

渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征

秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 张雷, 苏一兵

(中国环境科学研究院河流与海岸带环境研究室, 北京 100012)

摘要: 2003-11 采集了渤海湾天津段北至大沽口, 南到岐口海域潮间带 3 个沉积物柱状样, 对沉积物的粒度、有机质、重金属含量进行分析, 对渤海湾潮间带沉积物柱状样的地化性质、重金属污染概况以及重金属的空间、垂向分布特点进行了研究。渤海湾潮间带沉积物由北至南逐渐变细, 大沽口和独流减河口海域的沉积物主要是极细砂-粉砂-细砂组成, 岐口海域潮间带沉积物主要组分是粉砂和极细砂。3 个柱状样的垂向粒度分布趋势表明渤海湾潮间带沉积物自下向上有“粗化”的趋势。Fe、Al、Mn 3 种元素的空间分布与沉积物的粒径呈显著的负相关性, 即 Fe、Al、Mn 含量主要分布在粒度较细的沉积物中。渤海湾潮间带主要重金属污染元素是 Pb、Zn、Cd 3 种。通过归一化研究, 这 3 类重金属元素在沉积物中有很明显的人为污染痕迹, 含量远远高于其相应的环境背景值。

关键词: 渤海湾; 潮间带; 沉积物柱状样; 重金属; 污染特点

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0268-06

Contaminative Features of Heavy Metals for Tidal Sediment Cores in Tianjin Bohai Bay

QIN Yan-wen, MENG Wei, ZHENG Bin-hui, ZHANG Lei, SU Yi-bing

(River and Coastal Environment Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Three sediment cores were collected in Nov. of 2003 from Dagu estuary to Qikou estuary. The grain size, TOC and heavy metal contents of core sediments were analyzed in order to study the geochemical characteristics, contamination features and the spatial and vertical distribution characters for heavy metals of tidal zones in Bohai Bay. The grain size of tidal sediments becomes finer from north to south. Ultrafine, fine and power sand are the main compositions in the sediment of Dagu and Duliujian estuary. The sediment of Qikou estuary is mainly composed by power and ultrafine sand. The vertical distribution trends of three sediment cores indicate that the grain size becomes bigger from the bottom to the upper. The distribution of Fe, Al, Mn contents has distinct negative correlation with the grain size of sediment, that is to say, the fine-grained sediments have higher contents of Fe, Al, Mn. Pb, Zn and Cd are the dominating contaminative elements in tidal sediments of Bohai Bay. Their contents are higher than the corresponding environmental background values, indicating of the anthropogenic enrichment.

Key words: Bohai Bay; tidal zone; sediment cores; heavy metal; contaminative features

近海沉积物记录了人类工业文明中各种污染物质的来源、分布、迁移和转化的历史, 是追索海洋污染历史的最佳工具^[1,2]。潮间带是海洋与陆地的过渡地带, 它为众多的海洋生物提供了产卵、索饵、孵化和栖息地。环渤海经济的飞速发展, 对潮间带生境的破坏日益严重。陆源输入海洋的重金属, 可以通过吸附等物理化学作用转移到悬浮颗粒物上, 再随着颗粒物的沉积而转移到沉积相中去。马锡年等^[3]通过对渤海湾表层沉积物中的 As 污染状况的研究, 得出了渤海湾沉积物中 As 含量在 8.8~18.1 mg/kg 之间, 其中约有三分之一与 Al、Fe、Mn 等元素的水合氧化物结合。郑舜琴等^[4]研究了渤海湾沉积物中的 Hg, 认为渤海湾沉积物 Hg 浓度在 0.025~0.170 mg/kg, 渤海湾底质中的 Hg 含量与流入海湾的河流及陆源影响有关。90 年代李淑媛等^[5]利用²¹⁰Pb 测年技术对渤海湾 Zn、Cd 等重金属的环境背

景和污染历史进行了研究, 确定了 Zn、Cd 的环境背景值分别为 71.11~74.20 mg/kg 和 0.1~0.12 mg/kg, Zn、Cd 的最高值位于海河口, 分别高出环境背景值的 1.32 和 1.90 倍。本文选择渤海湾天津段从大沽口到岐口范围内潮间带 3 根沉积物柱状样, 对渤海湾潮间带重金属的污染状况进行了探讨, 并利用归一化对重金属的来源进行了区分。

