

# 珠江口海域重金属的河口化学研究\*

## I. 珠江口海域水相中微量重金属的化学形态的研究

郑建禄 王肇鼎 林植青 李子江 朱卓洪 陈金斯

(中国科学院南海海洋研究所)

珠江口海域是河水与海水交汇区域,环境非常复杂,要进行重金属的河口化学研究,首先必须了解其在河口区的化学形态及变化规律,才能在实验室进行模拟实验和理论计算。这对河口海域的环境保护是具有重要意义的。

目前,对海水中微量金属的化学形态研究颇为活跃,大体可分两大类。其研究方法见表1。

表1 化学形态研究方法的比较

研究类型	研究方法	存在问题	主要作者
理论计算	假设体系处于热力学平衡状态,从化学平衡出发,根据各种单一离子或络合物的活度系数与稳定常数,采用 Garrels-Thompson (1962) 化学模型进行理论估算。	体系处于热力学平衡状态的看法不一致,活度系数、平衡常数、无机与有机配位体含量等都缺乏数据。	Zirino (1972) <sup>[3]</sup> 。
直接测定	用物理化学方法分离处理后,直接测定化学形态。 (1) 如常用渗析法超滤和有机溶剂萃取等分离方法,结合电化学分析、原子吸收光谱和同位素稀释法直接测定。 (2) 离子交换和紫外光照射等处理后,直接测定。	(1) 限于分离分析手段、操作过程繁杂,易受污染。 (2) 尚不能确定化学形态中具体特征与含量。	Florence et al. <sup>[3-5]</sup> (1976)。 杉村行勇 <sup>[2]</sup> (1978)。

Florence 等<sup>[3-5]</sup>提出用螯合离子交换树脂分离与紫外光照射处理后,用阳极溶出伏安法直接测定,具有简便、省时、可以避免分离过程中遭受污染等优点。虽然也存在不可能确切知道水体天然配位体和络合物的特征与含量等问题,但可以粗略地描绘出水相中九种化学形态的分布。参照 Florence 等方法<sup>[4]</sup>。我们采用国产 CR-1 型螯合离子树脂和紫外光照射处理,阳极溶出伏安法测定海水中重金属的化学形态,首次测定了珠江口海区水相中 Zn, Cd, Pb 和 Cu 等九种元素的化学形态,并初步探讨了珠江口海域重金属化学净

\* 本文曾在中国海洋湖沼学会海洋化学学会第一届代表大会学术报告会上宣读。

本文承李法西教授提出宝贵意见,本所梁志、蒋福康同志协助进行海上采样,李鹏程同志帮助进行氯度测定,谨此表示感谢!

本刊编辑部收到稿件日期:1980年12月17日。

化过程的河口化学图象。

## 一、实验部分

### 1. 仪器和试剂

船用 pH 计(厦门第二分析仪器厂); AD-1 型极谱仪和固定汞膜电极; U 型紫外光灯; 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜(上海第十制药厂)。

离子交换柱用内径  $\phi = 1.1\text{cm}$  硬质玻璃管加工。CR-1 螯合离子交换树脂(南开大学化工厂), 树脂粒度(30—50 目),  $\text{Na}^+$  式树脂层(1.1cm  $\times$  8.2cm)。树脂的处理方法及性能, 请见另一报告<sup>1)</sup>。

其它化学试剂均为 A. R 或 G. R., 用二次石英蒸馏水。

### 2. 现场调查和取样

1980 年 4 月 28—30 日期间, 沿珠江口虎门至万山河段主航道上, 选定不同盐度的七个站位采样, 用聚氯乙烯塑料桶取水面以下 0.5 米表层水样。水样运回实验室后立即用 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜过滤。有关水的保存时间问题, 将在另一工作报告中<sup>2)</sup>讨论。具体的采样站位如图 1 所示, 各站现场测得的盐度和 pH 列于表 2。

