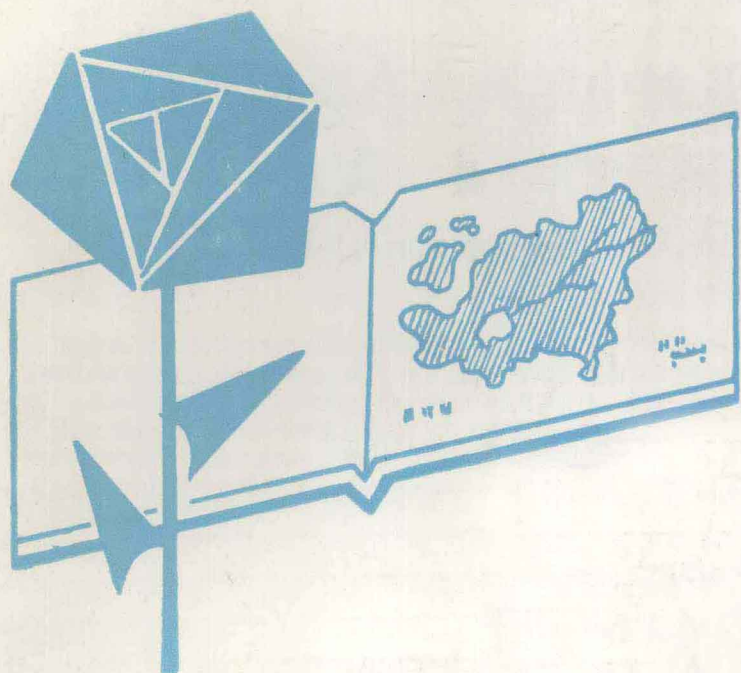


昆明工学院环境工程系资料室



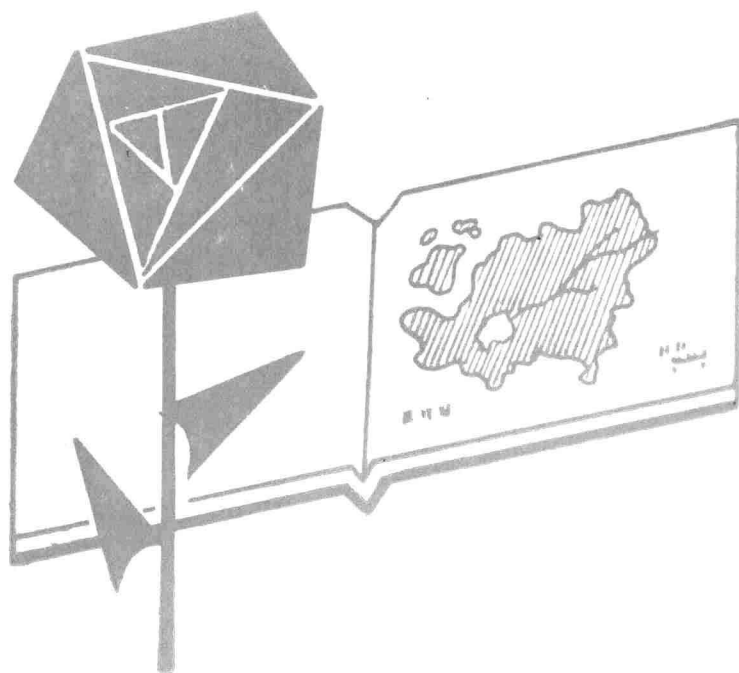
2  
1983

中国科学院环境科学情报网

# 区域环境研究译文集

QYHJYYJYWJ

昆明工学院环境工程系资料室



2  
1983

中国科学院环境科学情报网

# 区域环境研究译文集

QYHJYJYWJ

# 区域环境研究译文集

## 第二集

(1983)

## 目 录

|                                                                                         |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 微量金属在水环境中的迁移、分布和金属—有机物的相互作用·····                                                        | (1)   |
| 海洋污染的评价与生物浓集·····                                                                       | (11)  |
| 一元稳态河流水质模型·····                                                                         | (15)  |
| 霞浦湖富营养化现象的陆地卫星磁带的数字分析·····                                                              | (35)  |
| 光化学烟雾和碳氢化合物类固定污染源的防止对策·····                                                             | (42)  |
| 多摩川的有机污染引起固着性微生物现存量的变化·····                                                             | (51)  |
| 作为沿海海洋环境中亲颗粒污染物类似体的钍同位素·····                                                            | (57)  |
| 人类活动引起的北爱尔兰 Neagh 湖中 $Mg$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Hg$ 、 $Pb$ 和<br>$P$ 的沉积通量····· | (65)  |
| 汞、镉、铅在卢尔瓦河河水与悬浮物之间的分配—作为水文地质系统的一个函数·····                                                | (74)  |
| 自然环境中的砷化物和生物所致砷的代谢·····                                                                 | (82)  |
| 印度地方性氟骨症病区水的地球化学特征—流行病学研究·····                                                          | (88)  |
| 排水的土壤渗透处理中的基础问题—新测定法的建议·····                                                            | (91)  |
| 硝酸盐对土壤微生物还原 $N_2O$ 为 $N_2$ 的激发作用·····                                                   | (106) |
| 酸雨对森林营养状况的影响·····                                                                       | (106) |
| 酸雨对加到土壤中的重金属氧化物和氟化钙溶解度的影响·····                                                          | (120) |
| 酸雨—又一种致命的沉降物·····                                                                       | (124) |
| 对流层一氧化碳的测量·····                                                                         | (128) |
| 市郊热电厂的污染负荷量·····                                                                        | (130) |
| 利用植物对迪朗斯河谷(上阿尔卑斯)氟污染进行研究与制图·····                                                        | (135) |
| 通过树木年轮分析探讨瑞典北部的环境污染历史·····                                                              | (141) |
| 关于环境分析的准确度及精密度的·····                                                                    | (147) |
| 汞化合物的环境污染及其对人体的影响·····                                                                  | (155) |

# 微量金属在水环境中的迁移、分布和 金属—有机物的相互作用

E. V. Kalmaz and G. W. Zimmerman

## 摘 要

近年来, 由于水质规章的发展, 以及为了更好地了解水环境中金属的来源, 迁移及其对水质的影响, 愈来愈迫切地需要有关微量金属在水环境中的迁移、分布和金属—有机物相互作用的模型。而且, 金属对人及其水生物的直接毒害作用, 以及通过水食物链中的生物累积作用产生的间接毒害作用, 也都是人们所关心的问题。

微量金属在水中的化学活性及其对水生生物的危害, 随占绝对优势的金属类型及其与水中溶解和悬浮的组分相结合的能力而变化, 其中最重要的结合是水环境中的金属和有机化合物的相互作用。本文讨论了在与热力学、动力学及其他物理因素相关的情况下金属与有机化合物的相互作用。还讨论了进入河、湖、河口及沿海水域的微量金属与城市、工业、农业污水和天然源的关系。