1 样品采集与分析

3 根柱状沉积物采于 2003-11, 具体采样点(C1, C3, C4)见图 1。所有采样点均位于潮间带的高潮滩。C1 点紧邻大沽口, 大沽口不仅是海河的入海口, 还

收稿日期: 2005-01-20; 修订日期: 2005-03-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412409); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA648010)

作者简介: 秦延文(1973~), 女, 博士, 主要从事河口污染物生物地球化学循环方面的研究, E-mail: wittyqin@126.com

是天津市南排污河的入海口. 天津南排污河是一条专门的排污河道, 经由大沽口泵站直接入海. 南排污河接纳工农业废水和生活污水, 是大沽口及其邻近海域的主要污染源. 其余 2 个采样点 (C3, C4) 则分别从大沽口由北向南排列, 分别位于独流减河口和歧河口海域. 采样站点的选择除了要考察海河等入海污染源对渤海湾潮间带沉积物的影响, 还要研究沉积物的类型对重金属污染物分布的影响.

每根柱子每隔 5cm 分割一段, 自然风干, 过 2mm 筛, 待测. Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Fe、Mn、Al 总量分析采用 HF-H₂SO₄-HClO₄ 三酸消解, ICP-AES 测定; As、Hg 采用原子荧光分析仪测定; 有机质 (TOC) 采用重铬酸钾容量法测定^[6]; 粒度由 Masterisizer 2000 型粒度分析仪 (英国 Malvern 公司) 测定.

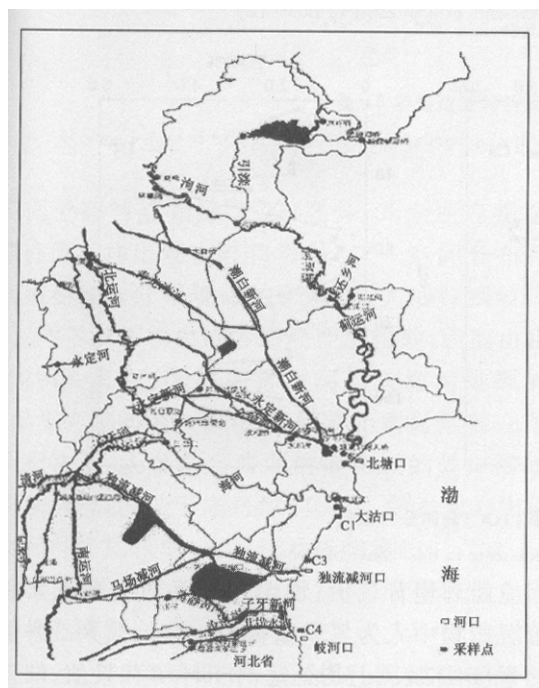


图 1 渤海湾潮间带柱状沉积物采样站位

Fig. 1 Core sediments sampling stations in tidal zones of Bohai Bay

2 结果与讨论

2.1 沉积物地球化学特性

2.1.1 粒度/有机质

参照温德华氏粒级标准, 大沽口 (C1) 潮间带沉积物中粘土、粉砂、极细砂和细砂平均含量百分比分别为 6.5%、30.2%、39.5% 和 22.4%; 独流减河 (C3) 潮间带沉积物中粘土、粉砂、极细砂和细砂平均百分比分别为 3.2%、21.5%、53.4%、21% 和 0.22%; 歧口海域 (C4) 潮间带沉积物粘土、粉砂、极

细砂和细砂平均百分比分别为 7.97%、47.3%、31.2% 和 9.68%. 由此看出, 歧口海域潮间带沉积物颗粒最细, 主要由粉砂、极细砂组成, 二者的平均含量达到 78.5%; 独流减河和大沽口潮间带沉积物组成近似, 主要由极细砂、粉砂、细砂组成. 独流减河沉积物中的极细砂含量达到 53.4%, 其余 2 种组分 (粉砂和细砂) 含量仅占 21%; 而大沽口潮间带沉积物中极细砂、粉砂和细砂 3 者的含量比较平均.

