

# 闽江口水体中镉、铅和铜的行为

林 峰 黄江淮 唐依池 许清辉

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

## 摘 要

作者分别于1986年6月和10月研究了闽江口水体中镉、铅和铜的行为.发现颗粒态镉、铅和铜的含量主要受制于悬浮物的含量,而不同季节闽江口悬浮物的组成有差别.溶解态金属的河口行为因元素的不同而异,镉在6月和10月均呈添加行为,添加率分别为1400%和460%;铅在6月呈添加行为,添加率为150%,在10月呈保守行为;在6月和10月铜均呈保守行为.溶解态镉、铅和铜的河口行为与重金属的化学性质及悬浮物的组成有关.

河口区存在的各种过程,使得河流携带重金属在通过河口区时能发生变化,故重金属的河口行为已经得到广泛研究<sup>(1-5)</sup>.由于不同河口的理化和生物条件不同,因此不同文献所报道的结果不尽相同,甚至同一河口不同时间的研究结果也可能不一样.

闽江是福建省的最大河流,全长541 km,流域面积60 992 km<sup>2</sup>,年径流量58.4×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>,全年中流量和悬浮物含量一般在6月最大,冬季最小<sup>1)</sup>.福州市马尾镇以东至沿岸海水是闽江的河口区.本文用盐度为保守指标<sup>(6-7)</sup>,利用组分与盐度的关系图,研究闽江口水体中镉、铅和铜等重金属的行为,并估算了溶解态重金属的有效年入海通量.

## 一、取样和分析方法

我们分别于1986年6月2-5日和10月14-15日进行了两个航次的研究,6月和10月闽江的丰水期和枯水期流量平均值分别为4790和884m<sup>3</sup>/s.两个航次均在河口区布设21个取样站位(参见图1),其他站位依表层盐度而定,同时采集各站的表层和底层水样.现场使用GO-FLLO全塑料采水器取样,24小时内小洁净单元中用孔径为0.4μm的Nuclepore膜(已称重)于全塑料过滤器上定容过滤水样.滤液酸化至pH=2,含悬浮物的滤膜洗盐后冷藏保存.

本文于1988年7月22日收到,修改稿于1988年9月20日收到.

1) 水利电力部水文局编,全国主要河流水文特征统计,1982.

12

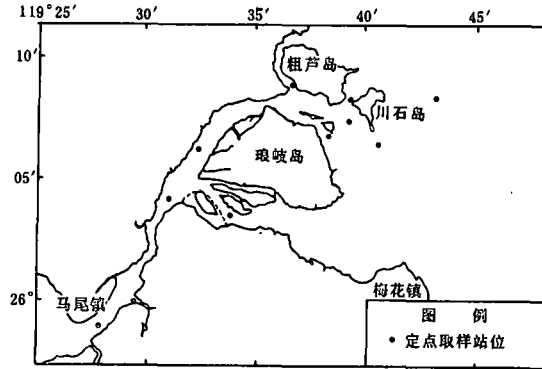


图 1 闽江口定点取样站位图

含悬浮物的滤膜烘干后称重, 然后于聚四氟乙烯消化弹中用  $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$  混酸消(8), 采用无火焰原子吸收分光光度法分别测定消化液中镉、铅和铜的含量, 从而得到水体中悬浮物和颗粒态镉、铅和铜的含量. 过滤水样经 APDC-DDTC/MIBK 萃取<sup>(9)</sup>后, 用硝酸反萃取, 镉、铅和铜的含量亦用无火焰原子吸收分光光度法测定, 从而得到水体中溶解态镉、铅和铜的含量. 采用 1975 年国际纯粹和应用化学联合会检测下限的定义<sup>(10)</sup>, 颗粒态镉、铅和铜的检测下限分别为 0.002、0.02 和  $0.04\mu\text{g}/\text{l}$ ; 溶解态镉、铅和铜的检测下限分别为 0.004、0.07 和  $0.10\mu\text{g}/\text{l}$ . 未检出的样品其含量取半检测下限值.

