

泉州湾潮间带表层沉积物中酸可提取相重金属*

于瑞莲^{1,2} 王荔娟¹ 胡恭任¹ 赵元慧²

(1 华侨大学环境科学与工程系, 泉州, 362021; 2 东北师范大学环境科学系, 长春, 130024)

摘 要 本文用 ICP-AES 分析了泉州湾潮滩表层沉积物中 9 种重金属元素 (Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, V) 的酸可提取量, 测定了沉积物的粒度组成及其 TOC、S²⁻ 和 CaCO₃ 含量. 相关分析表明, 潮滩沉积物中酸可提取重金属主要来源于沿岸工农业废水排放及滩涂养殖用药, 尤其是 Zn、Pb、Cu 与国内其它海湾和河口相比存在明显富集, 受人类活动影响较大; 沉积物中酸可提取重金属主要存在于细颗粒中, 且主要与无定型铁氧化物及有机质结合.

关键词 酸可提取相, 重金属污染, 潮间带沉积物, 泉州湾.

潮滩是海洋与陆地的过渡地带, 是海陆交互作用的一个重要界面, 具有水动力作用强烈、泥沙输移和冲淤变化频繁、Eh 和 pH 等物理化学条件复杂多变、生物种类丰富多样等特点, 它也是一个典型的环境脆弱带和敏感带, 极易受到人类活动的破坏, 是滨岸地区重金属污染物的主要归属场所之一^[1]. 聚集在潮滩中的重金属除了直接危害潮滩生物和通过食物链威胁人类健康外, 在环境条件改变时有可能再次释放而造成近岸水域的“二次污染”.

环境中重金属的可迁移性和生物可利用性与其存在形态有关. 沉积物中重金属活性态的提取方法主要有两种: 一是采用多级顺序提取法中的非残渣态之和; 二是直接用某一选择性化学试剂 (如稀酸、螯合剂、中性盐、缓冲试剂等) 萃取. 稀盐酸提取法是单一化学试剂提取法中研究和最为广泛的方法之一, 被认为是评价沉积物中重金属活动性及是否受人为污染影响的一种快速、有效的提取方法^[2]. 经过一系列的环境变化, 沉积物中的酸可提取重金属元素易被释放到水体, 形成“二次污染”^[2,3].

本文用 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸萃取泉州湾潮滩表层沉积物中的重金属, 分析其沿岸分布特征, 初步探讨活性重金属的人为源及其对环境的潜在危害, 为潮滩环境保护提供基础数据和重要参考.

1 样品的采集与分析

泉州湾地处福建省东南部、台湾海峡西岸, 湾口向东敞开并与台湾海峡相连, 属半敞开性海湾, 近年来, 沿岸滩涂重金属污染日趋严重, 有必要对泉州湾滩涂湿地重金属污染状况进行调查和研究.

2006 年 11 月, 退潮时于泉州湾沿岸出露的滩涂设置 16 个采样点 (表 1). 采集 0—5 cm 的表层沉积物, 装入可密封塑料袋中于 -20 °C 冷冻保存. 将冷冻后的沉积物置于干净通风处晾干, 剔除杂物, 用玛瑙研钵轻轻研磨, 过 63 μm 尼龙筛, 筛下样装入塑料袋密封, 置于干燥处保存、备用.

准确称取 1.0 g 沉积物样品于 50 mL 塑料离心管中, 加入 15 mL 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸, 22 ± 5 °C 下振荡提取 24 h, 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 过 0.45 μm 滤膜, 滤液移入 100 mL 容量瓶. 用超纯水洗涂残渣 2—3 次, 合并滤液, 用 3% 硝酸定容, 4 °C 保存, 待测. 提取液用美国 PE 公司的 2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定.