用体积平均粒径 D [4, 3] 代表沉积物粒径大小. 图 2 是 3 个潮间带沉积物体积平均粒径的垂向变化曲线. 3 个沉积物柱状样共同的垂向变化趋势是从底层到表层, 沉积物粒度均有增大的趋势. 歧口 (C4) 潮间带沉积物垂向变化曲线较为复杂. 从表层到 81cm 处, 粒径呈增大趋势, 81cm 处达到最大值; 从 81cm 向下到底层, 粒径逐渐变小. 60~81cm 段沉积物粒径的突然增大, 可能与这一时期华北地区的降雨、海河径流量等环境因素有关, 需要对沉积物进行 ²¹⁰Pb 测年之后再作详细分析.

图 3 是 3 个潮间带柱状样有机质 (TOC) 的垂向分布曲线. 3 个潮间带沉积物的 TOC 平均含量在 1.7%~5.1% 范围内, 其中以独流减河口海域 C3 点含量最高, 歧口 C4 点次之, 大沽口海域 C1 点含量最低. 独流减河是海河以南的一条主要入海河流, 以有机污染和咸污染为主^[7]. 此外, 独流减河口海域是天津市海水养殖区, 受养殖废水排放等影响, 其潮间带有机质含量较高.

2.1.2 Fe/Mn/Al

沉积物中 Fe、Mn、Al 3 种元素彼此之间呈高度正相关, 与粒径呈负相关性. 大沽口 C1 站, Al 与 Fe、Mn 之间的相关系数分别为 0.93, 0.87; Fe 与 Mn 之间的相关系数为 0.95, 3 种元素 Fe、Al、Mn 与体积平均粒径 D [4, 3] 之间则呈显著的负相关性 (表 1). Fe、Mn、Al 水合氧化物是沉积物中重要的无机胶体, 其主要代表为针铁矿 (α -FeOOH)、水铝矿、水锰矿 (γ -MnOOH) 等, 它们通过吸附、共沉淀等作用而影响沉积物中重金属的含量. 渤海湾潮间带沉积物柱状样中 Fe 的含量在 18.6~31.1 mg/g 范围内, 平均含量为 23.9 mg/g; Mn 含量在 0.39~0.72 mg/g 范围之内, 平均为 0.52 mg/g; Al 含量在 58.5~69.6 mg/g 范围内, 平均为 63 mg/g. 本文测定结果与郭津年等^[8]测定结果相吻合, 这表明渤海湾潮间带沉积物中这 3 种元素的人为来源较少, 主要来自岩石风化等自然来源. 3 种元素中以 Al 含量最高, Fe 其次, Mn 最少, 歧口海域 (C4 点) Al、Fe、Mn 3

种元素的含量最高,这与粒度分析结果相吻合,因为颗粒越细的沉积物中水合 Fe、Mn 氧化物及粘土矿

物的含量也越高.

2.2 潮间带沉积物重金属污染元素

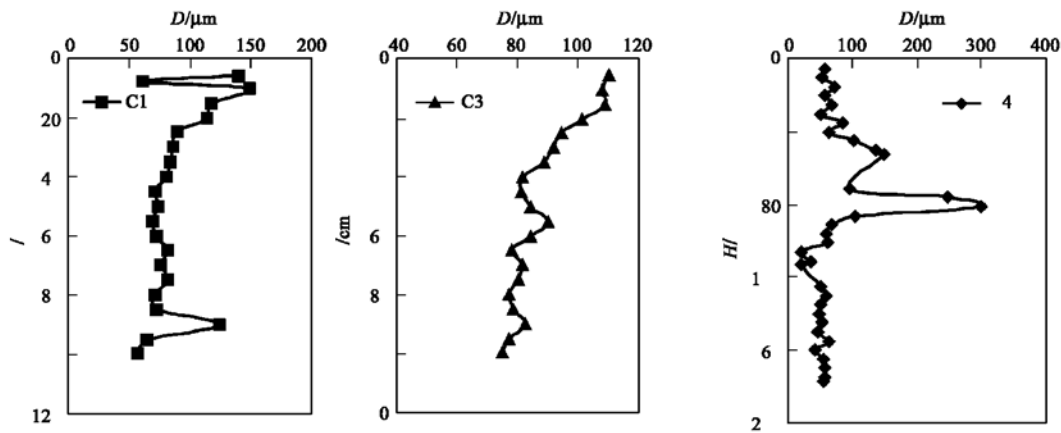


图 2 渤海湾潮间带柱状样粒径垂向分布曲线

Fig. 2 Vertical distribution of grain size for core sediments in tidal zones of Bohai Bay

