

# 秦皇岛河口沉积物砷形态分布特征

张连凯<sup>1,2</sup>, 杨 慧<sup>1,2</sup>, 路国慧<sup>3,4</sup>, 张尊举<sup>5</sup>, 郝冬亮<sup>5</sup>

(1. 中国地质科学院 岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 2. 国土资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4. 国土资源部生态地球化学重点开放实验室, 北京 100037; 5. 中国环境管理干部学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 河口沉积物在陆源砷向海洋输送过程中具有源和汇的双重作用, 分析砷在河口沉积物中的存在形态和分布特征对于掌握砷的毒理效应和污染评价具有重要意义。通过野外调查和样品采集, 对秦皇岛典型河流河口沉积物中砷的质量比进行了测定, 并采用 Tessier 五步连续提取法对砷在沉积物中的存在形态进行了提取分析。结果表明, 汤河河口表层沉积物中砷的质量比为 35.73~46.63 mg/kg, 戴河河口表层沉积物中砷的质量比为 13.60~16.00 mg/kg, 汤河河口沉积物砷含量明显高于戴河河口。总砷含量随沉积深度的增加而有降低的趋势。各形态砷在沉积物中的分布特征基本一致, 即以残渣态为主, 占其总量的 87%以上, 其他各形态相对含量较小, 其中可利用性最强的可交换态含量最小, 平均为 1.04%。各形态砷分布与沉积物的 pH 和有机质含量有一定的相关关系, pH 和有机质含量的改变将会影响砷的形态分布特征。

**关键词:** 河口沉积物; 总砷; 砷形态; 分布特征

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2012)09-0102-06

砷(As)是在自然界中分布广泛的一种金属元素, 砷及其化合物可在人体积累, 具有致癌、致畸、致突变作用, 并可以通过食物链传播, 危害生态环境和人体健康<sup>[1]</sup>。由人类活动产生的砷通过各种途径进入水体后, 绝大部分由水相转化为固相, 并最终进入沉积物中<sup>[2]</sup>。河流入海口是陆地水体和海洋的结合地段, 河口中的沉积物在陆源砷向海洋输送过程中扮演着重要角色。一方面可以作为砷的储存库, 聚集来自河流上游的污染物质, 另一方面沉积物中吸附的砷在特殊的地球化学条件下, 可能重新释放, 作为一种潜在的二次污染源影响着相邻的海洋生态环境<sup>[3]</sup>, 因此, 具有源和汇双重作用的沉积物在重金属污染评价中具有重要地位<sup>[4]</sup>。有研究表明, 沉积物中的砷的理化性质、毒害性和影响范围不仅与砷的总量有关, 更主要的是取决于其存在形态, 其形态不同, 毒性差异很大<sup>[5]</sup>。

目前, 对沉积物中砷形态的研究方法主要包括 X 射线吸收光谱技术(XAS)、X 射线衍射技术(XRD)和化学连续提取法。其中, 连续提取法是 Tessier 于 1979 年提出的研究重金属赋存形态的提取方法<sup>[6]</sup>。该方法对仪器设备要求较低, 且具有较高的灵敏度, 是目前研究沉积物或土壤中重金属赋存形态的主要

方法<sup>[7]</sup>。

渤海是我国最大的近封闭型内海, 面积约 7.7 万 km<sup>2</sup>, 平均深度 18 m<sup>[8]</sup>。由于其在石油开采、渔业、盐业、旅游业和港口开发等所具有的优势, 使其在我国北方经济发展中具有举足轻重的战略地位。但是由于渤海三面环陆, 水交换不畅<sup>[9]</sup>, 特别是近几年, 随着环渤海经济圈的迅猛发展, 大量的污染物进入水体, 造成渤海近岸海域污染日益加重。研究表明, 在排入渤海的污染物中, 陆源污染物是引起渤海近岸海域污染的主要原因, 约占入海总量的 87%<sup>[10]</sup>, 其中通过入海河口排入的污染物约占陆源污染物的 95%<sup>[11]</sup>。渤海沿岸环境沉积物调查结果显示, 渤海沿岸沉积物遭受了不同程度的重金属和砷污染<sup>[12]</sup>。