2 沉积物的主要理化性质

沉积物的主要理化参数见表 1. pH 值、盐度和 Eh 为采样现场测定, 其余参数用粒径 < 63 μm 的样品测定. 细粒组分 (粉砂 + 粘土) 含量测定: 准确称取约 5.0000 g 未过筛的干沉积物样品于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 10% 的六偏磷酸钠溶液, 放置 16 h 以上, 待样品彻底分散后, 用去离子水淋洗

2008 年 9 月 1 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (40673061); 泉州市科技计划资助项目 (2008Z9).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

样品,使其通过孔径为 $63\mu\text{m}$ 的尼龙筛,将滤过样品在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右下烘干至恒重,其质量即为沉积物细粒组分的含量.沉积物的有机质含量用焙烧法测定:称取 1.000 g 土样,先在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重 (W_1),然后在马弗炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 后再次称重 (W_2),据此计算出的沉积物燃烧失重可以反映出沉积物中有机质的含量 (%).沉积物中的 CaCO_3 含量的测定:准确称取 1.0000 g 沉积物样品于 50 ml 小烧杯内,加入 5 ml 含 0.1% 硫酸铜的 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$,称取此时小烧杯的总重量.不时轻轻摇动小烧杯,使 HCl 与沉积物样品充分接触. 2 h 后,准确称重,得到反应前后的重量之差再减去空白重量之差为 P .以 0.1000 g CaCO_3 代替沉积物样品和一个挥发空白,重复上述步骤,得到重量之差再减去空白重量之差为 Q .样品中的 CaCO_3 的含量可用下式表示:

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 0.1 \times P \times 100 / Q;$$

上述反应体系称重后,用具塞塑料离心管离心 ($4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min),上清液转移到 250 ml 或 400 ml 烧杯中,用蒸馏水轻洗沉淀 $3\text{--}5$ 次并离心,去掉以上步骤的上清液,保留沉淀备用.在沉淀中,加入新配王水 5 ml , $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ 下消解 2 h (开盖).离心,上清液转移至约 100 ml 烧杯内.用蒸馏水多次 ($3\text{--}5$ 次,每次约 10 ml) 洗涤沉淀并离心,上清液合并于烧杯内,用蒸馏水稀至 200 ml .加入 $6\text{--}8\text{ mL } 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH ,使 pH 值在 $1.0\text{--}1.5$.加入 1% EDTA 溶液 10 ml .将溶液加热至沸腾,并在不断搅拌下用 5% 的 BaCl_2 溶液沉淀,检查沉淀是否完全.若仍有沉淀或浑浊产生,需再加数滴 BaCl_2 溶液,直至沉淀完全.然后将体系微沸 10 min ,在约 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中保温陈化约 1 h .冷却至室温,用慢速定量滤纸过滤,并用热蒸馏水洗涤沉淀 $3\text{--}5$ 次,至无 Cl^- .将沉淀和滤纸移入已在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重的瓷坩埚中,烘干、灰化后,再在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重,准确称重,根据所得 BaSO_4 质量,计算含 S^{2-} 量.

表 1 沉积物的主要理化参数

Table 1 Main physical-chemical parameters of sediments

序号	采样位置	pH	盐度 ‰	Eh/mV	TOC ‰	S^{2-} ‰	CaCO_3 ‰	细颗粒 %
1	下洋	7.6	16.4	207	1.48	0.63	9.49	65.2
2	下垵	6.5	10.6	-136	1.12	0.55	4.36	56.7
3	秀涂	6.5	14.3	-27	1.19	0.30	1.73	69.5
4	下垵	6.4	11.3	74	1.23	0.39	3.19	77.3
5	白崎	6.6	11.0	227	1.45	0.63	2.44	84.6
6	后诸	6.3	1.7	-29	1.32	0.34	3.28	71.9
7	北星	6.3	3.7	155	1.43	0.22	8.16	67.1
8	东梅	6.3	1.7	-248	0.81	0.56	1.42	74.1
9	罴埔	6.9	8.4	-98	0.99	0.18	2.41	77.1
10	洋埭	7.2	8.6	7	1.88	0.79	5.59	79.4
11	陈埭	7.1	4.3	10	1.43	0.30	0.52	68.9
12	西滨	7.1	3.8	-47	1.25	0.46	4.38	75.5
13	水头	7.1	6.8	-101	1.62	1.40	6.34	80.8
14	蚶江	7.0	4.2	198	1.50	0.28	4.15	80.3
15	石湖	7.4	4.2	198	1.19	0.38	7.24	78.4
16	大厦	7.0	0.5	184	0.18	0.90	6.82	23.8

