

长江口海域悬浮颗粒物中铜、铅、镉 的化学形态及分布特征研究*

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)

提要 研究了重金属 Cu, Pb, Cd 在长江口及其邻近海域悬浮颗粒中各化学形态间的含量, 及其在长江内河段—河海混合界面—海区间各形态间的迁移转化特征。结果表明, 长江口海域中重金属以非残渣相为主要存在形式, 其中铁锰氧化物为重要的清除载体; 以铁锰氧化物和碳酸盐形式存在的重金属含量受水环境盐度和 pH 控制; 通过多元回归计算求得重金属与 pH 值、盐度 (X_s)、悬浮体 ($X_{s,s}$) 的多元一次方程。

关键词 悬浮体 铜 铅 镉 化学形态 长江口海域

关于长江口及其邻近海域重金属 Cu, Pb, Zn, Cd, Hg 及其它污染物的研究已有不少报道^[1,2,4,6], 但大多数限于水体和沉积物中总量研究。随着海洋地球化学和环境化学的进展, 开展了对重金属形态方面的研究^[8-10], 但对悬浮颗粒物重金属形态的研究较少。

本文对长江口及邻近海域悬浮颗粒物中 Cu, Pb, Cd 的化学形态及分布特征进行了比较系统的研究, 为了解水体中悬浮颗粒的性质及行为, 探讨痕量金属在水中迁移的动态变化, 以及重金属对长江水体的污染状况和迁移转化规律等地球化学过程的研究, 提供科学依据。

一、样品的采集与分析

1. 站位布设和采样

1986年7月丰水期, 在海洋调查船向阳红9号上用 Niskin 采水器采集水样 (站位

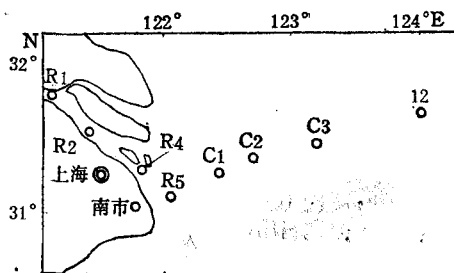


图1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

* 参加分析工作和海上采样有阮正、张碧珍、卢勇、韩庚辰、刘广远、吴道明等同志, 特此致谢。
接受日期: 1990年7月24日。

布设见图 1)。

水样在现场于船上洁净实验室用酸浸泡清洗过的 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 悬浮体放于已备好的聚乙烯容器中, 贮于冰箱中备用。

2. 样品的处理、分离与分析

(1) 悬浮体样预处理 将过滤得到的悬浮物相样品, 先在超净工作台内自然风干, 然后置于烘箱中 $103\pm 0.5^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨至 200 目, 以备形态分离用。

(2) 元素赋存形态分离 本实验采用泰斯尔 (Tessier) 的连续提取法进行。Cu, Pb, Cd 萃取分离 5 种化学形态: I. 可交换态, II. 碳酸盐结合态, III. 铁锰 (水合) 氧化物态, IV. 有机-硫化物态, V. 残渣态。

(3) 元素分析 各相态的提取液中 Cu, Pb, Cd 的含量是用 P-E703 石墨炉原子吸收光谱仪测定。化学试剂均为 AR, GR 或纯化试剂, 配制及分析过程均用 Millipore 过滤的去离子水。各相测定时, 均作平行对照和空白对照, 平均分析误差小于 5.2%, 样品经提取后, 各态提取液-重金属含量之和 (Σ) 与消化所得该金属总量 (T) 之间相对误差不大于 $\pm 13.0\%$, 见表 1。

表 1 金属消化总量与其各化学形态含量之和间的相对误差

Tab. 1 Comparison of the total metal concentration with the sum of the concentrations for chemical species

站 位 号		R1	R2	R4	R5	C1	C2	C3	12
Cu	$\Sigma(10^{-6})$	56.0	55.2	53.6	57.6	45.2	3.13	40.0	45.8
	$T(10^{-6})$	53.9	51.7	53.9	55.0	47.3		37.7	
	$(T - \Sigma) \cdot 100/T$	-3.9	-6.8	0.6	-4.7	3.8		-6.1	
Pb	$\Sigma(10^{-6})$	261.1	142.4	186.6	255.9	460.3	1644.3	818.7	688.7
	$T(10^{-6})$	267.5	147.8	183.1	254.6	434.0		727.0	
	$(T - \Sigma) \cdot 100/T$	2.4	3.6	-1.9	-0.005	-6.0		-12.6	
Cd	$\Sigma(10^{-6})$	0.545	0.664	0.387	0.234	0.858		0.337	0.267
	$T(10^{-6})$	0.517	0.620	0.363	0.238	0.827		0.357	
	$(T - \Sigma) \cdot 100/T$	-5.4	-1.6	-6.6	1.7	-3.7		5.6	