## 二、结果和讨论

### (一) 颗粒态重金属

6 月份的闽江口水体中悬浮物 (SPM) 的含量为  $1.34\text{--}140.2\text{mg}/\text{l}$ , 颗粒态镉、铅和铜的含量分别为  $0.001\text{--}0.048$ 、 $0.12\text{--}9.92$  和  $0.06\text{--}5.04\mu\text{g}/\text{l}$ ; 10 月份的水体中悬浮物的含量为  $3.04\text{--}700.5\text{mg}/\text{l}$ , 颗粒态镉、铅和铜的含量分别为  $0.001\text{--}0.045$ 、 $0.13\text{--}36.6$  和  $0.11\text{--}0.26\mu\text{g}/\text{l}$ . 由于闽江河流中悬浮物的含量为 10 月份明显小于 6 月份, 因此 10 月份闽江

表 1 颗粒态重金属与悬浮物的线性相关关系

| 月 份       | 6 月   |       |       | 10 月  |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | Cd    | Pb    | Cu    | Cd    | Pb    | Cu    |
| 样 品 数     | 38    | 42    | 42    | 32    | 42    | 42    |
| 相 关 系 数   | 0.832 | 0.956 | 0.985 | 0.776 | 0.995 | 0.995 |
| 置 信 度 (%) | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.9  |
| 平 均 含 量   | 0.29  | 78.8  | 37.7  | 0.06  | 48.7  | 36.2  |

注: 未检出的样品不参加统计; 平均含量单位质量悬浮物中重金属含量的平均值, 单位为  $\text{mg}/\text{kg}$ .

口的悬浮物许多是来自底质表层沉积物的大量再悬浮,使得 10 月份闽江口的悬浮物乃至颗粒重金属的含量大于 6 月份.两个月的各颗粒态重金属含量均明显与悬浮物含量线性相关(参见表 1),这表明水体中颗粒态镉、铅和铜的含量主要受制于悬浮物的含量.因此,颗粒态镉、铅和铜的含量与盐度的关系图,基本上跟悬浮物的相同(参见图 2 和图 3),呈河端大于海端且底层大于表层的分布趋势。

