

胶州湾李村河口沉积物中重金属分布特征及其控制因素

刘飞^{1,2}, 钟少军¹, 蒲晓强^{1,2}, 瞿成利^{1,2}, 徐丽君¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 对胶州湾李村河口 4 个站点沉积物中的酸可挥发性硫化物(AVS)以及同步提取金属元素(SEM, 包括 Cu, Cd, Ni, Pb 和 Zn)的含量进行测定, 以研究重金属元素在河口海湾沉积物中的分布特征及影响其分布的因素。结果表明, J1 站表层沉积物中同步提取金属含量高于其它站点; 除 J1 站外其他站点的同步提取金属的总量随沉积物深度变化范围不大; J1 站的 SEM/AVS 比值始终小于 1, 其他站点 SEM/AVS 比值只在沉积物浅表层大于 1。此外, AVS 和同步提取 Fe 的含量对沉积物中同步提取金属的分布有着重要影响, 其他的因素如有机质的含量等也会对沉积物中同步提取金属的分布产生影响。

关键词: 同步提取金属; 酸可挥发硫化物; 胶州湾; 沉积物

中图分类号: S961

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)04-0031-05

同步提取金属(Simultaneously extracted metal, SEM), 是用冷盐酸提取酸可挥发性硫化物(Acid volatile sulfide, AVS)过程中同时溶解出来的金属元素。过渡金属元素, 特别是二价重金属(如 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等)多为亲硫元素, 它们易与 AVS 中的 S^{2-} 反应生成难溶金属硫化物^[1], 在冷盐酸作用下这部分金属会被再次释放。自 20 世纪 90 年代以来, 由于在沉积物中的 AVS 与 SEM 的比值可以作为预测还原环境中重金属生物有效性的重要参数, 同步提取金属受到了人们的广泛关注^[2-4]。国内同步提取金属的研究在湖泊、河流等淡水环境沉积物中已开展较多^[5,6], 而在海洋尤其是河口海湾沉积物中的报道却较少。

作者以胶州湾李村河口区为研究区域, 对该海区 4 个采样站位沉积物中同步提取金属的含量和分布进行调查, 探讨了影响同步提取金属在河口沉积物中分布的因素, 为科学评价河口近岸区沉积物中重金属的污染状况提供了重要依据。

1 材料与方法

1.1 采样站位

2003 年 9 月, 在胶州湾李村河口布设四个采样站点, 如图 1 所示。J1 站点位于李村河口, J2, J3, J4 号站点由河口向胶州湾内每隔约 500 m 依次布点。

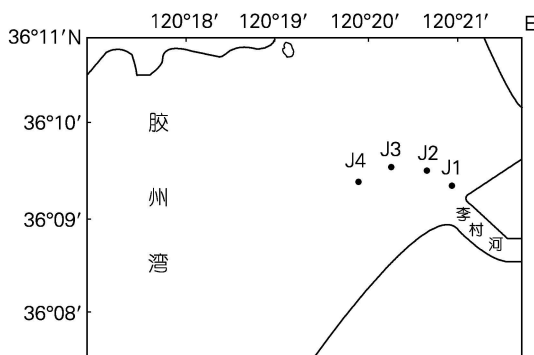


图 1 采样站位

Fig. 1 Location of sampling stations

1.2 样品采集

采用潜水采样, 使用 60 cm 自制有机玻璃管采集沉积物柱状样品, 在水下进行密封封存, 防止沉积物样品在采集过程中被氧化。

1.3 实验处理

样品运抵实验室后, 在密闭的充氮箱中开始对柱

收稿日期: 2005-03-22; 修回日期: 2005-06-15

基金项目: 中国科学院知识创新工程重点方向项目(KZCX3-SW-219); 国家自然科学基金资助项目(40376038)

作者简介: 刘飞(1978), 男, 湖北十堰人, 硕士研究生, 从事海洋环境地球化学研究, 电话: 0532-82898532, E-mail: Liufei@ms.qdio.ac.cn

状样进行 2 cm 间隔分样。未分层样品置于冰柜中冷冻保存。

采用改进了的冷扩散法^[7,8]来测定沉积物中 AVS 的含量。首先称取 10 g 左右沉积物湿样置于反应瓶中, 通入高纯 N₂ 以保证反应器中的缺氧环境, 加入 6 mol/L 的 HCl 溶液进行反应, 在吸收小瓶中加入 3% 的碱性醋酸锌溶液作为吸收液。室温下反应 18 h, 取出吸收小瓶, 对吸收液中的硫化物用碘量法测定。

