

珠江下游不同水体中金属元素在颗粒相和胶体相中的分布和分配

唐翹^{1, 2}, 段丹丹¹, 黄文¹, 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 广东 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 为了研究不同水体中重金属在颗粒相和胶体相中的分布特征, 运用连续流离心机、切面流超滤分离技术 (UF) 和反渗透技术 (RO), 从流花湖公园的湖泊和珠江下游的水库、河流、河口共 4 种水体中分离了大量的颗粒物、胶体, 然后用电感耦合等离子体/质谱 (ICP-MS) 对其中的重金属进行了定量分析。对比不同水体中颗粒态重金属的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 的季节变化, 发现春季受降水影响, 重金属的浓度最高。通过比较颗粒物、UF-胶体和 RO-胶体中重金属的浓度, 可以得到重金属在颗粒物、不同粒径的胶体中的分布情况。结果显示富营养化程度高的湖泊水体 (LHH) 中, 大多数重金属主要分布在颗粒相中。河口中 Cr、Mn、Zn、Pb、Co、Ag、Cd 这些主要由人类活动产生的重金属, 受河口絮凝沉降作用的影响, 主要存在于大分子颗粒相中。不同水体中重金属在两相中和在胶体中的分配情况各不相同, 说明重金属在两相中的分配与颗粒物、胶体及重金属的性质有关。

关键词: 胶体; 颗粒物; 重金属元素; 分配

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2015.12.014

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2015) 12-2017-05

引用格式: 唐翹, 段丹丹, 黄文, 冉勇. 珠江下游不同水体中金属元素在颗粒相和胶体相中的分布和分配[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12): 2017-2021.

TANG Xuan, DUAN Dandan, HUANG Wen, RAN Yong. Distribution and Partitioning of Heavy Metals in Particulate and Colloid Phases in Different Kinds of Water in the Downstream Pearl River [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(12): 2017-2021.

随着我国经济的快速发展和开发规模的不断扩大, 部分地区环境污染严重, 已引起公众高度关注。在自然水域中, 重金属的形态是影响其毒性的关键因素, 不同的重金属形态可产生不同的生态效应。天然水体中重金属主要存在于颗粒相、胶体相和真溶解相中。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。粘土矿物包裹有铁锰氧化物, 具有很大的比表面积, 对重金属的吸附起重要的作用 (李敏等, 2013); 颗粒物的有机质组成主要有腐殖质、氨基化合物、糖类及衍生物、脂类等, 其中最主要的是腐殖质, 它是颗粒物吸附重金属的活性物质 (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, 可对水体中重金属元素产生强烈的吸附络合作用 (Müller et al., 2001; Wells et al., 1998)。通常认为, 存在于真溶解相中的自由水合重金属离子对水生生物具有较高的生物可利用性和毒性 (张传永等, 2008)。

不同水体中颗粒相的重金属浓度季节变化差异较大, 本研究主要对珠江流域水体的颗粒相重金属组成、含量和浓度进行分析比较, 讨论重金属的季节变化趋势, 并着重分析重金属在颗粒相和胶体相之间分配特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集

为了从时间和空间上对不同水体中颗粒物的有机质组成及重金属分布进行对比分析, 从 2013 年 8 月到 2014 年 10 月按季节采集样品。采样点中流花湖公园 (LHH) 为湖泊样品 (采样时间为 2014 年 1 月、2014 年 4 月、2014 年 7 月、2014 年 10 月), 采集中央位置的表层水作为样品; 联安水库 (LA) 为水库样品 (采样时间为 2013 年 10 月、2014 年 1 月、2014 年 3 月、2014 年 7 月), 采集中央位置的表层水作为样品; 莲花山码头 (LHS) 为河流样品 (采样时间为 2013 年 12 月、2014 年 5 月、2014 年 7 月、2014 年 10 月), 采集左、中、右的河流表层

基金项目: 国家自然科学基金-广东省自然科学基金联合项目 (U1201235)

作者简介: 唐翹 (1988 年生), 男, 硕士, 研究方向为环境地球化学。E-mail: tangxuan07@sina.com

*通信作者。

收稿日期: 2015-08-21

水作为样品;珠海大桥(ZHDQ)为河口样品(采样时间为2013年9月、2014年1月、2014年5月、2014年7月),采集左、中、右的河口表层水作为样品。采样时选用的采样器为潜水泵,连接胶管将水样抽入25 L高聚丙烯塑料壶中(使用前,用稀硝酸清洗;用清水和样品涮洗两次),运回实验室。

