

文章编号: 1000-5013(2008)03-0419-05

泉州湾沉积物重金属形态特征及生态风险

于瑞莲, 胡恭任

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 用改进的 BCR 四步连续提取法, 分析泉州湾潮间带表层沉积物中 9 种重金属的赋存形态. 结果表明, Mn 主要以弱酸溶态存在, Pb, Cu 主要以可还原态存在, 而 Fe, V, Cr 主要以残渣态为主, 重金属的迁移性顺序为 $Mn > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > Cr > V > Fe$. 潜在生态风险指数法评价结果显示, Cu, Ni 生态危害程度较高, Zn, Pb 生态危害程度较低; Cu, Zn, Ni, Cr, Pb 5 种重金属元素的综合潜在生态风险水平较高.

关键词: 重金属; 赋存形态; 潜在生态风险; 沉积物; 泉州湾

中图分类号: X 520.2(571)

文献标识码: A

近年来, 国内外学者愈来愈重视水体沉积物重金属污染研究, 沉积物作为水体重金属的归宿和二次污染源, 可较好地反映水体重金属污染情况^[1-3]. 通常采用连续化学提取法研究重金属的赋存形态. 鉴于不同提取方法的研究结果难以比较, 欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference, BCR) 在综合已有的元素形态提取方法的基础上提出了 BCR 顺序提取法. 它将重金属元素分 4 态进行连续提取, 即可交换态及碳酸盐结合态(弱酸溶态)、Fe-Mn 氧化物结合态(可还原态)、有机物及硫化物结合态(可氧化态), 以及残渣态. 前 3 种结合态为可提取态(有效态)^[4]. 研究表明, BCR 顺序提取法稳定性及重现性好, 提取精度较高, 不同研究结果具有可比性, 且非常适合于电感耦合高频等离子(ICP) 分析^[2]. 国内应用 BCR 提取法对沉积物重金属形态的研究, 多局限于对湖泊和河流沉积物^[3,5], 而对海湾潮间带沉积物的研究相对较少. 本文拟用改进的 BCR 连续提取法研究泉州湾潮间带表层沉积物中重金属的形态分布特征, 评价其生物有效性和潜在生态风险.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

泉州湾地处福建省东南部, 台湾海峡西岸, 北起惠安县下洋村, 南至石狮市祥芝角, 是晋江和洛阳江的入海口, 属敞开性海湾. 湾口朝向台湾海峡, 口门宽 8.9 km, 湾内最大水深 25 m, 总面积 136.42 km², 其中 96% 是湿地^[6]. 2006 年 11 月, 选择退潮时于泉州湾沿岸出露的潮间带共设置 8 个采样站位, 用塑料勺采集 0~5 cm 内的表层沉积物, 装入贴好标签的可密封塑料袋中, 带回实验室于冰箱中-20℃ 保存. 将冷冻后的沉积物置干净通风处晾干, 剔除杂物, 用玛瑙研钵轻轻研磨, 过 63 μm 尼龙筛, 筛下样装塑料袋密封, 置于干燥处保存、备用.

1.2 样品分析

沉积物的主要理化性质, 如表 1 所示. 其中, pH 值、盐度 S 和氧化还原电位(E_h) 为采样现场测定, S^{2-} , $CaCO_3$ 和总有机碳(TOC) 的质量分数用上述小于 63 μm 样品测定. 沉积物小于 63 μm 重金属形态分析采用改进的 BCR 四步连续提取法^[4], 将重金属形态分为弱酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态, 提取液用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 测定.

收稿日期: 2007-12-09

作者简介: 于瑞莲(1970-), 女, 副教授, 主要从事环境地球化学的研究. E-mail: ruiliany@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40673061); 福建省自然科学基金资助项目(D0310017); 泉州市科技计划项目(2007Z43)

表 1 沉积物的理化参数
Tab. 1 Physical-chemical parameters of sediments

站位	pH	S/ %	E _h / mV	w (CaCO ₃) / %	w(S ²⁻) / %	w (TOC) / %
1	8.01	0.42	- 91	4. 15	0. 28	1.46
2	8.05	0.38	- 47	4. 38	0. 46	1.21
3	8.16	0.86	7	5. 59	0. 79	1.82
4	7.26	0.17	- 248	5. 31	0. 18	1.03
5	7.54	0.37	55	8. 16	0. 22	1.37
6	7.38	1.13	64	3. 19	0. 39	1.18
7	7.52	1.43	- 27	5. 05	0. 30	1.15
8	7.49	1.06	- 136	4. 36	0. 55	1.09

