

DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 0789

黄文, 张玉龙, 李海燕, 等. 2015. 东江流域水环境中颗粒态和胶体态金属元素的分布和来源[J]. 环境科学学报, 35(1): 101-107

Huang W, Zhang Y L, Li H Y, et al. 2015. Distribution and sources of heavy metals in colloidal and particulate matter in Dongjiang River basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(1): 101-107

东江流域水环境中颗粒态和胶体态金属元素的分布和来源

黄文^{1,2}, 张玉龙¹, 李海燕^{1,2}, 冉勇^{1,*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640

2. 中国科学院大学 北京 100049

收稿日期: 2014-03-24 修回日期: 2014-06-16 录用日期: 2014-06-17

摘要: 运用连续流离心机和切面流超滤分离技术, 从东江流域的水库、河流、河口 3 种水体中分离了大量的悬浮颗粒物 ($> 0.45 \mu\text{m}$) 和胶体 ($1 \text{ nm} \sim 0.45 \mu\text{m}$), 并用元素分析仪和电感耦合等离子体/质谱 (ICP-MS) 对有机碳和金属进行了表征. 通过对比 3 种水体中颗粒态金属的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 发现, 水库颗粒物有更高的重金属含量, 与其在有机碳上的富集有关; 河流颗粒物有更高的金属浓度, 与地表径流和人为排放有关. 另外, 随着有机质含量的增加, 湖泊水体中多种重金属的含量呈现先增加后降低的关系, 显示了生物富集和生物稀释的双重作用. 从东江中游到河口样品, Mg、Ti、Co、Ni 等元素在颗粒物中的含量依次升高, Cu、As、Cd、Sn、Sb 等元素则依次降低, 这与海水的稀释作用以及与盐度变化引起的絮凝沉降有关. 河流中胶体态金属的含量与浓度均大于水库, 显示了河流受到更多的人类活动影响. 虽然重金属主要分布在颗粒物中, 但对比各种重金属的含量在颗粒态和胶体态中的顺序变化, 发现地表径流带来的地壳元素倾向于分布在颗粒态中, 而人为排放来源的金属倾向于分布在胶体态中.

关键词: 金属元素; 颗粒物; 胶体; 有机质; 东江

文章编号: 0253-2468(2015)01-101-07 中图分类号: X522 文献标识码: A

Distribution and sources of heavy metals in colloidal and particulate matter in Dongjiang River basin

HUANG Wen^{1,2}, ZHANG Yulong¹, LI Haiyan^{1,2}, RAN Yong^{1,*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 24 March 2014; received in revised form 16 June 2014; accepted 17 June 2014

Abstract: Continuous flow centrifugation and tangential flow ultrafiltration were used to isolate a large amount of suspended particulate matter ($> 0.45 \mu\text{m}$, SPM) and colloidal matter ($1 \text{ nm} \sim 0.45 \mu\text{m}$, COM) in the Dongjiang River Basin. Contents of organic carbon and heavy metals were determined by elemental analyzer and inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS), respectively. It was found that the concentrations of heavy metals in the lake were higher than river and estuary, which was related to the enrichment of metals by organic matter. The concentrations of metals in the river SPM were the highest, which was associated with surface runoff and anthropogenic sources. With the increase of organic matter, the concentrations of some metals in the lake firstly increased and then decreased, indicating the combined effect of bioaccumulation and biological growth dilution. The concentrations of metals (such as Mg, Ti, Co, Ni) in the SPM increased from the middle reaches of the Dongjiang River to the estuary, while the concentrations of other metals (Cu, As, Cd, Sn, Sb) decreased, which was due to the dilution effects of seawater and flocculation sedimentation caused by the change of salinity. The concentrations of metals in the river COM were higher than in the lake COM, suggesting higher anthropogenic sources in the river COM. Although heavy metals were mainly presented in the SPM, changes in the order of metal concentrations in the COM and SPM suggested the crustal metal elements derived from surface runoff tended to be present in SPM, but the metal elements derived from anthropogenic source tended to be present in COM.

Keywords: metals; suspended particulate matter; colloid; organic matter; Dongjiang River

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金(No. U1201235)

Supported by the Key Joint Project of National Natural Science Foundation of China and Guangdong Province (No. U1201235)

作者简介: 黄文(1986—), 男, E-mail: huangkewen052@163.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: yran@gig.ac.cn

Biography: HUANG Wen(1986—), male, E-mail: huangkewen052@163.com; * Corresponding author, E-mail: yran@gig.ac.cn

1 引言(Introduction)