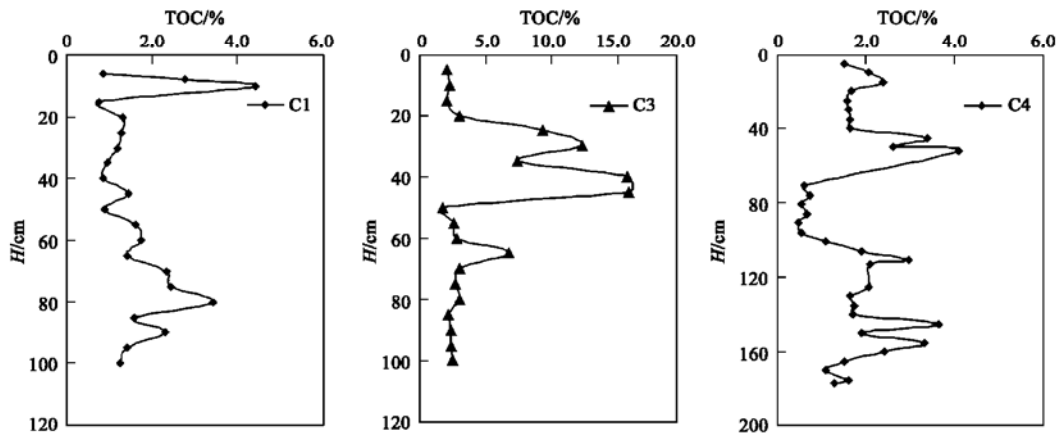


图 3 渤海湾潮间带柱状沉积物有机质 (TOC) 垂向分布曲线

Fig. 3 Vertical distribution of TOC for the core sediments in tidal zones of Bohai Bay

2.2.1 潮间带表层沉积物重金属空间分布特征

图 4 是 3 个潮间带表层沉积物重金属元素 (Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、Hg) 以及相应的渤海湾沉积物环境背景值^[9, 10]的含量分布图. 从图中可以看出: 潮间带表层沉积物 Cu、Ni、Hg 3 种元素均小于

其相应的环境背景值, 说明这 3 类重金属元素在潮间带沉积物中人为累积量很少. 同时, 其余 3 种重金属元素 (Pb、Zn、Cd) 均远远高于环境背景值; 岐口海域潮间带 (C4 点) Cr 含量超出了环境背景值, 其余 2 个站点 Cr 含量均小于环境背景值. 3 个潮间带沉积

表 1 大沽口 (C1 点) 潮间带柱状样重金属、体积平均粒径 $D[4, 3]$ 的相关关系¹⁾

Table 1 Correlation (Pearson) coefficient matrices between metal contents and grain size $D[4, 3]$ of the core sediments in Dagou Estuary

C1	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni	As	Hg	Al	Fe	Mn	$D[4, 3]$
Cu	1.00											
Zn	-0.54	1.00										
Pb	0.16	-0.32	1.00									
Cr	0.46	-0.01	-0.38	1.00								
Cd	0.13	0.35	0.02	0.13	1.00							
Ni	0.92	-0.37	-0.05	0.65	0.24	1.00						
As	0.44	-0.31	-0.13	0.23	-0.41	0.41	1.00					
Hg	0.56	-0.09	0.07	0.33	0.19	0.58	0.08	1.00				
Al	0.84	-0.45	-0.13	0.63	-0.06	0.92	0.61	0.47	1.00			
Fe	0.90	-0.51	-0.05	0.59	0.08	0.97	0.47	0.54	0.93	1.00		
Mn	0.87	-0.60	0.01	0.61	0.11	0.90	0.33	0.47	0.87	0.95	1.00	
$D[4, 3]$	-0.91	0.41	-0.01	-0.58	-0.36	-0.94	-0.21	-0.51	-0.79	-0.91	-0.90	1.00

