

图们江口水中 Zn, Cd, Pb, Cu 的形式分析

张首临 李泽林

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

收稿日期 1992年4月17日

关键词 锌、镉、铅、铜, 形式分析, 图们江

提要 本文用防吸附物理涂汞电极反向极谱对图们江口、东海及日本海水中 Zn, Cd, Pb, Cu 进行了形式分析, 其不稳定态的平均浓度分别为 5.9, 0.071, 0.039, 0.69 $\mu\text{g/L}$ (占总量的 15~27%), 分布较为均匀, 证实了痕量金属离子(自由离子及不稳定络离子的均匀分布规律。有机结合态 Zn, Cd 及 Pb(10~30%)和颗粒态 Zn, Cu 和 Cu(15~40%)的较高含量位于长江口、东海及图们江口。

一些学者曾应用防吸附物理涂汞电极系统反向极谱对不同海域及水中重金属离子的形式分析进行过研究^[1,2,3], 揭示了一些重要的海洋地球化学规律^[2,3]。但对图们江口和日本海海水中重金属离子的形式分析研究在国内尚属首次。本文利用防吸附物理涂汞电极对图们江口及日本海海水中 Zn, Cd, Pb, Cu 的不同形式进行了分析研究。

1 样品与分析

1.1 样品

1991年5~6月乘船按标定站位(图1), 用聚乙烯桶采取东海、图们江口、日本海表层水样, 样品置于长期经陈海水浸泡的聚乙烯瓶中, 不加试剂, 低温保存。

1.2 分析方法

样品带回实验室后, 参照文献[4,7]的方法进行处理。将样品充分摇匀后, 通过 0.45 μm (硝化纤维+醋酸纤维素)微孔滤膜抽滤。滤液不加试剂, 直接用反向极谱测定。得其值 A 为不稳定态; 滤液加 H_2O_2 经紫外线(GGZ 高压紫外线汞灯)照射后再测, 得其值 B, 值 B 减 A 得有机结合态; 将另一份经紫外线照射的水样调 pH 至 4.7 再测, 得其值 C, 值 C 减 B 得无机弱结合态; 将滤液加一滴浓 HCl, 煮沸后再测(扣除空白), 得其值 D, 值 D 减 C 得无机强结合态; 将悬浮体(带膜)于马福炉(400 $^\circ\text{C}$)灰化后, 加浓盐酸溶解, 因陈海水稀释, 调 pH 至 4.5 后进行反向极谱测定, 其值扣除空白, 即得颗粒态含量。

各种处理后的水样均用防吸附物理涂汞电极及 PAR384 微分脉冲极谱分析仪(美国

表1 图们江的水中Zn、Cd、Pb、Cu的形成分析结果与盐度($\mu\text{g/L}$)

Tab. 1 The speciation of Zn, Cd, Pb, Cu and salt in water of the Tumen River Estuary

站位	Zn				Cd				Pb				Cu				盐度
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	
1	4.2	6.9	7.9	12.0	0.080	0.180	0.090	0.160	0.022	0.072	0.130	0.026	0.64	0.57	0.38	0.51	/
2	6.2	9.8	4.6	16.0	0.060	0.310	0.070	0.200	0.040	0.100	/	0.024	0.72	0.71	0.83	1.07	/
3	6.4	7.1	3.8	23.0	0.060	0.660	0.070	0.050	0.060	0.110	0.071	0.047	0.89	0.71	0.70	0.60	/
4	5.8	7.1	6.4	11.0	0.040	0.040	0.080	0.050	0.065	0.056	0.054	0.031	0.72	0.80	0.75	0.84	/
5	5.6	6.2	4.0	6.0	0.040	0.480	0.060	0.090	0.050	0.061	0.094	0.025	0.75	0.58	0.45	0.69	/
6	5.4	8.7	4.9	8.0	0.080	0.150	0.060	0.150	0.040	0.071	0.041	0.031	0.69	0.68	0.49	0.75	31.8
7	5.7	3.9	3.9	11.0	0.070	0.210	0.060	0.090	0.038	0.094	/	0.034	0.71	0.68	0.33	0.77	32.5
8	6.1	2.9	5.2	10.0	0.080	0.230	0.070	0.080	0.046	0.058	0.040	0.040	0.76	0.68	1.08	0.42	32.5
9	6.6	4.1	4.8	10.0	0.080	0.230	0.070	0.040	0.043	0.053	0.028	0.022	0.69	0.60	1.08	0.42	31.8
10	6.9	4.3	5.9	9.0	0.090	0.290	0.080	0.070	0.036	0.062	0.041	0.051	0.70	0.64	0.74	0.59	33.3
11	6.0	6.9	5.0	11.0	0.080	0.110	0.080	0.050	0.044	0.100	0.030	0.036	0.74	0.82	1.08	0.56	32.7
12	5.9	3.3	4.8	28.0	0.100	0.210	0.070	0.060	0.050	0.072	0.056	0.010	0.67	0.64	0.44	0.45	/
13	6.8	2.5	2.8	16.0	0.050	0.260	0.040	0.180	0.025	0.076	0.039	0.018	0.67	0.74	0.36	0.87	/
14	5.4	6.4	1.9	11.0	0.050	0.270	0.040	0.060	0.027	0.064	0.046	0.021	0.64	0.64	0.41	0.55	/
15	6.9	4.2	2.0	10.1	0.080	0.260	0.030	0.090	0.044	0.091	0.054	0.010	0.76	0.74	0.24	1.04	/
16	6.9	4.2	2.0	10.0	0.080	0.340	0.040	0.160	0.034	0.081	0.023	0.017	0.69	0.74	0.41	0.85	/
17	5.5	4.2	3.2	15.0	0.080	0.260	0.030	0.100	0.016	0.050	0.028	0.010	0.69	0.61	0.67	0.91	/
18	5.5	2.6	2.7	9.0	0.080	0.410	0.040	0.060	0.047	0.071	0.024	0.021	0.74	0.38	0.39	0.44	33.2
19	5.3	2.7	0.7	12.0	0.050	0.170	0.030	0.070	0.052	0.099	0.025	0.040	0.69	0.60	0.23	0.41	14.3
20	4.7	5.6	1.7	5.0	0.060	0.150	0.020	0.050	0.033	0.067	0.013	0.043	0.69	0.80	0.75	0.69	33.3
21	5.5	5.6	3.0	4.0	0.070	0.270	0.040	0.100	0.043	0.046	0.019	0.028	0.69	0.68	0.77	0.70	33.3
22	5.2	2.8	2.9	12.0	0.090	0.190	0.060	0.050	0.033	0.070	0.016	0.039	0.72	0.71	0.39	0.73	33.3
23	6.4	2.8	2.7	16.0	0.090	0.370	0.070	0.060	0.038	0.069	0.028	0.035	0.71	0.68	0.76	0.78	33.1
24	5.7	3.8	6.5	5.7	0.080	0.180	0.020	0.040	0.033	0.040	0.116	0.020	0.53	0.48	0.28	0.82	0

