

锦州湾污水-海水交汇区重金属形态 迁移转化规律初探*

鲍永恩 付宇众 陈则玲

(国家海洋局海洋环境保护研究所, 大连)

摘要 锦州湾污水-海水界面交换带随潮汐而变化, 形成低潮(I带)、高潮(II带)界面交换带。I带 Pb, Zn, Cd 以可溶态 ($M_{(AC)}$) 为主, 不稳定态 ($M_{(ACV)}$) 向结合态 ($M_{(S)}$) 转化, Hg 以颗粒态 ($Hg_{(P)}$) 为主¹⁾, 可溶态有机汞 ($Hg_{(V)}$) 向无机汞转化。II带 Pb, Zn, Cd 也以 $M_{(AC)}$ 为主, Pb, Cd 在低潮时由 $M_{(S)}$ 向 $M_{(ACV)}$ 转化, 高潮时则相反; Zn 由 $Zn_{(ACV)}$ 向 $Zn_{(S)}$ 转化, Hg 则向 $Hg_{(P)}$ 转化。 $M_{(AC)}$ 在一个潮周期向湾外扩散迁移通量 (J_M) 为: $J_{Pb} = 2.772\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; $J_{Cd} = 5.070\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; $J_{Zn} = 139.411\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

1984年我们对锦州湾污水-海水交汇区的重金属形态的迁移转化进行了现场试验研

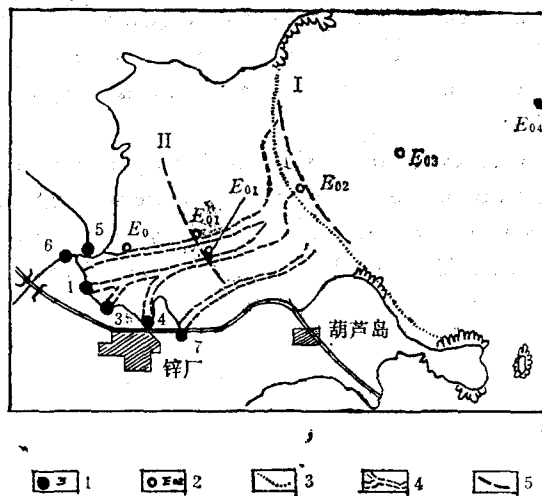


图1 观测站位图

1. 污水口取样点; 2. 观测站位; 3. 低潮线;
4. 潮滩间歇河; 5. 界面。

Fig. 1 Map of the observing stations
1. Sampling locations of the waste water sources; 2.
Observing stations; 3. Low water line; 4. Seabeach
intermittent river; 5. interfaces.

* 参加工作的还有李仲超 (Pb, Zn, Cd 主要分析者之一)、傅云娜、朱淑玉、谢芹芳、邵秘华等同志。

收稿日期: 1985年7月20日。

1) 颗粒态是指水相中大于 0.45μ 的悬浮物质所含重金属量。

究。现场布置同步站位 E_{01} , E_{02} , E_{03} 及 6 个污水口(图 1), 分别于大潮至小潮三次同步连续 14 小时观测取样, 为使样品稳定(不受潮差影响)便于对比, 来水样一律距底 10cm。取样和盛样器具均采取防沾污措施。水样均测定水温、pH, Cl‰, COD, 浊度。重金属样品形态分离方法列于表 1。

表 1 样品形态分离测定

Tab. 1 Separating and determining the speciations of the samples

样品	级分	处 理 方 法	形 态
Pb, Zn, Cd 样品, 0.45 μ 滤膜过滤	1	滤膜及颗粒物用 HNO_3 , $HClO_4$, 30% H_2O_2 消化, 加热蒸干, 用蒸馏水稀释 100ml, 用 HAC-NaAC 调 pH=4.8, ASV 测定	$M_{(P)}$
	2	过滤的水样直接 ASV 测定	$M_{(ACV)}$
	3	过滤的水样按污染规范法测定总量, 再减去 $M_{(ACV)}$	$M_{(S)}$
仪器及试剂	仪器 ZVA-2 型自动溶出伏安仪, 器皿均为石英制品, 蒸馏水为二次石英蒸馏水, 化学试剂为优级, 硝酸为特级		
Hg 样, 0.45 μ 滤膜过滤	1	颗粒物及滤膜用浓 H_2SO_4 消化, 蒸馏水稀释	无机 $Hg_{(P)}$
	2	颗粒物及滤膜用浓 H_2SO_4 , $K_2S_2O_8$, 冷消化 15 小时	$Hg_{(P)}$
	3	总 $Hg_{(P)}$ -无机 $Hg_{(P)}$	有机 $Hg_{(P)}$
	4	过滤液浓 H_2SO_4 消化, 蒸馏水稀释	$Hg_{(N)}$
	5	过滤液浓 H_2SO_4 , $K_2S_2O_8$, 冷消化 15 小时	$Hg_{(NY)}$
	6	总 $Hg_{(AS)}$ -无机 $Hg_{(AS)}$	$Hg_{(Y)}$
仪器及试剂	仪器 CG-1 型测汞仪, 金捕集系统, 试剂为优级或特级		