本文采用 Tessier 五步连续提取法, 研究秦皇岛两条典型河流入海河口沉积物中砷形态分布特征, 为渤海环境质量评价和生态环境保护提供科学依据。

收稿日期: 2011-12-29; 修回日期: 2012-07-12

基金项目: 国家地质实验测试中心基本科研业务费专项经费资助(201011CSJ09); 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2012012); 秦皇岛科技局科技支撑计划项目(201101A218)

作者简介: 张连凯(1981-), 男, 山东济南人, 环境科学专业, E-mail: zhangliankai@karst.ac.cn

# 1 材料与amp;方法

## 1.1 样品采集与amp;预处理

汤河和戴河是秦皇岛两条典型的季节性河流,分别流经秦皇岛市区和北戴河旅游区,污染程度具有代表性,选取这两条河流作为研究对象。2011年4月,利用无扰动重力沉积物采样器,采集河口处沉积物样品,每个点位进行五点混合取样。采样位置如图1所示。表层沉积物样品采取柱样顶部0~5 cm,深层沉积物样品分别为柱样5~20 cm和20~50 cm。样品采集后放于事先用5% HNO<sub>3</sub>浸泡过的聚乙烯盒中,立即带回实验室-7℃冷冻保存,使用时冷冻风干过2 mm筛备用。

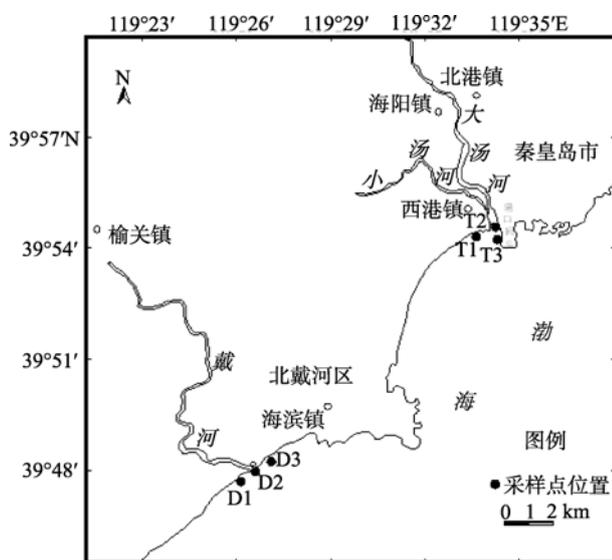


图1 采样点位置图

Fig. 1 Locations of sampling

## 1.2 沉积物中砷及其形态连续化学提取

沉积物中总砷测定采用 HCl-HNO<sub>3</sub> 消解法<sup>[13]</sup>:取过筛后的沉积物 0.5 g 于 25 mL 刻度比色管中,加入(1:1)HCl-HNO<sub>3</sub> 10 mL,在室温下放置过夜,再于沸水中消煮 2 h,冷却后,用水定容,放置澄清。吸取待测液 10 mL 于 50 mL 比色管中,加入 10 mL(5%)硫脲抗坏血酸混合液,用 0.5 mol/L HCl 定容至 50 mL,放置 15 min,采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定总砷含量  $w(\text{As})$ 。

Tessier 五步连续提取法步骤如下<sup>[6,14-15]</sup>。

第一步 可交换态(S1):称取 2.0 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 1.0 mol/L 的 MgCl<sub>2</sub> 溶液(稀氨水和稀

盐酸调 pH 为 7.0)20 mL 不断振荡下萃取 6 h,离心,原子荧光光度法测定上清液中 As 含量(采用加标回收方法)。

第二步 碳酸盐结合态(S2):将第一步浸提过的残渣加入 1.0 mol/L 的 CH<sub>3</sub>COONa(用 CH<sub>3</sub>COOH 调节 pH 为 5.0)溶液 20 mL,振荡 5 h,离心,原子荧光光度法测定上清液中 As 含量。