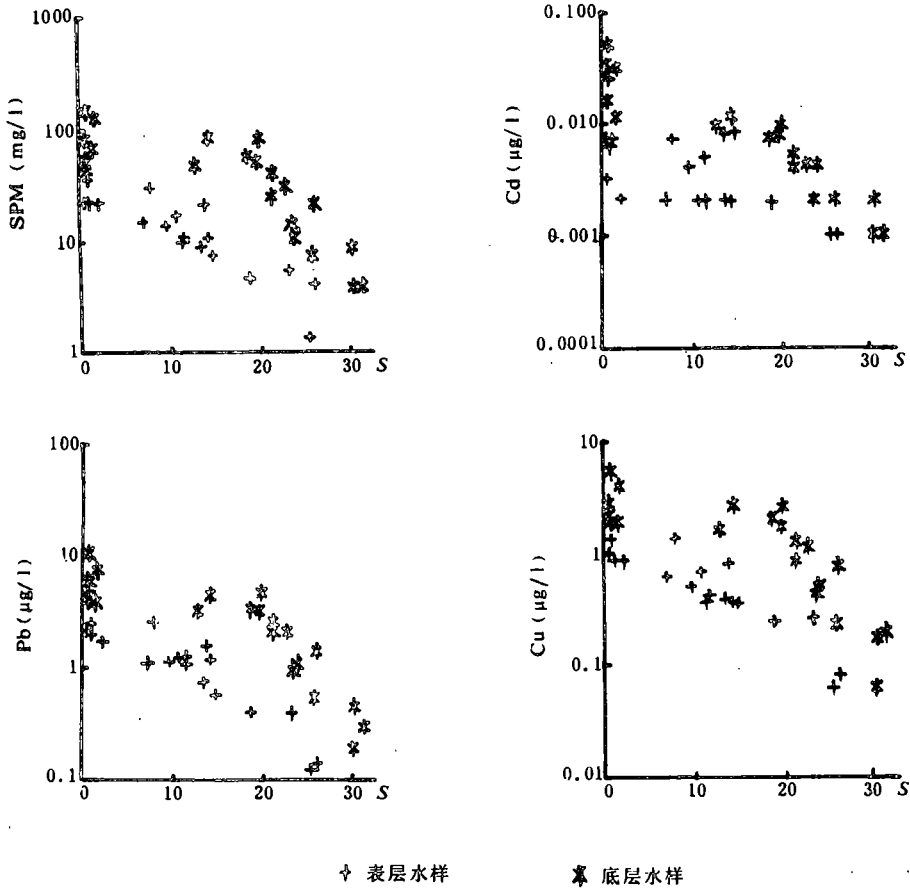


图 2 6 月份水体中悬浮物和颗粒态重金属与盐度的关系

单位质量悬浮物中重金属含量的平均值,镉和铅均是与月份明显大于 10 月份,而铜则两个月份甚为接近(参见表 1).由于粒度相近时闽江口底质表层沉积物含镉、铅和铜的量并不明显小于悬浮物中这些重金属的含量<sup>2,3)</sup>,故 10 月份的闽江口悬浮物中镉和铅的含量明

2) 国家海洋局第三海洋研究所,闽江口环境质量调查报告,1987.

3) 国家海洋局第三海洋研究所,闽江通海航道水文泥沙调查报告,1987.

显小的原因, 不会是底质表层沉积物大量再悬浮的影响, 可能主要是由于不同季节闽江携带进入河口的悬浮物之组成有差异. 闽江沿岸的矿物质颗粒物与源自其他岩石风化和海岸侵蚀等的颗粒物相比, 镉和铅的含量更大, 铜的含量则差别较小. 由于 6 月份正处于闽江的丰水期, 闽江沿岸受到冲刷的程度大, 因而汇河流而进入河口的悬浮物中矿物质颗粒物的比例多于 10 月份, 从而导致 6 月份的悬浮物中镉和铅的含量大于 10 月份, 而铜的含量则两个月份基本上一样.

(二) 溶解态重金属

6 月份的闽江口水体中溶解态镉、铅和铜的含量分别为 0.002–0.037、0.04–0.50 和 0.24–1.22 $\mu\text{g}/\text{l}$  10 月份的溶解态镉铅和铜的含量分别为 0.002–0.032、0.04–0.77 和 0.56–