1) $\alpha = 0.01, n = 21$

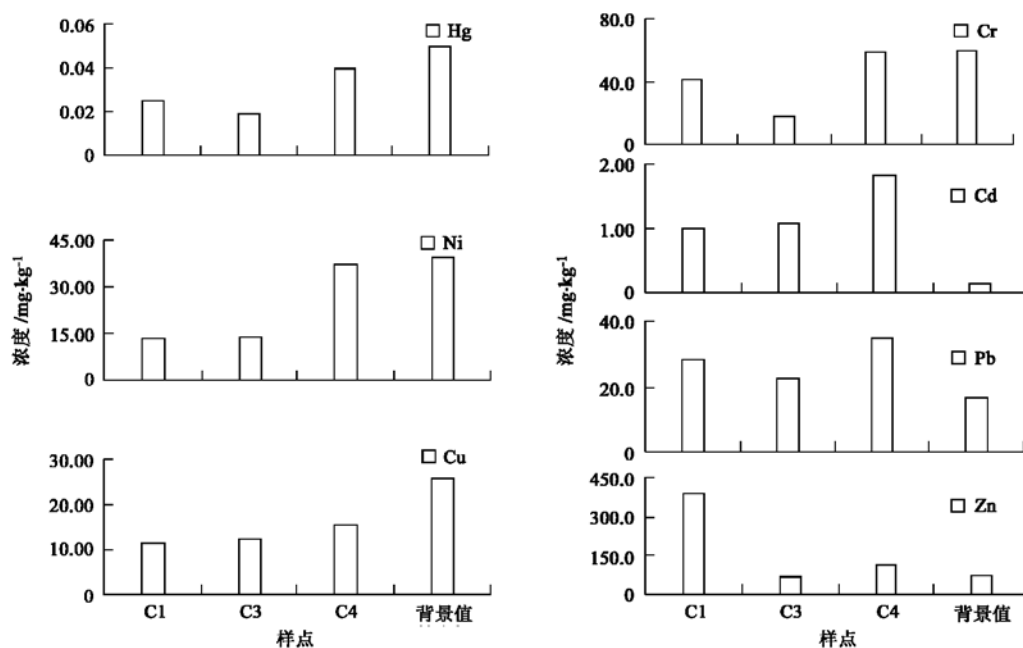


图 4 渤海湾潮间带重金属平均含量与其相应的环境背景值

Fig. 4 Average values of heavy metals for core sediments in tidal zones of Bohai Bay and their corresponding environmental background contents

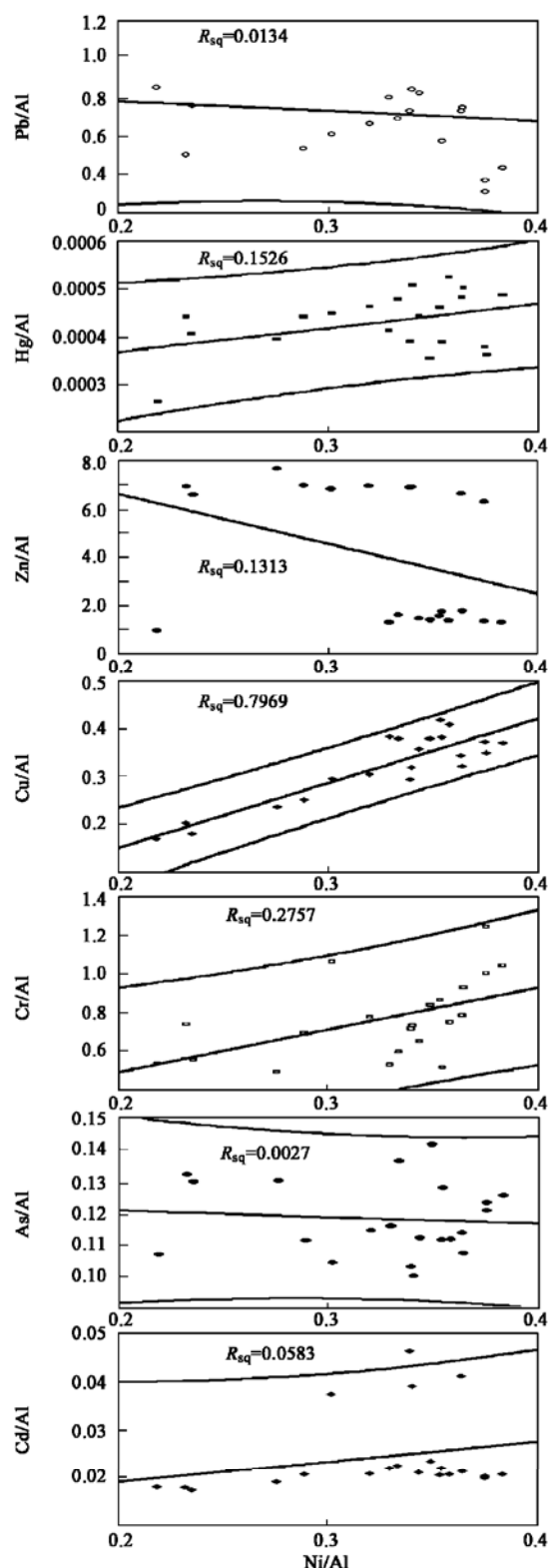
物空间分布特点是除了 Zn 之外, 其余所有重金属元素高值点均出现在岐口海域. 这一空间分布特点受沉积物粒度分布规律的影响. 从大沽口到岐口海域, 潮间带沉积物由细砂逐渐变成粉砂, 粒度由粗变细. 说明受海河、天津南排污河等入海污染源的影响, 渤海湾潮间带大多数重金属元素易附着在细颗粒沉积物上, 从而在远离大沽排污口的岐口海域沉积下来. 岐口段处于渤海湾的湾顶, 受水动力作用及海水稀释作用较弱, 有利于污染物累积.

