

厦门西港潮间带柱状沉积物 重金属赋存形态与污染评价

韩璐¹, 于瑞莲^{1,*}, 胡恭任^{1,2}, 杨秋丽¹, 何海星¹

(1. 华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 采用改进的 BCR 四步提取法研究厦门西港潮间带柱状沉积物中 12 种重金属元素 (Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Zn、Ni、Pb、Sr、V 和 Ti) 不同形态的分布特征, 并利用次生相和原生相比值法进行重金属污染评价。结果表明: 在 1975~2013 年所对应的沉积柱中, Fe、Zn、Ba、Ti、Co、Cr、Ni、V 和 Cu 主要以残渣态为主, Sr 和 Mn 主要以弱酸溶态赋存, Pb 以可还原态和残渣态为主。次生相和原生相比值法评价结果表明, Pb 在 1981~1983 年、1991~2003 年处于轻度到中度污染水平, 作为生物成因元素的 Sr 和 Mn 不适用于本法评价, 其他金属均未受到污染。

关键词: 厦门西港; 柱状沉积物; 重金属; 赋存形态; 污染评价

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)03-0342-06 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.03.013

潮间带作为近岸海洋与陆地过渡的敏感地带, 易受人类活动影响, 同时具有复杂特殊的水动力条件与物理、化学、生物、地质过程, 特别是其沉积物中的重金属主要来源于陆源输送^[1], 是重金属的重要储存区。进入水体的重金属经过各种复杂的反应最终进入沉积物中, 导致潮间带沉积物中的重金属丰度变高并易于提取检测, 在物理、化学和生物因素的作用下又可能会从沉积物中释放回水体而造成二次污染。因此, 通过对潮间带沉积物中重金属的研究可以了解环境中重金属污染状况。对柱状沉积物中重金属的含量水平的测定可反映重金属的污染历史^[2]。然而沉积物中重金属的可迁移性、生物可利用性和毒性并不简单的取决于重金属总量, 更关键取决于其存在形态。

厦门西港是一个半封闭的港湾, 承受着厦门城市化工业化发展带来的污染负荷。近年来, 许多学者对厦门西港水体和沉积物中重金属污染做了一些研究^[3-7]。但这些研究主要局限于表层沉积物中重金属含量、形态和污染评价, 而对柱状沉积物中重金属的赋存形态研究较少。因此, 本研究采用改

进的 BCR 法对厦门西港潮间带柱状沉积物中 12 种重金属形态进行提取, 结合沉积年代并基于形态分析的次生相与原生相比值法分析厦门西港柱状沉积物重金属形态分布与污染状况, 以期为厦门西港沉积物重金属的污染治理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

于 2013 年 5 月对厦门西港潮间带柱状沉积物进行采集(见图 1)。采样在潮水退至最低时进行, 选择泥质或粉砂质淤泥沉积物地段, 用地质勘查钻机采集柱状沉积物 (H2, 24°27'16"N, 118°1'54"E)。H2 柱深约 150 cm, 现场进行分层, 其中 0~5 cm 为表层样, 5~10 cm 为次表层, 10 cm 以下每 10 cm 分层。采集的柱状沉积物样品装入可密封塑料袋中, 贴明标签, 带回实验室于冰箱中 -20 °C 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 2 mm 尼龙筛后将筛下样品继续研磨后过 230 目尼龙筛, 将研磨完毕的沉积物装入密封袋中干燥处保存待测。

收稿日期: 2016-08-30; 改回日期: 2016-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177036, 21177043); 华侨大学研究生科研创新能力培育计划项目。

第一作者简介: 韩璐(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境监测与评价。E-mail: 457418295@qq.com。

* 通讯作者: 于瑞莲(1970-), 女, 教授, 从事环境地球化学方面的研究。E-mail: ruilian@hqu.edu.cn。

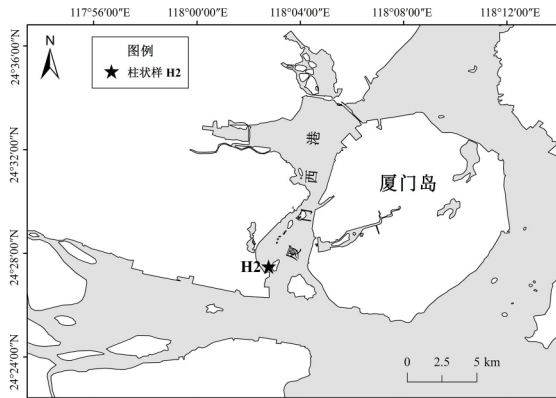


图 1 柱状沉积物 H2 采样站位图

Fig.1 Sampling site for H2 core sediment

1.2 样品分析

用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 混酸体系微波消解法提取沉积物中重金属总量^[8]。采用改进的 BCR 四步连续提取法^[9]对重金属形态进行提取与分离,得到 4 态:弱酸溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4),具体提取试剂与条件见表 1 所示。利用 Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定重金属总量与各形态含量。用近海海洋沉积物标准物质(GBW 07314)做全程质量控制,BCR 提取法大部分样品回收率在 70%~130%