1.2 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14 000 rpm,离心力15 900 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,缺点是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 $0.45 \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物被完全去除。并及时将转子取出,刮出颗粒物,离心,干燥,研磨,待后续测定。

1.3 胶体的分离

胶体的分离则分别采用反渗透与切向流超滤的方法达到浓缩和纯化的目的,具体操作方法参考Huang et al. (2014)。切向流超滤处理:将去除颗粒物的水样加入80 L大桶,采用MilliporePellicon 2切向流超滤系统进行浓缩纯化。再生纤维素超滤膜孔径5 nm、分子截留量为5 KDa,胶体尺寸为5 KDa- $0.45 \mu\text{m}$ 。超滤的操作压力为15~20 psi,截留流速 $6\sim 8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,透过流速为 $130\sim 140 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

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 $0.2 \text{ ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。反渗透处理: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。分子截留量为 $0.1 \text{ nm}\sim 0.45 \mu\text{m}$ 。将浓缩液在 $45\sim 48 \text{ }^\circ\text{C}$ 旋蒸至1 L,并冷冻干燥,研磨待后续测定。

1.4 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 N的HCl溶液对样品进行酸化去碳酸盐,避免无机碳的干扰。

重金属测定。样品的消解采用美国环保局方法3052,消解时,每10个样品为1批,加入1个空白和1个重复。颗粒物和胶体消解后,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。

2 结果与分析

2.1 颗粒态中重金属元素的季节变化

LHH作为位于市区的湖泊水体,颗粒物浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的季节变化趋势为春季最高(图1、2),可能是由于春季降雨最多,受街道粉尘和市区湿沉降的影响。LHH中颗粒物重金属含量与颗粒物浓度呈现正相关关系,而与有机碳含量呈负相关关系,可能是由于LHH中颗粒物有机碳主要来源于藻类,藻类对重金属具有富集的作用,但当藻类浓度上升

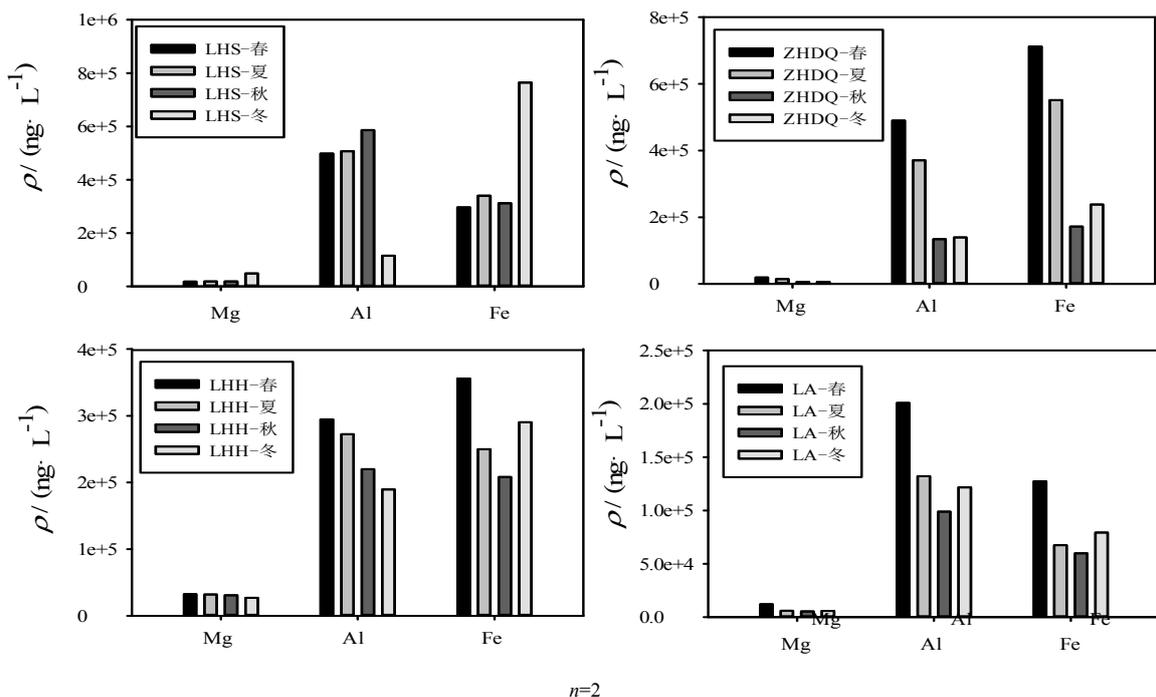


图1 不同水体中颗粒态常量重金属浓度的季节变化

Fig. 1 Seasonal variation of the concentrations of particulate macro-metals in different water

