

· 研究简报 ·

珠江广州河段底泥中砷的形态分析

容庆新
(化学系)张银英* 唐永奎
(地理系)

摘 要

对底泥中4种结合态的几种形态砷(As(Ⅲ)、As(V)、甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐)的测定表明,底泥中砷的污染严重,平均为41.7ppm。酸溶解态、碱溶解态和残渣态含砷量分别占72.4%、8.8%和18.9%;水溶态含砷量为全砷量的千分之几(ppb级)。各结合态中都以无机砷为主,As(Ⅲ)占多数,占总砷量 $\frac{1}{2}$ 以上;有机砷占总砷量 $\frac{1}{2}$ 左右,以二甲基砷酸盐为主。

关键词 砷污染,底泥,砷的形态分析,珠江。

本文对珠江广州河段底泥中四种形态砷(①水溶解态,②酸溶解态,③碱溶解态,④残渣态)进行了测定,回收达84—120%,测定下限为0.05ppm。

1 实验部分

1.1 试剂的配制与仪器

参考文献[1 2]。

1.2 泥样的处理与砷的浸提

1.2.1 泥样的处理 将新鲜底泥离心分离20分钟。上层清液为孔隙水含水溶态砷。下层泥样用1N NaCl 20毫升洗涤,离心弃去NaCl溶液。放入干燥器中干燥后,用乳钵磨至100目,充分混匀,盛于棕色瓶中备用。

1.2.2 浸提 取2.00克干燥泥样以20毫升8N HCl振荡45分钟。分出浸提液,再用2×20毫升8N HCl浸提两次。将3次浸提液合并,用8N HCl稀释至100.0毫升。经酸浸提后的泥样,用20毫升1N NaCl洗涤。离心分出NaCl液后,用3×20毫升0.6N NaOH溶液振荡,每次4.5小时。合并3次浸提液,用水稀释至100.0毫升。用20毫升1N NaCl洗涤余泥,离心分离后的余泥作为残渣态处理——用HClO₄-HNO₃-H₂SO₄混合酸分解,赶走氧化氮后用水稀释至25毫升待用。

本文1987年4月收到

* 现在中国科学院南海海洋研究所

表1 珠江广州河段中砷的各结合态及形态分布
Tab.1 Distribution of As species in various states in Guangzhou section of Pearl River

编 号	酸溶解态(ppm) (A)				碱溶解态(ppm) (B)				残渣态 (ppm) (C)	全量 (ppm)	各结合态百分率%			
	As(T)	As(III)	As(V)	DMA MMA	As(T)	As(III)	As(V)	DMA MMA			(A)	(B)	(C)	
西—1	15.7	9.50	1.18	1.64	0.74	1.89	1.27	0.46	痕	2.19	17.0	79.4	9.55	11.1
西—2	23.9	14.3	4.76	3.48	1.33	7.71	6.60	痕	1.42	10.7	42.0	56.5	18.2	25.3
前—1	49.9	33.4	10.3	4.86	1.02	4.62	2.66	痕	1.55	痕	55.5	89.0	8.22	2.81
前—2	49.2	20.9	14.0	8.19	1.24	4.35	3.70	痕	0.77	痕	64.1	76.9	6.80	16.3
后—1	12.8	5.28	3.04	4.10	0.26	2.52	3.00	痕	痕	痕	38.4	34.0	6.67	59.3
后—2	22.4	10.9	4.25	3.11	0.76	2.46	1.35	0.46	0.62	痕	28.9	77.1	8.51	14.1
黄—1	37.0	22.4	7.47	5.36	1.30	3.09	1.89	痕	1.30	痕	45.3	82.0	6.84	11.2
黄—2	25.2	7.57	9.20	6.80	1.03	3.33	2.62	0.62	痕	痕	42.7	59.1	15.6	45.3
粒 砂	22.4	12.0	3.04	3.28	0.52	2.58	1.73	0.77	痕	痕	32.9	68.1	7.85	24.0
径 粉 砂	75.8	43.2	12.1	7.62	0.86	5.22	5.03	痕	痕	痕	92.9	81.7	5.62	12.7
分 粘 粒	97.3	56.8	13.8	15.2	1.79	0.42	5.19	0.46	0.58	痕	122.2	79.5	5.25	15.3
布 胶 体	129.4	86.0	13.5	22.7	1.96	9.04	5.95	1.64	1.44	痕	151.3	85.5	5.90	8.53

注: 1) 全量砷测定是取干燥泥样用消化法分解后直接测定;

2) As(T)也是未经形态分离而直接用酸提液(或碱提液)消化分解后测定;

