文在建立基准值的过程中,并没有考虑"硬 度"的影响.因而用该方法建立的基准值仍然是 初步的,有待于理论研究和技术条件的进一步 完善和发展.

3 小结

(1) 计算了不同水体中重金属在水体颗粒物-水相间的分配系数,不同水体中重金属在水体颗粒物-水相间的分配系数从大到小为:海洋
> 河流,其中,对于河流,又有长江> 黄河.

(2)影响重金属在天然水体颗粒物-水相间 分配系数的主要因素有:颗粒物粒度组成、水体 pH值、离子总量等,其中,颗粒物粒度可能是 最重要的影响因素.

(3)以平衡分配法加残渣态法,尝试建立了
长江、黄河沉积物中As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、
Ni、Pb和Zn的初步质量基准.

#### 参考文献

- 金相灿. 沉积物污染化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 376
- 2 许欧泳,陈静生,周家义等.中国水环境重金属研究.北京:中国环境科学出版社,1992:99-134
- 3 陈邦林,陈静生,周家义等.中国水环境重金属研究.北 京:中国环境科学出版社,1992:305-328
- 4 张立成,章申等.水环境化学元素研究.北京:中国环境 科学出版社,1996:291
- 5 Yuan-Hui Li. A Synthesis, Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991, 55: 3223- 3240
- 6 过常龄.地理研究, 1987, 6(3): 66-73
- 7 张立成, 董文江. 地理研究, 1990, 9(2): 68-75
- 8 Horowitz A J. A primer on sediment-trace element chemistry(2nd edition). MI: Leais Publishers, 1991: 136
- 9 De Groot A J, Allersma E, Krenkel P A. Heavy Metals in the Aquatic Environment. Ox ford: Pergamon Press, 1975: 85-101
- Horowitz A J et al. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 1313-1320
- 11 Di Toro D M et al. Environ. Toxicol. Chem., 1991, 10: 1541-1583

# HUANJING KEXUE

### Abstracts

**Environmental Science** 

Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO<sub>2</sub>. Hu Chun, Wang Yizhong, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): Chin. J. Environ. Sci., **18**(4), 1997, pp. 1–4

The kinetics of the photodegradation of phenol were studied in TiO2 aqueous suspensions under mercury lamp irradiation. The effects of initial concentration  $(c_0)$  of phenol, oxygen patial pressure  $(Po_2)$ , light intensity (I), the amount of catalyst and calcination temperature of catalyst on photodegradation of phenol have been investigated. The characteristics of photo catalytic oxidation of phenol were verified, the reaction apparently proceeded according to the first-order kinetics with the apparent rate constant dependencing on co, Po2, I and [TiO2]. Photocatalytic activity can be improved by suitable calcination. The experimental results indicates that the oxygen patial pressure, light intensity and dose of catalysts were important parameters in the degradation process. A chemical kinetic equation was proposed, which could be in agreement with experimental results.

**Key words**: photocatalytic, kinetics, phenol, TiO<sub>2</sub>, photocatalytic oxidation.

Research on Basic Theory of Determining Critical Loads for Acid Deposition with Steady-state Mass Balance Method. Xie Shao dong, Hao Jiming, Zhou Zhongping (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084): Chin. J. Environ. Sci., **18**(4), 1997, pp. 5–9

Some basic conceptions were clearly stated in the theory of determining critical loads for acid deposition. Basic formula to calculate critical loads for acid deposition was obtained by establishing steady-state mass balance equation for alkalinity production in leaching solution. From this basic formula, mathematical expressions to calculate critical loads for acidity, potential acidity, sulfur deposition and nitrogen deposition were derived. The methods of calculating critical alkalinity leaching by means of critical chemical values that will not cause harmful effects on a selected indicator organism were also studied. Therefore, a complete and systematic theory for steady-state mass balance method was presented in the paper.

**Key words**: acid deposition, critical load, ecosystem, soil, steady-state mass balance method.

Water-Particulate Distribution Coefficient of Heavy Metal and Application in Sediment Quality Criteria in China River. Huo Wenyi and Chen Jingsheng. (Dept. of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871): Chin. J. Environ. Sci., 18(4), 1997, pp. 10–13

Water-particulate distribution coefficient of heavy metal was calculated in natural condition (both physical and chemical) in China rivers. Due to difference of grain size composition, distribution coefficient of heavy metal in the Changjiang(Yangtze River) is greater than it in the Huanghe (Yellow River). For the Changjiang, that distribution coefficient estuary is greater than it in Wuhan station mainly reflects effect of ion intensity. Based on preceding data, sediment quality criteria was proposed in the study.

**Key words:** water-particulate distribution coefficient, heavy matel, sediment quality criteria, Yangtze River, Yellow River.

The Application of Bacterial Luminescent Biosensor in Rapid Determination of Acute Toxicity of Pollutants. Huang Zheng et al. (Institute of Environ. Medicine, Tongji Medical Univ. Wuhan 430030): Chin. J. Environ. Sci., 18(4), 1997, pp. 14—16