

黄河口及其附近海域沉积物中可提取的铅和镍

高兴梅¹ 王少红² 张波¹

(¹ 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(² 青岛建筑工程学院 266033)

提要 讨论了黄河口及其附近海域沉积物中 1mol 盐酸可提取铅与镍的含量范围为铅 7.92~28.86mg/kg, 镍 4.51~14.71mg/kg, 与典型性的五步形态提取分析法前四部分之和具有可比性。同时 1mol 盐酸提取的铅、镍与可提取锰、铁及沉积物的外比表面积具有很好的正相关。通过进一步的多元回归分析可以发现黄河口及其附近海域沉积物中可提取铅主要结合在氧化锰及粘土矿的外表面上, 而和铁的关系不明显, 可提取镍与铁、锰、氧化物的关系较好, 而与粘土外表面关系不显著。

由于镍的保守性, 而镍与铅又有较好的线性相关, 由此将铅与镍作一线性相关曲线, 发现高于正负二倍标准偏差的点没有, 说明黄河口及其附近海域没有受到铅污染。

关键词 可提取的铅、镍, 黄河口, 沉积物

黄河是我国的第二大河, 是全世界含沙量最高的河流之一。黄河口感潮河段极短, 其影响范围只有 15~30km, 黄河口每年携带入太平洋的大量陆源风化物, 成为西太平洋地区底质的重要物源, 因而, 对黄河口重金属的研究也是研究太平洋地区沉积物中重金属的一个重要部分(黄薇文, 1992)。

有关黄河口重金属的研究在 80 年代中后期进行的比较多又较全面^[2,3,4,8], 所采用的方法基本上为沉积物消解法及分步连续提取法^[7,12]。沉积物消解法给出的是重金属总量, 包括陆源的岩石碎屑, 粘土矿等非活性部分及自生的水合氧化物、有机物质及被吸附在沉积物表层的重金属等活性部分(吴景阳, 1983), 不能明确地反映沉积物受环境沾污影响的大小, 而 Tessier 五步提取法尽管对了解重金属的来源、变化的形式、迁移的规律等提供可靠而真实的信息, 但比较繁琐。作者利用 1mol 盐酸对沉积物中的铅与镍进行提取有以下优点:

(1) 1mol 盐酸可提取部分的重金属与

Tessier 的前四部分之和具有很好的可比性^①。

(2) 1mol 盐酸可提取部分的重金属是生物可利用的^[9,10]。

(3) 利用 1mol 盐酸对沉积物进行提取具有操作简单, 使用试剂仅一种, 操作仅一步, 不易沾污等优点。

1 采样与实验方法

1.1 样品采集

黄河口及其附近海域的沉积物表层样是 1989 年 6 月由“金星二号”调查船利用抓斗式采泥器采集的浅海站位 48 个及潮间带 6 个断面的 16 个样品。样品采集上来后, 用两层塑料袋盛装泥样, 在 -25℃ 低温冰箱内保存。分析前, 将沉积物解冻、搅匀, 放在大表玻面上进行风干, 之后用玛瑙研钵压碎团块, 盛装于塑料袋

收稿日期 1994 年 11 月 9 日

①. 刘素美、潜婉英等, 1992. 全国第三届海洋环境与水环境学术讨论会论文集

内备用。采样站位见图 1。

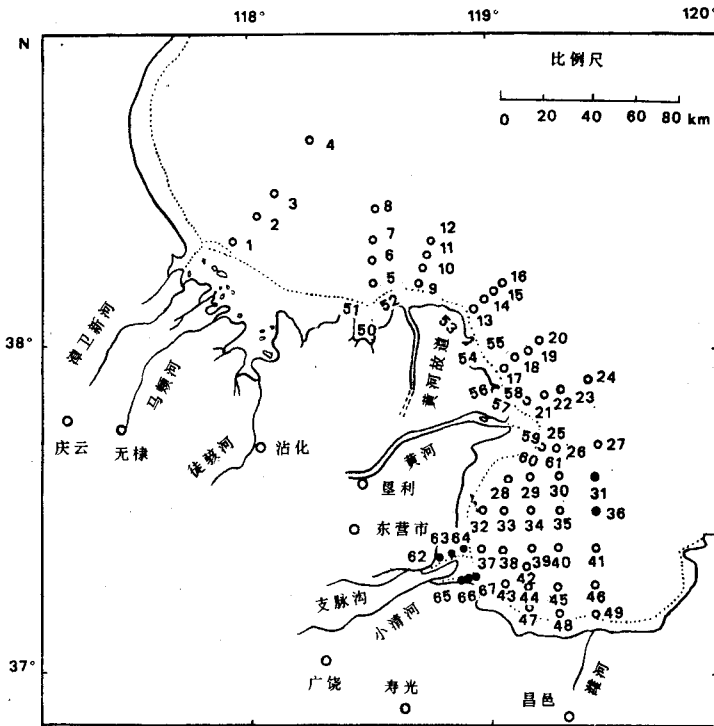


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

1.2 1mol 盐酸的提取方法

称沉积物约 2g 左右,放入 100ml 小口聚乙烯瓶内,加入 25ml 1mol 盐酸,在箱式振荡器中振荡 8h,沉降约 5h,用离心机分离,倾出上层清液于聚乙烯瓶内。