1.4 仪器分析

在前述的活性硫化物分解反应结束后, 收集反应瓶中的泥水混合物, 用高速离心机多次离心分离得到上层清液, 过滤。用中国海洋大学元素与同位素分析实验室的 ICP-AES (PerkinElmer Optima 4000 DV 型) 测定金属 Fe, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn 的含量。同步提取金属 (SEM) 以 Cu, Cd, Ni, Pb, Zn 五种重金属的含量和来表示。

表 1 李村河口沉积物中重金属含量的比较

Tab. 1 Concentration of heavy metals in sediments of the Licun River estuary

参数	采样站位	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
SEM 平均值 ($\mu\text{mol/g}$)	J1	0.52	5.20	0.11	0.0074	0.16
	J2	0.43	1.12	0.08	0.0064	0.21
	J3	0.43	1.13	0.09	0.0073	0.21
	J4	0.49	1.28	0.11	0.0073	0.21
重金属总量 ($\mu\text{mol/g}$)	李村河口附近 ^[9]	0.69	0.75	0.16	0.0004	—
	李村河口附近 ^[10]	0.15	1.49	0.01	0.0156	1.12

胶州湾李村河口沉积物中 AVS 范围为 0.43~120.10 $\mu\text{mol/g}$ (沉积物样品质量为冷冻干燥后质量, 以下均同), 平均为 20.45 $\mu\text{mol/g}$, 高于胶州湾养殖海区 AVS 的平均值 11.4 $\mu\text{mol/g}$ ^[11]。

2.1.2 沉积物中同步提取金属的平面分布

如表 2 所示, 对胶州湾李村河口的 J1, J2, J3 和 J4 号站点沉积物中同步提取金属含量的平面分布见表 2 4 个站位表层沉积物中 SEM 与 AVS 含量比较

Tab. 2 Comparison of SEM and AVS contents in surface sediments at four stations

采样站位	沉积物深度 (cm)	SEM 含量 ($\mu\text{mol/g}$)	AVS 含量 ($\mu\text{mol/g}$)
J1	0~4	11.18~14.40	116.14~120.10
	4~10	1.00~2.05	16.07~37.63
J2	0~4	2.01~2.19	9.08~10.06
	4~10	1.61~2.01	9.15~18.12
J3	0~4	1.99~2.16	0.43~11.72
	4~10	1.87~2.22	8.44~19.72
J4	0~4	1.69~1.90	2.46~2.56
	4~10	1.95~2.09	6.28~7.18

2 结果与讨论

2.1 沉积物中同步提取金属含量及分布情况

2.1.1 沉积物中同步提取金属与酸可挥发性硫化物的含量水平

胶州湾李村河口区沉积物中同步提取金属的含量为 1.00~14.40 $\mu\text{mol/g}$ (沉积物样品质量为冷冻干燥后质量, 以下均同), 平均为 2.53 $\mu\text{mol/g}$ 。

如表 1 所示, 对同步提取金属的含量与李村河口附近沉积物中金属的总量进行比较发现: 同步提取金属 (SEM) 的含量占重金属总量的较大比例, 它是重金属污染的主要组成部分。

此外, 对各个站位的同步提取金属 (SEM) 的含量进行比较, 其大小顺序为 Zn>Cu>Pb>Ni>Pb, 其中 Zn 的含量最大, 通常占 SEM 总量的 60%~90%。

行分析发现, 除了 J1 站表层沉积物的同步提取金属 SEM 含量要明显高于其它样品含量外, 其他各站位沉积物中 SEM 的平面分布较均匀。J1 站表层沉积物同步提取金属 SEM 含量异常与胶州湾李村河口沉积物中 AVS 的含量分布有关。J1 站表层沉积物 (0~4cm) 中的 AVS 含量要明显高于其他站点沉积物中的 AVS 含量。

2.1.3 沉积物中同步提取金属的深度分布

胶州湾李村河口沉积物中同步提取金属总量与 AVS 的深度分布特征如图 2 所示。由图 2 可见, 除 J1 站外其他三个站点的沉积物中均存在如下规律: 随深度增加, 同步提取金属的总量几乎恒定, 而 AVS