2.2.2 大沽口潮间带(C1 点)柱状沉积物重金属的归一化及其垂向分布规律

以大沽口潮间带 C1 点为例, 研究柱状沉积物重金属的垂向分布规律. 当前, 研究者往往采用归一化的方法对沉积物中的重金属来源进行区分^[11, 12]. 归一化的前提是在自然条件下, 重金属总量与归一化因子之间有良好的正相关性, 相关分析中的置信限可以用来判断归一化结果与统计值是否存在显著性差异. 刘恩峰等人^[12]以 Al、V 作为参考元素对太湖的表层沉积物进行了归一化分析, 得出了太湖的主要重金属污染元素. 在本文中, 选用 Al、Ni 作为参考元素. Al 是一种粘土矿物的代表性组成成分, 已广泛用于沉积物中重金属归一化的研究^[13~15]. 渤海湾中的 Ni 没有明显受人为污染的影响, 是一种自然沉积的元素, 许多研究者将 Ni 作为参考元素对渤海湾的重金属进行过归一化研究^[16]. 本文研究表

明, 大沽口潮间带柱状沉积物 Ni 含量范围在 13.1 ~ 25.1 mg/kg 范围之内, 均在渤海湾的环境背景值上限 (40 mg/kg) 之内. 此外, Ni 与 Al 之间呈高度正相关性 ($R^2 > 0.9$, 表 1), 因此 Ni 可以作为参考元素对其它金属元素进行归一化研究. 以 Ni/Al 比值作为横坐标, 目标元素/Al 比值作为纵坐标得到元素比率图 (图 5). Ni、Al 未受到人为污染, 主要来自自然沉积, Ni/Al 比值可以作为自然变化的背景, 目标元素/Al 比值来反映目标元素来源的变化.

首先看重金属元素与 Fe、Al、Mn 3 种元素的相关性 (表 1). 与 Fe、Al、Mn 3 种元素有高度的正相关性的重金属元素有 Cu 和 Ni; 其次是 Cr, $R^2 > 0.5$; 再其次是 As、Hg, R^2 在 0.3 ~ 0.6 之间, 低度正相关; 而完全无相关性的元素有 Zn、Pb、Cd 3 种. 人为污染及其自然来源的变化是导致 Zn、Pb、Cd 与 Fe、Al、Mn 3 种元素相关性较差的主要原因^[9]. 从图 5 可以看出, 重金属元素可以分成 3 种类型. ①以 Cu 为典型, 坐标点均落在 $\pm 95\%$ 置信限内, 而且元素/Al 比值与参考元素 Ni/Al 比值之间呈良好的线性相关性, 线性相关系数 $R_{sq} > 0.7$. 由于这一类金属元素主要来自自然沉积过程, 人为污染来源很少, 而且这类金属易以吸附或共沉淀等物理化学方式与沉积物中的水合 Fe、Mn 氧化物以及粘土矿物相结合而转移至沉积相中, 因此它们的垂向分布往往受到沉积物地球化学性质和粒度大小的影响 (见图 6).