1.3 重金属铅、镍及铁、锰的测量方法

采用火焰原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂生产的)进行测量。

1.4 外比表面法的测定

采用于天仁^[1]的有机分子吸附法(乙二醇吸着法)来测定海洋沉积物的外比表面积(m^2/g)。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中可提取铅、镍及铁、锰的含量

沉积物样品通常被用来监测水环境重金属污染状况,因为沉积物中重金属含量高,检测方法的灵敏度不需要太高,而且沉积物代表了海

洋输入的一个更长久的记录^[1]。

利用 1mol 盐酸对黄河口及其附近海域沉积物样品中可提取的铅、镍及铁、锰的结果见表 1。

以上数据同文献[7]测得的黄河口地区沉积物中的铅与镍的含量相比较发现:黄薇文测得的铅、镍前四部分之和为:

镍: 6.25~17.75mg/kg, 铅: 7.65~19.27mg/kg。

二者具有很好的可比性。刘素美(1992 年)曾对 3 种提取沉积物重金属的方法进行过比较,发现利用 $0.5ml/dm^{-3}$ 盐酸单试剂提取是一种更为简单有用的方法。

由于镍是一保守元素,其含量与其他重金属含量如铜、铅等之间有着明显的正相关关系:

$$r_{Cu, Ni} = 0.9036 (n = 54)$$

$$r_{Pb, Ni} = 0.8285 (n = 54) \text{ (吴景阳, 1983, 1987)}$$

黄河口地区铅与镍的相关见图 2。

表 1 黄河口地区表层沉积物中 1mol 盐酸可提取的铅、镍、铁、锰含量

Tab. 1 The extractable contents of Pb, Ni, Fe, Mn in sediments in Yellow River Estuary

元素	含量范围	平均值	标准偏差
铅(mg/kg)	5.53~28.9	16.51	5.65
镍(mg/kg)	4.45~14.7	8.83	2.58
铁(mg/kg)	1.93~6.96	4.02	1.32
锰(mg/kg)	0.20~0.58	0.33	0.11

由图 2 可以看出,黄河口地区 1 摩尔盐酸可提取铅的数值均落在 $铅 = 1.8007Ni + 0.6078 \pm 2S$ 之内,由此说明黄河口地区的铅没有受到人为污染。

2.2 铅、镍与铁、锰及外比表面积的关系

在海洋表层沉积物中,可提取的铁与锰的

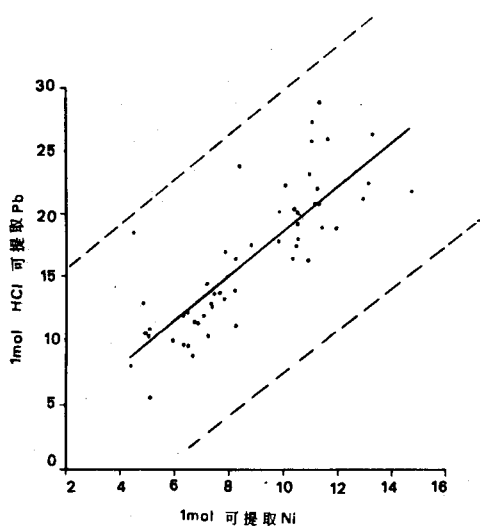


图2 黄河口及其附近海域铅与镍的相关图(1 mol 盐酸可提取)

Fig. 2 Correlationship between extractable 铅 and 镍 in Yellow River Estuarine Area

主要存在形式是水合氧化物,在絮凝沉降时,由于吸附作用将水相中的铅、镍等载带下来,因而铁、锰氧化物又被许多学者称之为水体中的微量金属清除剂。通过铅、镍与铁、锰氧化物做单相关图可以发现:铅和镍均与铁和锰的氧化物存在一很好的线性相关。

相关系数见表2和表3。

表2 可提取铅、铁、锰与外比表面积的相关系数

Tab. 2 Coefficient between extractable Pb, Fe, Mn and extra specific surface area