## 前 言

早在上世纪, 人们就对水环境中微量金属对人和水生物的暴露剂量进行过许多的研究。早已知道微量金属是有毒的, 并且会在动植物体内累积。然而, 仅仅是在近几年来, 人们才普遍地认识到微量金属对环境污染起到重要的作用。最近观察到的一些现象已经使研究者确信: 某些微量金属是有毒的, 并且能在水生物、食用植物和人体内累积。

由于大规模地使用微量金属, 其结果导致微量金属在各地水环境中都普遍地存在。尽管企图控制微量金属向水环境的释放, 但是, 某些微量金属至今仍在继续地进入水环境中。

随着人们对人类活动给予水环境影响的关心日益增长, 人们对改善河、湖、河口及沿海水域水质中的微量金属含量的兴趣也越来越高, 因此, 致力于微量金属的化学, 尤其是有机金属络合物化学的研究活动大量地增加。同时, 为了能更详细地鉴别有机—金属化合物及其形成过程, 已进行了各种各样实验室中的实验和广泛的野外研究工作。

改善微量金属在水环境中行为特征的关键是定量地阐述这些金属及其络合物的物理化学性质和络合物形成的动力学。这就需要现场监测。水模型与实验室实验相结合, 以阐明在水环境中有机—金属化合物的形成、沉淀、生物累积、生物放大及其迁移的复杂性。

微量金属和水生动、植物的相互作用可以对水环境中的微量金属浓度产生重大的影响。多种多样的水生生物浓集微量金属的能力已是众所周知的。研究已表明, 金属的可络性随其与配位体络合的能力增加而增加, 因此, 发现碱土金属比过渡金属络合能力差得多。许多研究者对海水生物区系至少提出了五种浓缩机制, *Martin*对此进行了概述, 即:

- a) 水悬浮物的颗粒摄取;
- b) 物质的吸收;
- c) 生物整合剂的络合;
- d) 结合到生理系统中;
- e) 细胞和膜表面的离子交换和吸附。

金属在水生态系的活动及其对水生物的影响, 依化学试剂种类和金属形成的物理化学状

态而改变。最重要的因素之一是微量金属具有与水中的有机、无机、溶解的以及悬浮的化合物结合的能力。其中最有意义的是在水环境中有机化合物和微量金属之间的相互作用。许多种有机物，无论是来自天然过程，如植物的腐烂，还是来自工农业和城市污水的有机物排放，对金属都具有显著的亲和性和络合能力。因此，自然会改变微量金属在水环境中的反应活性。

水的化学组成归咎于水之间的天然相互作用的结果。它涉及到地表层的无机和有机物质以及沉积物、空气和水的相互作用。

水环境中微量金属与颗粒和胶体物的结合可归纳为多种作用机制。较大的砂粒和微粒都是由各种各样的矿物质组成的，其中掺和着许多微量金属。粘土矿物是水环境中细微悬浮颗粒物和胶体物质的主要组成成分，也贡献出大量的微量金属。

微量金属的迁移并吸附到沉积物上的机制是相当复杂的，取决于溶液参数的变化。吸附矿物质的颗粒粒径的影响，使这种现象更为复杂化了。因为小颗粒物具有较大的表面积，因此可以预料，具有一定质量的吸附质将会吸附大量的微量金属。

作为一种与矿物双电层的表面库仑力相互作用的结果，微量金属在这些矿物表面上的吸附作用，可以在无离子交换的情况下进行。水环境中的多数颗粒物质都是表面带有负电荷的胶体物质和矿物质。同样也会有胶态微量金属。可以预料，在上述的相互作用过程中，钙离子浓度的变化具有重要的意义，这是因为在水环境中多价带电离子具有压缩固-液界面双电层的能力。

在悬浮的和沉积的矿物质上的离子交换作用对微量金属具有显著的影响。可以认为，这将是水环境中沉积物-水界面上最重要的化学控制机制。

溶解度对水环境中微量金属浓度也起到重要的作用。根据金属溶解度作出推论的困难之一是颗粒结晶形态的不定性，甚至连其化学组成也都是不定的。某些微量金属形成极不溶于水的氢氧化物，似乎都是根据超过了其溶解度的极限而加以确定的。但是，这些极限都是考虑平衡状态的情况，然而水环境常常被认为是非平衡体系。

有机和无机配位体与微量金属的络合作用在其对水环境的影响及迁移过程中，起到了潜在的重要作用，它影响着金属的溶解度，悬浮物和底沉积物的吸附以及生物区系的吸收。已知淡水和咸水中的有机化合物都与微量金属相作用，尤其是通过络合物和螯合物的形成。

在流动水中，可以预料，微量金属浓度的变化可能与水流有关，但这并不是普遍的情况。水流对微量金属含量是冲析并改变悬浮沉积物的组成。大概最重要的是微量金属的负荷量，这些微量金属的负荷量与具有不同氧化状态的、水量变化的支流水有关。

## 生物放大和生物累积作用

对鱼类及其它水生物的分析表明，水环境中普遍存在着微量金属，已发现水生物体内的微量金属浓度往往与其周围水环境具有同等的水平。

已证实水生物体内的微量金属剂量常常可反映出接近极度稠密地区和工业地区附近的高浓度的微量金属。河、湖、河口和沿海区域中的水生物体内最高浓度的微量金属都与工业区有关。

表层沉积物中的微量金属易于被微生物、浮游生物和浮游动物吸收。夜间在海面附近觅食而白天待在深水中的鱼类体内微量金属的浓度，与主要生活在表层水中的大多数食肉生物

体内的微量金属大不相同。与底部沉积物和主要通过底部觅食有关的生物，其微量金属浓度可能比浮游生物的高十倍。

最近的研究结果已证实，受到微量金属污染的水生态系，其生物体内累积了不同浓度、不同种类的微量金属。无可置疑的是它涉及于许多因素。但这些累积的差别似乎普遍地与嗜食习性和栖息地的选择有关。近期的研究结果指出，生活在底沉积物中，或是依属于沿海植被。或是依属于表层的生物，都比生活在水体中嗜食生物含有更高的微量金属浓度。

鱼类和其它非哺乳水生物能够从其食物或其生活水系中直接摄取某些微量金属。为了得到氧，这些动物必须要吸入和吐出大量的水，因此，水将是它们摄取微量金属的主要来源。在食物链中，生物累积微量金属的因素要比生物放大的因素高几个数量级。“生态放大”的意义包括了生物放大作用及生物累积作用。