表 1 改进 BCR 法的简要流程

Table 1 Summary of optimized BCR sequential extraction protocol

步骤	形态	提取试剂及条件
1	可交换态(F1)	20 mL 乙酸(0.11 mol/L), 16 h, $22 \pm 5^\circ\text{C}$, 振荡(200 rpm)
2	可还原态(F2)	20 mL 盐酸羟胺(0.5 mol/L), pH 1.5, 16 h, $22 \pm 5^\circ\text{C}$, 振荡(200 rpm)
3	可氧化态(F3)	H_2O_2 (8.8 mol/L), $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 加热 2 h, 25 mL 乙酸铵(1.0 mol/L), pH 2.0
4	残渣态(F4)	$\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ (5:2:1:1) 微波消解

之间。

2 结果与分析

2.1 柱状沉积物中重金属赋存形态与生物有效性

H2 柱不同深度重金属含量变化如图 2 所示。除 Ba、Sr、Cu 外,其他 9 种元素含量普遍高于福建省海岸带土壤重金属背景值^[10]。本文以李桂海^[11]对厦门西港沉积物 ^{210}Pb 定年分析得出的沉积速率 4.0 cm/a 确定 H2 柱状沉积物的沉积年份为 1975~2013 年。在 1975~1998 年,Cr、Ni、V、Zn、Mn、Pb、Co、Cu 的含量逐渐升高,大部分重金属在 2001 年后含量降低,在 2010~2013 年含量又略微上浮,表明自 1975 年开始沉积物中的重金属除自然输入的同