一、污水-海水界面变化及水质特征

锦州湾为半开放型海湾, 湾内近半面积属潮间带。沿岸工厂排污于五里河或直接排污入海。高潮时海水直达河及排污口; 退潮后在几公里的滩涂上呈现三条污水小河, 它随潮汐进退而隐现, 故称之为潮滩间歇河。

退潮时近岸污水带向外扩展, 污水沿暗河床呈凸形推移(图 2), 而后潮间带底质暴露于地表, 表面溪流补给潮滩间歇河, 乃至低潮线附近形成污水-海水界面交换带 I。

涨潮时海水锋面推携 I 界面沿岸移动, 并伴有海水稀释扩散作用。潮水沿潮滩间歇河下游逆推而上, 使污水呈齿状外溢漫延滩涂(图 2)。当满潮时在距岸 2 公里附近形成棕色混合带, 即形成高潮时界面交换带 II。

污水水质特征列于表 2。多数排污水属酸性, 盐度低, COD、浊度、重金属含量均很

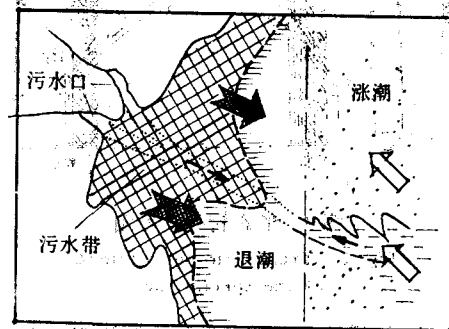


图 2 退、涨潮污水带移动图
Fig. 2. Moving map of the waste water strips during tidal fall and rise

高。海水水质特征, pH, Cl‰ 从近岸向湾内增高; COD, 浊度、重金属从岸徂海降低, 并且随潮位降低而增高, 其浓度变化受海水稀释扩散作用所控制。

表2 污水分析资料

Tab. 2 Waste water analytical data

站号	pH	Eh(mV)	Cl(‰)	COD (mg/L)	浊度(度)	重 金 属 ($\mu\text{g/L}$)			
						Pb	Cd	Zn	Hg
污 1	1.902	441.5	14.66	953.04	32.38	3007.10	1550.22	28054.51	987.38
污 3	7.801	356.5	12.74	535.04	160.39	183.57	1200.98	236000.00	4.95
污 4	5.087	403.5	4.22	21.99	38.43	131.98	94.81	411288.73	1.60
污 5	7.710	234.0	0.64	67.70	36.60	9.65	5.09	72.34	2.87
污 6	4.816	366.0		159.30	306.06	70.26	61.90	12867.97	2.36
污 7	1.420	386.0	8.49	77.40	132.70	198.75	253.00	17756.96	5.23

二、污水-海水界面重金属形态迁移转化

1. I 界面交换带重金属形态迁移转化

对于重金属形态转化的研究, 各家学者根据不同海区特征而采用不同的方法。本文侧重于 $M_{(ACV)}$ 与 $M_{(S)}$; $M_{(AS)}$ 与 $M_{(P)}$ 之间的转化关系进行讨论。所采用的转化标志是