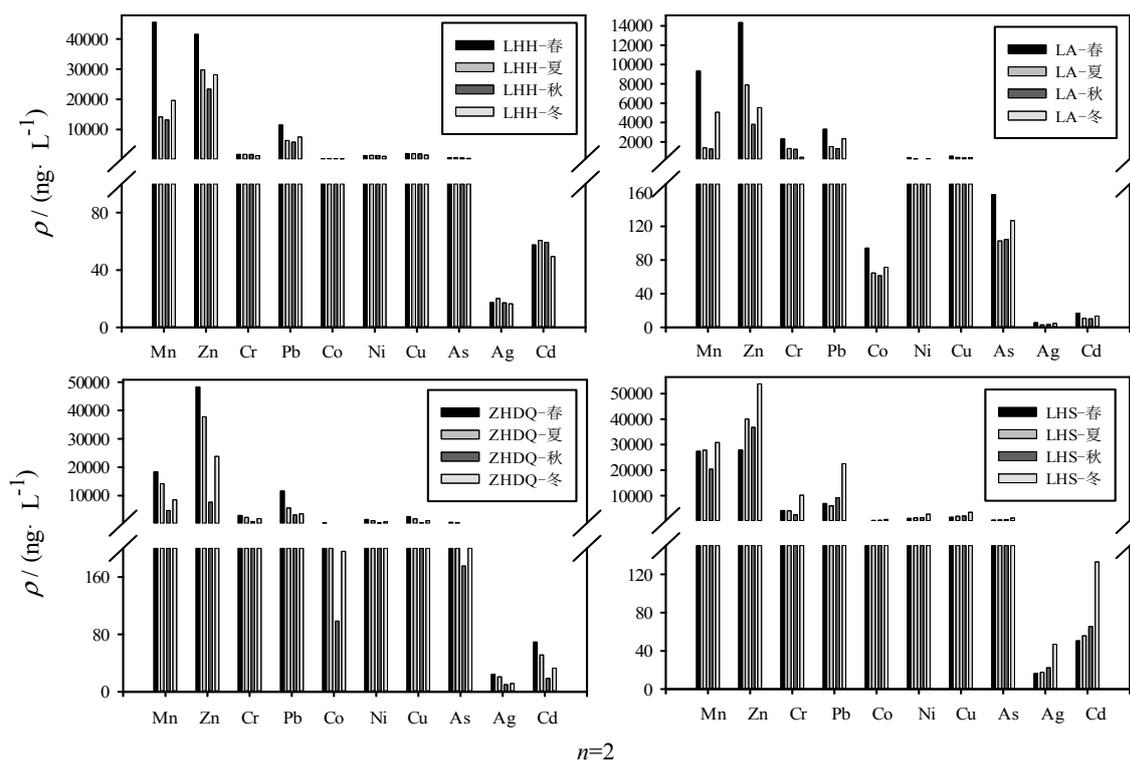


图2 不同水体中颗粒态痕量重金属浓度的季节变化

Fig. 2 Seasonal variation of the concentrations of particulate trace metals in different water

至一定程度后, 重金属被更多的藻类所稀释, 其中 Pb、Zn、Fe、Mn 这些人为来源的重金属受到的稀释作用更明显。通过 SPSS 对几种重金属季节变化进行主成分分析, 发现 LHH 中的重金属来源主要有两个 (成分 1: total=10.28, Variance=79.10%; 成分 2: total=1.93, Variance=14.88%), 可能为公园里的人类活动和大气沉降。

LA 是位于广州郊区的水库水体, 颗粒物浓度明显低于 LHH。LA 的颗粒物重金属 Zn、Cr、Pb 含量较高; 而 Zn、Cr、Pb 作为冶炼、燃煤等工业来源的标志, 与大气的沉降有关。LA 颗粒物中重金属的含量与颗粒物 TOC 呈正相关关系, 表明在一定浓度范围内, 有机质与重金属作用使得颗粒物中重金属含量增多。Maguire et al. (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。以上结果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。