## 发生在沉积物和悬浮物中的现象

微量金属参与溶解态和颗粒相的水化学相互作用。同样，进入水环境中的微量金属以两种主要形式存在，即微量金属与固体及胶体物质结合的形式和溶解的形式。通过几种方法可以从溶液中去微量金属，这包括再吸附到无机和有机物质上以及被水生物群体吸收。微量金属一旦被生物或颗粒物所占有，它就会或是在生物区系内沉积下来，或是被悬浮物携带到河口和沿海区域。

沉积物是水环境中矿物循环的组成部分，因此，有关生态系微量金属的综合研究，必须要包括鉴定近期淤积的物质。河、湖、河口和海洋中的表层细粒沉积物反映着沉淀时周围水的性质，这是由于在迁移和沉积过程中它们对无机和有机组份的结合能力。因此，河、湖、沿海和海洋沉积物记载的过去的气候和地质状况，以及人类在其周围流域的活动说明：在细粒表层沉积物中“累积”的高浓度微量金属不是自然沉积的现象，而是人类活动的结果。

## 金属有机络合物

在我们了解到水的物理化学特征时，就可以评价和预测水环境中具有与金属离子络合能力的有机物浓度。对于评价水系中金属—有机络合能力来说，需要知道三种主要的物理化学特征。

a) 与水系中游离的和络合的有机配位体降解相适应的反应机制和反应速度。

b) 金属—有机络合物的热力学性质，它似乎存在于一定的离子组成和化学交换的水中，这种离子交换可以发生在溶液中络合的金属或结合在粘土和生物颗粒表面上的金属之间；生物区系和溶液的无机组份可能吸收和吸附金属—有机络合物。

c) 有机物进入水体的物理特征，如水在系统中的滞留时间，有没有水柱的密度梯度以及在水体内的分配机制。

无机和有机配位体与微量金属的络合，对微量金属在水环境中的迁移起到了重要的作用，并影响着微量金属的溶解度、沉积物的吸附以及生物区系的吸收。水系中的有机化合物和微量金属是通过形成络合物和螯合物而发生相互作用的。

水系统和土壤—水系统中的无机和有机污染物能够影响微量金属的氧化状态，因此，对微量金属的性能也会给以强烈的影响，如微量金属的溶解度以及被吸附和离子交换的能力。

许多研究者的研究表明：河流和河口微量金属的迁移，或是溶解态，或是作为悬浮物的一部分。

直接评价河、河口和湖沉积物中的有机物和其它沉积物组份对微量金属滞留的相对影响，目前还没有详细的研究。在沉积物中使有机物形成稳定的络合物的能力，一般是由于腐殖酸和富里酸的作用。因此，对于这些沉积物组份主要特征的讨论，必须要考虑到它们同微量金属结合的稳定性以及它们在河、湖、河口和海水中的化学性能。在水环境中，富里酸较腐殖酸易溶于水。因此在微量金属的迁移过程中具有更为重要的意义。

微量金属形成络合物的能力取决于其离子半径的大小、化合价和极化强度。具有八偶电子层的黄铜矿金属离子具有形成强络合物的能力。价态的增加以及离子半径的减少都有利于络合物的形成。许多研究结果证实，在络合物形成过程中，“M—层”完全充满是一个重要的因素。

在河、湖、河口和海水中，富里酸和腐殖酸在同微量金属反应的机理上，甚至可能在对不同微量金属阳离子的亲和性上都是相似的。某些水沉积物中的腐殖酸和富里酸与其他有机质可能是有差别的，这是因为其来源不同或是微生物对有机物不同的降解作用而造成的。许多研究结果表明，作为环境组份的有机质，在其性质上是有区别的。海洋沉积物与其他沉积物中的腐殖质主要的差别在于分子量不同，海洋沉积物具有较高的分子量、较低的阳离子交换容量、低含量的酸羟基和高含量的醌基。

微量金属被有机物迁移，最终沉积到活性沉积物地质区域中，目前有关特殊有机化合物对微量金属迁移的相关关系还不完全清楚，但统计分析指出了微量金属的浓度和沉积物中有机和金属的氧化物数量之间的关系。

微量金属在沉积物、水和土壤系统中的有机和无机化合物以及矿物之间的分布被称为主要的变迁和分配。土壤系统中的基本变迁如图1所示。

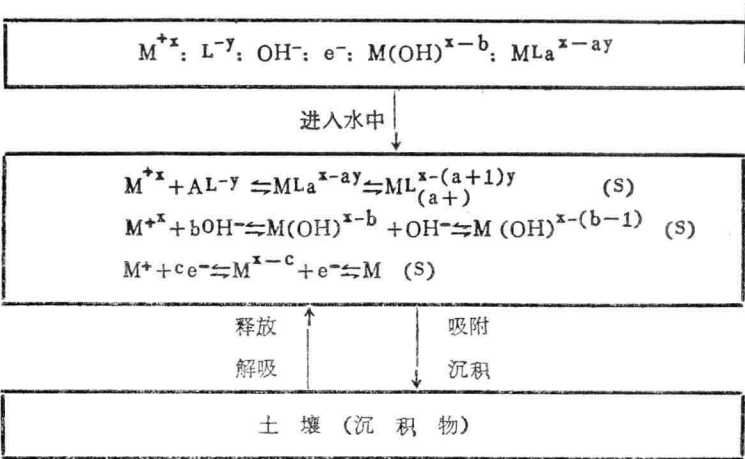


图1 微量金属离子在土壤—水系统中的变迁图示

### 迁 移 的 机 制

矿物废物与天然资源之间的侵蚀作用及沉积作用的机制没有什么区别。在一个流域内可能具有六种基本的侵蚀源，它们是：a) 冲沟侵蚀；b) 泛滥侵蚀；c) 局部径流的冲刷作用；d) 潮流冲刷作用；e) 片流和细沟侵蚀；f) 河床的冲刷作用。河流中的沉积物是通过

泥沙和底泥输送的，泥沙是由径流中夹带的细微颗粒物所组成的，这种径流对于流动的参数是很敏感的。底泥是由取决于河流能量的粗颗粒物所组成的。因此，可以预料到尾砂的侵蚀对泥沙的特征将具有较大的、潜在长距离的影响，而对底泥则只具有短距离的影响。

### 承受水体中的酸性矿物和微量金属

矿物废水对水系统的影响可能是严重的。河流的平衡和自然缓冲能力常常被破坏到这样一种程度，即长达数里内的水生物被抑制和绝迹。在承受酸性污水的河流中，缓冲体系是极其主要的。