天然水体流动相中重金属元素的赋存形态有颗粒态、胶体态和真溶解态. 不同形态下重金属的环境行为各异. 悬浮颗粒物包括粘土矿物和有机颗粒表面吸附的一些元素和小分子有机物. 悬浮颗粒物中的粘土矿物包裹有铁锰氧化物, 具有很大的比表面积, 对重金属的吸附及氧化还原起重要的作用(李敏等, 2013). 颗粒物中有机质的组成十分复杂, 包括: 腐殖质、氨基化合物、糖类及衍生物、脂类等. 其中最重要的是腐殖质, 它是颗粒物中对重金属具有吸附、络合作用的活性物质(胡克林等, 2004). 胶体粒子具有巨大的比表面积和丰富的羧基、羟基、氨基等多种官能团, 对水体中重金属元素会产生强烈的吸附络合作用(Müller and Duffek, 2001; Wells and Bruland, 1998), 从而影响它们的溶解度、迁移沉降、生物有效性和毒性等环境行为(Um and Papelis, 2002). 因此, 研究重金属在水体各相中的分配具有重要意义.

在未受到污染的水体, 大部分重金属分布于矿物晶格和被铁锰氧化物包裹而存在于颗粒态, 与颗粒物一起迁移(Chapman *et al.*, 1996). 而在受到重金属污染的水体, 更多的重金属与有机质结合或以自由离子态存在, 溶解态重金属占有更大的比例. 在溶解态重金属中, 胶体中的 Fe 占到水中溶解 Fe 的 70% ~ 100%, 胶体态 Pb 占的比例为 12% ~ 100%, 胶体态 Cu 为 1% ~ 78%, 胶体态 Cd 为 0 ~ 76%, 胶体态 Hg 为 6% ~ 51% (Wells *et al.*, 2000; Pokrovsky *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011). 张恩仁等(2003)报道了南沙群岛海域海水中胶体态 Cu 占总溶解态的 60%. 张战平等(2007)报道了太湖水体中的胶体态重金属占总溶解态的比例分别为: Cd 59.2%、Fe 58.9%、Mn 40.4%. 大量的溶解态金属存在于胶体中, 而国内对天然水体胶体态重金属的相关研究还不够充分. 本研究主要对东江流域水体颗粒相和胶体相中重金属元素的组成、含量和浓度进行分析比较, 并讨论重金属的来源. 本研究也是首次对珠三角流域的胶体态重金属进行定量分析.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品采集

从 2010 年 8 月到 2011 年 9 月在东江流域的水库、河流以及河口(图 1)用潜水泵采集大量表层水

(0 ~ 0.5 m). 装入高聚丙烯材料的 25 L 塑料壶中(使用前稀硝酸清洗; 用清水和样品涮洗两次), 运回实验室. 水库样品包括东江流域中游的水源地, 到郊区以养殖为主的水体以及广州市区的公园(依次为 HY、LA、XG、HG、ZT、LHH). 河流和河口样品从上游到下游依次是 BL、SL、LHS、Z1、Z2、Z3.

2.2 颗粒物的提取

将野外收集的水样以 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速经过连续流离心机, 在转速 $14000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心力 15900 N 的离心条件下, 把大部分颗粒物从水中分离. 依据斯托克斯定理, 离心机在理想条件下能够截留的最小有效尺寸为 250 nm (Ran *et al.*, 2000). 连续流离心机法收集颗粒物的优点是能够快速分离大量的颗粒物. 但在颗粒相和溶解相之间没有明显的尺寸界限. 因此, 离心后的水样在蠕动泵(1 档)驱动下, 流经聚丙烯微孔滤芯, 以确保大于 $0.45 \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物完全去除. 并及时将转子取出, 刮出颗粒物, 离心, 干燥, 研磨, 待后续表征.

2.3 胶体的分离

对于胶体的分离则采用反渗透与切向流超滤联用的方法达到浓缩和纯化的目的, 具体操作方法参考 Huang 等(2014). 将去除颗粒物的水样加入 80 L 大桶, 经反渗透系统在压力 0.62 MPa , 透过液流量 $8 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的流速下持续浓缩. 当浓缩液体积达到 25 L 以下, 采用 Millipore Pellicon 2 切向流超滤系统进一步浓缩纯化. 对于孔径 1 nm 、分子截留量为 1 kDa 的再生纤维素超滤膜, 超滤的操作压力为 $15 \sim 20 \text{ psi}$, 截留流速 $1.5 \sim 2.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 透过流速为 $30 \sim 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 浓缩结束后, 以少量多次的原则加入超纯水进行透析除盐, 至电导小于 $0.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. 将透析后的浓缩液在 $45 \sim 48 \text{ }^\circ\text{C}$ 旋蒸至 1 L , 并冷冻干燥, 研磨待后续表征. 在胶体的纯化过程中, SL9 和河口样品采用 5 kDa 超滤膜富集浓缩, 胶体尺寸为 $5 \text{ kDa} \sim 0.45 \mu\text{m}$. 其他样品均采用 1 kDa 超滤膜富集浓缩, 胶体尺寸为 $1 \text{ kDa} \sim 0.45 \mu\text{m}$.