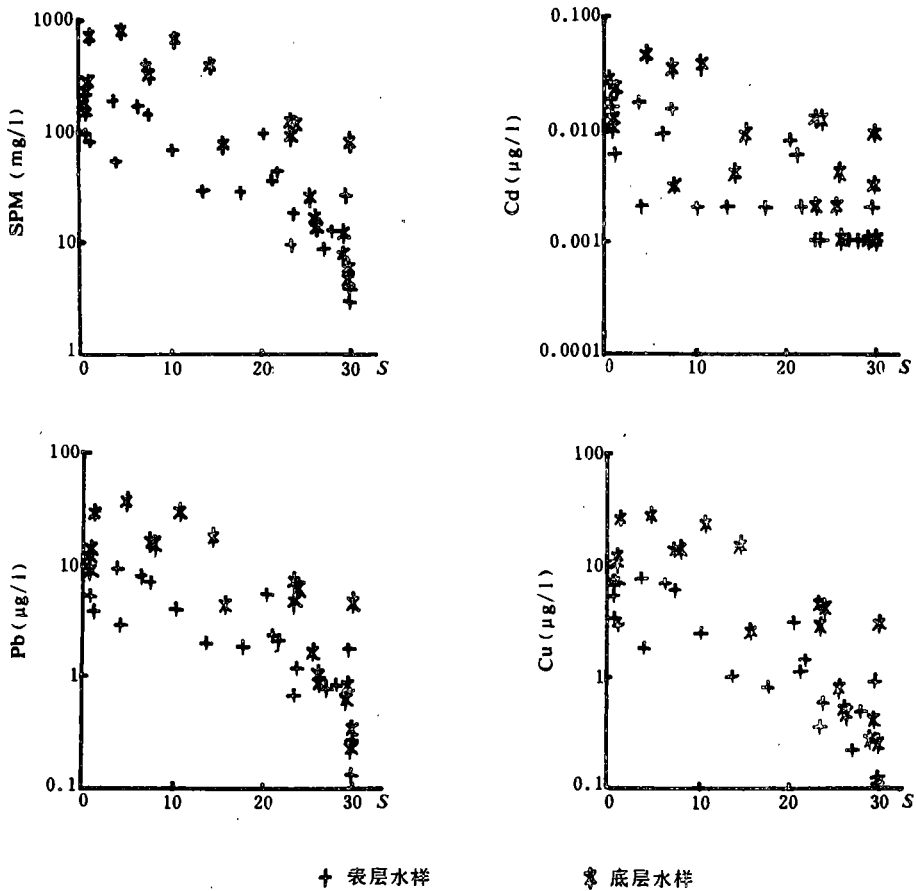


图 3 10 月份水体中悬浮物和颗粒物重金属盐度的关系

1.51 $\mu\text{g}/\text{l}$ .溶解态镉、铅和铜的含量与盐度的关系图中 (图 4 和图 5), 表层和底层并不

明显分层.根据 Boyle 等人的数学模式<sup>[6,7]</sup>可知: 6 月份铜的河口行为接近保守, 镉和铅均呈添加行为, 添加率分别为 1400%和 150%, 其中镉的实际河端浓度未检出, 故得到的添加率可能更大; 10 月份镉仍是添加行为, 其添加率为 460%, 铜基本上为保守行为, 考虑该月份中铅的河口行为时, 我们认为含量大于  $0.50\mu\text{g}/\text{l}$  的几个突变高值可能起因于局部短期污染等, 不对整个河口行为造成主要影响, 因此铅的行为也认为基本上保守.

溶解态镉、铅和铜的河口行为不同, 主要起因于悬浮物等固相对这些重金属的结合程度不同.悬浮物等固相一般对镉的结合能力弱, 对铅和铜的结合能力强<sup>[11,12]</sup>. 因此, 由于