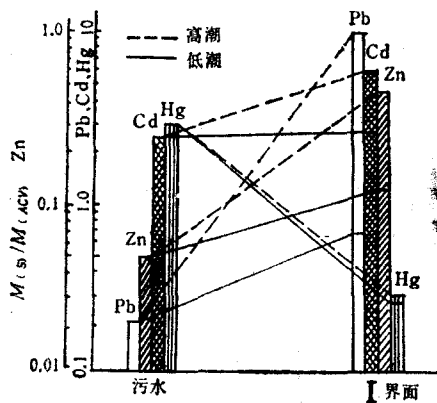


图3 形态转化关系图

Fig. 3 Transforming relations of the speciations

定比法, 即把污水中重金属形态化为 $M_{(ACV)}$: $M_{(S)} = 1:X$ 关系及 $M_{(AS)}$: $M_{(P)} = 1:Y$ 的关系, 将该比值与 I, II 界面交换带的混合海水中重金属形态比值进行对比, 若 $1:X, 1:Y$ 为恒值, 说明污水与海水混合只有稀释扩散; 若 X, Y 值有变化, 就反映了形态的转化效应(包括物理、化学的转化), 变化的大小反映了转化的强弱。

I 界面重金属形态转化关系(表3, 图3), 无论高潮或低潮时, $Pb_{(ACV)}$ 向 $Pb_{(S)}$ 转化, $Pb_{(ACV)}:Pb_{(S)} = 1:0.195$ 变为 $1:8.41$, 并以 $Pb_{(S)}$ 为主要形式; Zn, Cd 仍以 $M_{(ACV)}$ 为主, 有不同程度向 $M_{(S)}$ 转化; Pb, Zn, Cd 高潮时转化量皆大于低潮, 转化强度 $Pb > Zn > Cd$ 。Hg 由 $Hg_{(V)}$ 向无机 Hg 转化, 并以 $Hg_{(N)}$ 为主要形式。

形态转化机制: 以调查资料分析, $Pb_{(ACV)}$, $Zn_{(ACV)}$, $Cd_{(ACV)}$ 与 pH 值密切相关(表4)。但是, $Zn_{(ACV)}$ 与 pH 值相关系数(-0.95)、偏相关系数(0.41)相差悬殊, 说其相关性是不稳定的, 从本质上反映出 Zn 具两性元素特征, 转化关系受 pH 影响亦不稳定。

表 3 I 界面形态转化表

Tab. 3 Speciation transforming in the interfaces

类型	污水 ¹⁾ ($\mu\text{g/L}$)						混合水 ($\mu\text{g/L}$)						
	M(ACV)	M(S)	M(ACV):M(S)	M(AS)	M(P)	M(AS):M(P)	潮位	M(ACV)	M(S)	M(ACV):M(S)	M(AS)	M(P)	M(AS):M(P)
Zn	5371.05	192.34	1:0.036	5563.39	357.15	1:0.064	低潮	144.60	15.90	1:0.11	162.80	74.27	1:0.46
							高潮	21.95	7.71	1:0.35	29.66	13.31	1:0.45
Pb	46.65	9.09	1:0.195	55.74	1.53	1:0.027	低潮	11.80	8.17	1:0.69	9.35	5.84	1:0.62
							高潮	0.22	1.85	1:8.41	2.07	0.40	1:0.19
Cd	31.53	7.09	1:0.225	38.62	2.78	1:0.072	低潮	11.10	2.32	1:0.21	13.42	0.52	1:0.04
							高潮	1.26	0.63	1:0.50	1.89	0.18	1:0.10
形态	Hg(N)	Hg(Y)	Hg(N):Hg(Y)	Hg(NY)	Hg(P)	Hg(NY):Hg(P)		Hg(N)	Hg(Y)	Hg(N):Hg(Y)	Hg(NY)	Hg(P)	Hg(NY):Hg(P)
Hg	1.212	3.212	1:2.65	4.097	12.453	1:3.04	低潮	0.043	0.016	1:0.37	0.059	1.162	1:19.70
							高潮				0.018	0.456	1:25.30

1) 污水各形态值,系取6个污水口的重金属形态含量,污水排放量的加权平均值。

COD 与 Pb, Zn, Cd 各形态的相关性不甚明显。而 Hg 的形态转化与 COD 浓度呈 $\frac{Hg_{(Y)}}{Hg_{(N)}} = 1.94COD - 2.593$ 线性关系。说明耗氧物质 (尤其有机质) 的多寡决定无机 Hg 向有机 Hg 的转化强度。

表 4 相关矩阵表

Tab. 4 Interrelated matrix

相 关 矩 阵					偏 相 关 矩 阵				
	pH	Pb _(ACV)	Zn _(ACV)	Cd _(ACV)		pH	Pb _(ACV)	Zn _(ACV)	Cd _(ACV)
pH	1	-0.86	-0.95	-0.89	pH	1	-0.89	0.41	-0.83
Pb _(ACV)		1	0.78	0.56	Pb _(ACV)		1	0.70	-0.92
Zn _(ACV)			1	0.93	Zn _(ACV)			1	0.81
Cd _(ACV)				1	Cd _(ACV)				1