2.4 仪器检测

元素组成分析. 有机碳含量利用 Vario EL III Elementar (Germany) 检测. 乙酰苯胺为标样建立标曲. 样品重复测 2 次, 取平均值. 相对误差小于 5%. 进样前, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液对样品进行酸化去碳酸盐, 避免无机碳的干扰.

颗粒物和胶体中重金属的测定. 通过离心机和超滤分离的颗粒物和胶体样品依据美国环保局方

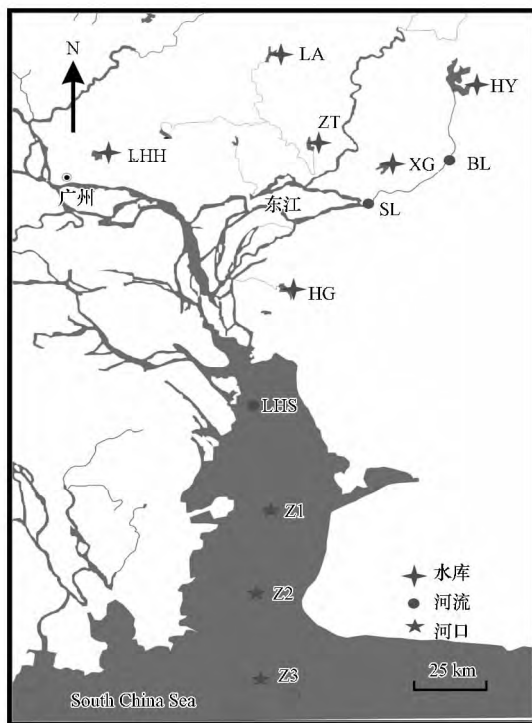


图1 东江流域的采样点位

Fig. 1 Sampling sites in the Dongjiang River basin

法 3052 来进行消解. 样品的消解与重金属的测定参考 Duan 等 (2013); 用电感耦合等离子体/质谱 (ICP/MS, 安捷伦 7700X, 美国) 分析重金属含量. 每 10 个样品作为 1 个批次, 加入 1 个重复, 1 个空白和 1 个标样进行消解分析. 标样的回收率为 80% ~ 105%, 重复误差小于 5%, 从而保证了实验结果的精密度.

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 颗粒态中金属元素的组成和浓度

水库水体中的颗粒物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和颗粒物中重金属的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 差异较大 (表 1). 从水源地到河口, 颗粒物的浓度依次升高, 有机碳的含量介于 11% 到 32% 之间. 水库颗粒物中 11 种重金属的平均含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 从大到小依次为: Zn、Mn、Ti、Cu、Sn、Cr、Ni、As、Co、Sb、Cd. 通过变异系数 (SD/AVE) 可以看到, 水库中重金属含量的差异性明显. 重金属的变化趋势随有机质增加而增加, 这与有机质与重金属的整合有关 (王宇等, 2014). 但当藻类的过度繁殖导致颗粒有机质大于 20% 时, 重金属在颗粒物中的百分含量反而降低, 这与藻类的稀释作用有关;

表 1 东江流域水库、河流、河口中的颗粒物浓度和有机碳含量以及金属组成

Table 1 Concentrations of SPM, carbon, and metal compositions in the SPM of reservoir, river, and estuary samples

采样点	SPM/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	C	重金属含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)												
			Mg	Ti	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	
水库	HY	2.88	11.3%	2331	3728	2676	249	14.7	154	454	3581	18.2	2.08	414	21.0
	LA	2.96	20.7%	1347	2961	2908	235	19.3	203	591	5351	27.5	2.58	536	27.9
	XG	6.34	15.2%	1379	2577	4311	143	18.2	184	472	5004	72.3	1.99	364	17.3
	HG	8.09	24.8%	1381	1554	2493	69.2	8.30	64.4	169	1544	17.3	1.02	120	3.52
	ZT	16.9	10.8%	1743	3481	1599	57.2	11.4	69.6	182	1918	18.3	0.91	76.6	4.63
	LHH	21.4	31.9%	1214	881	1749	25.8	6.79	50.2	114	1157	29.6	0.99	18.8	2.96
	Ave.			1566	2530	2623	130	13.1	121	330	3093	30.5	1.60	255	12.9
	SD			414	1114	976	95.2	5.14	67.4	199	1818	21.1	0.71	211	10.6
河流	BL	53.5	1.90%	1944	1873	1532	68.1	11.9	83.6	150	1374	39.8	0.82	60.2	4.41
	SL4	29.6	1.33%	2486	2899	892	113	18.6	107	224	1391	28.7	0.83	28.5	2.42
	SL9	47.9	2.91%	1644	2094	1082	115	13.9	83.0	195	560	32.7	0.77	43.9	3.01
	Lhs4	21.7	4.10%	3501	3459	1455	169	21.2	101	228	1064	39.5	0.93	40.4	4.64
	Ave.			2394	2581	1240	116	16.4	93.5	199	1097	35.1	0.84	43.2	3.62
	SD			816	733	304	41.4	4.29	11.9	35.6	388	5.4	0.06	13.1	1.08
河口	Z1	7.69	2.23%	9699	5650	1564	767	26.9	216	268	2826	39.8	0.80	31.6	3.04
	Z2	5.33	3.98%	13105	5631	574	2012	36.9	745	170	2056	31.9	0.70	29.8	2.54
	Z3	3.86	2.07%	8463	4548	1083	3041	56.2	1254	179	1771	25.8	0.54	51.6	3.67
	Ave.			10428	5276	1074	1940	40.0	738	206	2218	32.5	0.68	37.7	3.09
	SD			2404	631	495	1139	14.9	519	54.4	545	7.02	0.13	12.1	0.57

