

表层沉积物(生物膜)非残渣态组分的选择性萃取分离及其吸附铜/锌的特性

李 鱼^{1,2}, 王晓丽², 张 正², 郭书海³

(1. 华北电力大学能源与环境研究中心, 北京 102206; 2. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012;
3. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用化学萃取技术对表层沉积物(生物膜)的非残渣态组分(铁、锰氧化物及有机质)进行了分离, 并研究了表层沉积物(生物膜)非残渣态和残渣态组分吸附铜、锌的特性. 结果表明, 0.1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0.1 mol/L HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 缓冲溶液和体积分数为 30% 的 H_2O_2 可选择性地萃取分离表层沉积物(生物膜)非残渣态的锰氧化物、铁锰氧化物和有机质, 萃取率为 63.15% ~ 97.59%, 同时对非目的组分影响较小; 表层沉积物(生物膜)及其各组分对铜的吸附能力均大于对锌的吸附能力, 且生物膜及其各组分对铜、锌的吸附能力均高于表层沉积物及其相应组分对铜、锌的吸附能力; 表层沉积物(生物膜)非残渣态组分对铜、锌的吸附能力均大于残渣态组分, 且非残渣态组分中锰氧化物的单位吸附能力最强, 其次是铁氧化物, 而有机质的单位吸附能力较弱, 比锰氧化物低 2 个数量级, 说明生物膜对水体中痕量重金属的迁移转化作用强于表层沉积物, 而表层沉积物(生物膜)中金属(铁、锰)氧化物对水中痕量重金属起主要控制作用.

关键词 表层沉积物; 生物膜; 非残渣态; 选择性萃取; 重金属; 吸附

中图分类号 X131.3; X132

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2285-06

表层沉积物是水环境中重金属的汇集潜在的污染源^[1], 而自然水体生物膜是存在于表层沉积物表面的一类特殊表层沉积物^[2,3]. 研究表明, 表层沉积物(生物膜), 特别是表层沉积物(生物膜)中金属氧化物(铁、锰氧化物)和有机质^[4~14]对痕量重金属在水环境中的行为有重要影响. 以往研究通过统计分析^[4,5]、连续萃取^[6]、单一萃取^[7~9]、连续萃取再吸附^[10]和单一萃取再吸附^[11]等方法定性、半定量地研究表层沉积物中有机质和金属氧化物对重金属吸附的相对作用; Dong 等^[12~14]通过选择性萃取再吸附方法定量研究了人工基质(载玻片)上培养的生物膜中各主要组分对重金属吸附的贡献. 因此, 为定量地研究表层沉积物(或天然基质如岩石, 表层沉积物上生长的生物膜, 简称生物膜)中各组分对重金属吸附的贡献, 必须首先实现表层沉积物(生物膜)中各组分选择性萃取分离. 我们通过连续萃取技术研究发现, 人工基质上培养的生物膜中锰残渣态未检测出来, 铁的残渣态也仅为 2.6%^[15], 而天然基质上生长的生物膜中铁、锰的残渣态含量分别占总量的 45.3% 和 10%^[16], 表层沉积物(生物膜)中重金属残渣态在一般情况下生物可利用性差, 无环境意义^[17~19]. 建立适用于表层沉积物(生物膜)非残渣态组分选择性萃取的方法, 并定量研究其对重金属吸附的贡献, 将有助于进一步研究痕量重金属在水中的环境行为. 本文采用化学萃取技术对表层沉积物(生物膜)的非残渣态组分(铁锰氧化物及有机质)进行了选择性萃取分离, 研究表层沉积物(生物膜)非残渣态和残渣态组分吸附铜、锌的特性.

1 实验部分

1.1 样品的采集、前处理与主要化学组分的测定

选取松花江(吉林市江段临江门大桥下游 400 m 处)作为采集表层沉积物(生物膜)的水体. 参照

收稿日期: 2006-05-24.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2004CB418501)资助.