沉积物的 pH 值、盐度和 Eh 范围分别为 $6.3\text{--}7.6$, $0.5\%\text{--}16.4\%$ 和 $-248\text{mV}\text{--}227\text{mV}$, 为弱酸性、中性或弱碱性的还原性环境;沉积物中表征有机质多少的 TOC 含量范围为 $0.18\%\text{--}1.88\%$; S^{2-} 和 CaCO_3 含量范围分别为 $0.18\%\text{--}1.40\%$ 和 $0.52\%\text{--}9.49\%$;除 16 外,沉积物中细颗粒 ($d_p < 10\mu\text{m}$, 即细粉粒 + 粘粒) 含量普遍较高 ($56.7\%\text{--}84.6\%$), 多为粘土质粉砂及粉砂质粘土.

3 沉积物中酸提重金属的含量及分布特征

泉州湾潮滩沉积物中酸提重金属的含量分布见图 1. 不同采样点的沉积物中酸提重金属的含量各

异,可能是由岩石风化、水土流失、污染源排放和沉积物属性(pH、Eh、有机质等)共同作用的结果^[5],他们通过影响重金属的活动性和生物吸收及代谢过程,从而改变重金属的生物毒性^[6].

从总的分布规律(图1)来看,泉州湾南岸滩涂沉积物中酸提重金属含量水平普遍高于北岸滩涂沉积物中的含量水平,这主要是由于泉州湾南岸为工业发达的晋江市、石狮市辖区,而北岸为工业发展相对较晚的惠安县辖区,南岸工业排污情况明显比北岸严重.北岸滩涂沉积物中酸提重金属含量水平由洛阳江河口向湾口方向呈依次递减趋势(由5[#]到1[#]),主要是因为河口附近咸、淡水交汇混合,吸附了重金属的细颗粒加速凝聚和沉降造成的^[7];而南岸由于除16[#]外各采样点附近均有或大或小的岸边排污口,其滩涂沉积物中酸提重金属含量水平无明显变化规律.

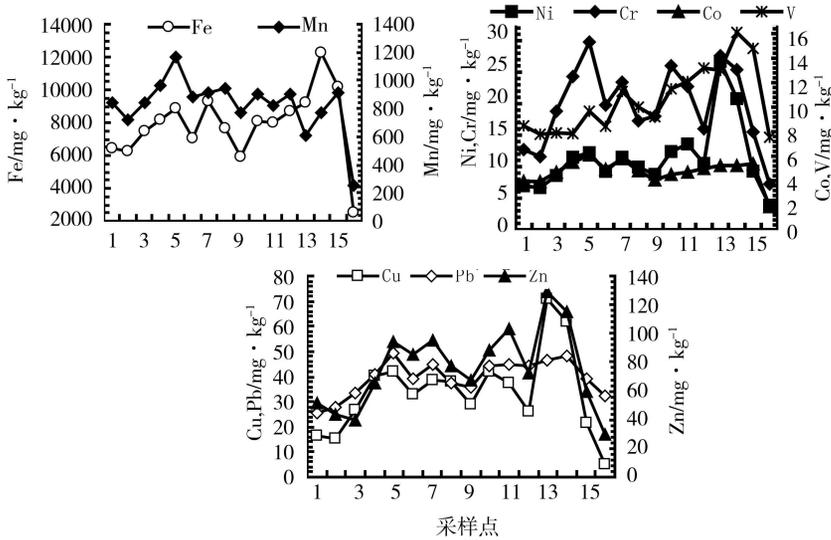


图1 泉州湾表层沉积物中酸提重金属的分布

Fig 1 Distribution of acid-leachable heavy metals in surface sediments of Quanzhou bay