LA 中大部分的颗粒物重金属浓度都呈现春季高秋季低的特征 (图 1、2), 与 LHH 相比, 在四季中降水最少的秋季, LA 水体中重金属浓度最低, 由此可以看出 LA 中重金属受湿沉降的影响更大。通过 SPSS 对几种重金属季节变化进行主成分分析, 发现 LA 中重金属的主要来源有 3 个 (成分 1: total=6.79, Variance=52.24%; 成分 2: total=4.90,

Variance=37.67%; 成分 3: total=1.31, Variance=10.09%)。

LHS 是河流水体, 冬季重金属的含量要高于其余三季 (图 1、2), 可能是由于 LHS 两岸有许多工厂, 冬季是珠江流域的枯水期, 径流作用较弱导致输入的重金属无法快速随径流迁移稀释, 而 LHS 为主航道, 航运活动需定期对河底进行清沙, 以确保航道水深, 对河水的扰动较大, 而冬季不会进行清沙活动, 不利于河水中重金属的迁移, 使得重金属更易与颗粒物相互作用。通过 SPSS 对几种重金属季节变化进行主成分分析, 发现 ZHDQ 中的重金属来源主要有两个 (成分 1: total=7.31, Variance=56.23%; 成分 2: total=4.50, Variance=34.65%; 成分 3: total=1.19, Variance=9.13%)。

ZHDQ 作为河口水体, 受海水影响很大。春末、夏季及初秋为珠江流域的丰水期, 受海水影响相对较小, 而秋末、冬季及初春为珠江流域的枯水期, 受到海水影响较大。由于冬季中受海水稀释作用较大, 河口水体有机碳含量 (TOC=0.61%)、颗粒物浓度 (SPM=9.74 g·L⁻¹) 和颗粒物中重金属含量都较低。ZHDQ 的重金属浓度季节变化显示秋季最低, 春季最高 (图 1、2), 与颗粒物中重金属含量的变化趋势一致, 秋季重金属的浓度显著低于其余三季, 说明在 ZHDQ 河口受到海水的稀释作用明显。通过 SPSS 对几种重金属季节变化进行主成分分

析,发现 ZHDQ 中的重金属来源主要有两个(成分 1: total=6.18, Variance=47.54%; 成分 2: total=4.24, Variance=32.62%; 成分 3: total=2.58, Variance=19.88%)。

2.2 胶体相中重金属的分布

不同水体中胶体的浓度不同,胶体的 TOC 也不同。RO-胶体的 TOC(LHH: 21.85%; LA: 17.53%; ZHDQ: 3.14%; LHS: 12.88%)大于 UF-胶体(LHH: 13.52%; LA: 10.10%; ZHDQ: 1.98%; LHS: 3.72%),说明小分子胶体的 TOC 要大于大分子胶体,小分子胶体是胶体中有机碳的主要来源。

通过比较 UF-胶体和 RO-胶体中重金属浓度,可以得到重金属在不同粒级胶体中的分布情况。根据公式:

$$K = X_{UF} / (X_{RO} - X_{UF}) \quad (1)$$

其中 K 为大分子胶体与小分子胶体中金属浓度的比值, X_{UF} 为重金属在 UF-胶体中的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), X_{RO} 为金属在 RO-胶体中的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。

由图 3 可知, LA 中 Zn、Cr、Ni、Cu、As、Co、Ag、Cd 的 $K > 1$, 说明这些重金属主要存在于大分子胶体中; Al、Fe 的 $K \approx 1$, 说明这些重金属在胶体中分布均匀; Mg、Mn、Pb 的 $K < 1$, 说明这些重金属主要存在于小分子胶体中。LHH 中 Mn、Pb、Ni、Cu、As、Co、Ag、Cd 的 $K > 1$, 说明这些重金属主要存在于大分子胶体中; Al、Zn 的 $K \approx 1$, 说明这些重金属在胶体中分布均匀; Mn、Fe、Cr 的 $K < 1$, 说明这些重金属主要存在于小分子胶体中。ZHDQ 中 Al、Zn、Pb、Cr、Ni、Cu、As、Co、Ag、Cd 的 $K > 1$, 说明这些重金属主要存在于大分子胶体中; Mg、Fe、Mn 的 $K < 1$, 说明这些重金属主要存在于小分子胶体中。LHS 中除了 Fe、Zn 的 $K > 1$ 外, 其余重金属的 $K < 1$, 说明 Fe、Zn 主要存在于大分子胶体中, 其余重金属主要存在于小分子胶体中。

