

# 连云港临洪河口水体中重金属的化学形态与分布特征研究

李 玉, 李谷祺, 冯志华

(淮海工学院 测绘工程学院, 江苏 连云港 222005)

**摘要:** 对连云港海域临洪河口水体中重金属元素 Cu, Zn, Pb, Cd 的主要存在形态及悬浮颗粒态重金属元素的赋存形态进行了分析。结果表明: 悬浮态重金属 Cu, Zn, Pb, Cd 的含量在调查海域内空间分布基本均衡, Zn、Cu、Cd 主要以溶解态形式存在, 而 Pb 则主要以颗粒态形式存在。对悬浮态重金属元素的赋存形态分析表明, Cu 主要富集在有机-硫化物态、Zn 主要富集在残渣态、Pb 主要富集在铁锰氧化物态和碳酸盐结合态、Cd 主要富集在可交换态和碳酸盐结合态。

**关键词:** 水体; 重金属; 悬浮颗粒物; 化学形态; 分布; 连云港海域; 临洪河口

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)10-0033-05

近海海域是复杂的、动态的环境系统, 接收大量来自陆源的污染物。在所有污染物当中, 重金属由于其环境持久性、生物地球化学循环作用和生态危害性而成为独特的一类, 它们通过河流径流、大气沉降、热流喷发、成岩迁移及人类活动等途径进入海洋环境<sup>[1]</sup>。在水环境中, 悬浮物扮演着重要角色, 不仅影响着水生生态系统中重金属的活化和迁移, 而且影响着重金属在水体、沉积物和食物链之间的相互转化, 是一个非常关键的化学组分, 含有其他水中溶解态物质难以凸现的环境和地球化学信息<sup>[2]</sup>。因此, 悬浮物的研究对较全面了解水环境的污染状况, 揭示水环境的污染效应与水体净化规律有着极其重要的意义。

连云港市地处江苏省东北部, 为新亚欧大陆桥东桥头堡, 是我国中部沿海重要的工业、贸易、旅游等方面综合发展的海港城市<sup>[3]</sup>。连云港近岸海域海洲湾属于南黄海海域, 介于北纬 34°30′~35°08′, 东经 119°23′~119°51′, 是北起岚山头, 南支燕尾港的一个开放性内湾。影响连云港近岸海域生态环境演变的主要因素为工业、农业、渔业、城市生活以及近岸海洋工程。陈斌林等<sup>[4, 5]</sup>先后报道了连云港港口海域的污染物排放情况及环境变化对底栖生物群落的影响, 并对连云港近岸海域沉积物中重金属的污染状况进行了评价, 但对于最大的排污入海口临洪河口水体中重金属的行为特征未见报道。本研究测定了临洪河口水体中溶解态和颗粒态重金属 Cu, Zn, Pb, Cd 的浓度, 并对颗粒态重金属的化学形态及分布特征进行了探讨, 为了解痕量金属在河口水体

中的迁移转化规律提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 站位分布

2009 年 5 月于临洪河口布设 6 个站位, 采集活动从临洪河入海口向外海进行, 站位如图 1、表 1 所示。来自新海城区、赣榆县城的工业污水和生活污水, 主要通过临洪河口排入海洲湾, 污染物长期积累, 导致入海河口和近岸海域水质污染程度有升高趋势。

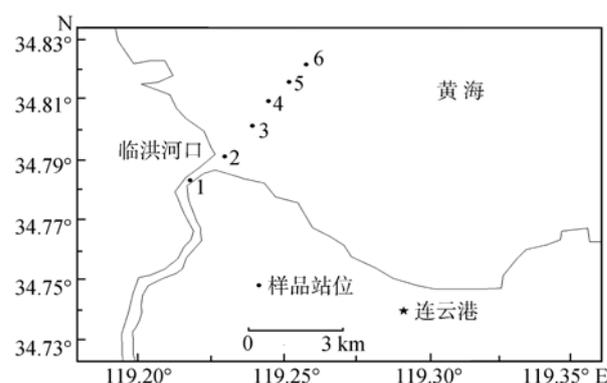


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

收稿日期: 2009-12-10; 修回日期: 2010-03-05

基金项目: 淮海工学院校内基金(Z2006035); 江苏省海洋生物技术重点建设实验室开放课题(2007HS018); 国家自然科学基金项目(40906054)共同资助

作者简介: 李玉(1976-), 女, 山东济宁人, 讲师, 研究方向: 海洋环境科学, 电话:13655136031; E-mail: liyu241@sina.com