含量变化较大。在深度分布上, J2, J3 和 J4 号站位沉积物中的同步提取金属 (SEM) 的含量随深度的变化范围都不大, 而 J1 站沉积物中的同步提取金属 (SEM) 的含量有随深度增加而减小的趋势。

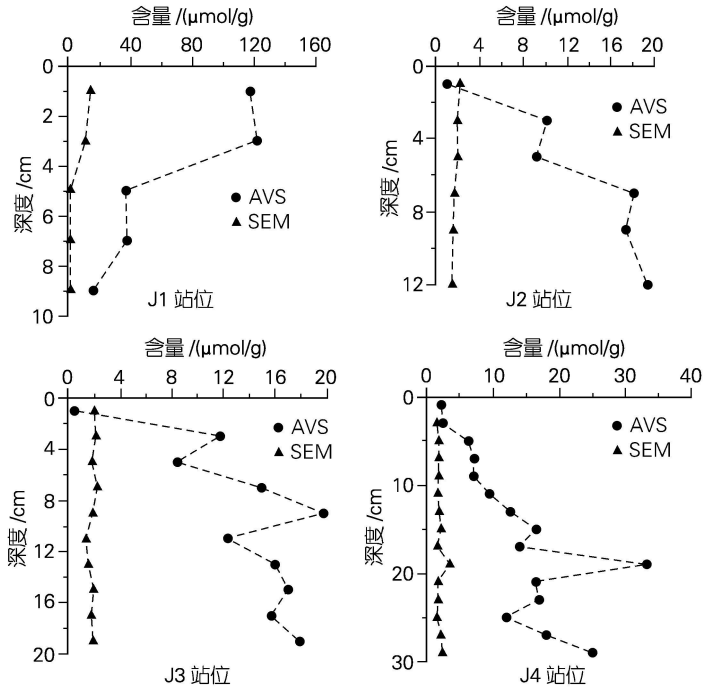


图 2 河口沉积物中 AVS 和 SEM 含量的深度分布

Fig. 2 The vertical distributions of AVS and SEM in the estuary sediments

SEM/AVS 的比值是沉积物中 AVS 与同步提取金属分布共同作用的结果。从图 2 可以看出, SEM 与 AVS 的比值随深度变化的趋势在 J2, J3 和 J4 站位相同, 沉积物表层几个厘米深度内的 SEM/AVS 比值大于 1, 重金属具有生物有效性, 几个厘米深度以下, SEM/AVS 的值均小于 1, 重金属不具有生物有效性, 这与国外的一些报道情况相一致^[12]; J1 站位的 SEM/AVS 比值始终小于 1, 重金属不具有潜在的生物毒性, 随着深度增加 SEM/AVS 的比值逐渐接近 1。

此外, 在 J2, J3 和 J4 号站位沉积物表层以下 2~4cm 左右, AVS 含量都出现跃升。在天然水体沉积物中, 有机物质会被矿化形成不同的氧化-还原层, 通

常可被分为氧化层、亚氧化层和还原层, 这些区域可从毫米级到厘米级不等, 不同区域的氧化还原条件对硫化物的分布有很大影响。通常在沉积物表层几厘米下, 硫酸盐还原层就开始了。而且, 国外的一些研究^[13]也表明硫酸盐还原细菌在沉积物表层几厘米处的活动性最强。胶州湾李村河口沉积物中 AVS 含量在 2~4cm 出现跃升可能与这些因素相关。

对同步提取各金属含量的深度分布进行分析可以发现, 如图 3 所示, J3 站位沉积物中的同步提取 Cu, Cd, Ni, Pb 和 Zn 的含量随深度变化的趋势与沉积物中同步提取 Fe 的深度变化趋势几乎一致。当同步提取 Fe 的含量随深度变化出现较高值或较低值时, 其他同步提取金属的含量也相应出现高值或低值。