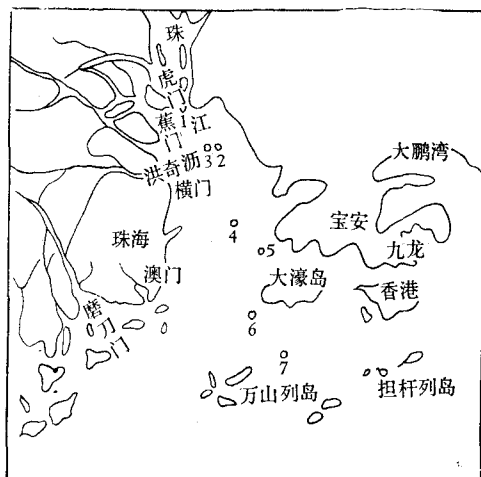


图 1 采样站位示意图

表 2 各站水样的  $S\%$ , pH

站 位	1	2	3	4	5	6	7
$S\%$	0.030	1.242	2.518	6.979	12.452	19.647	26.092
pH	6.93	7.77	7.57	7.47	7.95	7.68	7.84

1) 郑建禄等, 1980. 国产螯合离子交换树脂在海水分析中的应用 I. 海水中重金属的化学形态的测定。

2) 林植青等, 澳门水相中重金属锌、镉、铅和铜存在形态的研究, 待发表。

### 3. 实验方法和步骤

按拟定方法<sup>1)</sup>，测定海水中重金属化学形态，其步骤示意如图 2 和表 3。具体方法如下：

(1) 螯合离子交换树脂分离：分别取少量海水滤液或紫外光照射过的滤液，以 1ml/min 流速通过 Na 式 CR-1 树脂柱 (1.1 × 8.2cm)，最初的 25ml 流出液弃去，俟后收集 25ml 流出液，用以测定不稳定态或金属总量。

(2) 紫外光照射：取 100ml 滤过海水置于 100ml 烧杯中，加入 0.02ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，搅拌均匀后，用 500 瓦 U 形紫外灯照射 6 小时。

(3) 阳极溶出伏安法测定各步骤中的不稳定金属：取 25ml 滤过海水或分离处理后的海水，用 NaOH 溶液或 HNO<sub>3</sub>-HAC 缓冲液调节 pH4.7 后，用 ASV 法测定。因仅用少许缓冲液调 pH，经实验测定，空白值极小，故可忽略不计。