注: C2, 12 站无总量样。

二、结果与讨论

1. 各形态含量对比

由表 2 可以看出, 流进长江口海域及沿岸表面流所携带的物质主要来源于长江搬运的泥沙、岩屑和风化产物, 受人类活动影响不大。颗粒物中 Cu, Pb, Cd 的各种存在形态随水环境条件不同, 而发生变化。

(1) I 态(可交换态) 由河-海交汇区至海区逐渐增高, 其浓度与其在水-颗粒表面分配常数以及水体中其它形态结合强烈竞争作用等因素有关, 排列顺序是 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$, 与黄薇文等^[7]和马嘉蕊等^[8]研究结合相类似。

(2) II 态(碳酸盐结合态) 该态含量比例较高。由内河到海区, Cu 含量变化小, Pb 逐渐增高, 而 Cd 则逐渐降低, 浓度排序为 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$ 。

表 2 悬浮颗粒物中 Cu, Pb, Cd 化学形态的分布(%)

Tab. 2 The distribution of the chemical species of the metal elements in suspend matters

元素及形态	站 位 号							
	R1	R2	R4	R5	C1	C2	C3	12
Cu	I	1.29	1.45	0.95	2.45	4.31	12.07	34.29
	II	2.86	3.28	3.41	3.23	1.15	28.46	7.57
	III	17.60	20.16	21.0	7.86	4.38	16.86	28.79
	IV	17.29	17.37	16.08	28.14	26.77	24.08	26.60
	V	60.89	57.79	58.58	58.33	63.27	18.52	2.75
Pb	I	0.008	0.007	0.090	0.040	0.010	5.78	9.21
	II	58.30	29.69	40.93	46.50	77.50	79.47	63.64
	III	20.59	37.68	31.30	21.24	11.95	12.57	17.36
	IV	7.58	14.01	11.96	20.09	3.04	1.04	4.62
	V	13.53	18.60	15.79	12.18	7.51	1.13	5.77
Cd	I	4.47	0.010	10.90	0.010	33.57	33.10	63.50
	II	48.07	77.26	50.60	51.30	40.21	26.60	19.30
	III	35.40	11.14	8.01	21.37	19.20	22.86	12.17
	IV	3.12	3.61	12.14	16.24	20.09	5.19	2.70
	V	8.62	7.98	18.35	11.11	4.89	12.20	2.40

(3) III 态(铁锰氧化物态) Pb 和 Cd 都比 II 态低, Cu 则为高。由近河口—河海交汇区—海区, Cu 呈现高一低一高的趋势, Pb, Cd 则逐渐降低。浓度顺序为 $Pb > Cd > Cu$ 。

(4) IV 态(有机-硫化物态) Pb 和 Cd 都低于 III 态, 而 Cu 则比 II 态和 III 态高。Cu 由内河至海区方向逐渐递增; Pb 正好与 Cu 截然相反; 而 Cd 呈现出内河至河—海交汇区增高, 再至海区降低。浓度次序为 $Cu > Pb > Cd$ 。

(5) V 态(残渣态) Cu 和 Pb 含量变化较大, 它们都是由内河至海区逐渐递减; Cd 基本趋于稳定。浓度顺序为 $Cu > Pb > Cd$ 。

2. 各相态沿剖面变化的比较

8 个站位 Cu, Pb, Cd 的相对含量分布见图 2。Cu 的 I, II 态在 C_2, C_3 站出现突跃, 是因该站位处于河—海交汇区, 由于理化诸因素的改变, 使 Cu 随水体盐度增加而增加。同时 C_3 和 C_2 站位于上海市区排污口下游, 水体中腐植质含量较高, 受到活性 Fe_2O_3 或 Org-M (腐植质) 吸附影响。残渣相与非残渣相分配曲线随悬浮颗粒入海距离而大幅度降低, 说明是由于在交汇区, pH, 盐度增高, 而使颗粒物发生絮凝沉淀的结果。