第三步 铁锰氧化物结合态(S3):将第二步浸提过的残渣加入 0.04 mol/L 的盐酸羟胺 40 mL,于 95 °C 的水浴锅中恒温萃取 6 h(隔 1 h 摇匀一下),离心,收集上清液,同上测定上清液 As 含量。

第四步 有机物结合态(S4):将第三步浸提后的残渣加入 6.0 mL 的 0.02 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 和 10.0 mL 的 30 % 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(用 HNO<sub>3</sub> 调节 pH 为 2.0),50 °C 水浴中振荡萃取 2 h,再加入 6.0 mL 30 % 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,85 °C 水浴振荡萃取 3 h,冷却后,加入 3.2 mol/L 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>(20 % HNO<sub>3</sub> 定容)10.0 mL,继续振荡 30 min,离心收集上清液,分析上清液 As 含量。

第五步 残渣态(S5):将第四步离心分离后的残渣,加入混酸(HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>, HCl 分别为 8.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0 mL),在振荡器的 85 °C 水浴中震荡 3 h,离心收集上清液,分析上清液中 As 含量。

## 1.3 沉积物中有机物、pH 的测定

沉积物有机质采用外加热重铬酸钾容量法;沉积物 pH 值(水土比 2.5:1)采用 pH 计法测定<sup>[16]</sup>。

## 1.4 仪器及试剂条件

原子荧光光谱仪采用的是 AF-7500(北京)双通道氢化物发生-原子荧光发生器。最低检出限:0.4 μg/L;光电倍增管负高压:300 V;砷空心阴极灯电流:30 mA;原子化器高度 4.0 mm;原子化器温度 300 °C;载气 150 mL/min;屏蔽气 300 mL/min。

实验所用试剂均为优级纯。

## 1.5 数据处理

采用 Excel 2003 和 SPSS11.0 进行数据统计分析。

# 2 结果与amp;讨论

## 2.1 表层沉积物中总 As 含量及提取率分析

表 1 列出了汤河和戴河河口表层沉积物样品中总砷的测定值及其 5 种提取形态加和值。由表 1 可

以看出, 砷的提取率在 83.90%~108.71%, 满足各形态加和值不低于测定值 80%的要求<sup>[17]</sup>, 说明该形态分组较为合理, 使用的浸提剂适合有效。对于同一个样品同时做 3 次平行试验, 统计其相对标准偏差(方法精密度)。由表 1 可以看出, 沉积物中总砷的测定值相对标准偏差均小于 10%, 满足形态分析方法精密度 50%, 适合区域地球调查和评价<sup>[18]</sup>。

由于目前尚无河口沉积物的质量标准数值, 本文选用国内学者普遍采用的渤海表层沉积物  $w(\text{As})=15 \text{ mg/kg}$ <sup>[19-22]</sup>作为标准值。对比该值, 可以看

出, 汤河河口表层沉积物中砷质量比较高, 是标准值的 2.4~3.1 倍。而戴河河口表层沉积物中砷质量比除河口中间取样点略高于标准值以外, 其余均低于标准值。分析认为, 随着该地区现代工业和乡镇企业的高速发展, 工业废水的排放量日益增加, 如医药、化肥、纺织和印染等行业产生的含砷废水的排放, 可能是造成汤河沉积物中砷积累的原因之一。此外, 汤河靠近秦皇岛煤港码头, 而砷又是煤中危害最大的元素之一<sup>[23]</sup>, 煤港码头相当部分煤尘会进入沉积物中, 造成沉积物中 As 含量较高。