(4) 金属总量的测定：取 25ml 滤过海水或分离处理后海水，加入 2ml 2M HNO<sub>3</sub> 煮

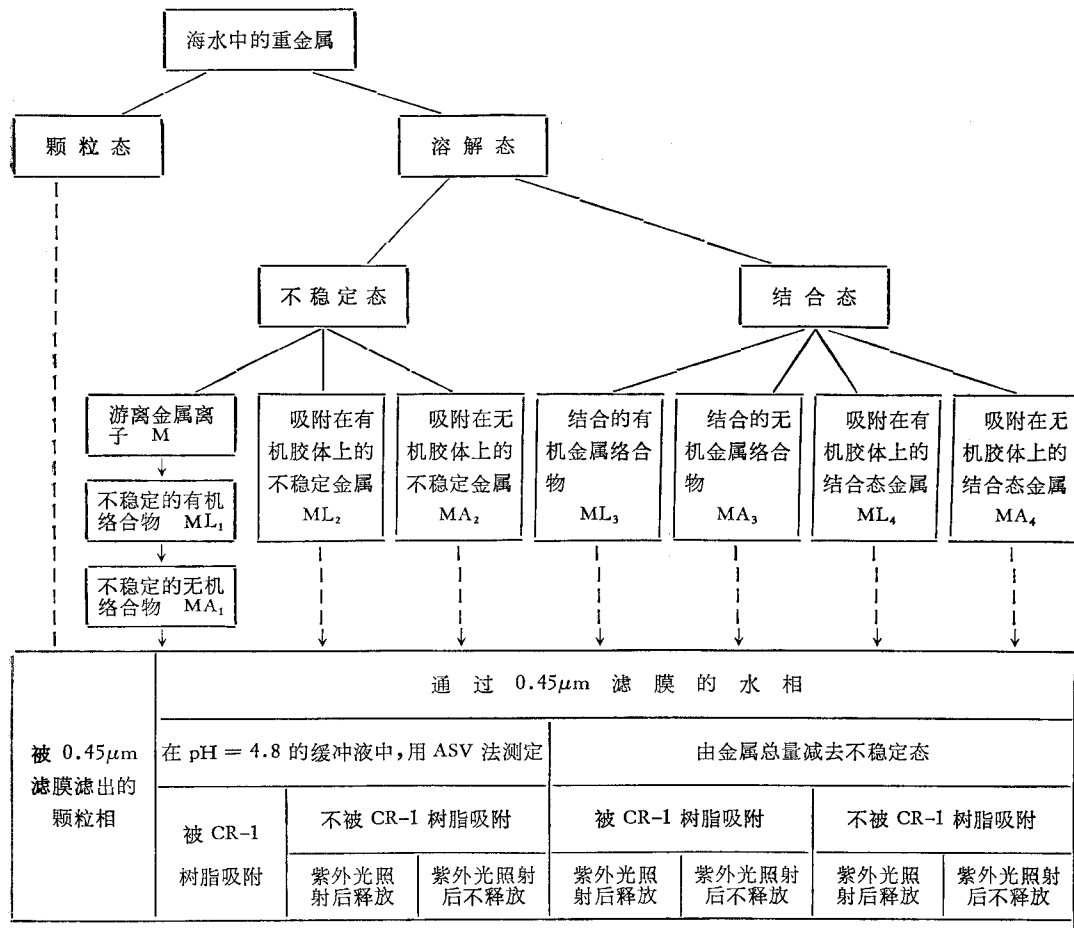


图 2 水中各种化学形态的分析图解

1) 见 P. 20 脚注 1), 2)。

表 3 各种化学形态的分离处理程序

处 理	处理的效果	处理后溶液的测定	
1. 经过 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后水相 2. 通过 CR-1 树脂 3. 紫外光照射 4. 紫外光照射后, 通过 CR-1 树脂	滤除颗粒状金属	用乙酸缓冲液调节 pH 4.8 后 ASV 直接测定 不稳定态金属形态	0.16M HNO <sub>3</sub> 加热后 ASV 测定总金属形态
		M, ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , MA <sub>1</sub> , MA <sub>2</sub>	M, ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , ML <sub>3</sub> , ML <sub>4</sub> , MA <sub>1</sub> , MA <sub>2</sub> , MA <sub>3</sub> , MA <sub>4</sub>
	树脂吸附 ML <sub>1</sub> , ML <sub>3</sub> , MA <sub>1</sub> , MA <sub>3</sub>	ML <sub>2</sub> , MA <sub>2</sub>	ML <sub>2</sub> , ML <sub>4</sub> , MA <sub>2</sub> , MA <sub>4</sub>
	照射后释放出金属 ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , ML <sub>3</sub> , ML <sub>4</sub> 树脂吸附释放出 ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , ML <sub>3</sub> , ML <sub>4</sub>	M, ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , ML <sub>3</sub> , MA <sub>4</sub> , MA <sub>1</sub> , MA <sub>2</sub> , MA <sub>2</sub>	M, ML <sub>1</sub> , ML <sub>2</sub> , ML <sub>3</sub> , ML <sub>4</sub> , MA <sub>1</sub> , MA <sub>2</sub> , MA <sub>3</sub> , MA <sub>4</sub> , MA <sub>2</sub> , MA <sub>4</sub>