在重金属通量一定的情况下,藻类有机质与水环境中的重金属吸附平衡后,金属含量随藻类的过度繁殖而降低。

河流水体颗粒物的浓度与有机碳含量变化同样较大;从东江中游的博罗到珠江河口,颗粒物的浓度降低,有机碳的百分含量介于 1.33% 到 4.1% 之间。由于河口与河流(咸水与微咸水)之间重金属含量的差异性较大,因此将河口和河流分开比较(表 1)。河流颗粒物中 11 种重金属的平均含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)从大到小依次为: Ti、Mn、Zn、Cu、Cr、Ni、Sn、As、Co、Sb、Cd。可以看出,水库颗粒物中多种重金属(Zn、Mn、Cu、Sn、Cr、Ni、Sb、Cd)的含量都大于河流,这显示了在有机质丰富的水域,存在着有机质与重金属的螯合作用或者藻类吸收重金属的生物泵作用,从而控制着重金属的迁移(王建龙和陈灿, 2010)。

河口颗粒物中 11 种重金属的含量如表 1 所示,其平均含量从大到小顺序依次为: Ti、Zn、Cr、Mn、Ni、Cu、Co、Sn、As、Sb、Cd。河口颗粒物中金属元素 Mg、Ti、Cr、Ni、Co 等的含量显著大于河流,并从东江中游的 BL、SL、LHS 到河口 Z1、Z2、Z3,浓度依次增高。Mg 在海洋中作为最丰富的金属之一, Mg 在河口的显著增加,显示了河口颗粒受到海洋影响的增加。Ti、Cr 作为地壳中普遍存在的金属元素,显示了与河流相比,河口颗粒态重金属受到较小的人为干扰(Manoli *et al.*, 2002)。Cu、Zn、As、Cd 在河口样品中依次降低,一方面是由于这些元素一般由工业产生(Pacyna and Pacyna, 2001),在河口的降低同样显示了人类活动干扰的减少;而在河流样品中受到点源污染的影响导致了这些元素的组成变化较大。

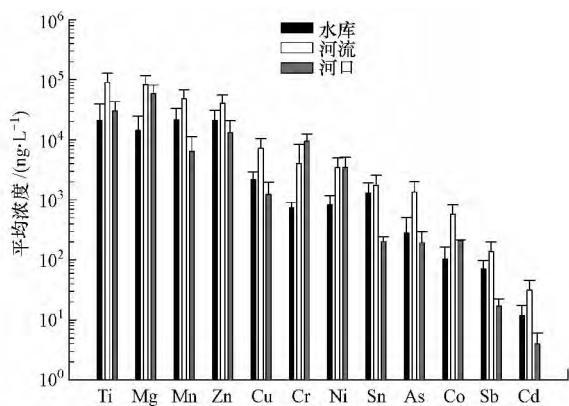


图 2 颗粒态金属在水库、河流、河口中的平均浓度

Fig. 2 Concentrations of metals for particulate phase in the reservoir, River and estuary samples

另一方面,是由于河口的絮凝沉降和海洋中含重金属较少的颗粒物的混合稀释。Ho 等(2007)报道了南海颗粒物中重金属的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)为: Ti(509)、Mn(537)、Co(15)、Ni(27)、Cu(43)和 Zn(303)。这些元素在海洋颗粒物中的含量显著低于河口颗粒物,说明海洋对河口颗粒物的金属元素有较大的稀释能力。但 Ti、Ni、Co 金属含量随河流到河口方向而增加,以及 Mn、Cu 在河口 Z2 点位出现最低值,说明了含铁锰氧化物和有机质丰富的颗粒易于与某些金属如 Cu 等发生絮凝沉降,而 Ti、Ni、Co 等代表自然来源的元素则在颗粒物中富集。