表 1 表层沉积物中砷的质量比及各形态提取率

Tab. 1 The contents of arsenic in surface sediments and extraction efficiency

采样点	测定值 (mg/kg)	加和值 (mg/kg)	提取率 (%)	方法精密度 (%)
T1	46.63	50.69	108.71	3.45
T2	39.26	34.82	88.69	1.26
T3	35.73	31.10	87.03	6.78
D1	13.6	13.42	98.67	9.54
D2	16.00	13.90	86.90	2.76
D3	14.40	13.03	90.46	3.87

## 2.2 沉积物中砷形态质量比随深度的变化关系

图 2 为沉积物中  $w(\text{As})$ 随深度的变化趋势。从图中可以看出, 无论是汤河还是戴河, 随着深度增加, 总 As 含量降低。在 0~5 cm 的表层沉积物中 As 含量较高, 5~20 cm 层沉积物中各砷形态含量较 0~5 cm 层均有减少, 平均降低约 20%。20~50 cm 层与 5~20 cm 层的砷浓度变化不明显。由此可见, 在深层沉积物中, 由于受人为干扰较小, 砷浓度较低, 而表层由于

受人为干扰影响较大, 砷浓度也相对较高。

图 3 为汤河和戴河各形态砷平均浓度随深度的变化关系。从图中可以看出, 残渣态(S5)在五种形态中占所占比例最大, 为 83%~90%, 其余四种砷形态含量较少, 均在 10%以内; 从深度变化上来看, 残渣态(S5)和有机物结合态(S4)的含量随着深度的增加而增加, 例如在汤河河口沉积物中, 在 0~5 cm、5~20 cm 和 20~50 cm 三个深度层面上, S5 的含量分别为 86.12%, 88.61%和 90.05%, S4 的在这三个深

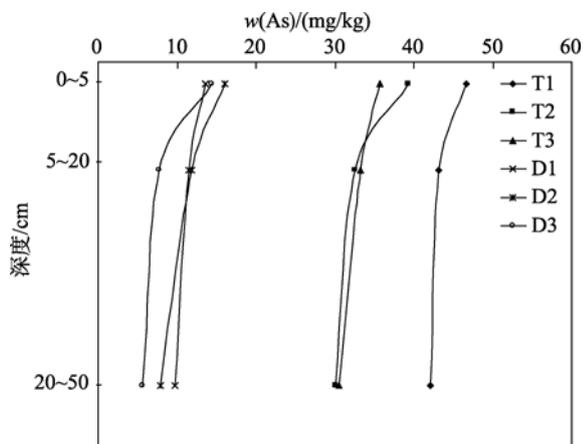


图 2 沉积物中总砷质量比随深度的变化

Fig. 2 Variation of arsenic with depth in sediments

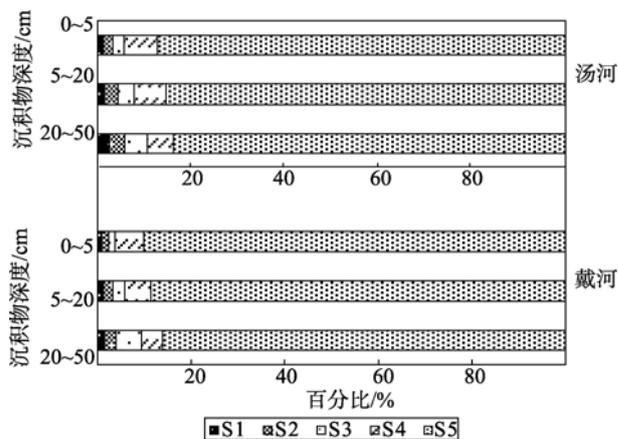


图 3 汤河、戴河河口沉积物砷形态百分比随深度的分布  
Fig. 3 Distribution of arsenic species with depth in the Tang River and the Dai River estuarine sediments

度上的含量分别为 4.55%, 5.67%, 6.39%。在戴河河口的沉积物中, 在 0~5 cm、5~20 cm 和 20~50 cm 三个深度层面上, S5 的含量分别为 83.88%, 85.52%和 87.3%, S4 的在这三个深度上的含量分别为 5.55%, 6.69%, 7.01%。可交换态(S1)、碳酸盐结合态(S2)和铁锰氧化态(S3)均随着深度的增加而降低。