表 1 取样站位经纬度及水深

Tab. 1 Longitude, latitude and water depth in sampling stations

站位	经度	纬度	水深(m)
1	119°12'59.6"E	34°47'7.9"N	1.8
2	119°13'39.3"E	34°47'35.5"N	2.2
3	119°14'13.9"E	34°48'12.4"N	2.6
4	119°14'37.9"E	34°48'49.1"N	2.8
5	119°15'2.6"E	34°49'10"N	3.0
6	119°15'22"E	34°49'28"N	4.4

## 1.2 样品采集及分析方法

水样用聚乙烯桶采集, 回到实验室取 1 000 mL 水样用事先已称重的滤膜(经过稀酸浸泡, 孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , 直径 60 mm)抽滤, 过滤后的滤膜在 40 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$  范围内烘干 6 ~ 8 h, 然后再放入硅胶干燥器内冷却 6 ~ 8 h 之后称质量, 并根据有关公式计算出海水悬浮体含量(mg/L)。悬浮颗粒物在 105 $^{\circ}\text{C}$  烘箱内烘干, 用氢氟酸-硝酸-高氯酸体系进行消解待测《海洋监测规范》<sup>[6]</sup>。本实验采用 Tessier<sup>[7]</sup>连续提取法进行悬浮态重金属元素的赋存形态分离。Cu, Zn, Pb, Cd 萃取分离 5 种形态: 可交换态, 碳酸亚结合态, 铁锰氧化物态, 有机-硫化物态, 残渣态。

水体中溶解态重金属元素采用无火焰原子吸收分光光度法测定, 悬浮颗粒态重金属元素及其赋存形态的浓度采用等离子体发射光谱仪测定(ICP-AES)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 临洪河口水体中悬浮态重金属的空间分布

本研究中悬浮态 Cu 的质量比为 35.68 ~ 39.34 mg/kg, 均值为 37.79 mg/kg; Zn 为 182.4 ~ 189 mg/kg, 均值为 186.5 mg/kg; Pb 为 248.5 ~ 298.6 mg/kg, 均值为 280.9 mg/kg; Cd 为 0.65 ~ 0.71 mg/kg, 均值为 0.68 mg/kg。与长江口<sup>[8]</sup>、杭州湾<sup>[8]</sup>、胶州湾<sup>[9]</sup>、澳大利亚 Homebush 湾<sup>[10]</sup>悬浮体中重金属含量相比, 临洪河口水体中悬浮态重金属 Cu 的平均值高与杭州湾, 但低于其他海湾。颗粒态 Zn 的含量高于青岛近海胶州湾, 但远远低于 Homebush 湾悬浮体中 Zn 的含量 600.6 mg/kg。Pb 的含量则远远高于长江口、杭州湾、胶州湾水体中悬浮态重金属 Pb 的含量, 与澳大利亚 Homebush 湾的含量相当。重金属 Cd 的颗粒态浓度

低于胶州湾、和长江口及杭州湾相当。图 2 为临洪河口悬浮体中重金属含量空间分布图, 从图上可以看出, 悬浮体中的重金属含量在调查海域内分布基本均衡, Pb 的含量最高, Zn 次之。从以上悬浮体中重金属含量的绝对数值来看, 此海域应该是 Pb 污染状况比较严重的水体, 当然还要考虑到悬浮体在水体当中的一些特性, 例如高度的不稳定性, 水动力, 包括潮流和水交换以及人类活动都会对悬浮体的化学成分产生的影响。

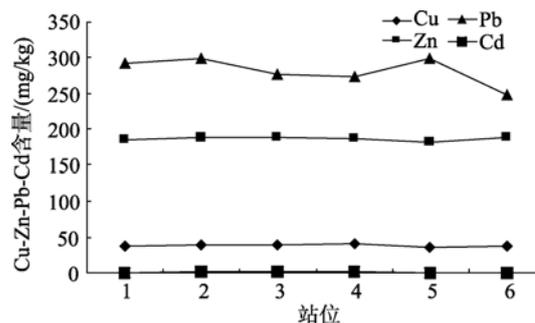


图 2 临洪河口水体中悬浮态重金属的空间变化特征

Fig. 2 Characteristics of spacial variations of heavy metals in suspended matter (SPM) of Linhong river Mouth