水库颗粒物样品中重金属的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)并不随颗粒物浓度的增加而增加。XG 和 ZT 水体的颗粒物浓度不如 HG 和 LHH 高,但 XG 和 ZT 水体的某些重金属的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)显著大于其它样品(例如,以 ZT 与 LHH 水库相比, Cr: 967vs552; Sn: 1294vs401; Cu: 3075vs2450 等),这与水库的功能密切相关; ZT 水库以养殖业为主,受到人为活动的影响较大,其颗粒物中重金属的浓度相对较高。而作为水源地的 HY、LA 水库,颗粒物的丰度和重金属的浓度都相对较低。另外,由于作为观赏性的 HG、LHH 水库位于市区,也有较高的重金属浓度。以 LHH 水库为例,相比其他水库,浓度较高的元素为 Ti、Mn、Co、As 和 Cd; 其中 Ti、Mn 和 Co 为街道粉尘来源标志性的元素,而 As 和 Cd 为工厂尾气和重油燃烧来源的标志元素,这与 LHH 湖所处的地理位置相符,显示了靠近市区的水库样品有更多的街道粉尘和干湿沉降来源。

河流以及河口样品中悬浮态的各种重金属浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)从中游到河口显著减少(除了 Cr、Ni 外),这与颗粒物的显著减少密不可分,主要是受到海水的稀释造成。但各种金属的减少速率不同;以 BL 与河口 Z3 样品中悬浮态金属的浓度比值来比较,可以发现各种金属元素的这一比值为: As(21.4)、Cd(21.2)、Mn(19.6)、Sb(16.6)、Sn(16.2)、Cu(11.7)、Zn(10.8)、Ti(5.71)、Co(2.93)、Ni(0.92)和 Cr(0.31)。以地壳中常量元素且受到人为干扰较小的 Ti 作为参考元素,可以发现从 As 到 Zn 这个比值显著地减少,与前面讨论过的它们在河口受到人为来源干扰的减小有关,以及与在河口水体盐度的变化中颗粒物的凝絮沉降有关。Pokrovsky 等(2010)报道了 Severnaya Dvina 河流中颗粒态金属的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)为 Ti(49440)、Mn

(19750)、Zn(1940)、Cr(1140)、Ni(657)、Cu(355)、Co(224)、As(150)、Cd(8)和Sb(7.8)。而在东江河流中颗粒态金属的平均浓度为Ti(21008)、Mn(21375)、Zn(21252)、Cr(733)、Ni(830)、Cu(2156)、Co(103)、As(279)、Cd(12)和Sb(70)(图2)。通过比较发现,代表自然来源的元素Ti、Cr和Co在东江的浓度显著低于Severnaya Dvina河流,这与东江作为颗粒物最少的河流之一有关。而Cu、Zn、As、Cd和Sb的浓度显著大于Severnaya Dvina河流,这些元素一般是人为来源产生,如电镀废水和有色金属冶炼等。

3.2 胶体态中金属元素的含量和浓度

水库中胶体态金属含量的差异性大,并且没有

明显的变化规律(表2)。水库胶体中11种重金属的平均含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)从大到小依次为:Zn、Cu、Mn、Ti、Sn、Cr、Ni、As、Co、Sb、Cd。与颗粒物中金属元素的平均含量顺序相比,只有Cu在胶体态中的排序靠前,说明了Cu在两相分配的过程中,更易在胶体相中富集,与其它研究相似,例如,Pokrovsky等(2010)报道仅仅只有21%的Cu分布在颗粒态。从水源地LA到市区的LHH公园,胶体中Ti、Cr、Co、Ni、Cu和Sb有显著增加趋势,这与市区的沉降来源和街道粉尘有关。HG水库作为灌溉和旅游为主的水库,Cu、Zn和As的含量在所有胶体样品中是最低的,与胶体中所含硅酸盐和铁锰氧化物等无机矿物的百分含量有关。

表2 东江流域水库、河流、河口中的胶体浓度和有机碳含量以及金属组成

Table 2 Concentrations of SPM, carbon, and metal compositions in the COM of reservoir, river and estuary samples

采样点	COM/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C	金属组成/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											
			Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	
水库	LA	11.1	5.48%	18.7	37.5	115	1.79	22.9	127	368	8.56	0.36	28.0	1.20
	XG	7.81	9.75%	41.4	28.5	171	3.07	28.5	169	241	15.9	0.54	70.3	1.83
	HG	20.5	6.24%	36.0	12.8	154	2.20	24.8	96.9	130	7.41	0.77	43.7	1.72
	ZT	13.0	8.30%	152	32.2	78.9	3.69	29.4	366	248	13.9	0.23	38.4	2.97
	LHH	11.4	18.3%	227	78.4	68.4	4.62	40.0	419	529	23.7	0.25	84.2	6.50
	Ave.			95.0	37.9	117	3.07	29.1	236	303	13.9	0.43	52.9	2.84
	SD			90.5	24.4	45.0	1.14	6.63	147	152	6.55	0.23	23.5	2.14
河流	BL	11.6	5.55%	32.9	27.6	44.8	1.83	52.7	371	124	15.1	0.26	23.9	1.34
	SL4	18.6	4.48%	52.4	46.7	87.9	2.52	30.4	2139	1478	12.7	0.74	122	4.27
	SL9	2.51	8.11%	272	130	1406	9.68	238	511	317	26.2	0.77	12.7	0.67
	LHS4	11.0	5.93%	229	54.7	2926	11.6	157	189	366	12.4	0.45	32.5	5.42
	Ave.			147	64.6	1116	6.41	119	803	571	16.6	0.56	47.9	2.93
	SD			122	44.7	1362	4.96	96.3	901	614	6.49	0.24	50.3	2.28
河口	Z3	1.08	4.02%	69.4	42.6	37.4	0.78	13.2	56.5	84.2	2.63	0.08	4.05	2.35