Pb 的 II 态是在河—海交汇区后剧增, 说明 Pb(II 态) 从内河进入交汇区是受控于碳酸盐体系作用, 随 pH 值增加, 该态含量所占比例增大。

Cd 的 I 态亦是在 C_3 站呈现剧增, 主要因悬浮颗粒中存在粘土矿物, 随离岸距离增加, 颗粒愈来愈细, 颗粒吸附表面增大。本航次与枯水期(1986 年 1 月)调查结果截然相反, 枯水期 I 态 Cd 沿长江冲淡水向海区不断与海水钙、镁、钾、钠离子交换, 致使该态 Cd 的含量和百分比都随盐度增加而降低。而丰水期显示出逐渐增高, 有待做进一步调

查研究。3 种金属残渣相与非残渣相之间分配比存在着明显差异, 分配比顺序为: 海区 $Cd > Pb > Cu$, 而近河口段则相反。

3. Cu, Pb, Cd 与环境要素的关系

我们采用数理统计多元回归方法^[5], 对所讨论的盐度、pH 值、悬浮体等 3 个因子进行综合计算, 规定 F 检验值 2.5 为因子的取舍标准, 结果见表 3, 4。

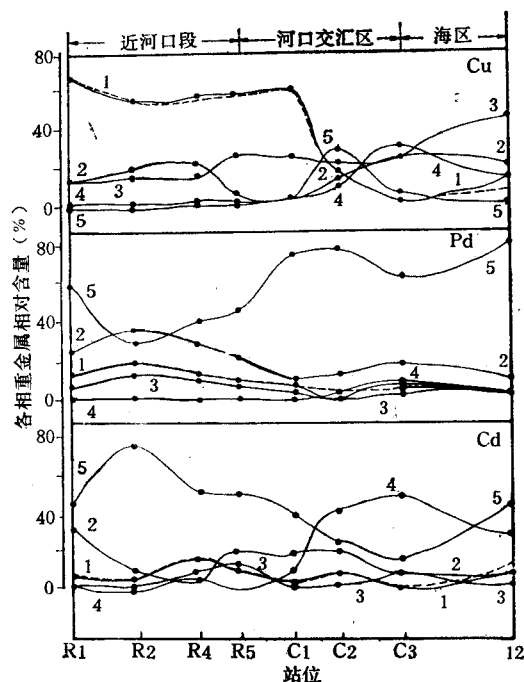


图 2 剖面上各形态 Cu, Pb, Cd 的相对含量变化

Fig. 2 Contents of different form Cu, Pb, Cd in profile

1. 残渣态; 2. 铁锰氧化物态; 3. 有机-硫化物态; 4. 可交换态; 5. 碳酸盐态; ---- 残渣相与非残渣相之比。

表 3 多元回归结果显著检验

Tab. 3 The results of multiregression significant test

元素及形态	回归参数	回归标准差	复相关系数	<i>F</i> 检验值	因变量平均值	
Cu	I	8,3	3.21	0.74	7.45	3.51
	II	8,3	1.99	0.78	4.81	2.49
	IV	8,3	2.09	0.83	5.39	11.23
	V	8,3	5.82	0.93	37.9	21.40
Pb	I	8,3	2.47	0.81	11.3	24.06
	II	8,3	0.19	0.94	47.3	392.6
	III	8,3	0.19	0.80	10.5	87.10
Cd	I	8,3	0.08	0.72	6.17	0.11
	II	8,3	0.12	0.68	5.06	0.23

注: 三因子的可信度取 95%, 标准 F 值 4.76 (参数 8, 3)。

表 4 重金属多元回归线性方程式

Tab. 4 The multivariate linear equation of the heavy metal

元素及形态	方 程 式
I	$y = 0.23X_S + 0.35$
II	$y = 21.05X_{pH} - 0.19X_S - 16.54$
Cu IV	$y = 118.81 - 12.69X_{pH} - 0.22X_{S,S}$
V	$y = 34.43 - 0.95X_S$
I	$y = 166.58X_{pH} - 132.50$
Pb II	$y = 2105.86X_{pH} - 16662.2$
III	$y = 241.29X_{pH} - 1867.15$
I	$y = 0.057X_S + 0.034$
Cd II	$y = 0.061X_{S,S} + 0.093$

注: y 为重金属含量; X_S 为盐度; X_{pH} 为 pH 值; $X_{S,S}$ 为悬浮体含量。

从多元回归结果可知,各元素的不同结合态受环境因素的影响是不一样的。根据逐步回归各因子相对贡献大小排序有: I 态 Cu, Cd; V 态 Cu, 都只取盐度因子; Pb(I, II, III 态)都只取 pH 因子; Cd(II 态)取悬浮体因子; II 态 Cu 取盐度和 pH 2 个因子,影响次序盐度 > pH; IV 态铜取 pH 和悬浮体因子 (S.S),影响次序为 pH > S.S。其余各态 3 种金属都没有显著因子。