这个研究结果表明, 容易被生物利用的有效态

砷在表层的含量大于在深层的含量, 而这一层正是与水体和生物接触较为频繁的区域, 因此, 表层沉积物砷形态的研究应作为砷的环境风险分析的重点。

### 2.3 河口表层沉积物中砷各形态分布特征

河口表层沉积物中砷形态的质量比及其百分比见表 2。

表 2 沉积物中不同砷形态分布情况

Tab. 2 Distribution of arsenic species in sediments

采样点	各提取形态质量比(mg/kg)					百分比(%)					
	加和值	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5
T1	50.69	0.63	0.18	1.30	1.61	46.97	1.24	0.35	2.56	3.18	92.67
T2	34.82	0.06	0.45	1.61	0.90	31.81	0.17	1.29	4.61	2.59	91.34
T3	31.10	0.28	0.39	0.38	1.15	28.90	0.89	1.26	1.22	3.70	92.93
D1	13.42	0.19	0.34	0.58	0.42	11.88	1.45	2.55	4.32	3.15	88.53
D2	13.90	0.10	0.28	0.59	0.30	12.63	0.72	1.98	4.28	2.14	90.88
D3	13.03	0.23	0.44	0.48	0.42	11.46	1.75	3.35	3.68	3.26	87.96

从各砷形态含量的分析结果可以看出, 汤河中, S5>S4>S3>S2>S1; 戴河中, S5>S3>S4>S2>S1。两河口表层沉积物均已难以利用的残渣态为主, 各个样品的残渣态百分比均超过 85%, 相对活泼的可交换态、碳酸盐结合态含量较小, 平均仅占总量的 2.83%, 其中可利用性最强的可交换态含量最小, 平均为 1.04 %。从汤河和戴河沉积物砷形态含量的分析可以看出, 汤河沉积物中残渣态和有机结合态含量高于戴河, 说明排入汤河的污染物主要以相对稳定的残渣态和有机结合态形式存在, 对环境的影响较小。然而, 孙歆等<sup>[24]</sup>的研究认为, 这只是一个相对概念。按化学操作定义分, 只有闭蓄态的砷是生物无效砷, 其他形态的砷, 包括水溶态、交换态、铁锰氧化物结合态的砷, 在土壤理化条件变化与土壤微生物

和微体动物作用下导致砷结合矿物相态或粒径改变时, 均有可能释放而成为有效砷。并且其绝对含量较大, 一旦达到砷的释放条件, 砷释放到环境中, 对环境还是存在较大的威胁。

### 2.4 沉积物有机质含量、pH 与砷形态的相关性分析

砷各形态所占比例与沉积物的理化性质的相关系数如表 3 所示。从表中可以看出, pH 与铁锰氧化态和可交换态在  $P<0.01$  水平上呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.851 和 0.734; pH 与残渣态在  $P<0.05$  水平上呈显著正相关关系, 相关系数为 0.523; pH 与碳酸盐结合态正相关关系, 但不显著, 说明随着 pH 的升高, 碳酸盐结合态的砷质量比有增加的趋

表 3 砷形态与沉积物有机质和 pH 的相关系数

Tab. 3 Correlation coefficient of arsenic species, sediment organic matter(SOM) and pH

	S1	S2	S3	S4	S5	SOM	pH
S1	1.000						
S2	0.222	1.000					
S3	0.437	0.278	1.000				
S4	-0.323	-0.110	-0.510*	1.000			
S5	0.536*	0.266	0.377	-0.464	1.000		
SOM	-0.298	-0.505*	-0.690*	0.985**	-0.413	1.000	
pH	0.734**	0.168	0.851**	-0.690*	0.523*	-0.671*	1.000