注:胶体浓度为超滤提取的胶体溶液冻干后的质量除以原始水量。

河流胶体态中11种重金属的平均含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)从大到小依次为:Mn、Cu、Zn、Ti、Ni、Cr、Sn、As、Co、Sb、Cd。与颗粒物中金属元素组成顺序相比,Mn、Cu和Zn排名靠前,而Ti、Cr、Co排名靠后,说明了作为地壳来源的标志元素Ti、Cr、Co一般分布在颗粒物中,而人为排放的元素Mn、Cu和Zn更倾向于分布于胶体态。与水库胶体态中金属组成相比,河流胶体态金属元素的含量更高,尤其是Mn和Cu,显示了河流受到人为排放的影响更大。河流胶体态金属的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)显著大于河口,其中Mn(29.8)、Cu(14.2)和Sn(11.8)元素的含量组成大于河口10倍以上。另外,Ti、Cr、Mn、Co、Ni和As在5kDa胶体中的含量大于1kDa胶体中的含量。Cu、

Zn、Sn和Sb在5kDa胶体中的含量小于1kDa胶体中的含量,说明了地壳来源的那些元素一般分布在分子量大的胶体上,而工业排放的金属一般更易富集在分子量小的胶体上。综上所述,地壳元素一般分布在大颗粒上,相对而言,人为来源的元素更容易富集在小分子胶体上,这与大气中重金属的分布相似(Wang *et al.* 2005; Huang *et al.* 2014)。

水库胶体态中金属的平均浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)为:Mn(1512)、Cu(2850)、Zn(3578)、Ti(1167)、Ni(458)、Cr(443)、Sn(643)、As(164)、Co(38)、Sb(35)、Cd(6)(图3),与其在颗粒物中金属的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)比较(图2),可以发现,虽然人为排放的元素更倾向于富集在小分子上,但在单位体积水体中,大量的

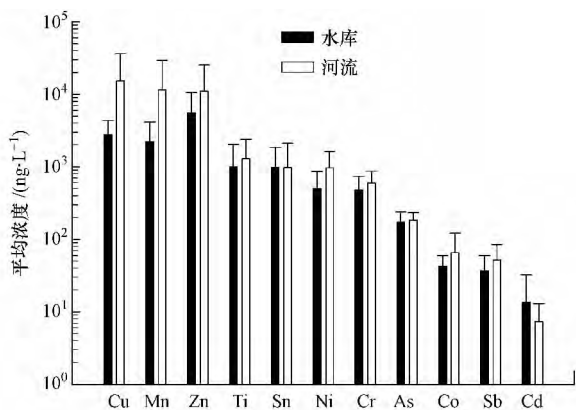


图 3 胶体态金属在水库、河流水体中的平均浓度

Fig. 3 Average of metals for colloidal phase in the reservoir, river and estuary samples

金属元素仍分布在颗粒态上. 河流胶体态中金属的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 为: Mn (11569)、Cu (15385)、Zn (10978)、Ti (1292)、Ni (968)、Cr (597)、Sn (970)、As (183)、Co (65)、Sb (52)、Cd (7), 与河流颗粒态中金属分布比较, 发现与水库胶体一样, 河流的金属元素也主要分布在颗粒态上. 以上结果与 Nagano 等 (2003) 报道的结果一致; 他们的研究表明除了碱金属和碱土金属外, 金属多分布在颗粒态上. 另外, 由于 5 kDa 胶体在水体中的浓度小于 1 kDa 的胶体, 所以, 导致了前者中金属元素 (除 Mn 外) 的浓度显著小于在后者中的浓度.

3.3 颗粒态和胶体态中金属元素的相关性分析

颗粒态、胶体态中金属元素浓度和含量, 绝大多数不服从正态分布, 因此对其进行 Spearman 相关性分析. 对金属含量进行的 Spearman 相关性分析, 结果表明 Mg、Ti、Mn、Co、Ni 之间存在显著的相关性, Cr、Cd、Sn 和 Sb 之间有显著的相关性, 显示了东江流域的金属可能存在两个或更多的源. 对金属的浓度进行 Spearman 相关性分析, 结果表明基本所有的金属都存在显著的相关性, 显示了在东江流域没有明显的某种金属的点源污染.