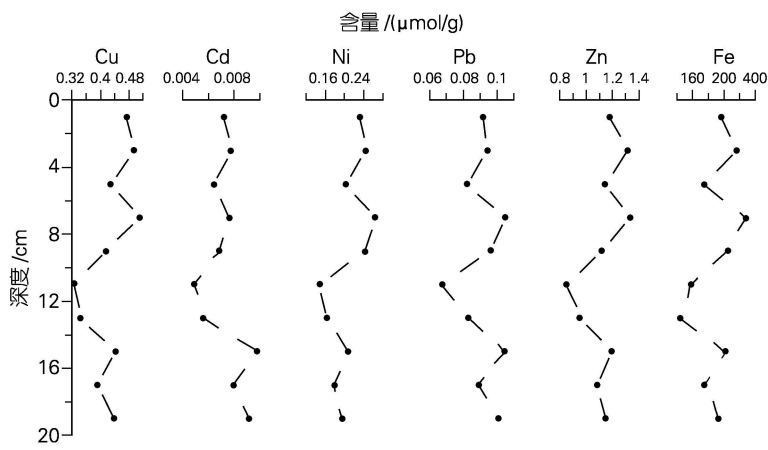


图3 J3 站位沉积物中同步提取 Cu, Cd, Ni, Pb, Zn 和同步提取 Fe 的深度变化
Fig.3 The vertical distributions of simultaneously extracted Cu, Cd, Ni, Pb, Zn and simultaneously extracted Fe in the sediment of J3 station

在 J1, J2, J4 站位中同步提取金属的含量随深度的变化也出现同样的变化规律。由于同步提取 Fe 在沉积物中的含量很高,超过其他同步提取金属含量几个数量级,因此可以认为同步提取 Fe 也是影响沉积物中同步提取金属 Cu, Cd, Ni, Pb 和 Zn 含量随深度分布变化的一个重要因素。

表3 胶州湾 4 个站位沉积物中同步提取金属含量与 AVS、同步提取 Fe 含量的相关系数

Tab.3 The correlation between SEM and AVS or simultaneously extracted Fe in sediments at the four stations in Jiaozhou Bay

同步提取 重金属	相关系数							
	J1		J2		J3		J4	
	AVS	同步提取 Fe	AVS	同步提取 Fe	AVS	同步提取 Fe	AVS	同步提取 Fe
Cu	0.835	0.961*	- 0.962*	0.880*	- 0.246	0.907*	0.824*	0.905*
Cd	0.937*	0.992*	- 0.509	0.698	0.255	0.593	0.766*	0.918*
Ni	0.878	0.991*	- 0.848*	0.936*	- 0.122*	0.925*	0.624*	0.954*
Pb	0.870	0.998*	- 0.856*	0.936*	0.297	0.788*	0.921*	0.837*
Zn	0.972*	0.963*	- 0.933*	0.884*	- 0.098	0.902*	0.817*	0.905*

注: * 表示 $P < 0.05$ 为显著相关。

由表 3 中可以看出在胶州湾李村河口 J2, J4 站沉积物中同步提取金属与 AVS 相关性较大, J1 站 AVS 与同步提取金属相关性不太明显; 4 个站点沉积物中的同步提取金属与同步提取 Fe 都有较明显的显著相关性。

这些相关性分析的结果证明了在胶州湾河口还原性沉积物中, AVS 和同步提取 Fe 在影响沉积物中重金属含量分布中起着重要的作用。这种影响可能

2.2 同步提取金属影响因子的相关分析

为了更好地了解在胶州湾河口表层沉积物中影响同步提取金属分布的影响因素, 对 4 个站点沉积物中的同步提取金属含量与 AVS 以及同步提取 Fe 含量进行了相关性分析。显著性水平 $P < 0.05$ 的被认为是显著性相关。

是因为重金属与 AVS 相结合^[14]或是重金属吸附在 Fe 的硫化物上^[15]。但这些相关性在其他一些的站位沉积物样品中并不显著, 如 J3 站位沉积物中的同步提取金属与 AVS 的相关性很差, 这表明在胶州湾河口沉积物中控制同步提取金属分布的影响因素中, 除了 AVS 和同步提取 Fe 外, 可能还有其他的因素在产生影响, 例如有机质含量的分布等^[16], 这有待进一步研究。

3 讨论

在对胶州湾李村河口沉积物中重金属的分布情况进行调查时发现,在胶州湾李村河口区 4 个站点沉积物中,河口 J1 站表层沉积物中同步提取金属含量明显高于湾内的其它站点;除河口的 J1 站外其他站点的同步提取金属的总量随沉积物深度变化范围不大;J1 站的 SEM/AVS 比值始终小于 1,另外三个站点的 SEM/AVS 的值在沉积物表层大于 1,几个厘米深度以下 SEM/AVS 的比值小于 1。