元素	Fe	Mn	外比表面积
Pb	0.666	0.894	0.809
Fe		0.735	0.531
Mn			0.813

表3 可提取镍、铁、锰及外比表面积的相关系数

Tab. 3 Coefficient between extractable Ni, Fe, Mn and extra specific surface area

元素	Fe	Mn	外比表面积
Ni	0.836	0.876	0.707
Fe		0.735	0.531
Mn			0.813

$N=60$, $\alpha=0.01$ 时, $\delta=0.325$ 。

1995年第2期

沉积物粒径大小的不同,其重金属含量也不相同,粒径越小,沉积物外比表面积越大,表面吸附重金属含量越高,反之,吸附重金属含量越低。因而要想使得不同地区的沉积物中重金属的数值能相互比较,需进行粒度校正。作者曾发表过有关砷粒度校正的文章^[6,7]。本文利用外比表面积与可提取铅与镍之间的关系来阐明粒度的影响,可提取铅与镍同外比表面积之间均有一很好的线性相关。

以上是铅、镍与铁、锰及外表面的单相关研究,尽管其单相关系数比较高,但到底哪一个因素(铁、锰及外比表面积)起主要作用?为了弄清这个问题,作者对铅、镍的影响因素如铁、锰、外比表面积做了多元回归分析,其结果如下:

$$\delta_{PbFe, Mn\delta} = 0.084 \quad \delta_{NiFe, Mn\delta} = 0.601$$

$$\delta_{PbS, FeMn} = 0.318 \quad \delta_{NiS, FeMn} = 0.162$$

$$\delta_{PbMn, Fe\delta} = 0.574 \quad \delta_{NiMn, Fe\delta} = 0.460$$

以上式中“.”前的两个因子是进行偏相关计算的因子,后面的二个因子则是相对保持不变的因子。

其中铅与锰的偏相关关系在 $\alpha=0.01$ 时是显著的,铅与外比表面积的关系不够显著。若降低置信度,亦是显著的,铅与铁的关系不显著;而镍与铁、锰的关系是显著的,与外比表面积关系则不够显著。

其逐步回归方程为:

$$Pb = 34.83Mn + 0.057\delta + 1.853$$

$$Ni = 0.837Fe + 12.64Mn + 0.989$$

由偏相关系数和回归系数可以看出:黄河口及其附近海域沉积物中可提取铅主要结合在水合氧化锰及粘土矿的外比表面上,而和铁的关系不显著;可提取镍与铁、锰的水合氧化物的关系较好,而与粘土的外比表面关系不显著。

参考文献

- [1] 于天仁,1977.土壤的电化学性质及其研究方法.科学出版社,34~38.
- [2] 李静、陈淑珠、刘敏光等,1985.山东海洋学院学报 15(2):105~111.

- [3] 史致丽、薛敏、吕小乔, 1988. 青岛海洋大学学报 18 (2):36~47.
- [4] 史致丽、吕小乔、薛敏, 1989. 青岛海洋大学学报 19 (2):63~76.
- [5] 高兴梅、马锡年、李全生, 1991. 海洋科学 5:3~41.
- [6] 高兴梅、马锡年、李全生, 1991. 海洋科学 6:49~52.
- [7] 黄薇文、张经、刘敏光, 1985. 山东海洋学院学报 15 (1):137~145.
- [8] Longston, W. J., 1980. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 60: 869.
- [9] Luoma, S. N., 1978. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 58:793.
- [10] Oliver, B. G., 1973. *Environ. Sci. & Tech.* 7(2):135.
- [11] Tessier, A., G. C. Campbell and M. Bisson, 1979. *Anal. chem.* 51(7):44-851.

THE STUDY OF EXTRACTABLE Pb AND Ni IN SEDIMENTS IN YELLOW RIVER ESTUARINE AREAS

Gao Xingmei¹, Wang Shaohong² and Zhangbo

(¹*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

(²*Architectural Engineering College of Qingdao, Qingdao, 266033*)

Received: Nov. 9, 1994

Key Words: Extractable, Pb, Ni, Yellow River, Sediment

Abstract

The contents of 1 mol HCL extractable Pb and Ni in sediments in Yellow River estuarine areas are: Pb 7.92-28.86mg/kg(dry weight) and Ni 4.51-14.71 mg/kg (dry weight), which are comparative to the sum of the former four parts from the five-step sequential extraction. The extractable Pb and Ni had good relationship with extractable Fe, Mn and extra specific surface areas. In order to identify which element affected more, the multiple regression was made, and the results show that the main form of extractable Pb was combining with Fe-Mn oxides and that of extractable Pb was with Mn oxides and clay surface areas.