联系人简介: 李 鱼(1965 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染与控制化学、环境污染物形态、环境规划与评价研究. E-mail: liyuxx8@hotmail.com

文献[20]的方法采集及预处理生物膜,并按照《水和废水监测分析方法》中的采样方法在同一采样点同时采集表层沉积物样品,于实验室阴凉通风处自然晾干.当样品呈半干状态时,把块状样品捏碎,铺成薄层,继续在阴凉处风干,研磨,过200目筛后待用.

用 TOC-V_{CPH} 型岛津总有机碳分析仪(配置 SSM-5000A 型固体燃烧装置)测定表层沉积物(生物膜)有机质(总有机碳, TOC)含量;利用 WYX-9004 型(沈阳仪通仪器有限公司产品)原子吸收分光光度计测定沉积物(生物膜)HCl-HNO₃-HClO₄消解液中 Fe 和 Mn 的含量;采用改进的连续萃取法^[21]确定表层沉积物(生物膜)中铁和锰的形态.

1.2 样品的萃取分离

采用连续萃取技术对表层沉积物(生物膜)进行金属形态分析时发现,生物膜在组成上接近于表层沉积物,Fe 和 Mn 的残渣态含量很高,不可忽略^[16],根据连续萃取技术确定 Fe 和 Mn 的非残渣态总量(不同于质量分数为 10% 或 15% 的 HNO₃ 萃取确定的可萃取态总量^[12~14]),本文所研究的沉积物(生物膜)样品 Fe 和 Mn 残渣态含量分别占消解总量的 81% (76%) 和 45% (25%) (见表 1).

Table 1 Fractions of Fe and Mn in NSCSs and SSs determined by the modified sequential extraction procedure

Component	<i>w</i> (Mn) (%)		<i>w</i> (Fe) (%)	
	NSCSs ^a	SSs ^b	NSCSs ^a	SSs ^b
Exchangeable	1.94	0.62	0.00	0.00
Bound to carbonates	9.16	4.78	0.09	0.06
Bound to Mn oxides	48.27	26.54	1.57	0.80
Bound to Fe oxides	13.20	16.88	20.33	16.15
Bound to organic matter	2.80	5.74	1.81	2.11
Residual	24.63	45.44	76.21	80.88

a. NSCSs mean natural surface coatings sampled from the surface of the natural substance; *b.* SSs mean surficial sediments.

Dong 等^[12]利用 0.01 mol/L NH₂OH · HCl + 0.01 mol/L HNO₃ 萃取分离培养的生物膜中的锰氧化物,但由于表层沉积物(采集的生物膜)与培养的生物膜之间在组成上存在较大差异,残渣态含量较高^[16],0.01 mol/L NH₂OH · HCl + 0.01 mol/L HNO₃ 对沉积物(采集的生物膜)中锰氧化物的萃取效率不高,所以本文将 NH₂OH · HCl 和 HNO₃ 的浓度均提高到 0.1 mol/L;利用 0.3 mol/L Na₂S₂O₄ (pH = 6.0) 萃取沉积物(生物膜)中的铁/锰氧化物时^[12],萃取液中 S₂O₄²⁻ 及其分解产物的存在对样品的测试干扰很大,因此改用 0.2 mol/L (NH₄)₂C₂O₄ (pH = 3.0) 萃取分离样品中的铁/锰氧化物,萃取效果较好,而且对有机质的影响不大;采用质量分数为 10% 的草酸萃取分离沉积物(生物膜)中有机质的萃取效率低,萃取后样品上粘附的草酸不易洗净,使萃取后样品的 COD 值增高,且样品中相当量的铁/锰氧化物被同时萃取下来,本研究改用 H₂O₂ 萃取样品中的有机质.基于此,建立了表层沉积物(生物膜)的非残渣态组分选择性萃取分离方法如下:(1) 利用 0.1 mol/L NH₂OH · HCl + 0.1 mol/L HNO₃, 于室温(20 ~ 25 °C)下振荡 30 min,选择性分离样品非残渣态组分中的锰氧化物;(2) 利用 0.2 mol/L (NH₄)₂C₂O₄-H₂C₂O₄ 溶液,于室温(20 ~ 25 °C)下暗处振荡 4 h,萃取分离样品非残渣态组分中的铁/锰氧化物;(3) 利用体积分数为 30% 的 H₂O₂ 及电热板加热的方法选择性地提取样品中有机质.