元素聚类分析表明:所测的11种金属元素分为4类,第一类为Co、Ni、V,它们的酸提量变化较小(Co为1.88—6.09mg·kg⁻¹,Ni为6.68—13.6mg·kg⁻¹(13[#]和14[#]站位除外),V为7.54—14.8mg·kg⁻¹),反映出它们受人为污染物的干扰相对较少;第二类为Cu、Zn、Cr、Pb,它们的酸提量变化较大,反映出它们受人为污染物的干扰相对较多,Pb主要受工农业生产过程中污水排放和大气降尘的影响,Cr、Cu和Zn主要受工农业生产过程中污水排放的影响;Mn、Fe各自成为一类,Fe主要来源于自然风化和侵蚀,Mn主要来源于自然风化和海洋自生.

Cu、Zn、Ni、Cr、Pb和Fe的酸提量在13[#]和14[#]站位明显较高,主要是因为13[#]站点附近有金鸡南闸排污口,水头和西滨的工业和生活污水都通过这个大排污口流入泉州湾;而14[#]站位周围为大片滩涂养殖地,且堤外对面分布着数个养鸭场和养鸡场,受人类养殖消毒杀菌而使用含金属农药及养殖排污的影响.5[#]站位的Mn酸提量最大(1167mg·kg⁻¹),主要是该站位离岸边最远,反映了Mn的海洋自生能力较强^[8].沉积物中各重金属酸提量在16[#]站位普遍较低,主要是因为该处沉积物组成以沙质为主,TOC和粘土质含量很低(表1),在一定程度上反映了重金属酸提量受沉积物质地(粒度、有机质等)的影响.

4 泉州湾与国内其它海湾、河口沉积物中酸提重金属含量比较

泉州湾与国内其它海湾、河口沉积物中重金属酸提量的比较见表2.由表2可见,泉州湾滩涂沉积物中的Zn、Pb、Cu受人为活动影响较大,平均酸提量远高于国内其它海湾和河口;Mn除比长江口略低外,也远高于其它海湾和河口;而Cr和Fe的酸提量则明显低于其它海湾和河口.许爱玉等人^[9]发现,厦门港九龙口—泉州湾—兴化湾一带表现出高Pb、Zn、Cu含量,这可能是受福建沿海散布的含Pb、Zn、Cu小金属矿影响的结果.许金树等^[10]对湄洲湾沉积物的地球化学特征进行研究时发现,湄洲湾沉积物中的Mn含量要明显高于胶州湾、台湾海峡、东海等其它区域,认为这与湄洲湾背

面和西面陆源岩体中 MnO 含量较高有关。泉州湾沉积物中 MnO 的含量与湄洲湾基本相符,且在福建省沿海港湾间 MnO 的含量变化不大^[11];因此泉州湾沉积物中 Mn 的富集可能是受到邻近陆域高含量 Mn 的源岩影响和区域性地球化学特征及湾内生物地球化学过程共同作用的结果。

表 2 泉州湾与国内其它海湾、河口沉积物中酸提金属含量的比较

Table 2 Contents of acid-leachable heavy metals in sediments of Quanzhou bay and other domestic bays and estuaries