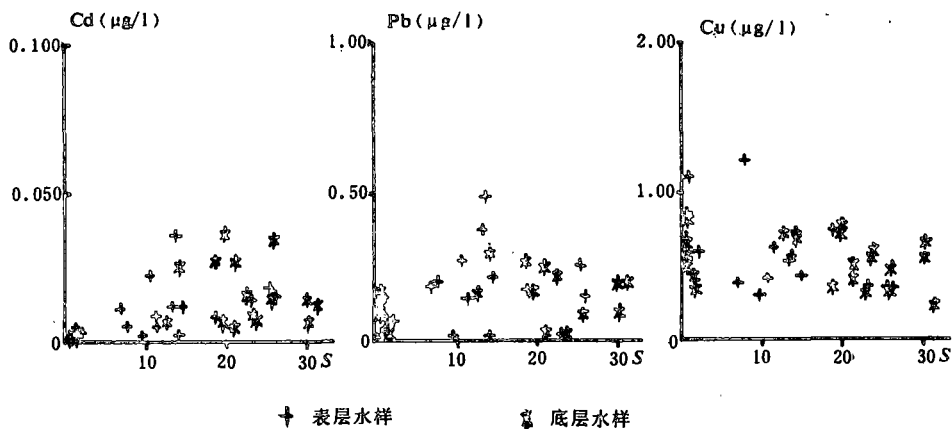


图 4 6 月份水体中溶解态重金属与盐度的关系

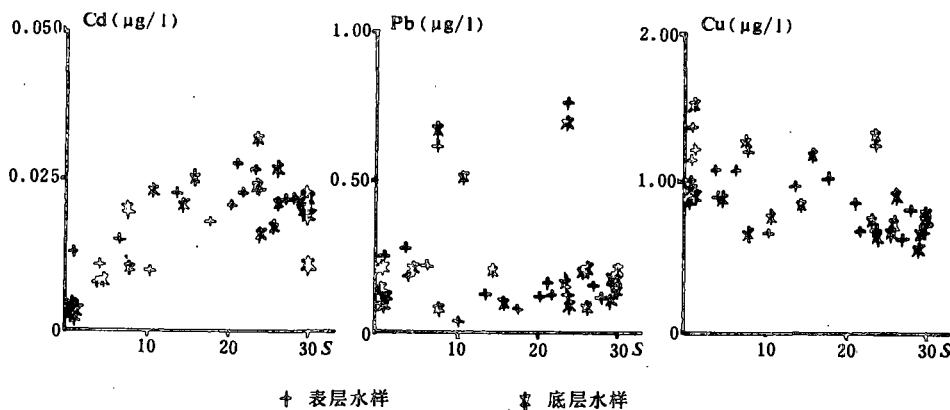


图 5 10 月份水体中溶解态重金属与盐度的关系

河口水体中主要阳离子的交换作用, 各种来源的河携悬浮物均易在闽江口释放出镉进入溶解态, 底质沉积物和再悬浮的沉积物也可能释放镉, 使得溶解态镉在两个月份中均呈大量添加行为.悬浮物等固相对铅和铜的结合能力强, 使得悬浮物中的铅和铜一般不容易在河口区受

离子交换等的影响而释放出来, 底质沉积物和再悬浮的沉积物也不容易释放出铅和铜, 因此 10 月份溶解态铅和 6、10 月份溶解态铜均基本上呈保守行为. 6 月份溶解态铅的添加行为, 主要是由于此时河口区悬浮物中矿物质颗粒物的比例较多, 而这些矿物质颗粒物富含铅, 使得它们可在河口区释放出铅进入溶解态. 总之, 闽江口溶解态镉、铅和铜的河口行为主要受制于它们的化学性质不同, 而悬浮物组成的差异又使铅在不同季节的河口行为不同.

数学模式<sup>(6,7)</sup>的结果表明: 河流中溶解组分的人海通量不是该组分的实际河端浓度与河水流量的乘积, 而是该组分有效河端浓度与河水流量的乘积. 利用两个月份各溶解态重金属的河口行为, 可得到这两个月份各溶解态重金属的年入海通量 (参见表 2). 溶解态重金属的有效河端浓度有时与实际河端浓度相差数倍甚至十几倍, 因此计算闽江溶解态镉和铅的人海通量时, 河口区的变化是不能忽略的.

### (三) 溶解态与颗粒态重金属含量的比较

悬浮物和颗粒态重金属的含量呈河端大于海端且底层大于表层的分布趋势, 使得水体中各重金属的颗粒态含量占总量的百分数随着盐度的增加而下降, 并且底层的下降趋势一般慢于表层 (参见图 6 和 7). 相近盐度处 10 月份水体中悬浮物含量更大, 故颗粒态含量占优势的盐度范围大于 6 月份. 两个月份河端处镉、铅和铜均几乎完全存在于颗粒态, 且整个河口区铅的颗粒态含量基本上都大于溶解态含量, 而半咸水至沿岸海水中镉均主要以溶解态存在, 铜介于这两种情况中间, 这些分布情况主要起因于悬浮物对镉的结合能力较弱, 而对铅和铜的结合能力强, 铜介于中间状况则是由于闽江流域中含铜较低的缘故.