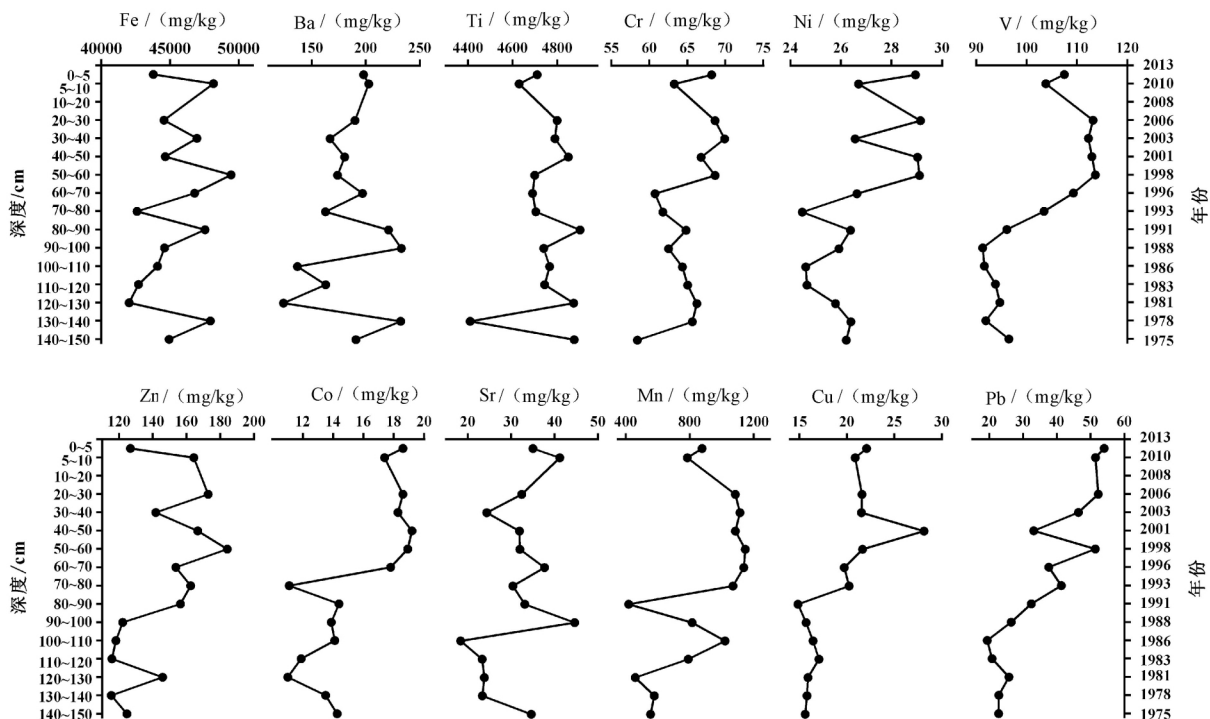


图 2 柱状沉积物(H2) 重金属含量垂向分布

Fig.2 Vertical contents of heavy metal in H2 core sediment

时有着不同程度的人为输入。

形态分析不仅仅可以了解重金属在沉积物中结合的形式,还可以区别来源于自然本底或者人为活动的金属^[12]。从各重金属不同年代的形态分布(图3)可知,重金属尽管在不同柱层中各态所占比例不同,但呈现出一定的形态分布特征。常量元素

Fe在整个沉积年代(1975~2013)中F1态含量极低(0.53%~2.14%),主要以F4态(69.02%~83.57%)的形式束缚在矿物晶格中,难以释放,生物可利用性较低。Ba、Ti、Cr以F4为主,所占比例范围分别为95.99%~98.44%、99.87%~100%、89.46%~94.60%,其赋存形态特征与其他学者研究