上述结果表明,不同水体中金属在胶体中的分布不同,说明金属在胶体中的分布与胶体和金属的性质有关。

2.3 重金属在两相中的分配比较

颗粒相与胶体相中重金属浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 的比值可以直观地反映出金属在两相中的分配情况。RO-胶体包含的粒径范围更大, 所以用 RO-胶体的浓度来代表大分子胶体和小分子胶体浓度的总和, 则:

$$K_{P/C} = X_p / X_{RO} \quad (2)$$

$K_{P/C}$ 为颗粒相与胶体相中重金属浓度的比值, X_p 为重金属在颗粒相中的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。

由 LA 的 $K_{P/C}$ 值可知(图 3), Al、Fe、Cr、Ni、Cu、As 等重金属的 $K_{P/C} < 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中这些金属主要存在于胶体相; Mg、Zn、Mn、Pb、Co、Ag、Cd 等重金属的 $K_{P/C} > 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中这些金属主要存在于颗粒相。

由 LHH 的 $K_{P/C}$ 值可知(图 3), 除了 Cu、Co 的 $K_{P/C} \approx 1$ 外, 其余几种金属的 $K_{P/C} > 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中, Cu 和 Co 分配较均匀, 其余的金属主要存在于胶体相。

由 ZHDQ 的 $K_{P/C}$ 值可知(图 3), Mg、Al、Fe、Mn、Ni、Cu、As 等重金属的 $K_{P/C} < 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中这些重金属主要存在于胶体相; Zn、Mn、Pb、Cr、Co、Ag、Cd 等重金属的 $K_{P/C} > 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中这些重金属主要存在于颗粒相。上述结果显示 Cr、Mn、Zn、Pb、Co、Ag、Cd 等主要由人类活动产生的重金属, 受河口絮凝沉降作用的影响, 主要存在于颗粒相中。

由 LHS 的 $K_{P/C}$ 值可知(图 3), Mg、Al、Mn、As 等重金属的 $K_{P/C} < 1$, 说明在颗粒相与胶体相的分配中这些重金属主要存在于胶体相; Fe、Zn、Pb、Cr、Ni、Cu、Co、Ag、Cd 等重金属的 $K_{P/C} > 1$, 说

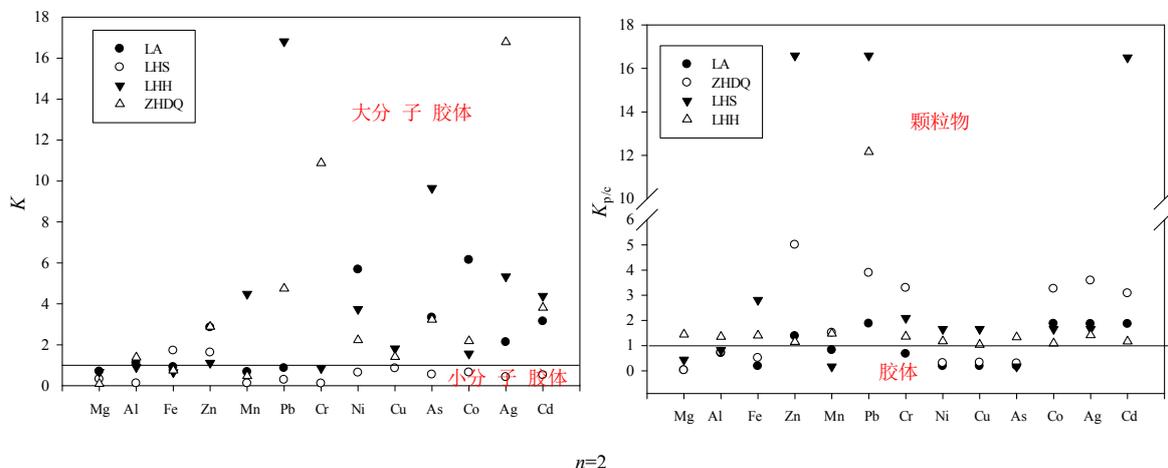


图3 各采样点中金属的 K 值和 $K_{P/C}$ 值

Fig. 3 K and $K_{P/C}$ of metals in each of the sample points

明在颗粒相与胶体相的分配中这些金属主要存在于颗粒相。

研究表明,不同水体中重金属在颗粒相与胶体相中的分布情况不尽相同,主要与颗粒相、胶体相及重金属的性质有关。湖泊、水库和河口水体颗粒物中有机碳的含量最高;小分子胶体中有机碳含量大于大分子胶体;河流水体中小分子胶体中有机碳含量最高,颗粒相中次之,大分子胶体中最低。