中线为线性回归线, 上、下线代表 $\pm 95\%$ 置信限

图5 大沽口潮间带沉积物柱状样目标元素/Al 与 Ni/Al 比率散点

Fig. 5 Scatter plots of elements/Al to Ni/Al of sediments samples from the core sediment of Dagou Estuary

②以 Cr、As、Hg 为典型, 元素比值之间有一定的线

性相关性, 坐标点也均在 95% 置信限以内, 但坐标点很分散, 不象 Cu 一样很紧密的分布于线性回归线左右, 这类金属除了岩石风化、土壤等自然来源之外, 还存在一定的人为污染痕迹。③以 Zn、Pb、Cd 为代表, 元素比值之间的线性相关性极差。Zn 的坐标点分成 2 个明显的群组, 分列于线性回归线两边, 0 ~ 50cm 的坐标点位于线性回归线的上方, 50 ~ 100cm 的坐标点位于回归线的下方。同时从 Zn 的垂向分布曲线(图 6)也可以明显看出: 柱状样 Zn 含量自下向上至 50cm 处, Zn 含量有明显的增大趋势。50cm 以下, Zn 浓度在渤海湾环境背景值范围之内; 50cm 以上, 柱状样 Zn 浓度开始激增, 含量是其环境背景值的 4.5 倍。在该深度上, 沉积物粒径大小和 TOC 含量并无波动, 说明该深度为 Zn 大规模人为污染的起点。

从 Pb 的垂向分布曲线(图 6)看, 大沽口柱状样从 95cm 处, Pb 含量就开始增多。95cm 以下柱状样 Pb 平均含量为 26mg/kg, 略高于渤海湾环境背景值的上限^[10] (16.6mg/kg), 与吴景阳等人^[16] 80 年代初的测定数值相吻合。从 95cm 处, Pb 含量迅速上升, 平均含量达到 48mg/kg, 是其环境背景值的近 3 倍。说明渤海湾 Pb 污染较为严重, 除了径流输入等来源之外, Pb 污染还来自大气沉降等非点源。

3 结论

(1) 渤海湾潮间带沉积物由北至南逐渐变细, 大沽口和独流减河口海域的沉积物主要是由细砂、极细砂和粉砂组成, 岐口海域潮间带沉积物主要是由粒径更小的粉砂组成。3 个柱状样粒度垂向分布趋势表明: 渤海湾潮间带沉积物自下向上有“粗化”的趋势。

(2) 渤海湾潮间带柱状样中 Al 含量最高, 其次是 Fe, Mn 含量最低。3 种元素之间有良好的正相关性, 它们的空间、垂向分布与沉积物粒径大小密切相关。粒径越小的沉积物, Fe、Al、Mn 含量越高。

(3) 渤海湾潮间带沉积物主要重金属污染元素是 Pb、Zn、Cd, 它们的含量远远高于其相应的环境背景值。它们的空间、垂向分布与沉积物的地化性质相关性较差, 表明这 3 类重金属受到严重的人为污染。

(4) 沉积物中 Cu、Ni 的空间、垂向分布规律与沉积物的粒径、Fe、Al、Mn 含量密切相关, 其含量低于环境背景值, 说明这些重金属主要来自岩石风化等自然来源。