### 2.2 临洪河口水体中重金属在固液两相中的分级

在本研究中, 临洪河口水体中的溶解态金属和颗粒态金属都进行了测定, 因此这是一个很好的机会来探讨重金属在固液两相中的分配平衡问题。重金属在水体中的分级状况受很多因素的影响, 如 pH、盐度、悬浮物浓度及粒径大小<sup>[11]</sup>, 它们对重金属在海洋环境中的运输、行为及生物利用度具有重要的意义<sup>[1]</sup>。通过计算可知, 此海域颗粒态铜平均含量占总铜的 49.82%, 总溶解态铜占 50.18%, 重金属铜在临洪河口水体中主要以溶解态形式存在。从图 3 中可以看到, 只有在站位 3 有超过 50% 的总 Cu 以颗粒态形式进入海洋环境。临洪河口水体中重金属锌的颗粒态平均含量所占比例从全湾范围内来看比 Cu 低, 为 39.21%, 最高值出现在站位 1 为 56.58%, 站位 2 次之为 50.66%。所以临洪河口水中溶解态锌是主要的存在形态, 所占比例为 60.79%。临洪河口海水中颗粒态铅的平均含量占总铅的 86.02%, 总溶解铅占 13.98%, 因此重金属 Pb 在临洪河口水体中主要以颗粒态形式存在。所测的所有站位中吸附在悬浮体上的 Pb 占水体中总 Pb 的 60% 以上, 最高值出现在站位 2、3、4, 分别为: 90.84%、90.25%、92.05%。

重金属 Cd 在临洪河口水体中主要以溶解态存在, 浓度占总 Cd 浓度的 80.04%, 颗粒态的平均浓度仅占总

浓度的 19.96%, 但在站点 1 颗粒态 Cd 达到了 72.09%、站点 2 达到 54.76%。

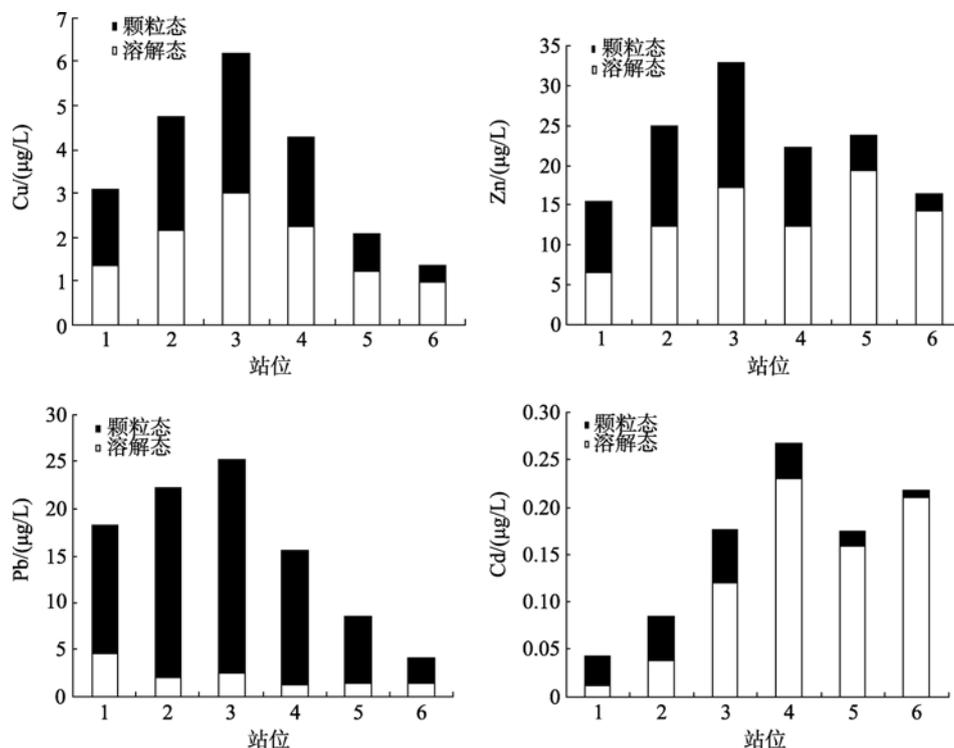


图 3 临洪河口水体中重金属 Cu, Zn, Pb, Cd 在溶解态和颗粒态之间的分配

Fig. 3 Cu, Zn, Pb, Cd concentrations in dissolved and particulate phases in Linhong river Mouth

通过以上分析大致了解了临洪河口水体中重金属存在的主要形式, 对于重金属 Pb 来讲, 它高度的粒子反应性促使它和悬浮物质很快的结合在一起, 而 Cu 由于粒子反应不活跃, 倾向于形成较稳定的化合物而长时间以溶解态形式存在。