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属的形态分布特征

泉州湾潮间带表层沉积物中, 9 种重金属元素的不同地球化学形态分析结果如表 2 所示. 以 4 种形态之和作为总量计算重金属各形态所占的百分比, 得其平均形态分布情况如图 1 所示. 表 2 中, F1 为弱酸溶态, F2 为可还原态, F3 为可氧化态, F4 为残渣态. 可见, 不同重金属元素在同一站位中的形态分布

表 2 表层沉积物中重金属元素各形态的分布

Tab. 2 Speciation concentrations of heavy metals in surface sediments from Quanzhou Bay

元素	形态	站位							
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Cu	F1	23. 71	13. 06	14. 68	11. 76	8. 47	8. 33	7. 16	4. 62
	F2	29. 66	15. 16	21. 79	14. 71	19. 02	19. 52	14. 83	12. 65
	F3	7. 90	3. 27	6. 08	4. 72	6. 57	6. 13	4. 20	2. 93
	F4	18. 50	14. 88	19. 73	12. 75	13. 57	17. 90	13. 17	10. 29
Zn	F1	48. 62	27. 40	46. 94	31. 28	30. 60	35. 42	22. 42	15. 67
	F2	57. 64	37. 38	51. 80	32. 80	49. 87	84. 82	40. 74	22. 08
	F3	68. 04	48. 32	56. 16	82. 83	67. 50	108. 75	52. 28	53. 79
	F4	124. 26	117. 45	126. 95	107. 76	100. 17	275. 80	186. 32	107. 73
Ni	F1	10. 37	4. 63	6. 64	4. 55	5. 01	3. 64	3. 34	5. 10
	F2	5. 39	3. 08	3. 83	2. 67	3. 80	3. 06	2. 58	2. 55
	F3	10. 51	7. 44	8. 14	6. 51	6. 91	5. 74	4. 58	6. 89
	F4	15. 62	13. 61	18. 42	10. 78	18. 15	13. 69	16. 12	14. 82
Cr	F1	8. 27	7. 17	9. 07	9. 98	8. 99	7. 47	8. 01	7. 08
	F2	15. 53	10. 89	17. 02	13. 64	14. 09	14. 35	11. 54	10. 10
	F3	22. 78	15. 24	23. 66	15. 42	35. 18	28. 62	23. 76	10. 57
	F4	82. 19	63. 69	74. 43	50. 18	53. 67	45. 47	51. 99	60. 68
Mn	F1	574. 75	685. 63	745. 00	688. 32	824. 20	735. 40	847. 17	625. 05
	F2	115. 47	139. 27	153. 45	117. 83	194. 47	147. 78	143. 58	98. 81
	F3	47. 79	40. 65	50. 78	35. 74	51. 43	45. 47	33. 01	31. 24
	F4	182. 87	177. 46	185. 06	235. 38	235. 18	197. 59	225. 05	187. 05
Co	F1	2. 05	2. 09	2. 06	2. 05	2. 53	1. 82	2. 22	1. 51
	F2	1. 67	1. 54	1. 68	1. 43	2. 42	1. 79	2. 10	1. 42
	F3	1. 58	1. 18	1. 50	1. 07	1. 82	1. 63	1. 34	0. 94
	F4	3. 44	2. 90	3. 09	2. 32	5. 01	3. 83	4. 58	3. 11
Fe	F1	1 183. 50	870. 90	749. 30	473. 40	1 235. 40	950. 60	1 204. 10	768. 70
	F2	6 133. 30	5 197. 80	5 431. 10	4 064. 20	6 145. 20	4 074. 30	3 897. 20	3 906. 20
	F3	80. 10	70. 10	74. 00	62. 70	382. 00	105. 40	69. 70	44. 20
	F4	29 081. 40	27 662. 90	28 417. 80	23 609. 60	28 530. 70	23 655. 00	26 960. 50	26 821. 40

		续表							
		Continue table							
元素	形态	站点							
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
V	F1	0.28	0.27	0.28	0.18	0.26	0.24	0.21	0.19
	F2	8.55	8.71	7.76	6.51	9.51	7.37	6.39	5.10
	F3	0.37	0.35	0.38	0.36	0.43	0.41	0.37	0.35
	F4	23.61	16.42	19.73	10.07	39.76	26.04	31.10	19.54
Pb	F1	3.81	3.36	3.27	4.37	5.53	4.12	3.91	2.93
	F2	14.13	13.25	13.84	17.47	40.56	31.26	24.58	11.70
	F3	2.98	2.63	2.62	3.39	4.06	3.16	1.43	1.79
	F4	10.51	8.44	9.91	9.36	12.68	8.62	8.53	9.06