Ti 作为地壳中最稳定的几种元素之一, 常用来衡量其他元素的富集程度. 而水库颗粒物中的有机碳与元素 Ti 的含量之间存在较好的负相关 ($r = 0.94$, $p < 0.1$). 这显示了随着藻类的大量繁殖后对稳定的元素产生了生物稀释作用. 其他金属元素的含量则与有机碳呈现先增加后降低的关系, 这显示了在水库中藻类有机质对金属有明显的富集作用, 但随着藻类的过度繁殖, 生物稀释作用大于生物富集作用. 因此, 二阶多项式方程能较好的模拟水库

有机质与金属含量之间的关系; 可以看到, 当有机碳在 20% 左右时, 除 Ti、Mg 外的其他金属元素的含量达到最高值. 另外, 在不同的采样点生物稀释的大小各异, LHH 湖位于市区, 有较多的大气沉降金属来源, 导致了 LHH 湖的金属元素含量比通过有机碳含量预测的结果偏高.

对湖泊和河流胶体中的金属元素含量进行 Spearman 相关性分析表明, Ti、Cr、Co、Ni 之间存在显著的相关性, 其他元素之间没有显著的相关性. 以上结果显示了来自于地壳的元素相互之间存在相关性, 人为来源的元素在胶体相发生了不同程度的富集. 对胶体态金属的浓度进行相关性分析表明, 与颗粒物不一样, 仅发现极少的金属的浓度之间存在相关性, 如 Cu 和 As, Ti、Cr 和 Co 等, 这可能与人为排放的金属更易在胶体中富集有关; 不同金属元素在胶体上的富集程度不同, 造成它们之间的相关系数不如在颗粒物中显著.

3.4 重金属在两相中的分配比较

通过颗粒相与胶体相中重金属的浓度比值 (S/C), 可以直观地发现重金属在胶体中分布的比例较少 (图 4). 但在 LHH 中 Cu、Cr、Sb、Sn 元素在胶体相的分布更多, 与 LHH 湖的地理位置有关; 该湖中大量的重金属来自于大气沉降, 导致更多的重金属分布在胶体态中. 另外, 水库的 S/C 比值比河流的小, 显示了水库比河流有更多的重金属分布在胶体态. 河流中 Ti、Cr、Mn、Co、Ni 的 S/C 比值从上游到下游减少, 而 Cu、Zn、As、Cd 的 S/C 值在石龙最小, 主要是由于在盐度变化的水体中, 溶解态的地壳元素更易发生絮凝. 而石龙作为中国最发达的地区之一, 受到工业污染后, 重金属多以胶体态存在, 而在水体中随盐度变化发生絮凝沉降. 在水库中, 各种重金属的 S/C 比值存在着相似趋势, 同一样品中某种金属的 S/C 较大, 其它重金属的 S/C 值也会很大 (图 4), 并且不同重金属的 S/C 值的大小顺序为: $\text{Ti} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cd} \approx \text{Sb} \approx \text{Co} \approx \text{Ni} \approx \text{Sn} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Cu}$, 而 Kerndorff 和 Schnitzer (1980) 报道了各种金属在胶体态腐殖酸上吸附能力的大小依次为: $\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} = \text{Al} > \text{Ni} > \text{Cr} = \text{Zn} = \text{Cd} = \text{Co} = \text{Mn}$, 两者的排序正好相反. Liu 和 Gonzalez (1999) 报道溶解态腐殖酸可以促进蒙脱石对金属的吸附, 并且报道了在腐殖酸存在的溶液中, 对 Cu 的吸附量是其他金属的 3~4 倍, 这也解释了在自然水体中, Cu 的 S/C 值较小的原因. Maguire 等 (1992) 认为有机质中

的羧基和酚醛类化合物对重金属的吸附和螯合起主要作用. 各种重金属的 S/C 比值存在着相似趋势, 也说明重金属元素在两相中的分配比, 与颗粒物和 COM 的性质以及重金属的物理化学性质有关.

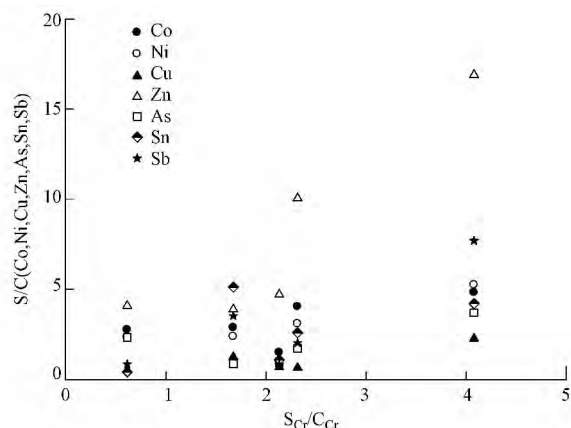


图4 重金属在水库颗粒态与胶体态中的浓度比值(横坐标是Cr在不同采样点位悬浮态和胶体态中的浓度比值(依次是LHH(0.62)、LA(1.67)、HG(2.13)、ZT(2.32)、XG(4.18))