2. II 界面交换带重金属形态迁移转化

重金属各形态随潮汐过程的变化 (图 4, 5) 基本上是随潮水位的增加而降低。但是 Pb_(ACV), Zn_(S) 具有反常现象, 各形态的变幅差异亦较大。此乃是受近岸排污的影响, 污水与海水混合不均匀, 涨、退潮水流状态受微地貌干扰, 而物化条件亦变得更复杂。所以 II 界面交换带重金属形态转化亦别于 I 界面。II 界面重金属形态转化状况列于表 5。低潮时, Pb_(S), Cd_(S) 向 Pb_(ACV), Cd_(ACV) 转化; 高潮时反之。不论低潮或高潮时皆由 Zn_(ACV) 向 Zn_(S) 转化。Pb, Zn, Cd 都以 M_(ACV) 为主要形式。转化强度为 Zn > Pb > Cd。Hg 在高潮时, Hg_(Y) 向 Hg_(N) 转化; 低潮时相反, 此乃与 COD 浓度变化有关。

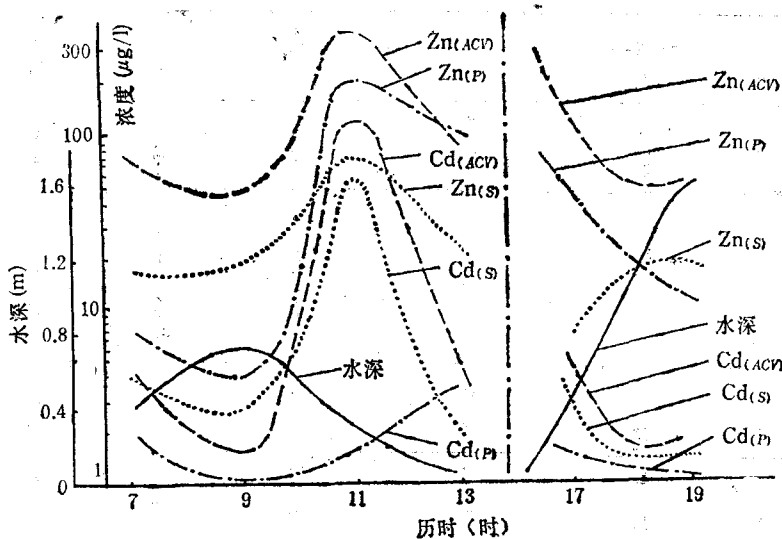


图 4 Zn, Cd 形态随潮汐变化图

Fig. 4 Zn, Cd speciations changing with the tides

表 5 II 界面交换带形态转化表

[Tab. 5 Speciation transforming in the interfacial exchange site

类型	污 水 ($\mu\text{g/L}$)						混 合 水 ($\mu\text{g/L}$)						
	$M_{(ACV)}$	$M_{(s)}$	$M_{(ACV)}:M_{(s)}$	$M_{(AS)}$	$M_{(P)}$	$M_{(AS)}:M_{(P)}$	潮位	$M_{(ACV)}$	$M_{(s)}$	$M_{(ACV)}:M_{(s)}$	$M_{(AS)}$	$M_{(P)}$	$M_{(AS)}:M_{(P)}$
Zn	5371.05	192.34	1:0.036	5563.39	357.15	1:0.064	低潮	80.36	23.90	1:0.297	104.26	106.33	1:1.02
							高潮	54.32	16.93	1:0.31	71.25	11.71	1:0.16
Pb	46.65	9.09	1:0.195	55.74	1.53	1:0.027	低潮	3.0	0.43	1:0.14	3.43	1.23	1:0.36
							高潮	1.58	0.49	1:0.31	2.07	0.25	1:0.12
Cd	31.35	7.09	1:0.225	38.62	2.78	1:0.072	低潮	4.28	0.90	1:0.21	5.18	3.68	1:0.71
							高潮	1.85	0.62	1:0.34	2.47	0.16	1:0.06
形态	$Hg_{(N)}$	$Hg_{(Y)}$	$Hg_{(N)}:Hg_{(Y)}$	$Hg_{(NV)}$	$Hg_{(P)}$	$Hg_{(N)}:Hg_{(P)}$		$Hg_{(N)}$	$Hg_{(Y)}$	$Hg_{(N)}:Hg_{(Y)}$	$Hg_{(NY)}$	$Hg_{(P)}$	$Hg_{(NY)}:Hg_{(P)}$
	1.212	3.212	1:2.65	4.097	12.45	1:3.04	低潮	0.016	0.051	1:3.19	0.067	2.947	1:44.0
Hg							高潮	0.017	0.009	1:0.53	0.026	0.432	1:16.62