A——不稳定态, B——无机结合态, C——有机结合态, D——颗粒态。

该区 Pb 的主要存在形式为无机结合态, 占总量的 41.0%。

分别占总量的 37.3% 和 25.8%。

3.4 Cu 的分布

表 1 所列 Cu 的各态数据表明, 不稳定态的 Cu 水平分布变化不大, 江口中间区域为 0.69 $\mu\text{g/L}$, 远岸略高。无机结合态和有机结合态江口偏东处较江口中间处高。颗粒态江口处为 0.42 $\mu\text{g/L}$ 左右, 江口外围较高, 为 0.76 $\mu\text{g/L}$ 左右, 该区 Cu 的主要存在形式是不稳定态和颗粒态,

4 讨论

上述 4 种痕量金属的形式分析结果表明, 不稳定态的分布较为均匀。与顾客堪等^[2,3]报道的中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究结果相一致。无机结合态的 Zn, Cd, Cu 的分布是江口的几个站偏低, 其含量与江水含量基本

相同,从江口的盐度变化可以看出,这可能与江口受淡水影响有关。有机结合态的分布,除Cu在图们江口区偏低以外,长江口、东海至图们江口处的含量都较远岸高。颗粒态Zn,Cd,Cu的高含量也在长江口、东海及图们江口。这些均与取样站位离岸较近有关。因大多数的城市生活污水及工业、农业污水中都含有大量的蛋白及其分解产物以及醣类、酯类、腐殖质及人工合成的有机物,并以悬浮体、胶体及分子形式存在,而这些有机物,特别是活性很大的有机物,对重金属离子具有强烈的吸附,络合及离子交换的能力。另外有机物的含量多少与沉积物粒径粗细变化有密切关系。生物遗骸的软组织及其排泄等有机组份在沉积物中多以有机质形式出现,分布在内陆架的细粒沉积物中。因此有机结合态及颗粒态的浓度分布结果与文献^[6,8]所述悬浮体的高含量位于大陆架沿岸一带相一致。

参考文献

- [1] 顾宏堪、刘明星,1973。物理涂汞电极单池示差反向极谱。分析化学 1(1):15~22。
- [2] 顾宏堪等,1978。中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究。海洋科学集刊 13:1~7。
- [3] 顾宏堪等,1983。关于天然水中痕量金属离子的均匀分布。科学通报 17:1047~1049。
- [4] 刘明星等,1983。渤海湾西北部水体中Zn,Cd,Pb,Cu的形态分布。海洋学报 3:292~305。
- [5] 张首临等,1986。西北太平洋表层海水中Zn,Cd,Pb,Cu的形态分布。海洋与湖沼论文集,科学出版社,101~107。
- [6] 秦蕴珊、郑铁民,1982。东海大陆架沉积物分布特征的初步探讨。黄东海地质。科学出版社,39~51。
- [7] 孙秉一等,1980。胶州湾东北部海水中铅的形态及其分布。山东海洋学院学报 10(1):79~89。
- [8] Niino, H. and K. O. Emery, 1961. Sediments of shallow portion of East China Sea and South China Sea. *Bull. Geol. Soci. Amer.* 72 (5): 731-762.

THE SPECIATION OF Zn, Cd, Pb, Cu IN WATER OF THE TUMEN RIVER ESTUARY

Zhang Shoulin and Li Zelin

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

Received: Apr. 17, 1992

Key Words: Zinc, Cadmium, Lead, Copper, Speciation, Tumen River Estuary

Abstract

This paper presents a study of the speciation of Zn, Cd, pb, Cu in water of the Tumen River Estuary and the Japan Sea using anti-adsorption physical-coated mercury film electrode inverse polarography. The mean concentrations of labile Zn, Cd, pb, Cu are 5.9, 0.011, 0.039, 0.69 $\mu\text{g/L}$ (15-27% of total metal). The results show that the metal ions are homogeneously distributed, which supports the rule of homogeneous distribution of trace metal ion (free ion and labile complexes). The high contents of organic Zn, Cd and Pb (10-30%) and particulate Zn, Cd and Cu (15-40%) are in the Changjiang River, the East China Sea and the Tumen River Estuary.