1.3 铜和锌的吸附特性

各取(0.100 0 ± 0.000 1) g 表层沉积物(生物膜)样品于 100 mL 干燥的并经酸洗过的聚乙烯离心管中,用 MMS 溶液^[3] 配制 8 种浓度(15 ~ 300 μmol/L)的铜和锌吸附溶液 [pH = (6.0 ± 0.1)] 各 50 mL,用 0.01 mol/L HNO₃ 和 NaOH 调节并保持其 pH = (6.0 ± 0.1),于 25 °C 连续振荡 24 h,进行平行吸附实验^[3].经选择性萃取后的样品用 20 mL MMS 溶液洗涤,离心,弃去上清液,重复洗涤 3 次后向离心管中加入铜和锌吸附溶液,同上进行平行吸附实验^[3].用 WYX-9004 型 FAAS 测吸附前后溶液中铜和锌的初始浓度和平衡浓度,利用差减法计算被沉积物(生物膜)吸附的铜和锌的量.

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物(生物膜)的主要化学组成

表层沉积物(生物膜)的主要化学组成(铁氧化物、锰氧化物和有机质,见表 2)相似,其中有机质

的含量最高,其次是铁氧化物,含量最低的是锰氧化物.生物膜中铁氧化物的含量是表层沉积物中铁氧化物含量的1.2倍,而生物膜中锰氧化物和有机质的含量约是表层沉积物中含量的1.5倍.生物膜中Fe和Mn的可萃取态总量分别为123.72 $\mu\text{mol Fe/g}$ 和8.61 $\mu\text{mol Mn/g}$,相当于生物膜中Fe和Mn的HCl-HNO₃-HClO₄萃取总量的24%和75%.而表层沉积物中Fe和Mn的可萃取态总量低于生物膜中的Fe和Mn可萃取态总量,只相当于表层沉积物中Fe和Mn的HCl-HNO₃-HClO₄萃取总量的19%和55%,即生物膜中的Fe和MnHCl-HNO₃-HClO₄萃取总量高于表层沉积物,且Fe和Mn的可萃取态总量占HCl-HNO₃-HClO₄萃取总量的比例也高于表层沉积物.

Table 2 Concentrations of the non-residual and residual components in NSCSs and SSs before and after extraction

Residual component	Fe oxides		Mn oxides		Organic materials	
	NSCSs	SSs	NSCSs	SSs	NSCSs	SSs
Pseudo-total amount, $c^*/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	502.51 \pm 10.89	437.65 \pm 6.71	11.29 \pm 0.24	7.32 \pm 0.29	1592.87 \pm 107.42	1049.91 \pm 110.45
Total extractable amount, $c^*/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	123.72 \pm 8.42	83.68 \pm 2.23	8.61 \pm 0.41	3.99 \pm 0.23	1592.87 \pm 107.42	1049.91 \pm 107.42
Removal(%)	100	100	100	100	100	100
NH ₂ OH·HCl extraction, $c^*/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	110.38 \pm 2.67	65.19 \pm 2.03	2.40 \pm 0.01	1.47 \pm 0.55	1572.96 \pm 103.11	1014.32 \pm 103.11
Removal(%)	10.78	22.09	72.12	63.15	1.25	3.39
Oxalate extraction, $c^*/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	5.22 \pm 0.23	2.02 \pm 0.30	0.36 \pm 0.06	0.35 \pm 0.08	1588.09 \pm 125.40	1005.71 \pm 85.75
Removal(%)	95.78	97.59	95.82	91.30	0.30	4.21
H ₂ O ₂ extraction, $c^*/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	123.04 \pm 8.80	83.42 \pm 4.42	5.50 \pm 0.21	2.67 \pm 0.16	428.96 \pm 43.21	313.82 \pm 12.17
Removal(%)	0.55	0.31	36.12	33.05	73.07	70.11

* c means concentration of each component(average \pm one standard deviation, $n=5$).