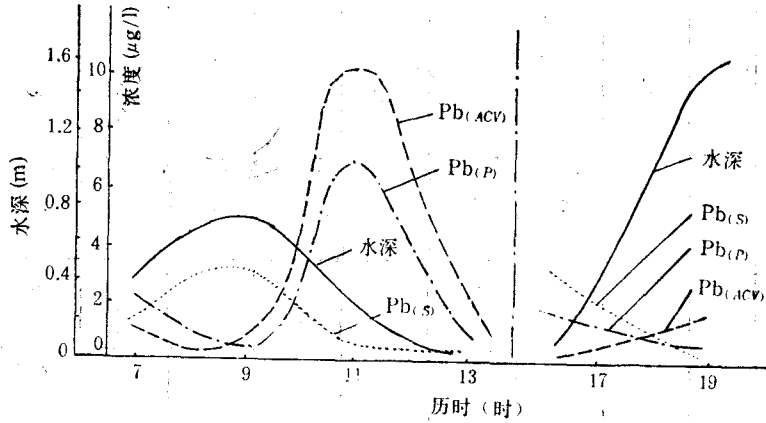


图 5 Pb 形态随潮汐变化图
Fig.5 Pb speciation changing with the tida

$Pb_{(ACV)}$, $Zn_{(ACV)}$, $Cd_{(ACV)}$ 与 pH 值呈负指数相关: $Pb_{(ACV)} = 5.877e^{-0.623pH}$, $r = -0.87$; $Zn_{(ACV)} = 10.575e^{-1.067pH}$, $r = -0.93$; $Cd_{(ACV)} = 7.768e^{-0.89pH}$, $r = -0.89$ 。其与 COD 的相关系数较低, $r_{Pb} = 0.566$; $r_{Zn} = 0.518$; $r_{Cd} = 0.593$ 。说明海水中 COD 对重金属形态转化有一定影响,但 pH 对 $M_{(ACV)}$ 的转化起决定作用。

表 6 为 $M_{(AS)}$ 与 $M_{(P)}$ 之间转化的同步取样分析资料,从表中可见,II 界面 $M_{(AS)}$: $M_{(P)}$ 在低潮时最高,说明 $M_{(AS)}$ 向 $M_{(P)}$ 转化强度大,污水与海水掺兑时絮凝作用很强。而 I 界面较 II 界面转化强度弱得多。高潮时虽有转化,但仍以 $Pb_{(AS)}$, $Zn_{(AS)}$, $Cd_{(AS)}$ 及 $Hg_{(P)}$ 为主要形式。

表 6 分析资料表
Tab. 6 Analytical data

类型	项目	浊度 (度)	重 金 属 $M_{(AS)}:M_{(P)}$			
			Zn	Pb	Cd	Hg
污 水		117.70	1:0.064	1:0.027	1:0.072	1:3.04
界面 II	低潮	66.02	1:1.02	1:0.36	1:0.71	1:44.0
	高潮	3.74	1:0.16	1:0.12	1:0.06	1:16.62
界面 I	低潮	1.15	1:0.46	1:0.62	1:0.04	1:19.70
	高潮	0.33	1:0.45	1:0.19	1:0.10	1:25.3

水体的浊度,梯度由污水口徂海递降很大(悬沙含量污水 0.1g/L, 界面 I 0.017g/L), $M_{(P)}$ 含量也相应降低。浊度 (Z) 与 $M_{(P)}$ 具有下式关系^[1]: $Zn = 1.771 + 0.105Pb_{(P)} + 0.073Zn_{(P)} + 0.074Cd_{(P)}$, 复相关系数 $r_{Pb \cdot Zn \cdot Cd} = 0.849$ 。

污水的浊度大, $M_{(P)}$ 含量亦高,但 $M_{(AS)}:M_{(P)}$ 比值却很低;相反,界面 I 浊度小,

Zn_(P), Pb_(P), Hg_(P) 含量低, 而 M_(AS):M_(P) 比值却增高数倍。一方面说明形态间发生了转化, 另一方面亦说明成浊物质作为 M_(P) 的载体随距离发生了更替。因此, M_(AS) 与 M_(P) 之间的转化机制是颇复杂问题, 有待进一步深入研究。