表 2 溶解态重金属的河口行为与入海通量

| 月 份        | 项 目                           | Cd    | Pb   | Cu  |
|------------|-------------------------------|-------|------|-----|
| 6 月        | $C_0(\mu\text{g}/\text{l})$   | 0.002 | 0.12 | 0.7 |
|            | $C_0^*(\mu\text{g}/\text{l})$ | 0.030 | 0.30 | 0.7 |
|            | $G(\%)$                       | -1400 | -150 | 0   |
|            | $Q_c(\text{t}/\text{月})$      | 0.37  | 3.7  | 8.7 |
| 10 月       | $C_0(\mu\text{g}/\text{l})$   | 0.008 | 0.14 | 1.1 |
|            | $C_0^*(\mu\text{g}/\text{l})$ | 0.045 | 0.14 | 1.1 |
|            | $G(\%)$                       | -460  | 0    | 0   |
|            | $Q_c(\text{t}/\text{月})$      | 0.11  | 0.33 | 2.6 |
| 年入量通量(t/a) |                               | 1.9   | 16   | 44  |

注:  $C_0$  为实际河端浓度,  $C_0^*$  为有效河端浓度,  $C$  为除去率,  $Q_c$  为入海通量. 由于两个月份中闽江口河端的盐度均小于 0.6, 故可引用  $G = (C_0 - C_0^*) / C_0$ , 其中  $C_0^* = C_T - S(dC/dS)_p$  即海端<sup>(6,7)</sup>.