2.2 表层沉积物(生物膜)中非残渣态组分的萃取分离

表层沉积物(生物膜)中铁、锰和有机质的萃取分离结果见表2.利用0.1 mol/L NH₂OH·HCl + 0.1 mol/L HNO₃萃取表层沉积物时,样品中锰氧化物的萃取效率可达到63%,而沉积物中只有不到4%的有机质被萃取下来,说明对于锰氧化物和有机质而言,盐酸羟胺可以选择性地萃取分离沉积物中的锰氧化物;但同时可以发现,利用盐酸羟胺萃取沉积物中的锰氧化物时,沉积物中22%左右的铁氧化物被同时萃取下来,这是由沉积物中铁的结合形态决定的.由表1可见,沉积物中铁可萃取态总量的5%是以锰氧化物结合态的形式存在的,所以利用盐酸羟胺萃取锰氧化物时过多的铁氧化物也将被萃取下来.根据Turner等^[9]的研究结果发现,NH₂OH·HCl虽然对无定形锰氧化物具有选择性,但同时可将沉积物中的部分无定形铁氧化物和碳酸盐结合态的Fe萃取下来.与表层沉积物相比,0.1 mol/L NH₂OH·HCl + 0.1 mol/L HNO₃对生物膜中锰的选择性更好,膜中锰的萃取率达到了72%,较表层沉积物提高了近10%,而非目标组分铁的萃取率降低了11%.

(NH₄)₂C₂O₄-H₂C₂O₄缓冲溶液对表层沉积物中目标组分铁、锰氧化物的萃取率均在91%以上,而对非目标组分有机质的提取效率低于5%;与0.1 mol/L NH₂OH·HCl + 0.1 mol/L HNO₃萃取锰氧化物不同,(NH₄)₂C₂O₄-H₂C₂O₄缓冲溶液对生物膜的萃取效率接近表层沉积物,其中目标组分的萃取率均达到了95%,非目标组分的萃取率小于1%.

体积分数为30%的H₂O₂对于表层沉积物与生物膜中各组分的萃取分离效果相似,其中70%的目标组分有机质被萃取,而只有不到1%的非目标组分铁氧化物被同时提取,说明对于有机质和铁氧化物来说,H₂O₂可选择性地萃取分离表层沉积物(生物膜)中的有机质;但同时有近30%的锰氧化物被萃取下来.Chao^[21]的研究结果表明,利用H₂O₂提取沉积物中的有机质时,若样品未经过还原性试剂的处理,则H₂O₂很容易将样品中部分还原性锰氧化物提取下来.

2.3 表层沉积物(生物膜)对铜和锌的吸附

吸附实验结果表明,平行样间的相对标准偏差在5%以内,说明表层沉积物(生物膜)及其各组分对吸附铜、锌的吸附实验重现性较好.Langmuir等温吸附曲线可以较好地表达表层沉积物(生物膜)及其各组分吸附铜和锌的吸附特性(图1).Langmuir等温吸附曲线中 Γ_{max} 可表示表层沉积物(生物膜)吸附铜和锌的能力,生物膜吸附铜和锌的能力大于表层沉积物,约是表层沉积物吸附铜、锌的能力的1.1~1.2倍.这主要是由于生物膜的活性组分,如铁、锰氧化物和有机质的含量高于表层沉积物所

致. Li 等^[22]通过相关分析发现, 表层沉积物和生物膜对重金属的吸附能力与样品中的铁、锰氧化物和有机质的含量相关, 尤其与铁、锰氧化物的含量呈显著正相关, 本研究中生物膜样品铁、锰氧化物和有机质含量明显高于表层沉积物, 导致生物膜对铜、锌的吸附能力高于表层沉积物. 由图 1(A) 还可以看出, 表层沉积物(生物膜)对铜的吸附能力大于对锌的吸附能力, 约是对锌吸附能力的 2.7 倍, 其原因在于铜与锌间的理化性质差异, 如二者的一级水解常数、电负性、离子半径及电荷/半径比等均存在差异^[23, 24].