总的来看,盐度和 pH 2 个环境因子对重金属形态结合类型影响较大。在河流中悬浮颗粒物搬运时, Cu(I, II, V 态) 和 Cd(I 态)主要受盐度(内河盐度为 0.2, 海区为 31)变化影响。Pb(I, II, III 态) 的迁移是受水相 pH 值 (pH 值范围在 7.8—8.27) 影响; 当它水解产物的浓度超过溶解度时,发生重金属从水相向固相的迁移,尤其铅 I, II 态结合部分受 pH 影响能参与动态交换作用。

三、结 语

1. 长江口及邻近海域悬浮颗粒中 Cu, Pb, Cd 形态分布,受河口区多种物理、化学、生物和水动力等因素影响,悬浮颗粒物是污染元素迁移扩散的载体,同时也是水体净化剂;形态分析结果表明,3 种金属污染物浓度水平接近本底值,应视为基本上未受污染。

2. 所研究的海域,夏季航次调查悬浮颗粒中 Cu 的 5 种形态含量为 V 态 > IV 态 > III 态 > II 态 > I 态; Pb 为 II 态 > III 态 > V 态 > IV 态 > I 态; Cd 为 II 态 > III 态 > I 态 > V 态 > IV 态。3 种元素 I 态占其总量百分比, Cu 为 9.1%, Pb 为 2.3%, Cd 为 21.7%,该态在中性条件下释放出来,易被生物所利用,按元素离子性质和活动顺序为 Cd > Cu > Pb。

3. 悬浮颗粒物沿长江内河向海区运移,是随离岸距离的增加,其含量减小。对于以非 V 态为主要存在形式的金属元素迁移转化来说,铁锰氧化物是重要载体;而以 II 态和 III 态存在形式的迁移金属来看,主要受水的 pH 值,盐度等因素所制约。

参 考 文 献

- [1] 王正方等, 1983, 长江口海域表层沉积物中 Cu, Pb, Cd, Zn 的行为, 海洋环境科学, 2(3): 1—13。
- [2] 王正方等, 1987, 长江口海域铜的存在形式及其分布规律的初步探讨, 海洋学报, 4(3): 315—323。
- [3] 马嘉蕊等, 1989, 锦州湾沉积物中重金属化学形态的分布特征, 辽宁师范大学学报, 1: 48—57。
- [4] 陈松等, 1984, 长江口重金元素固-液界面过程, 海洋学报, 6(2): 180—185。
- [5] 陈敦隆, 1982, 海洋科学研究中概率统计方法, 海洋出版社, 217—275。
- [6] 吴瑜端, 1978, 长江口海域有害重金属的转移机理, 海洋与湖沼, 9(2): 168—182。
- [7] 黄薇文等, 1988, 黄河口悬浮泥沙中重金属存在形式, 环境科学, 9(2): 79—83。
- [8] Batley, G. E. et al., 1976, A novel scheme for the classification of heavy metal species in natural waters, Analytical Letters, 9(4): 379—388。
- [9] Florence, T. M., 1977, Forms of trace metals in fresh water, Water Research, 11(8): 681—687。
- [10] Tessier, A., 1976, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analyt. Chem., 51(7): 844—850。

A STUDY ON THE DISTRIBUTIVE CHARACTERISTICS OF CHEMICAL FORM OF Cu, Pb AND Cd IN SUSPENDED PARTICULATE IN CHANG JIANG RIVER ESTUARY

Shao Mihua and Wang Zhengfang

(Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian 116023)

(*The second institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012)

ABSTRACT

The distribution and translocation of chemical forms of Cu, Pb and Cd in the suspended particulate of the ChangJiang River Estuary were investigated.

The results show that the major form of the heavy metal were non-residual fractions, Fe-Mn oxides were the most important one from the suspension. Fe-Mn oxides and carbonates were mainly controlled by salinity and pH conditions of the aquatic environment. The multivariate linear equation of the heavy metals with $\text{pH}(X_{\text{pH}})$, $\text{S.S.}(X_{\text{s.s}})$, salinity(X_{s}) was obtained through multivariate regression computation.

Key words: Suspended particulate, Copper, Lead, Cadmium, Chemical form, Chang-jiang River Estuary.