3) 各结合态百分率是各结合态的As(T)与各结合态As(T)之和的比值;

4) MMA 甲基砷酸盐, DMA 二甲基砷酸盐

1.3 各种结合态中砷的分离与测定

分别吸取适量(如10.0毫升)的孔隙水、酸浸提液、碱浸提液,按文献[1]进行萃取分离。所得有机砷溶液进行硝化处理。最后,各种形态砷的待测液以砷化氢形式分离,用高锰酸钾液吸收,结晶紫——砷钼杂多酸法测定^[3]。结果见表1及2。

表2 几个选样点孔隙水的分析
Tab.2 Analysis of water-soluble state

编 号	水溶态(ppb)					
	As(T)	As(III)	As(V)	DMA	MMA	
纵向分布	西-1	88.0	18.8	53.8 ⁻	35.0	痕
	西-2	106.3	62.5	43.8	痕	痕
	后-2	48.0	痕	26.3 ⁻	18.8	痕
	黄-1	37.0	16.3	痕	21.3	痕

几种形态砷的工作曲线均经上述萃取分离和处理后制作。残渣态砷只测总量。

1.4 粒级分离与各种形态砷的测定

按常规方法^[4,5],以NaCl为分散剂,分成砂、粉砂、粘粒和胶体四种粒级。然后按上述1.2节对这四种粒级分别浸提,再进行几种形态砷的分离与测定。

1.5 采样断面布设

采样范围从流溪河下游至莲花山,分成四个分段,每个分段设两个采样断面(表3),在采样断面100平方米范围内采5个点。剥去表层5厘米的泥层(采样是在退潮时进行),采集5—15厘米深度的底泥,即时装入双层塑料袋内,密封。

表3 采样断面
Tab.3 Sampling fault plane

河 道	编 号	位 置
西航道	西-1	流溪河
	西-2	塞坝涌下
前航道	前-1	小港涌上约150米
	前-2	新洲镇对岸
后航道	后-1	广州钢铁厂下约200米
	后-2	耐火材料厂下约1公里
黄埔航道	黄-1	文冲船厂对岸
	黄-2	莲花山

2 结果与讨论

2.1 珠江广州河段砷的形态分析特征

2.1.1 各结合态总砷的分布与分配 河段底泥中砷含量平均为41.7ppm(底泥上层5~15厘米内)。河段内各处含砷量受附近污染源的直接影响。附近无明显污染源的点(西-1)砷含量最低(17ppm);有大型化工厂的点(前-2)则最高(64.1ppm)。

各结合态中以酸溶解态砷含量最高,平均占72.4%;残渣态次之,占18.9%(只有后-1点特别高,这可能与取样点附近有钢铁厂排出物有关);碱溶解态再次之,占8.8%;水溶态含砷量为全量的千分之几(ppb级)。各结合态之间的含量分配受污染源影响。化工、轻工和生活污染影响较大的底泥以酸溶解态为主;重工业污染明显,其残渣态含砷量最高(见图1)。

2.1.2 各种形态砷的分布特征 各结合态的砷都以无机砷为主,无机砷中以As(III)占多数,占总砷量一半以上;有机砷只占1/4左右,所以底泥中砷的甲基化倾向不高;有机砷以DMA为主要形态。就酸溶解态而言,底泥中各形态砷的含量顺序为:As(III)>As(V)>DMA>MMA。碱溶解态中As(III)占绝对优势,DMA次之,As(V)和MMA都很低。

由图2可见,As(III)+As(V)/As(T)在各个取样点的分布上变化较小,而As(III)/As(T)和As(V)/As(T)的变化相对较大,说明As(III)与As(V)的相互转化受环境变化较大。

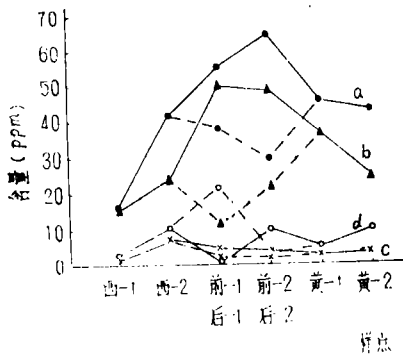


图1 各结合态砷含量纵向分布

Fig.1 Distribution of As species in various states

a. 砷总量, b. As(T)酸溶解态, c. As(T)碱溶解态, d)残渣态, ----后航道

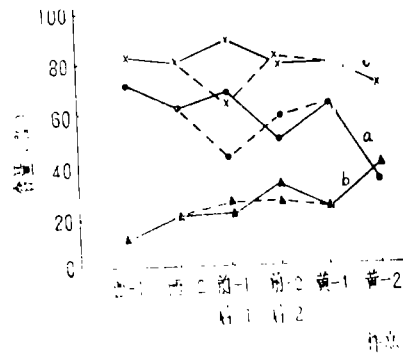


图2 酸溶解态无机砷含量纵向分布

Fig.2 Distribution of inorganic As species in HCl-extracting state

a. As(III)/As(T), b. As(V)/As(T), c. As(III)+As(V)/As(T)