(5) 沉积物中其它 3 类重金属(Cr、As、Hg)与沉

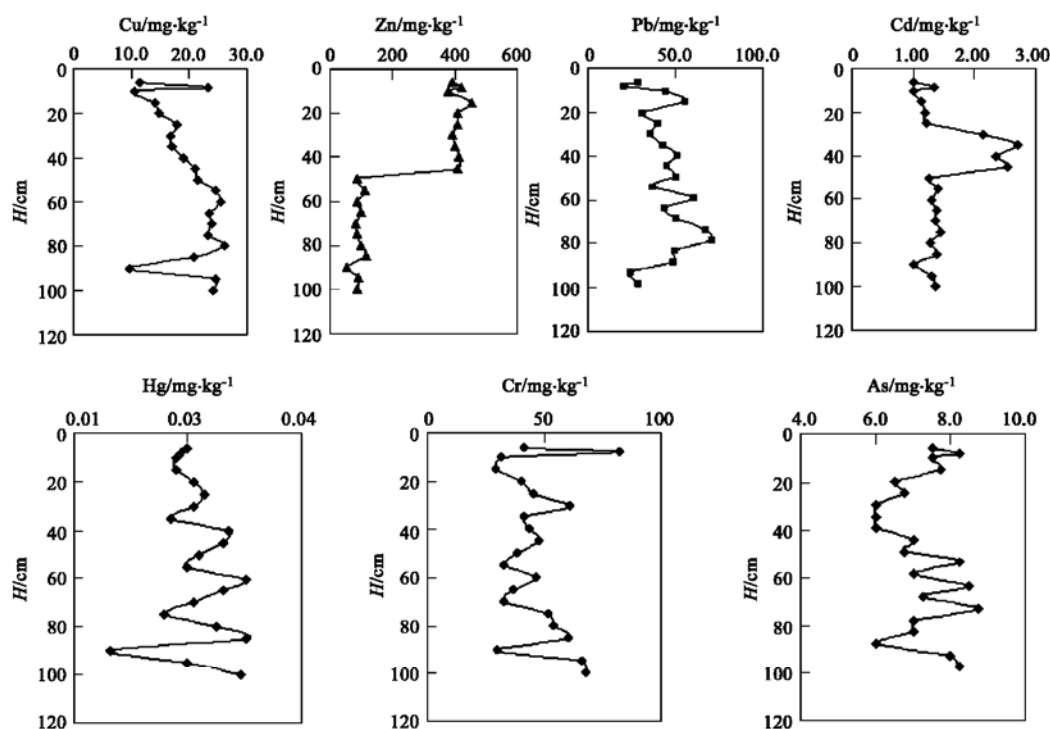


图 6 大沽口(C1 点)潮间带柱状样重金属(Cu、Zn、Pb、Cd、As、Cr、Hg)垂向分布曲线

Fig. 6 Vertical distribution curves of heavy metals in the core sediment of Dagu Estuary (C1)

积物的地化性质有一定的相关性,但相关性不强,说明渤海湾潮间带这些重金属的分布模式是在自然沉积的背景上叠加有人为污染的分布模式。

参考文献:

- [1] Valette Silver N J. Historical reconstruction of contamination using sediment cores: a review [R]. NOAA Technical Memorandum NOS/ORCA, 1992, 1~ 40.
- [2] Williams S C, Simpson H J, Olsen C R. Sources of heavy metals in sediments of the Hudson river estuary [J]. Mar. Chem., 1978, 6(3): 195~ 213.
- [3] 马锡年,李全生,沈万仁,等.渤海湾表层沉积物中的砷与铁、铝、锰元素的关系[J].海洋与湖沼,1984,15(5): 449~ 455.
- [4] 郑舜琴,张淑美.渤海湾沉积物中的汞[J].海洋与湖沼,1985,16(2): 121~ 125.
- [5] 李淑媛,刘国贤,杜瑞芝,等.渤海湾重金属污染历史[J].海洋环境科学,1990,9(3): 6~ 16.
- [6] 国家环保局.水和废水检测分析方法(第3版)[M].北京:中国环境科学出版社,1998. 444~ 450.
- [7] 《渤海碧海行动计划》编写组.渤海碧海行动计划[R].北京:国家环保总局,2000. 36~ 39.
- [8] 郭津年,李健博,吴景阳,等.渤海沉积物中 Fe, Al, Mn 的分布及某些地球化学特征的研究[J].海洋科学,1983,4: 22~ 25.
- [9] 李淑媛,刘国贤,苗丰民.渤海湾沉积物中重金属分布及环境背景值[J].中国环境科学,1994,14(5): 370~ 376.
- [10] 陈静生,周家义.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992. 189~ 192.
- [11] 刘素美,张经.沉积物中重金属的归一化问题,以 Al 为例[J].东海海洋,1998,16(3): 48~ 55.
- [12] 刘恩峰,沈吉,朱育新,等.太湖表层沉积物重金属元素的来源分析[J].湖泊科学,2004,16(2): 113~ 119.
- [13] Hirst D M. The geochemistry of modern sediments from the gulf of Paria [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, 26: 1147~ 1187.
- [14] Windom H L, Slipipot S, Chanpongsang A, et al. Trace metal composition and accumulation rates of sediments in the upper Gulf of Thailand [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1984, 19: 133~ 142.
- [15] Covelli S, Fontolau G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines [J]. Environmental Geology, 1997, 30(1~ 2): 34~ 45.
- [16] 吴景阳.用镍的含量来检验海洋沉积物中某些重金属的背景值[J].海洋通报,1983,686~ 688.