

# 黄河口及其附近海域沉积物中As的粒度校正\*(I)

高兴梅 马锡年 李全生

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

徐锡军

(中国化工进出口公司山东分公司, 青岛 266001)

收稿日期 1990年9月12日

关键词  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径外推校正法, 中值粒径校正法, 活性 As, 黄河口, 沉积物

**提要** 本文采用了两种粒度校正方法:  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径外推校正法, 中值粒径校正法。研究结果表明, 沉积物 As 含量经粒度校正以后, 能比较有效地反映出河口地区 As 的分布变化情况。

沉积物中重金属含量的测定通常是先将沉积物消解处理, 经这样处理后测定的是沉积物中的

---

\* 本文 $\leq 16\mu\text{m}$  粒径百分数及中值粒径由本所副研究员杨光复提供, 吴景阳副研究员也给予一定的帮助, 在此深表感谢; 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1991 号。

重金属总量。它包括陆源的岩石碎屑、粘土矿物等非活性部分以及自生的水合氧化物、有机物和被吸附在沉积物表层的重金属等活性部分<sup>[1]</sup>。受污染影响的重金属仅仅是活性部分,而且能被生物吸收利用的也仅仅是活性部分,因此,我们在本文中测定的是活性的“可提取 As” (用 1mol/L HCl 提取),而没有测定沉积物中 As 的总量。

## I. 实验方法

### I.1. 站位设置

调查范围从漳卫新河口至潍河口浅海部分,共设置 12 条断面,49 个调查站位。

莱州湾内各断面间和各站位间基本上是等距离的。渤海湾南部各断面垂直于海岸线。(图略)

### I.2. 沉积物样品的采集与处理

I.2.1. 采样时间 浅海大面站 1989 年 8 月由“金星二号”船进行调查。

I.2.2. 样品的采集 表层沉积物样用抓斗式采样器采集。样品采集上来后,用两层塑料袋盛装泥样,在  $-25^{\circ}\text{C}$  低温冰箱内保存。分析前,将沉积物解冻、搅匀,放在大玻璃皿上进行空气干燥 7~8d (为避免灰尘进入,在它上方可装有一搭板,用滤纸遮挡),然后用玛瑙研钵压碎团块(不需研磨和过筛,因沉积物中 As 是用 1mol/L HCl 提取后测定的,测定比表面时也不需要研磨和过筛,否则会导致比表面增大),并盛装于塑料袋中备用。

1mol/L HCl 提取方法如下:称沉积物 2g 左右,放入 100mL 小口聚乙烯塑料瓶内,加入 25 mL 1mol/L HCl ( $0.984\sim 1.05\text{mol/L}$ ),在箱式振荡器中振荡 8h,用离心机分离,倾出上层清液于小聚乙烯塑料瓶里,密封保存。

### I.3. 分析方法

沉积物中活性可提取 As 的测定用的是氢化物发生原子吸收分光光度法。

## II. 结果与讨论

### II.1. 中值粒径校正法

沉积物 As 含量同中值粒径(Md $\phi$ )之间存在较好线性关系:  $[\text{As}] = 0.7793 + 0.0514[\text{Md}\phi]$  (其中  $r = 0.4359$ ,  $n = 43$ ,  $r_{0.01} = 0.3932$ ,  $n = 42$ )

剩余标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{(1-r^2) \cdot S_{(yy)}}{n-2}} = 0.166$$

$$S_{(yy)} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

约有 95.4% 的点落在  $[\text{As}]_2' = 0.7798 + 0.0514[\text{Md}\phi] - 2S$  与  $[\text{As}]_2'' = 0.7798 + 0.0514[\text{Md}\phi] + 2S$  之间,约有 68.3% 的点落在  $[\text{As}]_1' = 0.7798 + 0.0514[\text{Md}\phi] - S$  与  $[\text{As}]_1'' = 0.7798 + 0.0514[\text{Md}\phi] + S$  之间,由相关图可以看出,对于测量范围的每一中值粒径,其沉积物活性 As 含量均落在前两条平行直线的区间内,而 3-4, 5-4, 9-3, 10-4, 10-5, 11-4, 4-3, 10-3, 12-3, 12-4, 10 个站落在后两条平行直线之外,也就是实测沉积物活性 As 含量同由相关方程计算得到的理论值之间的偏差要小于两倍剩余标准偏差,其中 10 个站位的偏差要大于 1 倍的剩余标准偏差。