### 2.3 临洪河口水体中悬浮态重金属的化学形态分布

水环境中的沉积物、悬浮物等固相介质对重金属在水体中的迁移转化有重要影响, 而固相介质中起主要作用的是铁、锰氧化物和有机质<sup>[12]</sup>。元素的赋存形态分析可以明确主要的结合态和结合力的强弱<sup>[13]</sup>, 有助于了解重金属迁移变化的地球化学过程。本调查中对悬浮态颗粒物中 Cu, Zn, Pb, Cd 的化学形态进行了分析, 如图 4 所示。

Cu 的各种形态含量相比较发现, 有机-硫化物态含量高于其他形态。这种现象和其他研究者的发现一致<sup>[14]</sup>, 在污染较为严重的海湾沉积物中 70% ~ 80% 的 Cu 富集在有机物态, 这是因为重金属 Cu 容易和有机质生成稳定的有机质-铜结合物而致<sup>[15]</sup>。在站

位 3 和站点 4 可交换态、碳酸盐结合态出现突跃, 是因该站为处于河-海交汇区, 由于理化诸因素的改变, 使重金属 Cu 随水体盐度增加而增加。Zn 主要富集在残渣态。重金属 Pb 主要富集在铁锰氧化物态 (29.29%) 和碳酸盐结合态 (50.8%), 浓度顺序是碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物态 > 残渣态 > 有机-硫化物态 > 可交换态。这和 Fan<sup>[16]</sup> 的发现相吻合, 即 Pb 易和铁锰氧化物态及碳酸盐态生成稳定的结合态。Pb 的碳酸亚结合态浓度最高说明在河水海水交汇区重金属 Pb 主要受控于碳酸盐体系作用。重金属 Cd 的可交换态和碳酸盐结合态所占的比例明显高于其他形态, 表明在特定的站点重金属镉不断与海水中的其他离子进行交换, 且结合在碳酸盐上的量也比较大。碳酸盐对 pH 等环境因子非常敏感, 因此这一形态的重金属 Cd 比较不稳定, 极容易被生物吸收利用。

### 3 结论

连云港海域临洪河口水体中悬浮态 Cu, Zn, Pb, Cd 的含量在调查海域内分布基本均衡。从悬浮体中重金属含量的绝对数值来看, Pb 污染状况比较严重。

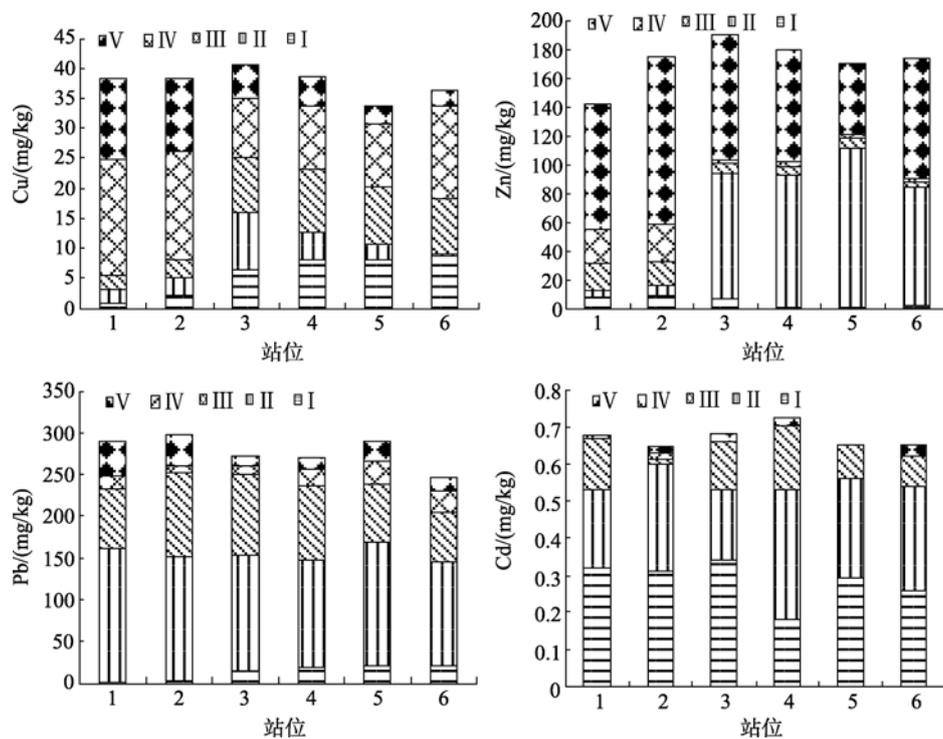


图 4 悬浮态颗粒物中 Cu, Zn, Pb, Cd 化学形态的分布

Fig. 4 The distribution of the heavy metals' chemical forms in suspend matters

I. 可交换态; II. 碳酸亚结合态; III. 铁锰氧化物态; IV. 有机-硫化物态; V. 残渣态

I. Exchangeable fraction; II. Carbonate adsorbed fraction; III. Fe-Mn oxides fraction; IV. Organic matter/sulphide fraction; V. Residual fraction