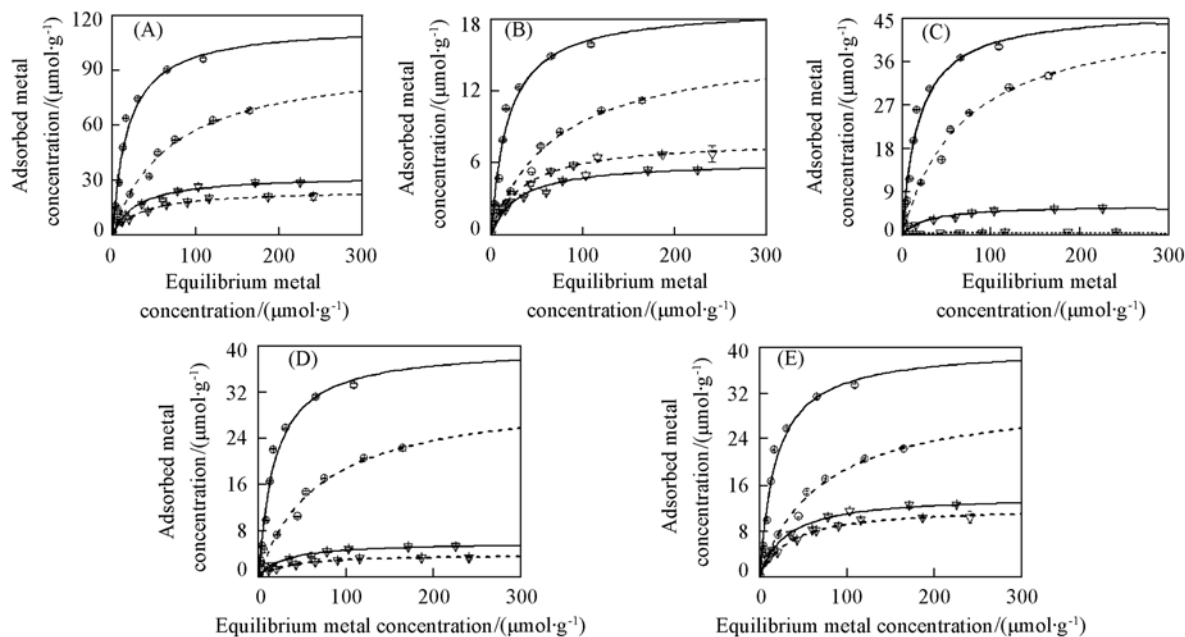


Fig. 1 Estimated Cu and Zn adsorption to the components of NSCSs and SSs

Error bars indicate ± 1 deviation. (A) Adsorption to the untreated; (B) adsorption to Fe oxides; (C) adsorption to Mn oxides; (D) adsorption to organic materials; (E) adsorption to residues. — NSCSs; - - - SSs; \circ Cu; ∇ Zn.

经 $0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 缓冲溶液和体积分数为 30% 的 H_2O_2 处理后, 表层沉积物(生物膜)对铜和锌的吸附能力均下降, 其中经 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 缓冲溶液处理后的表层沉积物(生物膜)的吸附能力最低, 对铜的最大吸附量由 $96.55 (114.88) \mu\text{mol/g}$ 下降到 $36.54 (39.80) \mu\text{mol/g}$, 下降了 60% 以上; 对锌的吸附能力由原来的 $26.81 (32.44) \mu\text{mol/g}$ 下降到 $16.13 (20.66) \mu\text{mol/g}$, 下降了近 40%; 经 $0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3$ 萃取后的表层沉积物(生物膜)对铜的最大吸附量为 $62.12 (71.70) \mu\text{mol/g}$, 下降了约 35%, 而对锌的吸附能力仅降低了 15%; 经 30% H_2O_2 处理后的表层沉积物(生物膜)对铜和锌的吸附能力与 $0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 0.1 \text{ mol/L HNO}_3$ 提取后的沉积物(生物膜)的吸附能力相当, 对铜的吸附能力降为 $58.64 (60.04) \mu\text{mol/g}$, 对锌的吸附能力降为 $21.60 (25.81) \mu\text{mol/g}$. 说明对于表层沉积物(生物膜)中的 3 种主要化学组成(铁、锰氧化物和有机质)来说, 锰氧化物对重金属的吸附能力与有机质相当, 但综合考虑铁、锰氧化物的吸附能力则金属氧化物对重金属的吸附作用强于有机质.