注: \*\*表示  $P<0.01$  时显著水平, \*表示  $P<0.05$  时显著水平,  $n=18$

势。Caussy 等<sup>[25]</sup>的研究认为,这是由于在低 pH 时碳酸盐结合态重金属发生分解而转变为其他形态的缘故。表 3 中的数据显示, pH 与有机结合态砷呈显著负相关关系,说明随着 pH 的升高,有机结合态砷的质量比有降低的趋势。由此可见,砷的形态分析受到沉积物所处环境 pH 的影响, pH 越低,砷释放的可能性越高。这一研究结果与冯卫卫等<sup>[2]</sup>的研究结果一致。

有研究表明,有机质的络合作用能够降低重金属的可交换能力,使其有机结合态含量升高,而其他形态所占比例则降低<sup>[26-28]</sup>。从本研究的结果来看,沉积物有机质含量与有机结合态砷在  $P < 0.01$  的水平呈极显著正相关关系,相关系数为 0.985;而有机质含量与其余四种形态砷则呈现负相关关系,其中与碳酸盐结合态和铁锰氧化态在  $P < 0.05$  水平呈现显著负相关关系,相关系数分别为-0.505 和-0.690,与可交换态、残渣态呈现负相关关系,但相关关系不显著。

### 3 结论

(1) 汤河河口表层沉积物中砷质量比远高于 15 mg/kg, 是该值的 2.4~3.1 倍, 而戴河河口表层沉积物中砷质量比除河口中间取样点略高于标准值以外, 其余均低于标准值, 说明汤河受到砷的污染情况较戴河严重。

(2) 总砷含量随深度的增加而略有降低, 而在 5~20 cm 和 20~50 cm 层 As 含量变化不明显。各形态砷随深度的变化规律为, 残渣态和有机物结合态的含量随着深度的增加而增加, 而可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态随着深度的增加而降低。这表明表层沉积物中不仅总砷浓度高, 而且容易被生物利用的有效态砷的百分比也较高, 应是进行砷环境风险评价的重点。

(3) 各样品的砷形态均已以难以利用的残渣态为主, 相对活泼的可交换态、碳酸盐结合态含量较小, 其中可利用性最强的可交换态的含量最小。

(4) 从砷各种形态所占比例与沉积物的理化性质的相关性分析可知, pH 与铁锰氧化态和可交换态呈极显著正相关关系; pH 与残渣态呈显著正相关关系; pH 与碳酸盐结合态正相关关系, 但不显著; 有机质与有机结合态砷呈极显著正相关关系; 有机质与其余四种形态砷则呈现负相关关系, 其中与碳酸盐结合态和铁锰氧化态呈现显著负相关关系, 与可交换态、残渣态的负相关关系, 但不显著。

### 参考文献:

- [1] William R C, Kenneth J R. Arsenic speciation in the environment[J]. Chemical Reviews, 1989, 89(4): 713-764.
- [2] 冯卫卫, 罗锡明, 刘丹丹. 寨上金矿矿区河流沉积物中砷的形态分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 659-662.
- [3] Mason R P, Laporte J, Andres S. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 38(3):283-297.
- [4] Chapman P M, Feiyue W. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids[J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(22): 3937-3941.
- [5] 金赞芳, 陈英旭, 柯强. 运河和西湖底泥砷的吸附及形态分析[J]. 浙江大学学报(农业与工程科学版), 2001, 27(6): 652-656.
- [6] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analysis Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [7] 王淑莹, 贾永锋, 王少锋, 等. 锦州湾及附近河口沉积物中砷含量、分布及形态[J]. 生态学杂志, 2009, 28(5):895-900.
- [8] 赵章元, 孔令辉. 渤海海域环境现状及保护对策[J]. 环境科学研究, 2000, 13(2):23-27.
- [9] 刘学海. 渤海近岸水域环境污染状况分析[J]. 环境保护科学, 2010, 36(1):14-18.
- [10] 张雷, 秦延文, 郑丙辉, 等. 环渤海典型海域潮间带沉积物重金属分布特征及污染评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(8):1676-1684.
- [11] 战玉杰. 渤海重金属污染状况及对典型富有植物生长影响初步分析[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005: 15-17.
- [12] 李仁伟, 李原. 渤海沿岸环境沉积调查: As、重金属、氮和磷污染[J]. 沉积学报, 2008, 26(1): 128-138.
- [13] Pizarro I, Gómez M, Cámara C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples: extraction and stability studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495(1-2):85-98.
- [14] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water Research, 2003, 37(4): 813-822.