三、M_(AS) 的扩散迁移

流入海湾的污水大体上经过混合扩散, 化学、生物作用, 吸附沉降等迁移过程。该湾主要的是扩散迁移, 其中分子扩散系数极小, 涡动扩散是迁移的主要动力。潮流供其能量并以均匀流形式运动。潮汐过程扩散方程以下式表达

$$\frac{1}{T} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C}{\partial x} \right) - u \frac{\partial C}{\partial x} \pm q \quad (1)$$

式中: T ——潮汐周期; q ——源、汇项; C ——浓度; D_L ——扩散系数; u ——潮流速度; Δx , Δt ——计算空间、时间步长。将式(1)化为有限差分近似方程。

$$\frac{1}{T} \frac{C_{i,j} - C_{i,j+1}}{\Delta t} = D_L \frac{C_{i+1,j} + C_{i-1,j} - 2C_{i,j}}{\Delta x^2} - \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta x} \pm q \quad (2)$$

通过对三个站位进行同步连续观测取得计算参数。 C_i 系采用 COD 浓度, 可将它视为保守组分(虽然还不是严格的保守量); 潮流速度现场实测, 经方向校正。涨潮时 $\bar{u} = 0.221\text{m/s}$, 退潮时 $\bar{u} = 0.222\text{m/s}$, 站位距离为 2km, 时间步长为 2 小时。用式(2)计算涨潮时 COD 扩散系数 $7.3146 \times 10^6\text{m}^2/\text{h}$; 退潮时为 $8.0395 \times 10^6\text{m}^2/\text{h}$ 。日本濑户内湾扩散系数 $10^7\text{cm}^2/\text{s}^{[2]}$ 与锦州湾相近似。

按观测资料进行计算, 潮周期 M_(AS) 向湾外扩散迁移通量 (J_M) 为, $J_{Pb} = 2.772\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; $J_{Cd} = 5.070\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; $J_{Zn} = 139.411\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, $J_{Zn} \gg J_{Cd} > J_{Pb}$

四、结 语

锦州湾污水-海水界面交换带随潮汐而迁移, 界面交换颇为复杂, 造成重金属形态迁移转化的各种理化因素的抗衡和争夺性变化, 使形态转化与理化要素间的规律性削弱。入海污水呈酸性, 重金属多以 M_(AS) 形式存在, 易为生物所利用, 其危害亦大。污水与海水在界面交换带混合时, 有相当量的 M_(AS) 转化为 M_(P), 沉降于海底, 因而底质重金属污染愈趋严重, 重金属形态转化与 pH, COD, Cl‰ 等密切相关, 故污水排放时应控制 pH 值。从 M_(AS) 迁移扩散通量计算可知该湾在潮汐作用下尚有一定自净能力。

参 考 文 献

- [1] 鲍永恩, 付宇众, 李仲超, 1986。数理分析在重金属形态研究中的应用。环境科学 15(3): 34—43。
[2] 西條八東编, 1984。内湾の环境科学, 上卷。147—148。

**PRELIMINARY STUDY ON THE MIGRATION AND
TRANSFORMATION OF HEAVY METALS IN THE
SEWAGE-SEAWATER MIXING ZONE OF
JINZHOU BAY**

Bao Yongen, Fu Yuzhong and Chen Zheling

(Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian)

ABSTRACT

The sewage-seawater mixing zone shifts with the tide in Jinzhou Bay. Therefore two interfacial mixing zones at high and low tide levels are formed. In the mixing zone at high tide level, Pb, Zn and Cd exist mainly in soluble forms and tend to transfer from non-stable forms into bound forms, whereas Hg exists mainly in suspension and soluble organic Hg tends to change into inorganic Hg. In the mixing zone at low tide level, Pb, Zn and Cd exist mainly in soluble forms, but in these forms Pb and Cd tend to transfer from bound forms into non-stable forms, which is in opposition to their behavior at the high tide level, whereas Zn tend to change from non-stable forms to bound ones and Hg appears to change into the form bound by suspended grains. In a tidal period, advection fluxes of these metals from the bay to out-bay are $J_{Pb} = 2.772 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$, $J_{Cd} = 5.070 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ and $J_{Zn} = 139.411 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$.