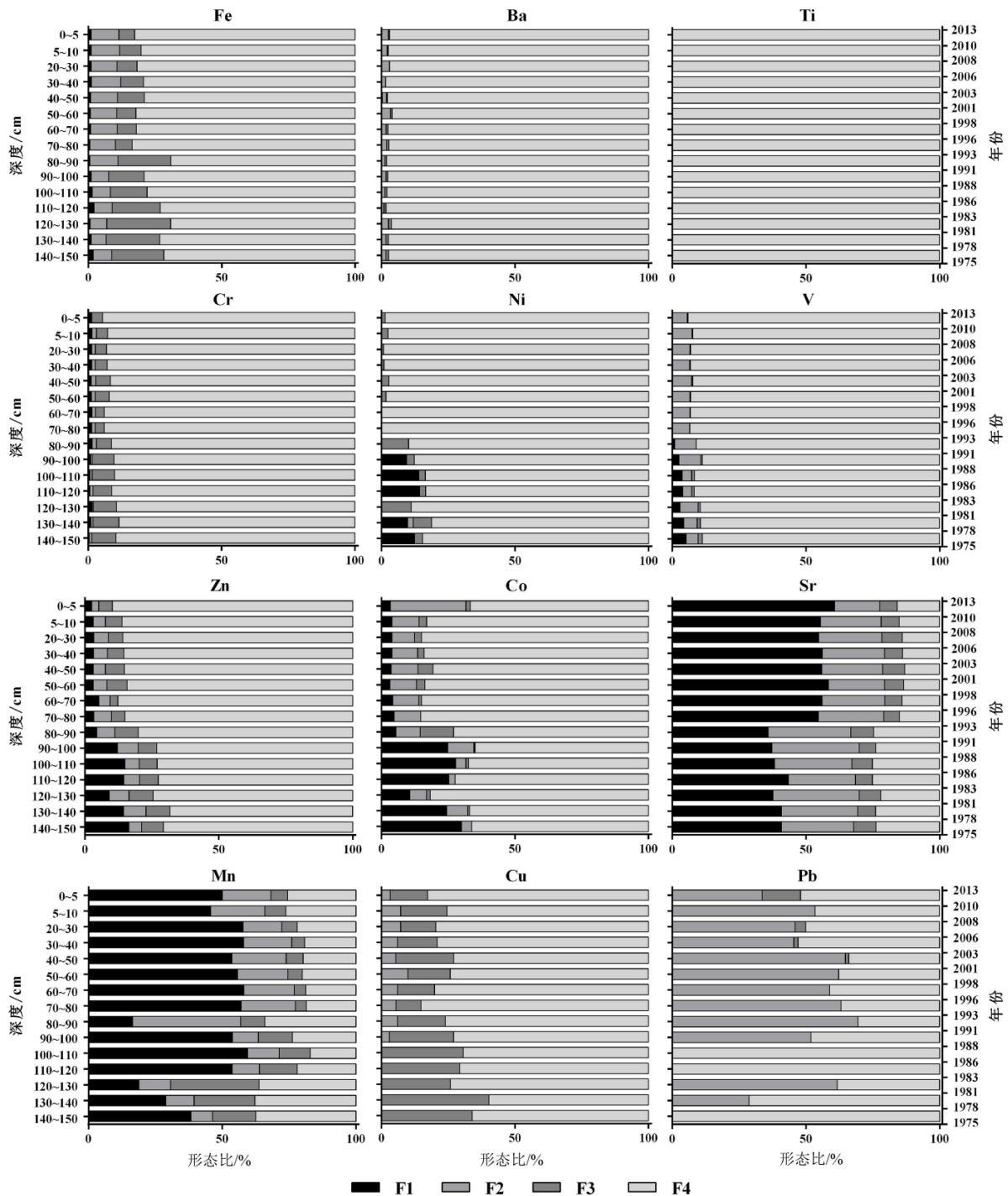


图3 柱状沉积物(H2)重金属形态垂向分布

Fig.3 Vertical distribution of heavy metal speciations in H2 core sediment

结果一致^[13-15],说明其主要以自然来源为主,生物可利用性较低。Ni、V、Zn、Co在沉积物中F1态比例在1991年出现拐点,在1975~1991年间F1态含量升高,但仍以F4态为主,表明其主要以自然来源为主。

Sr和Mn在整个沉积年代(1975~2013)以F1态为主(所占比例范围分别为35.89%~60.66%、16.47%~59.48%)。Sr在1975~2013年间不同形态的分布模式都表现出:弱酸溶态(F1)>可还原态(F2)>残渣态(F4)>可氧化态(F3),1993~2013年可提取态(F1+F2+F3)升高,除了自然来源外,海源也对沉积物中Sr有一定的输入,使得Sr的生物有效性较高。Sr和Mn的F1态比例明显高于其他元素,这可能由Sr和Mn与Ca的化学性质、离子半径相似,在碳酸盐矿物形成中发生替代作用所致^[16],而且Sr与Mn作为生物成因元素,也会赋存于生物成因的碳酸盐中,这也是Sr和Mn赋存于F1态的另一原因。

Cu主要以F4态为主,所占比例范围为59.81%~85.29%。除F4态外,Cu在F3态中所占比例范围为9.30%~40.19%。pH与Cu四态的相关性分析表明,pH与F2态和F4态具有显著正相关($R=0.821$ 、 $R=0.810$, $p<0.01$),与F3态呈显著负相关($R=-0.663$, $p<0.05$),即在低pH值下,Cu更易与有机质结合,所以在1975~1988年F3态含量增加。

Pb主要以F2态与F4态为主,所占比例范围0%~69.42%、30.58%~100%。Jones^[17]发现在自然系统中有相当一部分的Pb来源于岩石风化且在Fe-Mn氧化态中较为丰富,这与本文Pb赋存于F2态(主要为Fe-Mn氧化物结合态)结果一致。20世纪90年代初期,Pb多以F2态赋存,这与当时的经济快速发展、沿岸的工业排污与含铅汽油使用有关,随着国家对环境问题的重视与治理、含铅汽油使用的逐渐减少,在20世纪90年代后期到21世纪初人为源的Pb减少,也是导致Pb在F2态中比例降低的原因。Zhang等^[18]发现厦门西港沉积物存在Pb污染,结合本研究铅的赋存特征表明人为来源的Pb可能更易以F2态存在于沉积物中。

本研究的重金属各形态赋存特征与姚藩照等^[19]对厦门西海域表层沉积物重金属赋存形态相一致。BCR提取法得到的前三态统称为总可提取态,通常被认为是生物可利用的形态。由图3可知,

Sr、Mn、Pb的生物有效性较高(可提取态占总量的变化范围:46.30%~117.30%、58.07%~85.08%、0%~66.32%),Cu、Co、Zn(可提取态占总量的变化范围:17.68%~42.89%、12.58%~44.66%、14.09%~41.22%)次之;Fe、Cr、V、Ni、Ba、Ti由于主要以残渣态为主(可提取态占总量的变化范围:12.61%~24.85%、5.52%~11.79%、5.77%~12.14%、0%~15.71%、1.64%~4.24%、0%~0.12%),生物有效性较低。Sr、Mn、Pb在整个沉积年代都具有很高的生物有效性,尤其是在1993年以后生物有效性明显增加,当时正值厦门加速全面发展时期,各种工业、交通快速发展,导致西港污染物负荷增加,且有研究表明厦门西港柱状沉积物中重金属元素的3大主要来源是交通和工业活动污染、生活污水排放、自然来源^[20],这就充分说明除自然源外,人为来源使得Sr、Mn、Pb在可提取态中比例增加,生物有效性升高,对潮间带生物造成潜在危害。