在大多数地表水中，碱度的主要来源是碳酸盐和重碳酸氢盐。大多数的碱性水都是通过矿物，如石灰石和长石的溶解进入地表水中而造成的。空气环境中丰富的二氧化碳也易溶于水而形成碳酸。如果这种水流经一种石灰质形式的地区，水就会与石灰质物质发生潜在的反应，从而导致碳酸平衡作用。因此，大多数天然水都是碳酸盐的缓冲系统，影响水质缓冲系统的因素是：a) 酸性矿物污水进入河流；b) 上游的缓冲能力；c) 进入该河流下游水的缓冲能力。在酸性火成岩沉积物中，一般都会发现含有黄铁矿矿石，因为在这些矿物河床中，石灰质物质都是稀少的，所以对河流影响的范围就可能相当地远。当流经矿物河床水的pH值降低时，就会大大地加快微量金属的溶解。矿物污水系统的pH与几种金属的去除之间的关系如图2所示。

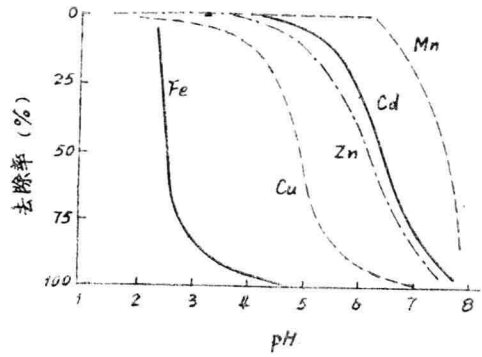
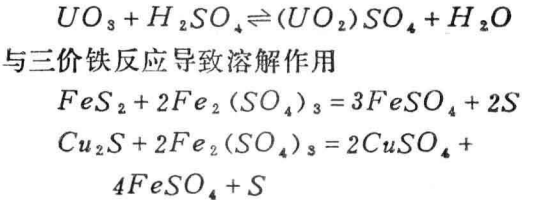


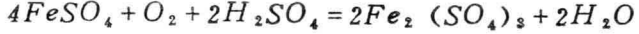
图2 矿物污水中的微量金属与pH的关系

微量金属在细菌沥滤过程中的化学和生物机制。

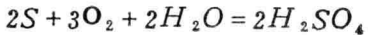
嗜酸细菌可以促进微量金属（如铜和铀）从其矿物中沥滤出。这种沥滤过程是化学与生物过程的结合。例如，由硫酸直接进行溶解作用的化学反应为：



化学反应所产生的硫酸亚铁的细菌氧化作用



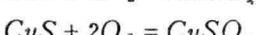
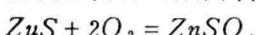
硫的细菌氧化作用发生了化学反应



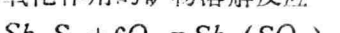
铁的细菌氧化作用

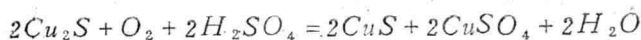


非铁金属硫化物的细菌氧化作用



细菌氧化作用的矿物溶解反应





影响沥滤的因素是氧气的提供、营养物的可给性、表面积、 $pH$ 、温度和生物种类。另外，丰度、分布、转化和迁移速度也起到重要的作用。

水环境中的微量金属浓度的变化，明显地取决于其种类，有些金属在水中的累积大于其它金属，如表1所示。

表1 水环境中主要微量金属种类

| 组份 | >90%的种类                                                                                                                                                                                            | <10%的种类                                                                                                  |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Al | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{S})$ , $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{S})$                                                                                                                  | $\text{AlF}^{+2}$ , $\text{AlF}_2^+$                                                                     |
| Ag | $\text{Ag}^+$ , $\text{AgCl}$ , $\text{Ag}_2\text{S}(\text{S})$                                                                                                                                    |                                                                                                          |
| Ba | $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{BaSO}_4(\text{S})$                                                                                                                                                       |                                                                                                          |
| Cd | $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CdCO}_3(\text{S})$<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{S})$ , $\text{CdS}(\text{S})$                                                                                        | $\text{CdSO}_4$ , $\text{CdCl}^+$ , $\text{CdBr}^+$                                                      |
| Cu | $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$<br>$\text{CuCO}_3$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{S})$ , $\text{CuS}(\text{S})$                                                          | $\text{CuSO}_4$                                                                                          |
| Co | $\text{Co}^{2+}$ , $\text{CoCC}_3(\text{S})$<br>$\text{Co}(\text{OH})_3(\text{S})$ , $\text{CoS}(\text{S})$                                                                                        | $\text{CoSO}_4$ , $\text{CoCl}^+$ , $\text{CoBr}^+$                                                      |
| Fe | $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , $\text{FeSO}_4(\text{S})$<br>$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{S})$ , $\text{FeCC}_3(\text{S})$ , $\text{FeS}(\text{S})$<br>$\text{FeSiO}_2(\text{S})$ |                                                                                                          |
| Hg | $\text{HgCl}_2$ , $\text{Hg}(\text{l})$ , $\text{HgS}^{2-}$<br>$\text{Hg}(\text{SH})_2$ , $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{S})$ , $\text{HgS}(\text{S})$                                              |                                                                                                          |
| Mn | $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnS}(\text{S})$ , $\text{MnO}_2(\text{S})$<br>$\text{MnCO}_3(\text{S})$                                                                                                  | $\text{MnHCO}_3^-$ , $\text{MnSO}_4$<br>$\text{MnCl}^+$ , $\text{MnBr}^+$                                |
| Ni | $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiS}(\text{S})$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{S})$                                                                                                                     | $\text{NiSO}_4$                                                                                          |
| Pb | $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{PbCO}_3(\text{S})$ , $\text{PbS}(\text{S})$<br>$\text{PbC}_2(\text{S})$                                                                                                  | $\text{PbSC}_4$ , $\text{PbCl}^+$ , $\text{PbBr}^+$<br>$\text{PbOH}^+$ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ |
| Zn | $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnCO}_3(\text{S})$ , $\text{ZnS}(\text{S})$<br>$\text{ZnSiO}_3(\text{S})$                                                                                                |                                                                                                          |

## 有机配位体及其性质

水环境中的有机物，在氧化条件占优势的表层水中是不稳定的，这表明水中的有机化合物将会被降解和腐败。有机物在水中的作用是由这样一些综合过程所控制的，如氧化、光解和细菌降解。有机物在水环境中的腐败或降解速度还不十分清楚。

有机物在海水中的氧化速度可能不同于在淡水中的。在河水、湖水、河口水和海水以及它们的沉积物中，有机物似乎是微量金属络合作用的重要因素。游离的弱络合的微量金属是水沉积物中普遍的组份。金属络合剂离解或破坏的速度取决于络合物中金属离子性质，在由水和沉积物组成的多相水环境中，水体中的一些金属有机络合作用，包括了沉积物的吸附或交换作用。

假如一种有机配位体的性质取决于与它络合的金属离子性质，那么就可以在含有不同种类的金属离子的水系中，采用一种模式来解释金属络合物的离解速度。这种模式包括两种离解状况，如：

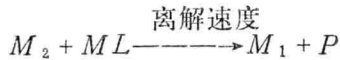
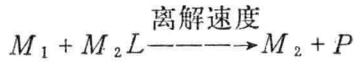
a) 平衡离解：在这种情况下，每种络合物中的有机配位体是以某些特定的速度分解，水