### II.2. $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径外推校正法

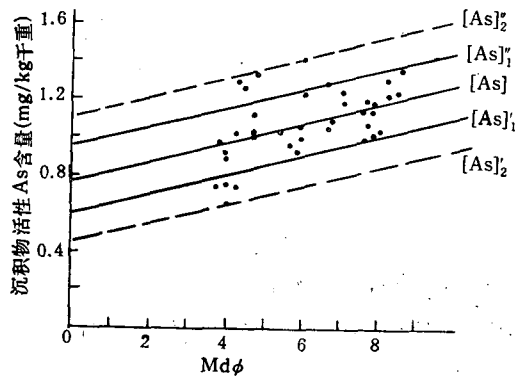


图1 活性 As 浓度同粒度中值的关系  
Fig. 1 The relationship between the contents of active arsenic (1mol/L HCl) and grain size media in sediments

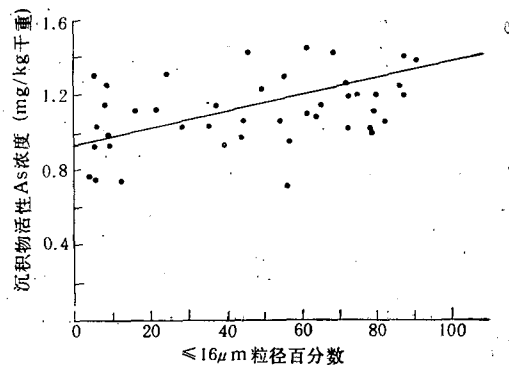


图2 沉积物活性 As 浓度同 $\leq 16\mu\text{m}$  粒径百分数的关系  
Fig. 2 The relationship between the contents of active arsenic (1mol/L-HCl extractable) and the percent of  $\leq 16\mu\text{m}$  grain size in sediments

我们对黄河口表层沉积物 $\leq 16\mu\text{m}$  粒径的百分数同沉积物中可提取 As 含量之间进行相关研究。其回归系数为:  $r = 0.370.7, n = 45, r_{0.02} = 0.357.8, n = 42$

表1  $\leq 16\mu\text{m}$  粒度校正前后沉积物活性 As 含量 (mg/kg 干重)

Tab. 1 The active arsenic contents in sediments before and after  $\leq 16\mu\text{m}$  grain-size effect correction

| 站位   | 活性 As 含量<br>(mg/kg 干重) | $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径<br>百分数(%) | $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径占<br>100%时活性 As<br>量(mg/kg 干重) | 站位            | 活性 As 含量<br>(mg/kg 干重) | $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径<br>百分数(%) | $\leq 16\mu\text{m}$ 粒径占<br>100%时活性 As<br>量(mg/kg 干重) |
|------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1-2  | 0.987                  | 78.0                              | 1.26                                                  | 7-4           | 1.39                   | 54.3                              | 1.93                                                  |
| 1-3  | 1.04                   | 82.0                              | 1.27                                                  | 7-5           | 1.05                   | 87.4                              | 1.59                                                  |
| 1-4  | 1.19                   | 79.4                              | 1.50                                                  | 8-2           | 0.919                  | 39.6                              | 2.32                                                  |
| 2-1  | 1.24                   | —                                 | —                                                     | 8-3*          | 0.972                  | 9.10                              | 10.7                                                  |
| 2-2  | 1.10                   | 16.2                              | 6.79                                                  | 8-4           | 1.19                   | 73.0                              | 1.64                                                  |
| 2-3  | 1.22                   | 49.0                              | 2.49                                                  | 8-5           | 1.07                   | 63.4                              | 1.69                                                  |
| 2-4  | 1.30                   | 85.4                              | 1.53                                                  | 9-1           | 1.19                   | 74.7                              | 1.59                                                  |
| 3-1* | 0.923                  | 5.80                              | 15.9                                                  | 9-2           | 1.19                   | 87.1                              | 1.37                                                  |
| 3-2  | 0.940                  | 56.3                              | 1.67                                                  | 9-3           | 1.44                   | 61.4                              | 2.34                                                  |
| 3-3  | 1.14                   | 36.9                              | 3.09                                                  | 9-4           | 1.23                   | —                                 | —                                                     |
| 3-4  | 1.42                   | 68.4                              | 2.07                                                  | 9-5           | 1.12                   | 20.9                              | 5.34                                                  |
| 4-1  | 1.09                   | 61.4                              | 1.79                                                  | 10-1          | 1.11                   | 78.6                              | 1.41                                                  |
| 4-2  | 0.962                  | 44.3                              | 2.17                                                  | 10-2          | 1.01                   | 72.4                              | 1.39                                                  |
| 4-3  | 0.714                  | 55.9                              | 1.28                                                  | 10-3          | 1.01                   | 78.2                              | 1.29                                                  |
| 4-4  | 1.02                   | 35.7                              | 2.85                                                  | 10-4          | 1.31                   | 23.9                              | 5.49                                                  |
| 5-1  | 1.36                   | 90.5                              | 1.50                                                  | 10-5*         | 1.25                   | 8.60                              | 14.6                                                  |
| 5-2  | 1.13                   | 65.0                              | 1.74                                                  | 11-2          | 0.743                  | 11.7                              | 6.35                                                  |
| 5-3  | 1.28                   | 55.4                              | 2.31                                                  | 11-3 $\Delta$ | 1.02                   | 6.20                              | 16.4                                                  |
| 5-4  | 1.42                   | 46.4                              | 3.05                                                  | 11-4 $\Delta$ | 1.28                   | 5.10                              | 25.1                                                  |
| 6-1  | 1.02                   | 28.7                              | 3.56                                                  | 11-5          | 1.38                   | —                                 | —                                                     |
| 6-2  | 1.23                   | 85.7                              | 1.43                                                  | 11-6*         | 1.14                   | 8.70                              | 13.1                                                  |
| 6-3  | 1.14                   | 65.0                              | 1.76                                                  | 12-3*         | 0.738                  | 5.70                              | 12.9                                                  |
| 6-4  | 1.05                   | 44.0                              | 2.39                                                  | 12-4 $\Delta$ | 0.756                  | 4.40                              | 17.2                                                  |
| 7-3  | 1.24                   | 71.8                              | 1.73                                                  | 12-5 $\Delta$ | 0.908                  | 5.60                              | 16.2                                                  |