通过计算水体中重金属在溶解态和悬浮态中的含量分布发现, Zn、Cu、Cd 主要以溶解态形式存在, 而 Pb 则主要以颗粒态形式存在。但在入海口及邻近海域重金属的颗粒态含量占总含量的比值较高, 说明外源输入的重金属污染物易吸附在悬浮体上, 尔后进入海洋环境。对悬浮态重金属元素的赋存形态分析表明 Cu 主要富集在有机-硫化物态、Zn 主要富集在残渣态、Pb 主要富集在铁锰氧化物态和碳酸盐结合态、Cd 主要富集在可交换态和碳酸盐结合态。

参考文献:

[1] Libes S M. Trace metals in seawater. An Introduction to Marine Biogeochemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 168-188.  
 [2] Tang D, Warnken K W, Santschi P H. Distribution and Partitioning of trace metals(Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay water [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78: 29-45.  
 [3] 张新华, 朱维斌. 海洲湾开发活动的近岸海域环境效应分析[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2002, 12: 47-50.  
 [4] 陈斌林, 贺心然, 展卫红, 等. 连云港港口海域污染

物总量控制研究[J]. *中国海洋大学学报*, 2006, 36(3): 447-450.  
 [5] 陈斌林, 方涛, 张存勇, 等. 连云港核电站海域 2005 年与 1998 年大型底栖生物群落组成及多样性特征比较[J]. *海洋科学*, 2007, 3: 16-19.  
 [6] 国家海洋局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1998. 340-380.  
 [7] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-850.  
 [8] Che Y, He Q, Lin W Q. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46: 123-131.  
 [9] 李玉, 俞志明, 宋秀贤, 等. 点源污染对胶州湾海水体系中不同形态重金属富集的影响[J]. *生态学报*, 2009, 29(10): 5 592-5 599.  
 [10] Hatje V, Birch G F, Hill D M. Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson Estuary, Australia[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2001, 53: 63-77.  
 [11] Bourg A C M. Trace metal adsorption modeling and

- particle-water interaction in estuarine environments[J]. *Continental Shelf Research*, 1987, 7: 1 319-1 332.
- [12] 吴雨华, 王晓丽, 董德明, 等. 南湖水体多相介质中重金属元素的分布特征[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2006, 44(1): 130-136.
- [13] Chun-gang Yuan, Jian-bo Shi, Bin He, *et al.* Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction[J]. *Environmental International*, 2004, 30: 769-783.
- [14] Rapin F, Membrine G P, Föstner U, *et al.* Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water[J]. *Environmental Technology Letter*, 1983, 4: 387-396.
- [15] Wen-hong Fan, Wen-xiong Wang, Jing-sheng Chen, *et al.* Cu, Ni and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 816-832.
- [16] Fan W and Wang W X . Sediment geochemical controls on Cd, Cr, and Zn assimilation by the clam *Ruditapes philippinarum*[J]. *Environmental toxicology Chemistry*, 2001, 20: 2 309-2 317 .

## The distributive characteristics of chemical forms of heavy metals in water in Linhong river Mouth in Lianyungang sea area

LI Yu, LI Gu-qi, FENG Zhi-hua

(Huaihai Institute of Technology School of Geodesy & Geomatics Engineering, Lianyungang 222005, China)

**Received:** Dec., 10, 2009

**Key words:** seawater; heavy metal; suspended matter; chemical species; Lianyungang; Linhong river Mouth

**Abstract:** The distribution and accumulation of Cu, Zn, Cd and Pb in dissolved, suspended phases and chemical forms in sea water in Linhong river Mouth in Lianyungang sea area were investigated . The results show that the levels of suspended matter (SPM) heavy metals were in proportion in this study. In Linhong river Mouth, the dissolved form of Zn, Cu, Cd was dominant, while Pb was mainly in SPM. The major form of Cu is organics-sulphides fraction, Pb in Fe-Mn oxides and carbonates fractions, and the major forms of Cd were in exchangeable ions and carbonates fractions. Zn was mainly in form of residual fraction.

(本文编辑: 康亦兼)