中金属—有机物之间的平衡将会得到“瞬时”地建立。

b) 非平衡的离解, 在这种情况下, 每种络合物中的有机配位体也是以某些特定的速度分解, 但水中金属—有机络合物之间的平衡不会得到重新的建立。

## 平 衡 离 解

在平衡离解的概念中, 要假定所得到的金属离子与络合剂之间的平衡将比游离的或络合的配位体 $L$ 分解的速度快得多。产物为 $P$ , 反应如下:



在上述反应中, 各种含有游离配位体 $L$  以其特定的速度分解, 但所有种类的浓度相互间都保持相对平衡。作为时间函数的总游离配位体浓度 $[L_T]$  可以写成:

$$[L_T] = [L_T]_{t=0} [e^{-(f_1 k_1 + \dots + f_n k_n)t}] = [L_T]_{t=0} e^{-Kt} \quad (2)$$

这里:  $[L_T]_{t=0}$  是游离配位体的初始总浓度,  $K$  (时间 $^{-1}$ ) 是  $f_i k_i$  的总和。此分解是发生在处于平衡状态的络合物之间。在平衡体系中, 游离络合剂 $[L_T]$  的总浓度的减少要比非平衡状态离解的多。

假如水中的金属—配位体络合物是处于平衡状态, 那么就会得到具有连续稳定输入的, 稳态浓度的 $L_T$  的迅速离解。

## 非 平 衡 离 解

在这种情况下, 水中游离配位体 $L$  和各种金属有机络合物 ( $M_i L$ ) 中的游离有机配位体按其速度常数离解, 并且在游离配位体的残余量和络合配位体之间不会达到平衡状态。如果我们假定, 各种金属配位体络合物中的配位体 $L$  按一级反应速度离解, 则各种 $M_i L$  的离解可以写为:

$$\frac{-d[M_i L]}{dt} = K_i [M_i L] \quad (3)$$

这里,  $K_i$  是一级反应速度常数, 量纲为时间 $^{-1}$ 。络合剂总分解速度  $-d(L_T)/dt$  是由方程3所给定的各项总和, 因此, 游离配位体的各项可以写成:

$$\frac{-d[L_T]}{dt} = - \left[ \frac{d[M_1 L]}{dt} + \dots + \frac{d[M_{i-1} L]}{dt} + \frac{d[L]}{dt} \right] \quad (4)$$

游离配位体和络合物的初始浓度可以表示为总配位体浓度的组份 $f_i$ , 因此:

$$[L_T] = [L_T]_{t=0} [f_1 e^{-K_1 t} + \dots + f_n e^{-K_n t}] \quad (5)$$

络合剂的初始总浓度为  $[L_T]_{t=0}$ 。

新进入的金属浓度受其水环境的物理和化学特征所控制。然而, 水生态系是多相体系, 矿物相和生态颗粒对水中金属的性质具有极大的影响。水系统接受各种金属的输入, 同时通过沉积物的分解吸收及水的流出而带走它们。在这种情况下, 推断出在不同时间、不同输入条件下, 某特征体系中的化学组成是困难的。但是, 利用与该系统化学和物理特征有关的

上、下限值来估计括号中的值,那么简单的模型体系能够做出近似的预测。一种最好的近似是把水系统看作输入各种化学物质的充分混合体系,如果某些混合或均匀的特定时间比其反应物的寿命短,甚至也比该体系中水的停留时间短,那么,这种完全混合体系的假定就可能是正确的。

## 与沉积物的相互作用

进入承受水中的沉积物的产生和分布是地貌发展的自然连续过程。由于人类的活动而使这种过程加剧。例如,耕种土地,采矿、新住宅、工厂、公路和公共事业的建设等等。由于矿山开采活动而产生沉积物的主要来源是矿物废物,堆积的矿渣或水坝,公路的侵蚀。

由这些来源产生侵蚀的潜在能力随下面一些物理特征而变化,例如:气候、输送方式、坡度、矿物性质和颗粒大小的分布等等。

在水和沉积物中,金属-有机化合物之间的反应可能包括如水络合物中的金属离子与固定在矿物颗粒表面上的其它金属离子络合物中的金属离子之间的交换,以及溶液中的络合物在粘土和矿物颗粒表面的吸附等过程。

悬浮沉积物中的阴离子和阳离子吸附模式涉及到吸附质上某种形态的浓度 $[C_s]$ 与其水中的浓度关系,公式为:

$$C_s = K C^n \quad (6)$$

$K$ 为常数,乘方 $n$ 值在 $0 < n < 1$ 之间。

沉淀物从水中吸附有机-金属络合物被认为是一种络合种类或是水中总的配位体,这样所提供的固体的吸附就可以由两个常数 $K$ 和 $n$ 来给定。在一定范围内,完全混合的水系中连续不断地输入有机配位体 $R$ (其单位是单位时间,单位体积水的质量),按其方程6,沉积物吸附有机配位体或其络合物,因此,水中配位体浓度的变化可以写成:

$$\frac{dc}{dt} = R - KC - C/\delta - \frac{dC}{dt} \quad (7)$$

根据方程7,吸附在沉积物上的有机配位体离解十分缓慢,比在水中的有机配位体离解慢得多。这个关系式是把沉积物假设为进入水系统中的有机配位体的贮藏地。因“离解和流出”而从该系统中去除各种物种的速度可用 $\gamma$ 表示:

$$\gamma = K + 1/\delta \text{ (时间}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

把由平衡常数 $K$ 所得到的化学交换过程代入标准方程6的 $C_s$ 中:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{R - \gamma C}{1 + K_n C^{n-1}} \quad (9)$$

当初始浓度 $C_{t=0} = 0$ 时,方程9写成:

$$\frac{-1}{\gamma} \ln(1 - C\gamma/R) + K_n \sum_{j=0}^{\infty} \frac{C^{n+j} \gamma^j}{(n+j) R^{j+1}} = t \quad (10)$$

通过采用无量纲浓度 $X = C\gamma/R$ 和无量纲时间 $\gamma t$ ,可以把水中各物种浓度以图解方式表示,因此:

$$-\ln(1-x) + K_n/(R\gamma)^{n-1} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{X^{n+j}}{n+j} = \gamma t \quad (11)$$

所以,无量纲浓度 $X = C\gamma/R$ 总是小于1,当稳态浓度 $dc/dt = 0$ 则 $X = R/\gamma$ ,而瞬变浓度 $C$ 小

于稳定浓度  $k/\gamma$ 。

## 无沉积物相互作用

在没有沉积物吸附有机化合物的情况下, 相对于时间的浓度值可以通过令  $K=0$ , 由含配位体样品的浓度得到, 而这些样品的浓度能够由输入水  $R_i$  中的速度  $C_i$  和离解速度常数  $K_i$  加以限定。这种关系可以写成:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i - C_i/\delta - K_i C_i \quad (12)$$