不同,同一元素在不同站点中的存在形态也不相同.弱酸溶态主要包括可交换态和碳酸盐结合态,最容易释放而被生物利用.不同于其他金属,Mn在本态中的相对质量分数较高(62.4%~67.8%).有研究表明^[7-8],Mn 主要与沉积物中的碳酸盐矿物结合.一方面Mn²⁺比其他金属离子更易吸附到细粉砂的表面;另一方面,由于Mn²⁺的半径与Ca²⁺和Mg²⁺的半径相近,Mn²⁺更易替代碳酸盐矿物中的Ca²⁺,Mg²⁺而成为碳酸盐结合态.泉州湾表层沉积物中Mn的质量分数除受邻近陆域高Mn质量分数的源岩影响外,还有部分可能来自海洋中的自生作用.其他金属的本形态所占比例均小于30%,尤其是Cr,Fe,V的质量分数分别为6.4%~11.2%,1.7%~3.8%和0.5%~1.1%.

可还原态是以盐酸羟铵还原而溶解的,不定型的,与铁锰结合的重金属.Fe-Mn 氧化物主要通过吸附作用或共沉淀作用积累重金属,并控制其他金属的量.这些作用机制对氧化还原条件非常敏感,微小的变化都可极大地影响结合态金属的量^[9].Cu和Pb在该形态中的比例较高,分别占32.7%~41.5%和45.0%~66.3%.Cu,Pb易与铁锰氧化物结合在一起,被包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的部分,属于较强的离子键结合的化学态,一般不易释放.泉州湾潮间带表层沉积物E_h普遍较低,这种结合态的重金属键可被还原而使其易被释放出来,潜在的生物有效性不可忽视.

可氧化态主要是与有机物结合态及硫化物形态,是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体的结合,或者是硫离子与重金属生成难溶于水的物质.Zn,Ni和Cr的本态比例都较高,分别占17.3%~32.5%,17.2%~26.7%和12.0%~31.4%.这些重金属的形态特征与沉积物的特点密切相关.泉州湾潮间带表层沉积物中含有丰富的有机质、较高质量分数的硫,还原性相对较强,使得重金属元素更容易同硫结合,形成溶解度很小的硫化物;或者同有机物形成螯合物,阻碍了重金属同铁锰氧化物的结合.Guo等^[10]在探讨沉积物E_h对Zn,Ni,Cr等元素赋存形态的影响时指出,在氧化环境中主要以可还原态存在.随着E_h的降低,这些元素与铁锰氧化物的相关性下降,而与硫化物、有机质的相关性增加.即在还原环境中,它们受控于不溶性大分子腐殖质和硫化物等物质,主要以有机质和硫化物结合态存在.该结合态中的元素较为稳定,释放过程缓慢,但如果受到强烈搅动(如航道疏浚)及与富氧水体混合,结合在该形态中的部分就可能释放到环境中产生“二次污染”.

残渣态主要赋存于原生矿和次生矿的矿物晶格中,其质量分数受沉积物矿物学和风化程度的控制,短期内不易释放,几乎不被生物利用^[11].Fe,V,Cr的本态比例较高,分别为78.6%~85.0%,58.8%~81.7%,47.4%~68.6%,说明这些重金属大部分被束缚在矿物晶格中,其潜在生物毒性相对较小.一般而言,残渣态元素质量分数主要取决于流域的地质环境,难以随环境的变化而发生改变,所以元素的残渣态可以代表元素天然源岩的性质^[12].正因为如此,在研究海洋沉积物元素的组成和变化时,常以它们作为参考元素.泉州湾表层沉积物中Fe元素主要是天然陆地源.