本表引自文献 [4]。

表 4 珠江口海域 Zn, Cd, Pb 和 Cu 的化学形态分布

金 属	形态 站号 形态 (%)	1	2	3	4	5	6	7
		Zn	M + ML <sub>1</sub> + MA <sub>1</sub>	0	11.7	0	0	0
	ML <sub>2</sub>	6.3	4.7	57.4	29.3	66.7	3.4	14.5
	MA <sub>3</sub>	19.0	4.7	8.2	6.3	0	20.3	17.4
	ML <sub>3</sub>	0	38.5	0	0	0	0	0
	MA <sub>3</sub>	0	10.8	0	0	13.6	0	46.3
	ML <sub>4</sub>	0	23.5	0	0	0	20.3	5.8
	MA <sub>4</sub>	74.7	6.0	34.4	64.3	19.7	56.0	16.1
Cd	M + ML <sub>1</sub> + MA <sub>1</sub>	13.2	10.0	12.5	9.8	0	0	10.4
	ML <sub>2</sub>	0	15.3	11.3	0.4	48.3	51.1	0
	MA <sub>2</sub>	11.3	0	0	3.3	0	11.1	6.3
	ML <sub>3</sub>	0	0	0	0	15.1	0	27.1
	MA <sub>3</sub>	0	22.5	2.5	41.0	12.6	0	0
	ML <sub>4</sub>	53.6	52.2	73.6	20.9	23.9	0	0
	MA <sub>4</sub>	21.9	0	0	24.6	0	37.8	56.3
Pb	M + ML <sub>1</sub> + MA <sub>1</sub>	30	0	13.7	0	0	12.2	0
	ML <sub>2</sub>	6.0	5.3	27.3	39.0	45.3	44.6	3.7
	MA <sub>2</sub>	12.0	10.6	41.0	31.2	0	16.2	49.9
	ML <sub>3</sub>	0	71.7	0	0	0	0	0
	MA <sub>3</sub>	0	5.3	18.1	7.8	22.7	0	28.2
	ML <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	18.2
	MA <sub>4</sub>	52.0	7.0	0	22.0	32.0	27.0	0
Cu	M + ML <sub>1</sub> + MA <sub>1</sub>	0	13.3	6.3	0	0	12.1	6.0
	ML <sub>2</sub>	24.5	10.1	27.1	0	37.5	0	30.0
	MA <sub>2</sub>	21.0	0	27.1	39.5	0	0	0
	ML <sub>3</sub>	0	59.9	0	0	0	0	13.9
	MA <sub>3</sub>	54.5	4.3	39.4	50.8	30.7	24.2	19.0
	ML <sub>4</sub>	0	12.5	0	0	0	53.2	31.0
	MA <sub>4</sub>	0	0	0	9.6	31.9	10.5	0

沸 5 分钟,用二次蒸馏水稀释至原来体积后,按(3)法测定。其试剂的空白值 Zn 为 0.88  $\mu\text{g/l}$ , Cd 为 0  $\mu\text{g/l}$ , Pb 为 0.27  $\mu\text{g/l}$  和 Cu 为 0.33  $\mu\text{g/l}$ 。

上述实验结果按表 3 进行数学计算,求得重金属所存在化学形态的百分含量,列于表 4。

## 二、结果及讨论

1. 珠江口主航道 7 个站水相,按上述实验方法分别测定其中不稳定态金属和金属总量,可以计算出各站水相中 Zn, Cd, Pb 和 Cu 的各种化学形态的百分含量,表 4 说明:

(1) 四种重金属元素的不稳定态,游离离子态 ( $M + ML_1 + MA_1$ ),因  $M + ML_1 + MA_1$  三种形态分不开,讨论迁移或转化过程暂不计在内。

(2) 四种重金属存在的主要形态是 Zn:  $ML_2$  和  $MA_4$ ; Cd:  $ML_2$  和  $ML_4$ ; Pb:  $ML_2$  和  $MA_4$ ; Cu:  $ML_2$  和  $MA_3$ 。

(3) 不稳定态中,四种金属都以  $ML_2$  为主,这说明珠江口的 Zn, Cd, Pb 和 Cu 以有机络合物或吸附在有机胶体上的不稳定金属形态进行转移。