在对胶州湾李村河口沉积物中同步提取金属分布的影响因素研究中,通过对同步提取金属与 AVS、同步提取 Fe 的含量进行相关性比较,发现 AVS 和同步提取 Fe 影响着沉积物中重金属含量的分布,此外,也有其他的因素如有机质含量等会对沉积物中重金属含量分布产生影响,有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Di Toro DM, Mahony JD, Hansen D J, *et al.* Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide [J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1990, 9: 1 487-1 502.
- [2] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, *et al.* Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. **Environ Sci Technol**, 1992, 26: 96-101.
- [3] Allen H E, Fu G, Deng B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments [J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1993, 12: 1 441-1 453.
- [4] Hansen D J, Berry W J, Boothman W S, *et al.* Predicting the toxicity of metal contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid volatile sulfide normalizations [J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1996, 15 (12): 2 080-2 094.
- [5] 郑力,徐小清,金利娜. 武汉东湖沉积物中重金属生物有效性研究[J]. 湖泊科学, 2003, 15 (4): 319-325.
- [6] 贾振邦,梁涛,林健枝,等. 酸可挥发硫对香港河流沉积物中重金属的毒性作用[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34 (23): 379-385.
- [7] Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies [J]. **Chemical Geology**, 1997, 137: 255-261.
- [8] Hsieh Y P, Chung S W, Tsau Y J, *et al.* Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods [J]. **Chemical Geology**, 2002, 182: 195-201.
- [9] 张丽洁,王贵,姚德,等. 胶州湾李村河口沉积物重金属污染特征研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2003, 17: 8-14.
- [10] 郑兆勇,殷效彩,胡学. 浅析胶州湾底质重金属分布与污染防治对策[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2003, 24: 54-59.
- [11] 霍文毅,李文全,马锡年. 胶州湾养殖海区沉积物中酸可挥发性硫的研究[J]. 地理科学, 2001, 21(2): 12-15.
- [12] Berg G A van den, Gustav Loch J P, Lambertus M van der Heijdt, *et al.* Vertical distribution of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherlands [J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1998, 17 (4): 758-763.
- [13] Nedwell D D, Abram J W. Bacterial sulfate reduction in relation to sulfur geochemistry in two contrasting areas of saltmarsh sediment [J]. **Estuarine Coast Marine Science**, 1978, 6: 341-351.
- [14] Morse J W, Luther G W. Chemical influences on trace metal sulfide interactions in anoxic sediments [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1999, 62: 3 373-3 378.
- [15] Morse J W, Arakaki T. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS) [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1993, 57: 3 635-3 640.
- [16] Machado W, Carvalho M F, Santelli R E, *et al.* Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2004, 49: 89-92.

(下转第 96 页)

Distributions of heavy metals in the estuarine sediments of the Licun River, Jiaozhou Bay

LIU Fei^{1,2}, ZHONG Shaorun¹, PU Xiaoli^{1,2}, QU Chengli^{1,2}, XU Lijun¹

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Mar. , 22, 2005

Key words: simultaneously extracted metals (SEM); acid volatile sulfide (AVS); sediments; Jiaozhou Bay

Abstract: In this study, we measured the vertical distributions of the simultaneously extracted metals (SEM), including Cu, Cd, Ni, Pb, Zn and Fe, and acid volatile sulfide (AVS) in four anoxic sediment cores taken from the estuarine area of the Licun River in Jiaozhou Bay. The objective was to provide a quantitative assessment of the mobility or bioavailability of these heavy metals and the major controlling factors. It was found that SEM of surface sediment at the sampling station near the mouth of the river (station J1) was higher than those at the other three stations. With the exception of station J1, SEM values varied insignificantly with sediment burial depth. The SEM/AVS ratio was less than one at all depths at station J1, while at the other three stations, it was bigger than one in surface sediments and was less than one in sediments a few centimeters below the water sediment interface. Applying statistical correlation analysis, we found that both simultaneously extracted Fe and AVS in the sediment influenced the distribution of the simultaneously extracted metals significantly. Other factors such as sediment organic matter content may also have an important effect on the distributions.

(本文编辑: 张培新)