相关系数表明两者有良好的线性关系,将所有沉积物样中 As 含量外推到  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径占 100% 时的数值,以此来表示一组同源沉积物中 As 含量,以便于对比<sup>[2]</sup>。结果发现校正后的数值有的比原数值高 10~20 倍,尤其莱州湾底部的几个站(见表 1)。

由于  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径的百分数同可提取 As 含量之间有良好的线性相关,从而可以推知:  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径占 100% 时,沉积物可提取 As 含量应是一个常数。

为了便于比较,我们将  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径外推校正后沉积物 As 含量进行平均,得到平均值为 5.04mg/kg (干重),标准偏差  $S_1 = 5.84$ ,删去校正后沉积物 As 含量同平均值之差大于 2 倍标准偏差的异常值(见表 1 带“△”符号的站位)之后,再对校正后的各站位数值进行平均,得平均值为 3.41mg/kg (干重),标准偏差  $S_2 = 3.48$ ,找出校正后沉积物 As 含量同平均值之差大于两倍标准偏差的异常值(表 1 带“\*”者),可以看出,异常值均在靠近岸边的站位或莱州湾南部的几个站位(3-1,8-3,10-5,11-3,11-4,11-6,12-3,12-4,12-5)。由表 1 可见,这些站位  $\leq 16\mu\text{m}$  粒径百分数含量均较小,也就是说为粗粒径类型。当河口处悬浮物沿岸沉降时,悬浮相与水相中的 As 达到吸附平衡,虽然粗粒级的沉积物吸附量较少,但经粒度校正后,其 As 含量反而比一般站位高,尤其是莱州湾南部几个站位,这是由于受莱州湾南部几条排污河如小清河、弥河、虞河、潍河等的影响。若没有进行粒度校正,则沉积物中活性 As 含量根本反映不出水体中 As 在河口区的分布情况(由于河口水流速大,沉积物较粗,我们 1989 年 8 月测得黄河口及其附近海域海水 As 含量莱州湾南部偏高)。

#### 参考文献

- [1] 吴景阳,1983. 海洋沉积物中重金属形态化学浸提法研究的评价. 海洋科学 4: 60~63.
- [2] De Groot, A. J. et al., 1977. Contents and behavior of mercury as compared with other heavy metals in sediments, from the river Rhine and Ems. *Geol. Mijnbouw* 50:393.

## GRAIN-SIZE EFFECT CORRECTION OF ARSENIC IN HUANGHE RIVER ESTUARY AREA SEDIMENTS (I)

Gao Xingmei Ma Xinian and Li Quansheng

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

Xu Xijun

(Shandong Chemical Import and Export Corporation, Qingdao, 266001)

Received: Sep., 12, 1990

**Key Words:**  $16\mu\text{m}$  extrapolation from grain size distribution, Median diameter, Active arsenic, Sediment, Yellow River estuary

#### Abstract

The contents of arsenic in sediments are affected not only by the contents of arsenic in seawater but also by the grain-size, for this reason, two correction methods are discussed in this paper,  $16\mu\text{m}$  extrapolation from grain-size distribution, median diameter. After grain-size effect correction, the contents of As in sediments can really show the distribution of As in seawater.