2.2 基于形态研究的沉积物重金属污染评价

在对沉积物中重金属的污染评价中,利用金属总量进行评价是不够的,更需要结合基于形态评价对污染状况进行完全的了解。所以本文采用次生相和原生相比值法对柱状沉积物重金属进行污染评价。

陈静生等^[21]从重金属来源、化学活性、生物可利用性考虑沉积物中重金属的污染,提出次生相与原生相分布比值法(Ratio of secondary phase to primary phase,简称RSP)来评价重金属的污染水平,计算式为:

$$RSP = M_{sec} / M_{prim} \quad (1)$$

式中RSP表示污染程度, M_{sec} 表示沉积物次生相中的重金属含量,本文中以BCR法提取的前三态之和计算(即F1+F2+F3); M_{prim} 表示沉积物原生相中的重金属含量,本文中以残渣态的含量计算(即F4)。RSP大小表示污染程度: $RSP<1$ 为无污染, $1 \leq RSP < 2$ 轻度污染, $2 \leq RSP < 3$ 中度污染, $RSP \geq 3$ 重度污染。

各深度的RSP结果如图4所示。可以看出柱状沉积物中各深度的Fe、Zn、Ba、Ti、Co、Cr、Cu、Ni、V并没有受到污染,这也与上述重金属赋存形态特征相一致,说明其来源主要以自然源为主。Pb在一些层位(30~90 cm、120~130 cm,对应沉积年代约为1991~2003年、1981~1983年)受到轻度到中度污染,当时正值厦门城市化建设、经济发展的快速上

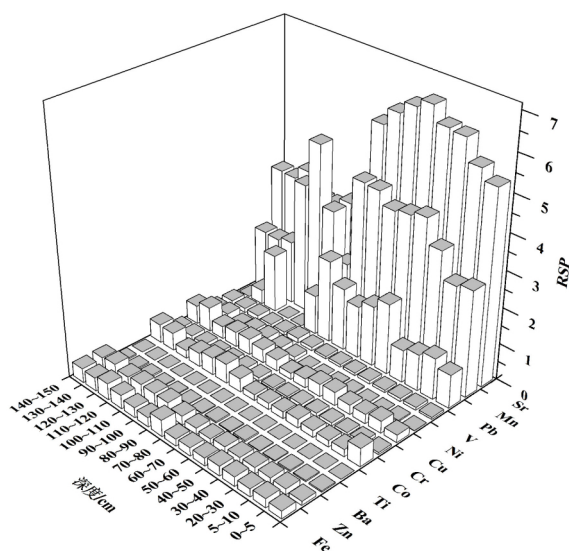


图4 厦门西港柱状沉积物 H2 柱重金属 RSP 值
Fig.4 RSP of heavy metals in the core sediment (H2)
of Western Xiamen Bay

升期,电子产业、港内船舶频繁运输释放的 Pb 都可能使其 RSP 值升高,对近岸沉积物造成污染。虽然沉积柱中 Sr 与 Mn 的 RSP 值较高(范围分别为 2.98~6.63、1.65~4.85),然而本文认为 RSP 值并不能

实际反映 Sr 与 Mn 的污染状况,这是因为 Sr 与 Mn 作为生物成因元素,必然有相当一部分富集于生物成因的碳酸盐中,以高比例存在于可交换态与碳酸盐中,因此并不适用 RSP 进行污染评价。

3 结论

1) 厦门西港 H2 柱状沉积物中 Fe、Zn、Ba、Ti、Co、Cr、Ni、V 和 Cu 在 H2 柱中以残渣态赋存, Sr 和 Mn 的弱酸溶态为主要赋存形态, Pb 以可还原态和残渣态为主。

2) 沉积物中 Sr、Mn、Pb 受人为源影响较大,具有较高的生物有效性,迁移性较强,易释放到环境中形成二次污染; Cu、Co、Zn 生物有效性次之,在一定条件下重新释放;以残渣态赋存的 Fe、Cr、V、Ni、Ba、Ti 以自然源为主,可认为不具有生物有效性,对生物影响很低。