非残渣态的质量分数越高,越易释放出来造成二次污染,其生物有效性就越大.图1中重金属的生

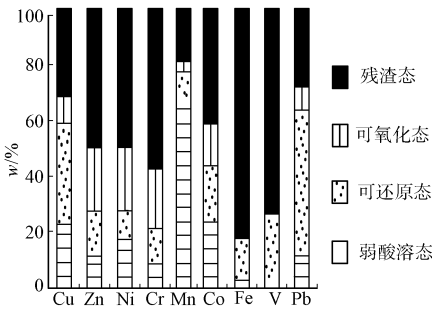


图1 表层沉积物中重金属形态分布图
Fig. 1 Chemical speciation of heavy metals in surface sediments

物有效性顺序: $Mn(81.4\%) > Pb(72.4\%) > Cu(69.2\%) > Co(59.8\%) > Zn(51.1\%) > Ni(50.8\%) > Cr(42.0\%) > V(27.5\%) > Fe(18.0\%)$. 在可提取态中, Mn, Co 主要以弱酸溶态为主, Cu, Pb, Fe, V 主要以可还原态为主, Zn, Ni, Cr 主要以可氧化态为主. 从所调查的 8 个站位的平均值来看, 沉积物中各重金属元素的形态有如下几个分布规律. (1) Cu 和 Pb : 可还原态> 残渣态> 弱酸溶态> 可氧化态; (2) Zn 和 Cr : 残渣态> 可氧化态> 可还原态> 弱酸溶态; (3) Ni : 残渣态> 可氧化态> 弱酸溶态> 可还原态; (4) Mn : 弱酸溶态> 残渣态> 可还原态> 可氧化态; (5) Co : 残渣态> 弱酸溶态> 可还原态> 可氧化态; (6) Fe : 残渣态> 可还原态> 弱酸溶态> 可氧化态; (7) V : 残渣态> 可还原态> 可氧化态> 弱酸溶态. 由此可见, 重金属在泉州湾潮间带表层沉积物中的形态分布是非常复杂的, 不可一概而论.

2.2 沉积物重金属污染水平及潜在生态风险评价

瑞典科学家 Hakanson 提出的潜在生态危害指数(RI)法^[13-14], 是国内外重金属污染评价中应用最广泛的方法之一. 某一区域沉积物中第 i 种重金属的污染系数(C_i^i)、潜在生态危害系数(E_i^i)及沉积物中多种重金属的潜在危害指数(RI)可分别表示为

$$C_i^i = C^i / C_n^i, \quad E_i^i = T_r^i \times C_i^i, \quad RI = \sum_{i=1}^m E_i^i.$$

式中, C^i 为沉积物中重金属的实测值 i , 本文采用金属的 4 种结合态之和. C_n^i 为参照值, 采用福建省沿海地区土壤中重金属背景值^[15], Cu, Zn, Ni, Cr, Pb 分别为 18.0, 69.9, 9.3, 32.1, 37.6 $mg \cdot kg^{-1}$. T_r^i 为重金属 i 的毒性系数, 其值^[13] $Cu = Ni = Pb = 5, Zn = 1, Cr = 2$. 本文上述各值计算结果如表 3 所示.

表 3 表层沉积物中重金属的潜在生态危害

Tab.3 Factors, indices and grading of the ecological risks of heavy metals in sediments

采样点	C_i^i					E_i^i					RI	潜在生态危害
	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb		
1#	4.4	4.3	4.5	4.0	0.8	22.2	4.3	22.5	8.0	4.2	61.2	较高
2#	2.6	3.3	3.1	3.0	0.7	12.9	3.3	15.5	6.0	3.7	41.4	较高
3#	3.5	4.0	4.0	3.9	0.8	17.3	4.0	19.9	7.7	3.9	52.9	较高
4#	2.4	3.6	2.6	2.8	0.9	12.2	3.6	13.2	5.6	4.6	39.2	中等
5#	2.7	3.6	3.6	3.5	1.7	13.2	3.6	18.2	7.0	8.4	50.3	较高
6#	2.9	7.2	2.8	3.0	1.3	14.4	7.2	14.1	6.0	6.3	47.9	较高
7#	2.2	4.3	2.9	3.0	1.0	10.9	4.3	14.3	5.9	5.1	40.6	较高
8#	1.7	2.9	3.2	2.8	0.7	8.5	2.9	15.8	5.5	3.4	36.0	中等
平均值	2.8	4.2	3.3	3.2	1.0	14.0	4.2	16.7	6.5	4.9	46.2	较高