3 结论

春季受到降水的影响,不同类型水体中重金属的含量和浓度最高。受人类活动影响较大的湖泊中,大多数重金属元素主要分布在颗粒相中,这与水体富营养化、颗粒相中藻类的大量繁殖对重金属的吸附有关。重金属受河口絮凝沉降作用的影响,主要存在于颗粒相中。不同水体中重金属在胶体中不同粒级中的分布也不同,说明重金属在胶体相中的分配与胶体及重金属的性质有关。

参考文献:

- BRAD H B, 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1): 1-18.
- CIDU R, BIDDAU R. 2007. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area [J]. *Applied Geochemistry*, 22(12): 2777-2794.
- DAI M H, MARTIN J M, CAUWET G. 1995. The significance role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France) [J]. *Marine Chemistry*, 51(2): 159-175.
- GUO L, SANTSCHI P H. 2007. Ultrafiltration and its applications to sampling and characterisation of aquatic colloids[J]. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, 10: 159.
- HUANG W, DUAN D, ZHANG Y. 2014. Heavy metals in particulate and

- colloidal matter from atmospheric deposition of urban Guangzhou, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 85(2): 720-726.
- LIU A, 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. 1992. Caesium sorption—desorption in clay—humic acid systems [J]. *Journal of Soil Science*, 43(4): 689-696.
- MÜLLER B, DUFFEK A. 2001. Similar adsorption parameters for trace metals with different aquatic particles [J]. *Aquatic Geochemistry*, 7(2): 107-126.
- MULLER F L L. 1996. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 52(3-4): 245-268.
- RAN Y, FU J, SHENG G. 2000. Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers [J]. *Chemosphere*, 41(1): 33-43.
- RYBICKA E H, CALMANO W, BREEGER A. 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study [J]. *Applied Clay Science*, 9(5): 369-381.
- 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): 145-153.
- WEN L S, JIANG K T, SANTSCHI P H. 2006. Physicochemical speciation of bioactive trace metal (Cd, Cu, Fe, Ni) in the oligotrophic South China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 101(1-2): 104-129.
- ZHANG Y, HUANG W, RAN Y, et al. 2014. Compositions and constituents of freshwater dissolved organic matter isolated by reverse osmosis [J]. *Marine pollution bulletin*, 85(1): 60-66.
- 胡克林, 张凤荣, 吕贻忠. 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.
- 黄文, 张玉龙, 李海燕. 2015. 东江流域水环境中颗粒态和胶体态重金属元素的分布和来源[J]. *环境科学学报*, 35(1): 101-107.
- 李敏, 朱润良, 葛飞. 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.
- 张传永, 刘庆, 陈燕妮. 2008. 重金属对水生生物毒性作用研究进展[J]. *生命科学仪器*, (11): 3-7.
- 张战平, 朱广伟, 秦伯强. 2006. 风浪扰动对太湖水体中胶体态痕量重金属含量的影响[J]. *中国环境科学*, 26(6): 662-666.

Distribution and Partitioning of Heavy Metals in Particulate and Colloid Phases in Different Kinds of Water in the Downstream Pearl River

TANG Xuan^{1,2}, DUAN Dandan¹, HUANG Wen¹, RAN Yong^{1*}

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

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Continuous flow centrifugation, tangential flow ultrafiltration, and reverse osmosis were used to isolate suspended particulate matter (>0.45 μm) and colloidal matter in the reservoir, river, and estuary of the Pearl River. The distribution and seasonal variation of heavy metals were also determined by inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS). It was found that the concentrations (ng·L⁻¹) were the highest in spring due to the impact of precipitation. The distribution (partitioning) of metals between large colloidal or particulate phase and small colloidal phase were estimated. The results showed that most metals exist in particulate phases in the eutrophicated Liuhua lake (LHH). In this lake, metals were largely absorbed by thriving algae. In estuary water, Cr, Mn, Zn, Pb, Co, Ag, Cd generated by human activity, mainly exist in the large colloidal and particulate phases, which is also attributed to flocculation and sedimentation. The partitioning of metals is different in the investigated water, suggesting that the partitioning of metals is related to the properties of metals, particulate phase, and colloidal phase.

Key words: Colloidal phase; particulate matter; heavy metals; partitioning