3) 除 Ba、Sr、Cu 外,其他元素含量普遍高于福建省海岸带土壤重金属的背景值,有不同程度的累积。然而次生相和原生相比值法评价结果表明: Pb 在 1991~2003 年、1981~1983 年处于轻度到中度污染的水平, Sr 和 Mn 作为生物成因元素并不适合采用 RSP 进行污染评价,其他金属均未受到污染。

参 考 文 献

- [1] 李磊,平仙隐,王云龙,等. 长江口及邻近海域沉积物中重金属研究——时空分布及污染分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2245-2252.
- [2] Wu Q, Tam N F Y, Leung J Y S, et al. Ecological risk and pollution history of heavy metals in Nansha mangrove, South China[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2014, 104(1): 143-151.
- [3] Yan C, Li Q, Zhang X, et al. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 60(7): 1469-1479.
- [4] 刘琼玉,洪华生,洪丽玉. 厦门西海域表层沉积物重金属的分布特征及来源探讨[J]. 海洋通报, 1995, 14(6): 46-52.
- [5] Lin C, Liu Y, Li W, et al. Speciation, distribution, and potential ecological risk assessment of heavy metals in Xiamen Bay surface sediment[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2014, 33(4): 13-21.
- [6] 李青生,蒋金龙,王翠,等. 厦门湾海域主要水环境污染空间分异特征[J]. 海洋环境科学, 2014, 33(3): 372-377.
- [7] 杨春霖,欧阳通,张珞平,等. 厦门西海域表层沉积物中重金属的赋存形态[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2007, 46(z1): 89-93.
- [8] 何海星. 厦门西港近岸海域沉积物重金属污染及铅镉同位素示踪研究[D]. 华侨大学, 2014.
- [9] Yu R L, Hu G R, Wang L J. Speciation and ecological risk of heavy metals in intertidal sediments of Quanzhou Bay, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 163(1-4): 241-252.
- [10] 刘用清. 福建省海岸带土壤环境背景值研究及其应用[J]. 海洋环境科学, 1995, 14(2): 68-73.
- [11] 李桂海. 厦门海域现代沉积环境及重金属元素的环境地球化学研究[D]. 中国海洋大学, 2007.
- [12] Passos E D A, Alves J C, Santos I S D, et al. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis[J]. Microchemical Journal, 2010, 96(1): 50-57.
- [13] 尹肃,冯成洪,李扬飏,等. 长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 917-924.
- [14] 于瑞莲,王荔娟,胡恭任,等. 晋江感潮河段沉积物重金属赋存形态及潜在生态风险[J]. 地球与环境, 2008, 36(2): 113-118.
- [15] 陈孝杨,严家平,况敬静,等. 淮河流域安徽段水系沉积物中重金属的分布与赋存形态[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2009, 32

- (3): 299-304.
- [16] Venkatramanan S, Ramkumar T, Anithamary I, *et al.* Speciation of selected heavy metals geochemistry in surface sediments from Tirumalairajan river estuary, east coast of India [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, 185(8): 6563-6578.
- [17] Jones B, Turki A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(10): 768-779.
- [18] Zhang L, Ye X, Feng H, *et al.* Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(7): 974-982.
- [19] 姚藩照, 张宇峰, 胡忻, 等. 厦门西海域沉积物中重金属的赋存状态及潜在迁移性 [J]. *应用海洋学学报*, 2010, 29(4): 532-538.
- [20] 何海星, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及源解析 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1045-1051.
- [21] 陈静生, 董林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例 [J]. *环境科学学报*, 1987, 7(2): 140-149.

Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Core Sediment of Western Xiamen Bay

HAN Lu¹, YU Ruilian¹, HU Gongren^{1,2}, YANG Qiuli¹, HE Haixing¹

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The modified BCR sequential extraction procedure was applied to extract the speciation of 12 heavy metals (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, Sr, V and Ti) in the core sediment samples collected from Western Xiamen Bay. The ratio of secondary phase to primary phase (RSP) was employed to assess the pollution level of above heavy metals. Results indicate that in core sediment of 1975-2013, Fe, Zn, Ba, Ti, Co, Cr, Ni, V and Cu are dominated in the residual fraction. Sr and Mn mainly occur in the acid-extractable fraction, while Pb is mainly in the reducible and residual fractions. The values of RSP suggest that the core sediments are not polluted by heavy metals except Sr and Mn. There had been slight to moderate pollution of Pb during 1981-1983 and 1991-2003, respectively. RSP is not appropriate for assessing the pollution of biogenic Sr and Mn.

Key words: Western Xiamen Bay; core sediment; heavy metals; speciation; pollution assessment