Fig. 4 The ratio of metals in particulate phase to those in colloidal phase

4 结论(Conclusions)

在水库中藻类有机质对金属有明显的富集作用, 与其他研究者报道的生物泵作用一致. 东江流域的重金属多以颗粒态存在, 在河口环境易于凝聚沉积. 对比水库胶体态与河流胶体态的金属组成表明, 河流中胶体态金属的含量与浓度均大于水库. 重金属来自于地表径流、大气沉降和电镀废水等. 地表径流带来的地壳元素多分布在颗粒态中, 而人为排放来源的金属更倾向于分布在胶体态中. 重金属在两相中的分配比与颗粒物和 COM 的性质以及重金属的物理化学性质有关.

责任作者简介: 冉勇(1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事水、陆环境中持久性有机污染物的来源、迁移、转化和归宿等研究. E-mail: yran@gig.ac.cn.

参考文献(References):

Chapman D. 1996. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd ed [M]. London: CRC Press

Duan D D, Ran Y, Cheng H F, *et al.* 2013. Contamination trends of trace metals and coupling with algal productivity in sediment cores in Pearl River Delta, South China [J]. *Chemosphere*, 103: 35-43

Ho T Y, Wen L S, You C F, *et al.* 2007. The trace metal composition of size-fractionated plankton in the South China Sea: Biotic versus abiotic sources [J]. *Limnology and Oceanography*, 52 (5):

1776-1788

胡克林, 张凤荣, 吕贻忠, 等. 2004. 北京市大兴区土壤重金属含量的空间分布特征[J]. *环境科学学报*, 24(3): 463-468

Huang W, Duan D D, Zhang Y L, *et al.* 2014. Heavy metals in particulate and colloidal matter from atmospheric deposition of urban Guangzhou, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 85(2): 720-726

Kerndorff H, Schnitzer M. 1980. Sorption of metals on humic acid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1701-1708

Lee S, Han S, Gill G A. 2011. Estuarine mixing behavior of colloidal organic carbon and colloidal mercury in Galveston Bay, Texas [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6): 1703-1708

李敏, 朱润良, 葛飞, 等. 2013. 磷酸根和镉离子在羟基铁改性膨润土表面的协同吸附机制研究[J]. *环境科学学报*, 33(12): 3205-3210

Liu A G, Gonzalez R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1): 225-232

Maguire S, Pulford I D, Cook G T, *et al.* 1992. Caesium sorption—desorption in clay—humic acid systems [J]. *Journal of Soil Science*, 43(4): 689-696

Manoli E, Voutsas D, Samara C. 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 36(6): 949-961

Müller B, Duffek A. 2001. Similar adsorption parameters for trace metals with different aquatic particles [J]. *Aquatic Geochemistry*, 7(2): 107-126

Nagano T, Yanase N, Tsuduki K, *et al.* 2003. Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate [J]. *Environment International*, 28(7): 649-658

Pacyna J M, Pacyna E G. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide [J]. *Environmental Reviews*, 9(4): 269-298

Pokrovsky O S, Viers J, Shirokova L S, *et al.* 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary [J]. *Chemical Geology*, 273(1/2): 136-149

Ran Y, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* 2000. Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers [J]. *Chemosphere*, 41(1): 33-43

Um W, Papelis C. 2002. Geochemical effects on colloid-facilitated metal transport through zeolitized tuffs from the Nevada Test Site [J]. *Environmental Geology*, 43(1/2): 209-218

王建龙, 陈灿. 2010. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. *环境科学学报*, 30(4): 673-701

Wang X L, Sato T, Xing B S, *et al.* 2005. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan [J]. *Journal of Aerosol Science*, 36(2): 197-210

王宇, 王宝玲, 王为东. 2014. 构筑根孔湿地中金属元素的来源、分布及其累积效应[J]. *环境科学学报*, 34(1): 168-185

Wells M L, Bruland K W. 1998. An improved method for rapid preconcentration and determination of bioactive trace metals in seawater using solid phase extraction and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Marine Chemistry*, 63(1/2): 145-153

Wells M L, Smith G J, Bruland K W. 2000. The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI [J]. *Marine Chemistry*, 71(1/2): 143-163

张恩仁, 张正斌, 田玉红. 2003. 南沙群岛海域海水中胶体态铜、锌、铅[J]. *海洋学报*, 25(2): 136-140

张战平, 孙小静, 池俏俏, 等. 2007. 太湖春季水体中胶体态痕量金属的含量[J]. *环境化学*, 26(2): 232-235