金属	泉州湾	芝罘湾 ^a	龙口湾 ^a	日照近海 ^a	黄河口 ^a	长江口 ^a
Pb	39.6(25.5-49.2)	24.3(13.3-58.1)	18.9(7.8-30.8)	18.9(6.8-36.1)	22.3(6.4-38.5)	26.5(7.2-41.6)
Cu	34.0(4.9-71.2)	32.3(9.2-214.1)	6.7(1.6-21.1)	9.1(2.0-26.3)	12.5(2.9-20.8)	16.7(2.6-28.1)
Zn	76.2(30.1-129.0)	75.5(37.1-244.5)	20.7(3.2-43.6)	20.5(5.3-42.7)	23.1(7.2-35.9)	48(21.8-63.8)
Cr	19.8(7.3-29.8)	19.0(7.6-70.3)	20.3(15.4-30.3)	25.0(15.4-46.3)	30.5(17.4-44.2)	31.2(18.4-40)
Fe	0.79(0.25-1.23)	1.12(0.48-2.44)	1.32(0.31-2.44)	1.50(0.31-3.11)	1.85(0.89-2.61)	3.1(1.58-4.33)
Mn	825(250-1167)	248(68-477)	214(53-457)	359(177-684)	363(184-578)	867(258-4967)
样本数	16	20	13	14	20	14

注: 数据来源于文献 [12]; 单位除 Fe 为 % 外, 其余均为 mg·kg⁻¹; 括号内外数据分别为含量范围和平均值。

5 泉州湾潮间带沉积物中酸提重金属的相关性

沉积物中酸提重金属含量间及其与沉积物主要理化参数间的相关系数见表 3。整体上各重金属酸提量之间基本上都存在正相关, 揭示了它们有共同的污染来源——工农业废水排放及滩涂养殖; 所有重金属酸提量与酸提 Fe 量存在显著的正相关, 而与酸提 Mn 量无显著相关 (Co 除外), 说明沉积物中酸提重金属主要与铁氧化物相结合; 除 V 与 Pb 外, 其它重金属酸提量与 TOC 呈显著正相关, 说明有机质也是沉积物中重金属潜在危害性的重要控制因素之一; Cu 和 Ni 的酸提量与 S²⁻ 呈显著正相关, 说明二者的部分硫化物形态也被提取出来; 所有重金属酸提量与 CaCO₃ 多为负相关或不相关, 说明沉积物中重金属与碳酸盐结合的较少; 除 V 外, 其它重金属酸提量与细颗粒 (d_p < 10^μm) 呈显著正相关, 说明沉积物中有效态重金属主要存在于细颗粒中。

表 3 重金属酸提量之间及其与沉积物主要理化参数间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients for metal contents and physical-chemical parameters in sediments of Quanzhou bay

	Cu	Zn	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	V	Pb	TOC	S ²⁻	CaCO ₃	细颗粒
Cu	1.00												
Zn	0.91**	1.00											
Ni	0.95**	0.88**	1.00										
Cr	0.87**	0.82**	0.74**	1.00									
Mn	0.25	0.27	0.05	0.53	1.00								
Co	0.64*	0.62*	0.51	0.77**	0.81**	1.00							
Fe	0.71**	0.69**	0.69**	0.68**	0.55*	0.84**	1.00						
V	0.54	0.64*	0.64*	0.38	0.12	0.45	0.80**	1.00					
Pb	0.77**	0.83**	0.71**	0.83**	0.36	0.67*	0.70**	0.65	1.00				
TOC	0.62*	0.64*	0.58*	0.72**	0.55*	0.65*	0.67	0.43	0.49	1.00			
S ²⁻	0.57*	0.49	0.72**	0.32	-0.32	0.10	0.14	0.22	0.24	0.24	1.00		
CaCO ₃	-0.18	-0.12	-0.04	-0.27	-0.30	-0.18	-0.04	0.14	-0.23	0.09	0.21	1.00	
细颗粒	0.68**	0.62*	0.56*	0.75**	0.78**	0.85**	0.78**	0.48	0.58*	0.74**	0.16	-0.28	1.00