在水中, 配位体总浓度是金属配位体和游离配位体浓度  $C$  的总和, 因此:

$$\sum_{i=1}^n C_i = [L_T] = C \quad (13)$$

另外, 在水中, 方程12的总和等于总配位体浓度变化的速度。在这种系统中:

$$\frac{dC}{dt} = R - C/\delta - \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i \quad (14)$$

整理后,

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= R - C/\delta - KC \\ &= R - \gamma C \end{aligned} \quad (15)$$

这里:

$$K = \sum_{i=1}^n f_i \lambda_i \quad \gamma = 1/\delta + R \quad (16)$$

当初始浓度  $C_{t=0} = 0$  时, 则方程15可以写成:

$$C = \frac{R}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (17)$$

因此, 水的混合时间比配位体分解的时间长。如果是这种体系, 则被认为是由许多单元系列所组成的, 并且每个单元都具有比  $1/K$  小的特定混合时间。

在大容量的水系中, 可以把这种体系假设为相互衔接的大缓和水槽, 其特点是每个水槽都有同样的保留时间  $T_r$ , 第一个水槽接受速度为  $R$  的外部输入水, 那么在该体系中, 任一水槽的浓度 ( $C_m$ ) 均可写成:

$$C_m = \frac{R}{\gamma_r^m \sigma_r^{m-1}} \left[ 1 - e^{-\gamma_r t} \sum_{j=1}^{m-1} \frac{(\gamma_r t)^j}{j!} \right] \quad (18)$$

这里,  $\gamma_r = 1/\sigma_r + K$ ,  $m$  为衔接水槽中的某个水槽的单元数值。

在从方程17和18中推导出水中络合物种的稳定状态浓度 ( $C_{ss}$ ) 或某段的 ( $C_{m1ss}$ ), 即令  $t \rightarrow \infty$ , 则稳定状态物种的浓度可表示为:

$$C_{ss} = \frac{R\delta}{1 + K\delta} \quad (19)$$

并且:

$$C_{m1ss} = \frac{R\delta^m}{(1 + K\delta_r)^m} \quad (20)$$

为了更确切表达各单元的几何形状, 这些关系式可以被简化。例如, 需要确定垂直层理论和水从某个单元输送到另一个单元的二维流动模型。

## 微量金属吸附的动力学

微量金属的吸附反应并不是瞬间发生的。而是在与土壤达到平衡后, 反应可延续几年。在这样的系统中, 根据质量作用定律, 只是在两个相对表面间产生流动。主要有 4 种组份对该系统溶液浓度的变化具有显著的影响, 它们是: 浓度梯度; 携带金属离子水的流动; 在土壤孔隙中的速度, 通过吸附作用从溶液中获得和失去金属离子, 植物去除的溶解作用等等。可以认为扩散作用对于营养氮输送到植物根茎是重要的。

在这种系统中, 如忽略热力学分散相, 我们能够写出质量平衡方程:

$$\frac{dc}{dt} = \bar{V} \frac{dc}{dx} - \frac{\varepsilon}{\theta} \frac{ds}{dt} \quad (21)$$

这里:  $c$  是金属浓度 (毫克/升),  $\bar{V}$  是平均细孔隙水速度 (厘米/小时),  $x$  是从开始流动路程计起的距离 (厘米),  $\varepsilon$  是土壤密度 (克/厘米<sup>3</sup>),  $\theta$  是填满微孔隙介质中的部分溶液。 $S$  是固体微量金属的浓度 (微克/克)。

一般形式的吸附方程可以写为:

$$\frac{ds}{dt} = \bar{D}(C, S) \times \{F(c) - S\} \quad (22)$$

吸附动力学与吸附下沉速度 ( $\frac{ds}{dt}$ ) 有关,  $\bar{D}(C, S)$  是作为溶液和固相浓度函数的固相扩散系数, 固相中的金属平衡浓度用  $F(c)$  表示, 在此过程中,  $\{F(c) - S\}$  是推动力。

## 结 论

由于工业活动所造成的水环境污染是水生态系质量负责部门极为关心的问题。除了溶解固体负荷增加外, 水生态系还接受相当数量的微量金属。这不仅危及于从水环境中摄取的食物质量, 而且也危及着以水生动植物为食物的某些生态物种。微量金属可以部分地溶解和部分地吸附在悬浮矿物上。问题是当河水、河口水和海水混合后, 吸附的微量金属会发生什么作用。

可以预料, 在含有几种金属和几种配位体的平衡体系中, 任何金属或配位体的分布和游离浓度, 都取决于该体系的所有其它组份的总浓度。

天然水的热力学平衡研究说明: 几乎所有的有机化合物都能和  $Cu$ 、 $Fe$ 、 $Pb$ 、 $Ni$ 、 $Co$  和  $Zn$  络合。在体系中没有更多的金属离子可以去络合, 而且外部的输入使体系内配位体浓度不断增加时, 则有机化合物就会与  $Ca$  形成络合物, 并且有少量的与  $Mg$  形成络合物。水环境中, 对大量和少量的金属离子具有强烈亲和力的任何络合剂, 都能够扰乱离子的分布状态。宏观和微观的地理区域以及在特定地点、不同时间内, 水环境中的微量金属浓度的差别都是很大的。多数情况是难以使微量金属的浓度与这样一些特征: 如混和与岩石性环境产生联系的。

在接受以稳定速度输入物的充分混合的湖或河口, 对于获得一种新反应物种的稳定状

态浓度所需要的时间,是通过由方程16中的参数 $\gamma$ 所给定的流出量或腐败的综合速度所控制。在水停留时间较长的水环境中, $1/\sigma$ 项比分解反应速度 $\alpha$ 小的多。在充分和经常混合的水体中分解速度较高。在较稳定的物质的情况中,稳定物质被认为在较长时间周期内性质不变。水系的大小及其停留时间不会限制本文所讨论的模式的应用。

在研究水环境中可降解物质的特性中,必须要考虑的主要一点是,需要获得一种稳定状态浓度所需时间的长短。在混合较充分的水体中,方程17把浓度定义为时间的函数。浓度(c)趋向于稳定状态值( $j/\gamma$ )的速度是由去除的联合速度 $\gamma$ 所支配的,另一方面,当沉积物的吸附作用对稳定状态浓度具有很少、甚至几乎没有影响时,这种模式的稳定状态值只由输入( $k$ )和去除( $\gamma$ )所决定。

为了确切地鉴定微量金属以及设法建立一个模式去预测它们的性能及在水和有关环境中的循环,就必须鉴别微量金属的各种化学和物理的状态,如颗粒的大小,络合物和整合物的偶发形式。这些特性对于它们在水中的运动过程,以及被水生动植物的利用和吸收都起到了重要的作用。还有一些证据说明:生态的相互作用影响着这些金属的浓度,以及微量金属在水环境中的迁移。