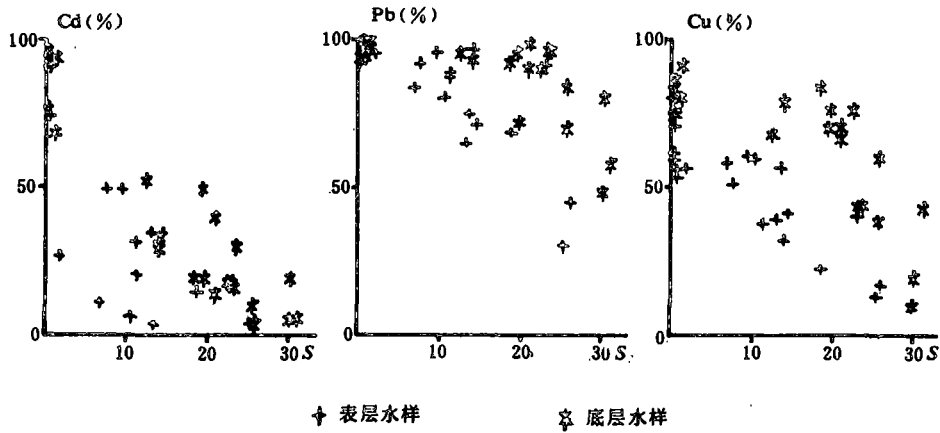


图 6 6 月份水体中颗粒态重金属占总量的百分数与盐度的关系

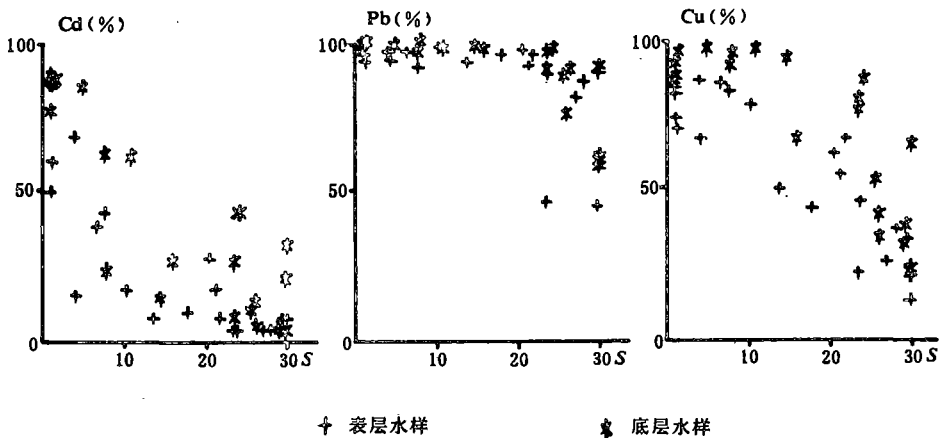


图 7 10 月份水体中颗粒态重金属占总量的百分数与盐度的关系

### 三、结 论

1. 闽江口水体中颗粒态镉、铅和铜的含量之变化幅度很大, 却都与悬浮物含量存在很好的正相关关系, 说明颗粒态重金属的含量主要受制于悬浮物的含量。

2. 两个月份河口水体中在悬浮物的组成上有差异。6 月份水体中的悬浮物比 10 月份含更多的矿物质颗粒物, 而矿物质颗粒物比其他源自岩石风化和海岸侵蚀等的悬浮物含更多的镉和铅, 铜的含量则基本上相同。此外, 10 月份水体中的悬浮物有许多来自河口底质表层沉积物的再悬浮。

3. 在溶解态重金属中, 镉在 6 月份和 10 月份均呈添加行为; 铅在 6 月份呈添加行为, 在 10 月份呈保守行为; 铜在两个月份均呈保守行为. 这不仅与它们的化学性质不同有关, 也与悬浮物的组成有关.

4. 对于溶解态镉和铅而言, 由于有效河端浓度可能相差数倍甚至十几倍, 故计算闽江中溶态镉和铅的人海通量时, 河口区的变化必须考虑.

5. 两个月份河端处镉、铅和铜均几乎完全存在于颗粒态, 且整个河口区铅的颗粒态含量基本上都大于溶解态含量, 而半咸水至沿岸海水中镉均主要以溶解态存在, 铜介于这两种情况中间.

### 参 考 文 献

- (1) Windem, H. *et al.*, Behavior of copper in Southeastern United States estuaries, *Mar. Chem.*, **12**(1983), 183-193.
- (2) Danielsson, L.G. *et al.*, Trace metals in the Gota River estuary, *Est., Coastal & Shelf Sci.*, **17** (1983), 73-85.
- (3) Keeney-Kennicutt, W.L. and B.J. Pressley, The geochemistry of trace metals in the Brazos River estuary, *Est., Coastal & Shelf Sci.*, **22** (1986), 459-477.
- (4) Ackroyd, D.R. *et al.*, Distribution and behaviour of dissolved Cu, Zn and Mn in the Tamer Estuary Est., *Coastal Shelf Sci.*, **23** (1986), 621-640.
- (5) 陈泽夏, 长江口溶解铜、镍和镉的行为, *海洋学报*, **8** (1986), 1: 48-52.
- (6) Boyle, E. *et al.*, On the chemical mass-balance in estuaries, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **38** (1974), 1719-1728.
- (7) Offiucer, C. B., Distribution of the behaviour of nonconservative dissolved constituents in estuaries, *Est. & Coastal Mar Sci.*, **9** (1979), 91-94.
- (8) Eggmann, D. W. and P. R. Betzer, Decomposition and analysis of refractory oceanic suspended materials, *Anal. Chem.*, **48** (1976), 886-890.
- (9) 国家海洋局编, 海洋污染调查暂行规范 (补充规定), 海洋出版社, 1984.
- (10) Commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis, Analytical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl Chem.*, **45** (1976), 99-103.
- (11) 陈 松等, 长江口重金属元素固-液界面过程, II. 水合氧化铁对Pb、Cu和Cd吸附的热力学模式, *海洋学报*, **6** (1984), 3: 324-333
- (12) 庄国顺等, 长江口重金属固液界面过程, III. 水合氧化铁吸附Pb、Cu、Ca的动力学, *海洋学报*, **6**(1984), 4: 543-460.