(4) 稳定结合态中,除 Cd 外,三种金属存在的  $MA_3$  或  $MA_4$  是主要形态(如表 4)。这说明珠江口的 Zn, Pb 和 Cu 是以无机络合物,或吸附在无机胶体上的稳定结合态形式存在的。

(5) 四种重金属的有机态和无机态的分布见表 5。Zn, Cd 和 Pb 的  $\frac{\Sigma ML}{\Sigma MA}$  值从 1 号站到 7 号站随盐度逐渐增加而减小。而 Cu 存在的主要化学形态是  $MA_3$ 。这说明四种重金属在珠江口海区的迁移是由有机化合态向无机态迁移为主。李法西<sup>[4]</sup>提出河口区活性硅酸盐主要是无机转移。无机硅酸盐、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等无机胶体表面上,能有效地吸附重金属进行迁移运动。我们的结果与他的看法相似,珠江口重金属主要也是以无机态转移。

2. 根据上述结果,我们粗略地提出一个重金属元素在珠江口海区的河口化学图象。

可以设想珠江口海区重金属的迁移过程:微量重金属元素被河水搬运,进入河口区

表 5 Zn, Cd, Pb 和 Cu 的有机态与无机态的分布

站位	Zn(%)			Cd(%)			Pb(%)			Cu(%)		
	$\Sigma ML$	$\Sigma MA$	$\frac{\Sigma ML}{\Sigma MA}$	$\Sigma ML$	$\Sigma MA$	$\frac{\Sigma ML}{\Sigma MA}$	$\Sigma ML$	$\Sigma MA$	$\frac{\Sigma ML}{\Sigma MA}$	$\Sigma ML$	$\Sigma MA$	$\frac{\Sigma ML}{\Sigma MA}$
1	6.3	93.5	0.1	53.6	33.2	1.6	6.0	64	0.1	24.5	75.5	0.3
2	66.7	21.5	3	67.5	25.5	2.7	77.3	22.9	3.5	55.8	34.0	1.7
3	57.4	42.6	1.4	84.9	2.5	3.4	27.3	59.1	0.5	27.1	66.5	0.4
4	29.3	70.6	0.5	21.3	68.9	0.3	39.0	61.0	0.6	0	99.9	
5	66.7	33.3	2	87.3	12.6	7	45.3	54.7	0.9	37.5	62.6	0.6
6	23.7	76.3	0.3	51.1	48.9	1	44.6	43.2	1	53.2	34.7	1.5
7	20.3	79.8	0.25	27.1	62.6	0.4	21.9	78.1	0.3	74.9	19.0	4

后,受到河、海水混合产生的化学变化和生物作用的影响,大部分重金属首先在腐殖质等有机物胶体表面上进行交换、吸附、共沉淀和凝聚变化,使有毒害的重金属转变为无毒害的、不稳定态的有机物形态( $ML_2$ )而进行转移。这实质上形成河口的初级化学净化过程。

这些不稳定态有机物在河口区迁移过程中,也不断同无机硅酸盐、 $Fe(OH)_3$  和  $Al(OH)_3$  等胶体发生交换和络合作用,形成稳定结合态的吸附重金属的无机胶体或络合物,最终进入海洋。这形成第二次化学净化过程。