2.2 粒径中砷形态和结合态的分布特征

2.2.1 各结合态砷的分布特征 由图3可见,无论是砷总量抑是酸溶解态或碱溶解态的总砷量,都是随粒径的减小而明显增加,这是由于颗粒越细,活性铁、铝的含量越高,吸附砷越多所致。经分析砂、粉砂、粘粒和胶体4种粒级的酸溶解态中含铁量分别为527、1097、1374和1772ppm。

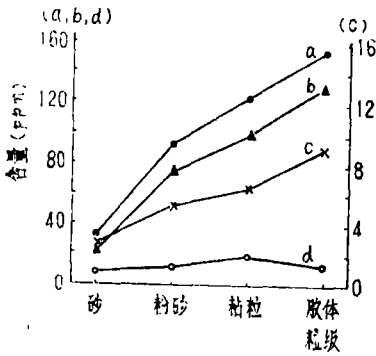


图3 各粒级中各结合态砷含量
Fig.3 Amounts of various As states in different sizes

a. 砷全量, b. 酸溶解态, c. 碱溶解态, d. 残渣态

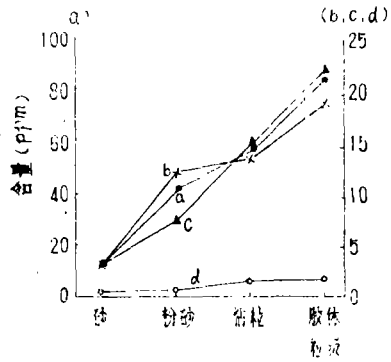


图4 酸溶解态中各粒级的砷形态含量
Fig.4 Distribution of As species of HCl-extracting state in different sizes

a. As(III), b. As(V), c. DMA, d. MMA

2.2.2 粒级中砷的形态特征 从图4可见, 酸溶解态中各粒级所含的砷都以As(III)为主砷(71~84%范围), MMA最少(<3%)。由图5可看到, 各形态在不同粒级上的含量百分率, 总体趋势基本一致。

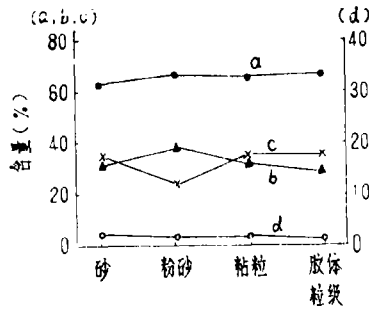


图5 各粒级中砷形态含量
Fig.5 Percentage of various As species in different sizes

a. As(III), b. As(V), c. DMA, d. MMA

可以认为砷形态的分配以环境条件和生活条件影响较大, 与粒径关系较小。

参 考 文 献

[1] 陈志澄、吴群河、黄卓尔, 分析测试通报, (1987), 3, 8.
 [2] 陈志澄、容庆新、吴群河, 环境化学, 6(1987), 5, 64.
 [3] 陈达仁、刘福宁, 分析化学, 11(1983), 4, 245.
 [4] 须馨俊男著, 严寿鹤等译, 粘土矿物学, 地质出版社, 1981, 8~30.
 [5] 中国农学会, 土壤农业化学常规分析法, 科学出版社, 1983年。

Study of Arsenic Species in Sediment in Guangzhou Section of Pearl River

Rong Qingxin Chang Yinying Tang Yonglian

Abstract

According to their characteristics, arsenic in sediment was classified into four states: water soluble, HCl-extracting, NaOH-extracting and residue. Four arsenic species, i.e. inorganic arsenic As(III) and As(V) and organic arsenic monomethyl arsonate and dimethyl arsonate (DMA) in sediment were analyzed by spectrophotometry after solvent extraction.

The results show that there are some rules for the arsenic in sediment. Arsenic concentration for all sampling sites is affected by pollution source around that. Arsenic concentration of HCl-extracting state is the highest in the sediment. In HCl-extracting and NaOH-extracting states, inorganic arsenic species is higher than organic arsenic. As(III) is predominant, and DMA is the major organic species.

Keywords arsenic pollution, sediment, arsenic species, Pearl River