注: n = 16 * r(0.05) = 0.55 ** r(0.01) = 0.68

综上所述, 泉州湾北岸滩涂沉积物中酸提重金属含量水平由河口向湾口方向呈递减趋势, 南岸由于多数采样点附近存在岸边排污口而使其滩涂沉积物中酸提重金属含量水平无明显变化规律。Zn, Pb, Cu 的酸提量远高于国内其它海湾和河口, 受人类活动影响较大。各重金属酸提量之间的正相关揭示了它们有共同的污染来源——工农业废水排放及滩涂养殖。沉积物中酸提重金属主要存在于细颗粒中, 且主要与铁氧化物相结合, 有机质也是沉积物中重金属元素潜在危害性的重要控制因素之一。

沉积物中的酸提重金属在一定环境条件下易被重新释放而造成水体二次污染, 应引起有关部门的重视, 并采取一定措施来防治滩涂重金属污染。

参 考 文 献

- [1] William T P, Bubb J M, Lester J N. Metal Accumulation within Salt Marsh Environments—a Review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1994, 28 (5) : 277—290
- [2] Jayaprakash M, Jonathan M P, Srinivasan S et al. Acid-Leachable Trace Metals in Sediments from an Industrialized Region (Ennore Creek) of Chennai City, SE coast of India—An Approach Towards Regular Monitoring [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2007, 22 : 1—12
- [3] Ayyamperumal T, Jonathan M P, Srinivasan S et al. Assessment of Acid Leachable Trace Metals in Sediment Cores From River Uppanar—Cuddalore, Southeast Coast of India [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143 (1) : 34—45
- [4] 刘建培. 泉州湾河口湿地资源可持续发展面临的挑战及对策探讨 [J]. 福建林业科技, 2005, 32 (3) : 194—197
- [5] Lu X Q, Wemer I, Young T M. Geochemistry and Bioavailability of Metals in Sediments from Northern San Francisco Bay [J]. *Environmental International*, 2005 (31) : 593—602
- [6] 陈甫华, 马仁礼, 戴树桂. 水环境中痕量金属生物活性形态的分析 [J]. 环境化学, 1992, 11 (4) : 42—51
- [7] 王贵, 张丽洁. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究 [J]. 海洋地质动态, 2002, 18 (12) : 1—5
- [8] 赵一阳. 中国浅海沉积物地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1994, 54—56
- [9] 许爱玉, 骆炳坤, 陈松. 泉州湾表层沉积物中重金属的地球化学特征 [J]. 台湾海峡, 1989, 8 (4) : 383—388
- [10] 许金树, 李亮歌. 湄洲湾沉积物地球化学特征 [J]. 热带海洋, 1993, 12 (2) : 38—45
- [11] 黄衍宽, 曾美石. 福建沿岸带沉积物中 6 种氧化物的地球化学特征 [J]. 台湾海峡, 1993, 12 (2) : 118—123
- [12] 张波, 李全生, 宋秀贤等. 芝罘湾沉积物中可提取相重金属研究 [J]. 海洋环境科学, 1998, 17 (4) : 17—21

DISTRIBUTION OF ACID-LEACHABLE HEAVY METALS IN INTERTIDAL SEDIMENTS FROM QUANZHOU BAY

YU Rui-lian^{1, 2} WANG Li-juan¹ HU Gong-ren¹ ZHAO Yuan-hui²

(1 Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China

2 Department of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

ABSTRACT

The article presents the results of the distribution and enrichment of acid-leachable heavy metals (ALHMs) in the tidal sediments from Quanzhou bay southeast of China. ALHMs of Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Zn and V along with sediment texture, TOC, S²⁻ and CaCO₃ in surface sediments were analyzed to identify the input of trace metals from various sources. The enrichment of ALHMs in the tidal sediments is mainly attributed to the intense industrial activities around Quanzhou bay and to the serried activities of intertidal breed aquatics along the bay. Comparative results of ALHM with other domestic estuarine regions also indicate that the study area has been enriched with heavy metals especially with Zn, Cu and Pb during the past two decades. The statistical correlation analysis indicates the ALHM's association with the finer fractions, TOC and Fe oxyhydroxides.

Keywords acid-leachable heavy metals contamination intertidal sediments Quanzhou bay.