- [15] 邵涛, 刘真, 黄开明, 等. 油污染土壤重金属赋存形态和生物有效性研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 57-60.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12-14, 474-475.
- [17] 黄光明, 周康民, 汤志云, 等. 土壤和沉积物中重金属形态分析[J]. 土壤, 2003, 41(2): 201-205.
- [18] 中国地质调查局. 中国地质调查局地质调查技术标准. 生态地球化学评价样品分析技术要求[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [19] 陈静生, 陶澍, 邓宝山, 等. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [20] 霍文毅, 黄风茹, 陈静生, 等. 流颗粒物重金属污染评价方法比较研究[J]. 地理科学, 1997, 17(1): 81-86.
- [21] 陈江麟, 刘文新, 刘书臻, 等. 渤海表层沉积物重金属污染评价[J]. 海洋科学, 2004, 28(12):16-21.
- [22] 秦延文, 苏一兵, 郑丙辉, 等. 渤海湾表层沉积物重金属与污染评价[J]. 海洋科学, 2007, 31(12):28-33.
- [23] 田贺忠, 曲益萍. 2005年中国燃煤大气砷排放清单[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 956-962.
- [24] 孙歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展[J]. 地球科学进展[J]. 2006, 21(6): 625-632.
- [25] Caussy D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: Arsenic[J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2003, 56(1):164-173.
- [26] Tam N E Y, Wong Y S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater[J]. Environmental Pollution, 1996, 94: 283-291.
- [27] Clark M W, McCondhie D, Lewis D W, et al. Redox stratification and heavy metal partitioning in avicennia dominated mangrove sediments: a geochemical model[J]. Chemistry Geology, 1998, 149:147-171.
- [28] 李柳强, 丁振华, 刘金铃, 等. 我国红树林主要分布区表层沉积物砷的分布及形态特征[J]. 环境科学研究, 2008, 21(6): 171-175.

## Distribution characteristics of arsenic species in Qinhuangdao estuarine sediments

ZHANG Lian-kai<sup>1,2</sup>, YANG Hui<sup>1,2</sup>, LU Guo-hui<sup>3,4</sup>, ZHANG Zun-ju<sup>5</sup>, HAO Dong-liang<sup>5</sup>

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land Resources & Guangxi, Guilin 541004, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 4. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Land Resources, Beijing 100037, China; 5. Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China)

**Received:** Dec.,29,2011

**Key words:** estuarine sediments; total arsenic; arsenic species; distribution characteristics

**Abstract:** Estuarine sediments play an important role in the land-sea transport process and may be the source or sink of arsenic. Arsenic concentration of Qinhuangdao estuarine sediments was determined and Tessier five-step sequential extraction was used to analyze the species of arsenic. The results showed that the arsenic concentration in the Tang River estuarine was higher than that in the Dai River estuarine. The arsenic concentration in surface sediments of the Tang River was 35.73 ~ 46.63 mg/kg, while that in the Dai River was only 13.6~16.00 mg/kg. The total arsenic concentration decreased with increase of depth. The distribution characteristics of arsenic species in sediment were almost same, i.e., the majority of species was residual fraction (over 87%) and the contents of other forms of arsenic were lower than residual form. The exchangeable species of arsenic were the smallest with an average percentage of 1.04%. Arsenic species, pH and organic matter concentration have a certain correlation. The change of pH and organic matter concentration would affect the distribution of arsenic species.

(本文编辑: 刘珊珊)