将微量金属带入水环境有着各种各样的来源,包括大气的降雨和降尘,人体的活动,河流的流动、采矿和水在土壤及矿物上面的流动。在某些情况下,这些来源的特定贡献可以得到鉴定。但是,一般说来,这方面的知识是很粗浅的,因此;水环境中微量金属的迁移,分布和金属一有机络合物适当的数学模式和计算机模拟还必须进一步去发展。

桑 坤 译自《Institute of Environmental Sciences》, Proceedings,  
P. 268—275 (1980). 赵明阳 校

## 海洋污染的评价与生物浓集

清 水 诚

海洋污染评价重要的一条是食用被污染的海产生物给人带来的影响。虽然影响的程度随海洋生物种类及污染物质的不同而有差异,但海洋生物都能摄取和浓集海水中的各种物质。本文仅就与海洋污染评价和生物浓集有关的几个问题作一叙述。

生物浓集现象常被用于监测污染。如果浓集程度高,则分析浓度高的海产生物比起分析浓度低的海水来,污染物质容易被检测出来。采用褐藻监测能清楚地了解敦贺或美浜核电站周围 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 的时空分布就是一个很好的例子。

推算由于海洋放射性污染所导致的人体内照射剂量的基础在于要知道摄取污染核素的量,这可用浓集系数、海水浓度和海产品摄取量这三个参数的乘积来求得。通常污染核素确定后,可由排放量来推算海水浓度,确定相应海产生物浓集系数(见表1)和摄取量,然后即可进行计算,此时,三个参数均视为定值。但实际上这三个参数是有变化的,因此了解其变化的程度很重要。

表1

海产物的浓集系数

| 元素 | 鱼类              | 无脊椎动物           | 海藻              |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|
| H  | 1               | 1               | 1               |
| Cr | $4 \times 10^2$ | $2 \times 10^3$ | $2 \times 10^3$ |
| Mn | $6 \times 10^2$ | $10^4$          | $2 \times 10^4$ |
| Fe | $3 \times 10^2$ | $2 \times 10^4$ | $5 \times 10^4$ |
| Co | $10^3$          | $10^3$          | $10^3$          |
| Sr | 1               | 6               | 10              |
| I  | 10              | 50              | $4 \times 10^3$ |
| Cs | 30              | 20              | 20              |

## 一、浓集系数

核素在生物中的浓度（以鲜重计）与水中浓度之比，即为浓集系数。生物中的浓度因各种因素而有所变化，其中有对应于环境参数（盐分、水温、水中该元素的浓度、共存元素的浓度等）以及生物学参数（性别、大小、年龄、食性、生殖周期等）的系统变化，也有相同条件下个体之间的随机变化。这种随机性误差变化在数据处理时与平均值具有同等的重要性。

知道变化的幅度有多大，这在各种计算中很重要，对于确定监测中取样的规模也很必要。Eberhardt 指出，在决定必要的样品数时，可利用变化系数（标准差/平均值）。但水栖生物中各种物质的浓度在个体间的变化程度有多大，对这方面的调查还不多。

作者分析了鲈类、壳类、鲛类海产品个体中的重金属元素，发现变化系数因元素、生物种类及脏器等不同而有20—80%的变化，其频数分布与正态分布不同，一般多为对数正态分布。海产品鲛肉中各种元素的浓度与鲛的体长有关，有三种类型：对汞、砷、铯一类元素，体长则浓度高；对锌、铁、铜、钴一类元素显示负相关关系；对硒一类元素，则体长与浓度无明显关系。体长在同种海产物中是系统变化的重要因素，而在不同种类之间体长的差别则往往需用食性来说明。

## 二、环境水中的浓度

推算生物污染时，通常假定环境水中污染核素的浓度不变。对核电站而言，采用污水排放口浓度的年平均值（核素总排放量/污水总排放量）作为评价的基础，并假定为连续排放，而实际上为间歇排放，两者之间虽差别不太大，但讨论间歇排放的日变化和年变化的影响仍有一定的意义。先讨论日变化的情况。核电站或后处理厂通常一天排放几小时低放废水，因而在短时间内作用于生物体的浓度比24小时连续排放时的日平均浓度要高出数倍。下面计算了连续排放与间歇排放对生物体内浓度的影响。

设日排放量为24个单位，因而连续排放时为每小时1个单位；如果每天排放4小时，则每小时即为6个单位。 $t$ 时刻生物体内的核素浓度 $Q_t$ 可由 $(t-1)$ 时刻生物体内的浓度、单位时间内的排泄量和摄入量算出。如果时间单位足够短，则下式成立：

$$Q_t = Q_{t-1} + CFS_t b - Q_{t-1} b \quad (1)$$

式中,  $CF$  为浓集系数,  $S_i$  为  $t$  时刻污水排放口的浓度,  $b$  为更新率 (物理半衰期足够长时, 就等于生物衰减常数)。这里, 取单位时间为 15 分钟, 即把 1 天分为 96 个时间单位。从  $Q=0$  开始, 计算每 15 分钟生物中的浓度, 并与 24 小时连续排放时的值进行比较。计算中取浓集系数为 100, 生物半排出期从 0.25 天—160 天分成六个等级。结果表明, 在一天排放 4 小时的情况下, 生物半排出期短者, 间歇排放时生物中核素的浓度比连续排放时约提高 10%, 随着生物半排出期的增长, 两者的差别缩小, 以至几乎没有差别。取 1 天的排放时间为 1、2、3、4、6、8、12、16 小时, 分别进行计算, 结果生物半排出期为 0.25 天者差别有时可超过 30%, 生物半排出期为几十天者差别在 1% 以内。

由于核企业的定期检修, 致使排放核素在一年中也有相当大的变化, 其计算方法与前面大致相同。在  $i$  月时生物中的浓度  $Q_i$  可用本月摄入量 and 考虑了本月衰减的上月的量之和来表示:

$$Q_i = Q_{i-1}e^{-b} + CFS_i(1 - e^{-b}) \quad (2)$$

以敦贺核电站为例进行了计算, 结果表明, 如果生物半排期很短, 由于生物中的浓度随每月环境水浓度的变化而变化, 并常保持平衡, 因而其年平均值与由环境水浓度的年平均值算得的结果相等。但必须注意, 这里所取环境水浓度的年平均值是各月浓度的算术平均值, 如果采用以排放水量为权数的加权平均值时就不相符。随着生物半排出期的增长, 生物中浓度的年平均值下降, 与由环境水浓度年平均值算得的结果无太大的差别。对于具有一般常见的生物半排出期的情况, 可认为环境水浓度的日变化和年变化都不会引起很大的差别。