2.4 表层沉积物(生物膜)中各组分对铜、锌吸附的贡献

根据 Dong^[12~14] 以及 Turner 等^[9] 的研究结果, 若萃取剂的选择性较好, 并忽略表层沉积物(生物膜)中各组分的相互影响, 可以近似地认为萃取后表层沉积物(生物膜)吸附能力的下降是由于样品中活性组分(锰氧化物、铁氧化物和有机质)的部分去除所引起的, 即表层沉积物(生物膜)中各组分对其吸附重金属的贡献可表示为

$$\Gamma = aM_{\text{Fe}} + bM_{\text{Mn}} + cM_{\text{OM}} + dM_{\text{Re}}$$

式中, Γ 表示表层沉积物(生物膜)对重金属的最大吸附量; a , b , c 和 d 分别表示样品中铁、锰、有机质和残渣态的百分含量; M_{Fe} , M_{Mn} , M_{OM} 和 M_{Re} 分别表示可萃取态(非残渣态)的铁、锰和有机质及残渣态组分对沉积物(生物膜)吸附重金属的贡献. 将 M_{Fe} , M_{Mn} , M_{OM} 和 M_{Re} 分别除以样品中铁、锰和有机

质的可萃取态总量及样品的残渣态总量, 可得到样品中可萃取态铁、锰和有机质及残渣态组分对样品吸附重金属的相对贡献, 即 $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Fe}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Mn}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g TOC}}$ 和 $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Re}}$, 从而可以在同一基础上考察沉积物(生物膜)中各组分对重金属吸附的作用, 各组分间的吸附能力更具可比性. 根据表 2 中的数据 and 表层沉积物(生物膜)(原样及采用不同萃取条件处理后的样品)对铜和锌的吸附数据, 求得表层沉积物(生物膜)各组分对铜和锌吸附的贡献, 结果列于表 3.

Table 3 Estimated Cu and Zn adsorption to Fe, Mn oxides, OM and residues in the NSCSs and SSs on a molar basis *

Adsorption capacity	Cu		Zn	
	NSCSs	SSs	NSCSs	SSs
M adsorption to Fe oxides, $M_{\text{Fe}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ particles})$	22.508 1	15.931 5	6.111 7	7.928 6
M adsorption capacity of Fe oxides, $\Gamma_{\text{MFe}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Fe})$	3.257 5	3.409 0	0.884 5	1.696 5
$\Gamma_{\text{MFe}}/(\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe})$	0.181 9	0.190 4	0.049 4	0.094 8
M adsorption to Mn oxides, $M_{\text{Mn}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ particles})$	55.711 7	47.230 1	6.166 7	0.557 4
M adsorption capacity of Mn oxides, $\Gamma_{\text{MMn}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Mn})$	117.480 6	215.218 5	13.043 7	2.539 7
$\Gamma_{\text{MMn}}/(\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Mn})$	6.474 2	11.832 7	0.716 6	0.139 6
M adsorption to OM, $M_{\text{OM}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ particles})$	47.328 5	31.730 5	5.978 4	3.898 2
M adsorption capacity of OM, $\Gamma_{\text{MOM}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ TOC})$	2.473 8	2.516 2	0.312 5	0.309 1
$\Gamma_{\text{MOM}}/(\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ TOC})$	0.029 4	0.030 2	0.003 8	0.003 7
M adsorption to residues, $M_{\text{Re}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ particles})$	10.723 6	1.653 3	14.189 8	12.160 6
M adsorption capacity of residues, $\Gamma_{\text{MRe}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ residues})$	0.011 0	0.001 7	0.014 6	0.012 4