从单个重金属的污染系数 C_i^i 来看, 各站位的 Zn, Ni, Cr 基本处于中等污染水平. Cu 除在 1#, 3# 站位处于中等污染水平外, 其他站位均处于低污染水平. Pb 在各站位基本处于低污染程度. 元素污染程度顺序: $Zn > Ni > Cr > Cu > Pb$. 从单个重金属的潜在生态危害系数 E_i^i 来看, 各站位的 Cu (除 8# 站位外), Ni 基本处于较高生态危害, Cr 在各点均处于中等生态危害, Zn 除 6# 站位, Pb 除 5#、6#、7# 站位处于中等生态危害外, 其余站位处于低生态危害. 重金属生态危害程度顺序: $Ni > Cu > Cr > Pb > Zn$. 从 5 种重金属的综合潜在生态危害指数 RI 来看, 除 4#, 8# 站位处于中等潜在生态危害外, 其余站位处于较高生态危害, 且 Ni 和 Cu 对综合潜在生态危害的贡献较大.

3 结束语

对泉州湾潮间带表层沉积物中重金属赋存形态分析表明, 其生物有效态比例顺序为 $Mn > Pb > Cu > Co > Zn \approx Ni > Cr > V > Fe$. 用潜在生态危害指数法对沉积物中重金属污染程度和生态危害水平进行评价, 沉积物中重金属存在不同程度的污染和生态危害程度. Cu, Zn, Ni, Cr, Pb 5 种重金属元素的综合潜在生态风险水平较高, 需采取有效措施加以防治.

参考文献:

[1] GUEVARA R, RIAAO A, SANCHEZ R. Heavy metal inputs in northern Patagonia lakes from short sediments. © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

core analysis[J]. Marine Chemistry, 2005, 265(3): 481-493.

[2] 王亚平,黄 毅,王苏明,等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728-732.

[3] 王 海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.

[4] DANG T C, JEFFREY P O. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(8): 1335-1346.

[5] 刘恩峰,沈 吉,朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 57-60.

[6] 黄宗国. 海洋河口湿地生物多样性[M]. 北京: 海洋出版社, 2004.

[7] WARTEL M, SKIKER M, AUGER Y, et al. Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater: Assessment of the solubility product of $MnCO_3$ particles[J]. Marine Chemistry, 1990, (29): 1099-1114.

[8] BOUGHERIET A, WARTEL M, CORDIER C, et al. Chemical speciation of some particulate elements in the English Channel, and impact of human activities on the magnetic behavior of suspended matter[J]. Marine pollution Bulletin, 1994, (28): 541-556.

[9] SINGH A K, HASNAIN S I, BANERJEE D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River: A tributary of the lower Ganga, India[J]. Environmental Geology, 1999, 39(1): 90-98.

[10] GUO T Z, DELAUNE R D, PATRICK W H. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment[J]. Environment International, 1997, 23 (3): 305-316.

[11] 吴 攀,刘丛强,张国平,等. 碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险[J]. 农村生态环境, 2004, 20(3): 28-31.

[12] CARRAL E, VILLARES R, PUENTE X, et al. Influence of watershed lithology on heavy-metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia(North- West Spain)[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30(9): 604-608.

[13] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach[J]. Water Research, 1980(14): 975-1001.

[14] 冯慕华,龙江平,喻 龙. 辽东湾东部浅水区沉积物中汞潜在生态评价[J]. 海洋科学, 2003, 27(3): 52-56.

[15] 程 炯,吴志峰,刘 平,等. 福建沿海地区不同用地土壤重金属污染及其评价[J]. 土壤通报, 2004, 10(5): 639-642.

Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Sediments From Quanzhou Bay

YU Ru-lian, HU Gong-ren

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The chemical speciation of heavy metals (Cu, Zn, Ni, Cr, Mn, Co, Fe, V, Pb) in surface sediments from Quanzhou Bay were determined using the modified BCR-four step sequential extraction procedure, proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR). The results show that Mn is present the most highest percentage in the acid-soluble fraction and Pb, Cu highest in the reducible fraction, meaning these metals present greater mobility. The highest percentages of Fe, V and Cr were found in the residual fraction, meaning they are less harmful to the environment. The mobility order of the heavy metals studied is $Mn > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > Cr > V > Fe$. The assessment on potential ecological risk indices of heavy metals indicates that Cu and Ni show relatively higher ecological hazards while Zn and Pb show relatively lower ecological hazards. The comprehensive potential ecological risk of Cu, Zn, Ni, Cr and Pb presents relatively higher degree.

Keywords: heavy metal; chemical speciation; potential ecological risk; sediments; Quanzhou Bay

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 陈国华)