### 三、水产食品的摄取量

食品摄取量也可以有相当大的变化。据有人对渔民的调查, 最典型的食品摄取量频数分布是偏向低摄取量一侧, 而在高摄取量一侧有拖尾。

从居民营养的调查资料来看鱼介类的消费情况, 由于职业不同而有差别, 变化系数可达 50—60%。地区之间也有差别。作食品消费的变化在内的照射评价时, 必须充分加以考虑, 应选择适宜的消费量数据。

### 四、评价与食物链

提到生物浓集, 往往涉及食物链。从浮游植物到浮游动物, 从小鱼到大鱼, 浓集程度逐级提高。当然情况并非都是如此, 实际情况较为复杂。例如, 水栖生物摄取污染物质的重要途径是饵料, 因此浓集程度与饵料有关, 这与生物等级的情况不同, 不能混淆。

如前所述, 生物中核素的浓度可用浓集系数乘以环境水浓度来求得。浓集系数涉及从水中摄取和从饵料中吸收两个方面。当环境水浓度处于均匀状态时, 可根据浓集系数来推算达到平衡时生物中的浓度。但如果环境水浓度分布不均匀, 就有了问题。例如, 栖于表层的鱼不仅捕食同一层的饵料, 还捕食下一层的饵料, 如果下一层的核素浓度比表层高, 还用表层水浓度来计算, 结果就会偏低。这种情况在深海投弃低水平固体废物时可能出现。此时就需考虑采用食物链转移的评价方法。

假定捕食物  $P$  栖于水层  $I$  并捕食这一层的饵料  $F_I$  和下一层的饵料  $F_{I-1}$ 。  $P$  中核素  $A$  的浓度  $P_A$  为直接由水中摄入的量以及由饵料摄入的量之和, 可用下式表示:

$$P_A = K_W W_{IA} + K_F U [\alpha F_{IA} + (1 - \alpha) F_{IA}] \quad (3)$$

式中,  $K_W$ 、 $K_F$ 分别为水和饵物的转移系数,  $U$ 为摄饵量,  $\alpha$ 为 $F_{IA}$ 占总摄饵量的比例。假设 $K_W$ 、 $K_F$ 为常数, 核素在水中呈均匀分布, 则 $P_A$ 中直接由水中摄取的那一部分的比例 $\omega$  (水所贡献的百分数) 也不变, 则由饵物摄入的那一部分的比例 (饵物所贡献的百分数) 为 $1 - \omega$ 。采用此 $\omega$ , 则 $K_W$ 可写成 $[CF]_{PA}\omega$ 。 $[CF]_{PA}$ 为 $P$ 对 $A$ 的浓集系数。 $K_F$ 为不断捕食某种饵物且达到平衡时捕食物与饵物的浓度之比。设 $F_A$ 为饵物 $F$ 中核素 $A$ 的浓度, 摄饵量为 $U$ , 消化道吸收率为 $\varepsilon$ , 更新率为 $\lambda_b$ , 则连续捕食此饵物达到平衡时捕食物中核素的浓度 $[P_A]_F$ 为 $UF_F(\varepsilon/\lambda_b)$ , 而 $K_F = [P_A]_F/F_A = U(\varepsilon/\lambda_b)$ 。严格讲, 应该用 $\lambda_{eff}$ 而不是 $\lambda_b$ , 但在物理半衰期比生物半排出期长的情况下, 用 $\lambda_b$ 也可以。

$K_F$ 与 $K_W$ 一样, 也可用 $\omega$ 来表示。饵物仅 $F$ 一种时, 由定义可得:

$$K_F = [P_A]_F/F_A = P_A(1 - \omega)/F_A = [CF]_{FA}(1 - \omega)/F_A$$

对于捕食 $F_I$ 和 $F_{II}$ 两种饵物时, 可将上式扩充为

$$K_F = \frac{[CF]_{FA}(1 - \omega)}{\alpha[CF]_{FIA} + (1 - \alpha)[CF]_{FIIA}}$$

这样,  $K_F$ 可用两种方法来求得。一是由摄饵和代谢的动态关系来求, 一是由浓集系数之比来求。只要充分了解所研究的生物对某核素的代谢情况, 这两种方法算出的 $K_F$ 应该相同。但由于现有资料不足, 其结果还不尽一致。

如果将一种捕食物扩大到 $k$ 种, 则可导出如下两个公式:

$$R_j^{\text{总}} = [CF]_{ji}\omega R^W + \frac{\phi\varepsilon}{\lambda_b} \left( \sum_k \alpha_k \cdot R_{ik}^{\text{总}} \right) \quad (4)$$

$$R_j^{\text{总}} = [CF]_{ji}\omega R^W + \frac{[CF]_{ji}(1 - \omega)}{\sum_k \alpha_k [CF]_{ik}} \left( \sum_k \alpha_k R_{ik}^{\text{总}} \right) \quad (5)$$

关于对深海投弃的评价, 就北太平洋水域而言, 可根据栖于这里的海洋生物资源的资料作出生态关联图 (如图1所示)。表2列出了考虑食物链与不考虑食物链而用水中浓度和浓集系数算得的两种结果的比较。这里用于比较的值是把 $K_F$ 作为浓集系数之比按式(5)来进行计算的结果, 并采用目前认为最合适的 $\omega$ 值。评价的目的主要是要知道经长时间后达到平衡时数值, 固此把 $K_F$ 作为浓集系数之比来进行计算的方法无论在原理上来看, 还是从现在所得到的各个参数的可靠性来看, 都是适当的。

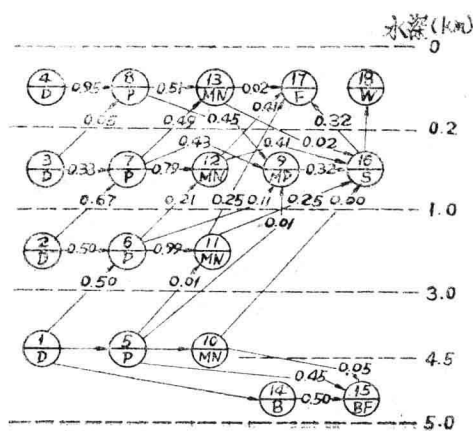


图1 北太平洋中部典型的生态关系图

- D: 浮游生物 (包括浮游植物)
- P: 大的浮游生物 (介虾类、海虾类等浮游动物)
- MP: 大的浮游生物 (糠虾类、小型裸鳃类等)
- MN: 小的自游生物 (裸鳃类等)
- B: 栖于深海底部的动物
- BF: 栖于深海底部的鱼类
- S: 墨鱼类
- F: 表层捕食的鱼类 (鲑鱼、金枪鱼、旗鱼、鲨鱼等)
- W: 鲸类 (抹香鲸、海豚等)