* M means metal ion such as Cu^{2+} or Zn^{2+}

由表 3 可见, 表层沉积物(生物膜)的非残渣态组分(铁氧化物、锰氧化物和有机质)对铜和锌的最大吸附量($M_{\text{Fe}} + M_{\text{Mn}} + M_{\text{OM}}$)分别为 94.89(125.55)和 12.38(18.26) $\mu\text{mol/g}$, 大于残渣态组分的吸附能力 M_{Re} , 尤其是非残渣态组分对铜的吸附能力远大于残渣态的吸附能力, 约是残渣态吸附能力的 1 个数量级. 为了在同一基础上考察沉积物(生物膜)中各组分对铜和锌吸附的相对贡献, 本文重点考察了各组分的单位吸附量, 即 $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Fe}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Mn}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g TOC}}$ 和 $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Re}}$. 结果表明, 沉积物(生物膜)中的锰氧化物对铜、锌的单位质量吸附能力最强, 分别为 215.22(117.48)和 2.54(13.04) $\text{mmol Cu or Zn/g Mn}$, 较铁氧化物或有机质高近 2 个数量级, 而较残渣态组分高近 3~4 个数量级, 从而说明残渣态组分对重金属的单位吸附能力与非残渣态各组分相比可忽略不计.

为了考察样品中各组分的单位量吸附能力, 本文将单位质量吸附能力 $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Fe}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g Mn}}$, $\Gamma_{\text{mmol Cu or Zn/g TOC}}$ 进一步转化为单位量吸附能力 $\Gamma_{\text{mmol M/mol Fe}}$, $\Gamma_{\text{mmol M/mol Mn}}$ 和 $\Gamma_{\text{mmol M/mol TOC}}$. 由表 3 可见, 铁氧化物、锰氧化物和有机质的单位量的吸附能力相差很大, 从大到小依次为 $\Gamma_{\text{mmol M/mol Mn}} > \Gamma_{\text{mmol M/mol Fe}} > \Gamma_{\text{mmol M/mol TOC}}$, 且依次相差 1 个数量级. 说明与金属(Fe, Mn)氧化物相比, 有机质对铜、锌的单位吸附能力可忽略不计, 金属氧化物对沉积物(生物膜)吸附重金属的相对贡献远远大于有机质, 与 Dong 等^[12~14]对培养的生物膜吸附重金属的结论相一致, 即培养的生物膜中金属氧化物对重金属的吸附贡献大于有机质, 金属氧化物对重金属的迁移转化作用大于有机质.

参 考 文 献

- [1] Ryssen R. V., Leermakers M., Baeyens W.. Environmental Science & Policy[J], 1999, 2(1): 75—86
- [2] Headley J. V., Gandrass J., Kuballa J. et al.. Environ. Sci. Technol. [J], 1998, 32(24): 3968—3973
- [3] Dong D., Nelson Y. M., Lion M. L. et al.. Water Res. [J], 2000, 34(2): 427—436
- [4] Wang F., Chen J.. Wat. Res. [J], 2000, 34(2): 694—698
- [5] Lin J., Chen S.. Environment International[J], 1998, 24(3): 345—352
- [6] Jones B., Turki A.. Marine Pollution Bulletin[J], 1997, 34(10): 768—779
- [7] Young L. B., Harvey H. H.. Geochim. Cosmochim. Acta[J], 1992, 56(3): 1175—1186
- [8] Turner A.. Estuar. Coast. Shelf Sci. [J], 2000, 50(3): 355—371
- [9] Turner A., Millward G. E., Roux S. M. L.. Marine Chemistry[J], 2004, 88(3/4): 179—192
- [10] Lion L. W., Altmann R. S., Leckle J. O.. Environ. Sci. Technol. [J], 1982, 16(10): 660—666
- [11] Fujiyoshi R., Okamoto T., Katayama M.. Appl. Radiat. Isotopes[J], 1994, 45(2): 165—170