由此可见,珠江口海区对重金属污染物具有较强的化学自净化能力。这可能是珠江河水虽受一定污染,而河口区却污染极轻微的原因之一。

这样设想的河口化学图象仅是初步的,还有待于进一步地探讨。

### 参 考 文 献

- [1] 李法西, 1978. 河口硅酸盐物理化学过程研究 IV. 河口活性硅转移机理的分析. 厦门大学学报 2:1—12.
- [2] 杉村行勇 1978. Chemical forms of metallic elements in the ocean. 日本海洋学会志 34(3):93—96.
- [3] Batley, G. E. and T. M. Florence, 1976. A novel scheme for the classification of heavy metal species in natural water. *Anal. Letters* 9(4): 379—388.
- [4] Florence, T. M. and G. E. Batley, 1976. Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead, and copper in seawater. *Marine Chem.* 4: 374.
- [5] Florence, T. M. 1977. Forms of trace metals in fresh water. *Water Research* 11(8): 681—687.
- [6] Rona, E. et al., 1962. Activation analysis of manganese and zinc in sea water. *Limnol. Oceanogr.* 7: 201—206.
- [7] Slowey, J. F. et al., 1971. Copper manganese and zinc concentrations in Gulf of Mexico water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35: 121.
- [8] Zirino, A. et al., 1972. pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17: 661—671.

## A STUDY OF ESTUARINE CHEMISTRY IN THE ZHUJIANG RIVER

### I. TRACE METAL SPECIES IN WATER PHASE

Zheng Jianlu Wang Zhaoding Lin Zhiqing  
Li Zijiang Zhu Zhuohong and Chen Jinsi

(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica)

#### ABSTRACT

In this article nine chemical species of Zn, Cd, Pb and Cu in water phase were measured in the main course of the Zhujiang (Pearl) River estuary for the first time. The measurement was carried out in seven stations with salinity from 0 to 26‰. The method proposed by Florence and Batley of measuring chemical species of heavy metals in seawater by ion-exchange, ultra-violet irradiation, anodic stripping voltammetry was referred to, and the home-made chelating resin CR-1 was also used. The nine species

are as follows.

ASV Labile Metal:

M — Free metal ions,

ML<sub>1</sub>—Labile organic complexes,

MA<sub>1</sub>—Labile inorganic complexes,

ML<sub>2</sub>—Labile organic complexes + Labile metal adsorbed on organics,

MA<sub>2</sub>—Labile inorganic complexes + Labile metal adsorbed on inorganics,

Bound Metal:

ML<sub>3</sub>—Non-labile organic complexes,

MA<sub>3</sub>—Non-labile inorganic complexes,

ML<sub>4</sub>—Non-labile organic complexes + Non-labile metal adsorbed on organics,

MA<sub>4</sub>—Non-labile inorganic complexes + Non-labile metal adsorbed on inorganics,

The following conclusion can be drawn from the distribution of the nine species in percentage:

(1) M + ML<sub>1</sub> + MA<sub>1</sub> in labile metal state of the four metals hardly exist or are only a minor fraction.

(2) The main chemical speciations of the four elements in the stations of different salinity are: ML<sub>2</sub> and MA<sub>4</sub> for Zn; ML<sub>2</sub> and ML<sub>4</sub> for Cd; ML<sub>2</sub> and MA<sub>4</sub> for Pb; ML<sub>2</sub> and MA<sub>3</sub> for Cu.

(3) ML<sub>2</sub> is the principal chemical species of the four metals in labile metals.

(4) In bound metals MA<sub>3</sub> or MA<sub>4</sub> is the main species of the four metals except Cu.

(5) The ratios of total amount of organic to inorganic species of these metals decrease with the increase of salinity.

As a result, the estuarine chemical pattern of the metal elements Zn, Cd, Pb and Cu in the Zhujiang River estuary was roughly made: most of these trace heavy metal elements, carried by the river and entered the estuarine area, were affected by the chemical changes and biological process during mixing of river water and seawater, such as their exchange, absorption, co-precipitation and flocculation with the organic colloids like humates. At the same time, toxic metals changed into nontoxic labile organic complexes + labile metal adsorbed on organic species (ML<sub>2</sub>). This transport is the primary estuarine chemical purifying process.

In the estuarine transport process, these labile heavy metal organic species constantly undergo exchange and complication with inorganic silicates, Fe(OH)<sub>3</sub> and Al(OH)<sub>3</sub>. Therefore non-labile inorganic colloids or complex compounds are formed and ultimately transported into the sea. This is the second chemical purifying process.

From these we can see, the estuarine area of the Zhujiang River has relatively great self purifying ability in respect to heavy metal pollution.