- [12] Dong D. M., Derry L. A., Lion L. W.. Water Res. [J], 2003, **37**(7): 1662—1666
- [13] Dong D. M., Hua X. Y., Li Y. *et al.*. Environmental Pollution[J], 2002, **119**(3): 317—321
- [14] Dong D. M., Hua X. Y., Li Y. *et al.*. Environ. Sci. Technol. [J], 2003, **37**(18): 4106—4112
- [15] Li Y., Yang F., Dong D. M. *et al.*. Chemosphere[J], 2006, **62**(10): 1709—1717
- [16] LI Yu(李 鱼), CHEN Jie-Jiang(陈界江), WANG Xiao-Li(王晓丽) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(4): 627—631
- [17] Ma L., Rao G. N.. Journal of Environmental Quality[J], 1997, **26**(1): 259—264
- [18] Mester Z., Cremisini C., Ghiara E. *et al.*. Analytical Chemical Acta[J], 1998, **359**(1/2): 133—142
- [19] Barona A., Arangniz I., Elfas A.. Chemosphere[J], 1999, **39**(11): 1911—1922
- [20] DONG De-Ming(董德明), LI Yu(李 鱼), HUA Xiu-Yi(花修艺) *et al.*. Environmental Science(环境科学)[J], 2003, **24**(1): 131—134
- [21] Chao T. T.. Geochem. Explor. [J], 1984, **20**: 101—135
- [22] Li Y., Wang X., Wang Y. *et al.*. Journal of Environmental Sciences[J], 2005, **17**(1): 126—129
- [23] Gomes P. C., Fontes M. P. F., da Silva A. G. *et al.*. Soil. Sci. Am. J. [J], 2001, **65**: 1115—1121
- [24] Dong D. M., Li Y., Zhang J. *et al.*. Chemosphere[J], 2003, **51**(5): 369—373

Selective Extraction and Separation of Non-residual Components in the Surficial Sediments(Surface Coatings) and Adsorption Characteristics of Cu and Zn

LI Yu^{1,2*}, WANG Xiao-Li², ZHANG Zheng³, GUO Shu-Hai³

(1. Energy and Environmental Research Center, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract The selective separation of non-residual components of surficial sediments(surface coatings) was performed *via* chemical extraction techniques and then Cu and Zn adsorption to the non-residual components and residual component of surficial sediments(surface coatings) were investigated. The results indicate that 0.1 mol/L NH₂OH · HCl + 0.1 mol/L HNO₃, (NH₄)₂C₂O₄-H₂C₂O₄ buffer solution and 30% H₂O₂ could remove Mn oxides, Fe/Mn oxides and organic materials from the non-residual components of surficial sediments (surface coatings) with the efficiency ranging from 63.15% to 97.59%, and the effects of extraction on non-target components were negligible. Cu adsorption to the surficial sediments(surface coatings) and the individual component of surficial sediments(surface coatings) were much greater than those of Zn, and the adsorption capability of surficial sediments was much smaller than that of surface coatings. Furthermore, Cu and Zn adsorption to the non-residual components of surficial sediments(surface coatings) were much greater than those to residual component, and that the greatest contribution to metals adsorption on a molar basis was from Mn oxides in the non-residual component. Metals adsorption capacities of Mn oxides exceeded those of organic materials by two orders of magnitude, and the estimated contribution of the residual component to metals adsorption was insignificant. These results imply that the role of surface coatings in transformation and cycling of heavy metals in aquatic environments was more important than that of surficial sediments, and the relative importance for controlling heavy metals in aquatic environments was attributed to metal(Fe and Mn) oxides.

Keywords Surficial sediment; Surface coating; Non-residual fraction; Selective extraction; Heavy metal; Adsorption

(Ed.: K, G)