

双台子河口重金属污染的沉积记录

刘宝林, 胡克, 徐秀丽, 刘秀明, 方芳

(中国地质大学 海洋学院, 北京 100083)

摘要:根据双台子河口沉积柱中微量金属的含量及沉积物的粒度参数, 结合 ^{137}Cs 放射性比活度精确定年, 研究了双台子河口的沉积速率和重金属的污染变化特征, 并利用地累积指数法评价了重金属的污染程度。 ^{137}Cs 计年的结果表明, 沉积柱的平均沉积速率为 1.3 cm/a。沉积物的粒径从底层向表层逐渐变细, 反映了水动力条件的减弱。绝大多数重金属的含量基本上都是自底部向上逐渐增加。重金属元素与细粒沉积物($<63\ \mu\text{m}$)均具有较好的正相关性, 说明细颗粒物对重金属具有较高的吸附能力。采用地累积指数对沉积柱中重金属元素的垂向变化进行了评价, 发现除 Cd 元素外, 大部分元素均未受到污染 ($I_{\text{geo}} < 0$)。推测 Cd 的污染可能主要与 20 世纪 90 年代起至今人类活动对双台子河口产生的影响逐渐增加有关。

关键词: 双台子河口; 沉积记录; 重金属; 污染

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)04-0084-05

在近岸海域, 不同来源的重金属的主要富集场所就是河口沉积物^[1]。水体中的重金属元素能够快速转移到沉积物中, 而沉积物中的重金属不仅直接影响底栖生物, 而且当环境条件变化时, 沉积物中所结合的重金属易被释放出来, 形成二次污染^[2]。

双台子河是辽河干流的入海河道。因接纳了流域内大量的工业废水和生活污水, 其盘锦河段水质常年劣于 V 类标准。双台子河每年携带入海的污染物总量达 12 258 t, 其中重金属 138 t, 是全国污染最重的入海口之一^[3,4]。

国内的学者早在 20 世纪 80 年代起, 就对双台子河口沉积物的 Cu、Pb、Zn、Cd 的背景值及分布特征进行了大量研究^[5-10]。还有一些学者分别对双台子河口区水中重金属污染进行了评价^[11,12]。

作者对双台子河口沉积柱中 8 种重金属元素 (Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、V、Co 及 Ni) 含量的历史变化及沉积物粒度特征进行研究, 并利用地累积指数法对沉积柱中重金属的污染状况进行评价。

1 材料及方法

1.1 研究区及采样

研究区位于辽宁省盘锦市双台子河口国家自然保护区, 南临辽东湾, 行政区划隶属盘锦市。2007 年 8 月, 利用荷兰 Eijkelpkamp 公司生产的沉积物采样

器在保护区潮滩上采集了两平行柱状沉积物 A 和 B(图 1), 长为 80 cm, 两柱水平相距 0.4 m。所采沉积物原状保存, 层面未受扰动。A 柱按 4 cm 分样, 进

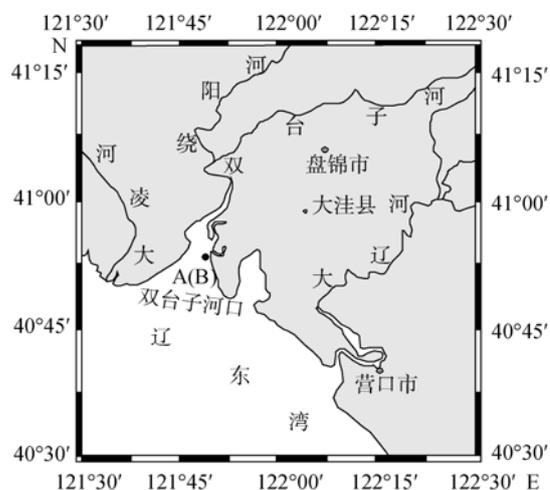


图 1 采样点位置图

Fig. 1 Map of sampling site

收稿日期: 2009-05-16; 修回日期: 2009-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(40940027); 中国地质大学(北京)科学技术基金项目(200703); 中国科学院边缘海地质重点实验室基金项目(MSG10710)

作者简介: 刘宝林(1976-), 男, 内蒙古察右前旗人, 博士, 讲师, 主要从事海洋地球化学研究, 电话: 010-82334699, E-mail: liubaolin2000@tom.com

行粒度和地球化学元素分析; B 柱以 2 cm 间距分样以测定 ^{137}Cs 比活度用于定年。

1.2 分析

分析沉积物中重金属含量时, 用精确度为 0.000 1 g 的分析天平准确称取干燥、磨碎的沉积物样品 0.500 g 至 50 mL 的聚四氟乙烯坩埚中, 加入 1 mL HNO_3 、1 mL HF 及 3 mL HCl 进行消解。然后用 ICP-MS 进行 V、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Cd 和 Pb 共 8 种重金属含量的测定。测定中采用国家水系沉积物标样(GBW07303)检验准确度, 分析误差小于 5%。此外, 试剂空白和重复样品也被随机地插入分析过程中。结果表明分析过程没有受到污染。并且所有重复样的相对标准偏差都 < 10%。

沉积柱沉积速率用 ^{137}Cs 法确定。 ^{137}Cs 的活度浓度由中国农科院环发所放射性核素分析室测得。测量时利用 γ 能谱仪测量 ^{137}Cs 特征 γ 射线峰的强度建立感应区, 根据特征峰面积计算出 ^{137}Cs 活度浓度。

分析沉积物粒度时, 每个样品取 0.50 g, 使用激光粒度仪进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积速率

^{137}Cs 是核爆炸的裂变产物, 半衰期为 30.2 年, 其计年是基于该放射性核素在沉积物记录中的层位对比。 ^{137}Cs 大气沉降时序分布中起始于 1953 年, 散落沉降量最大值为 1963 年、1958~1959 年次级峰值和 1986 年前苏联切尔诺贝利核事故导致的一次非核试验来源的 ^{137}Cs 在自然环境中的大量散落, 蓄积在沉积地层中的年代时间标记常被定为 1954 年、1959 年、1964 年和 1986 年^[13]。采集的沉积物柱芯 ^{137}Cs 计年结果见表 1。从表中可以看出, 70 cm、58 cm、34 cm 和 22 cm 处所出现的 ^{137}Cs 峰值应分别对应 1954 年、1959 年、1964 年和 1986 年时标。依据沉积柱芯不同层位所对应的年代, 计算出各个时间段沉积速率分别为: 1954~1959 年沉积速率为 1.6 cm/a、1959~1964 年为 5.4 cm/a、1964~1986 年为 0.59 cm/a、1986~2006 年为 1.1 cm/a。可以看出 1959~1964 年是沉积最快的时期。50 年来的平均沉积速率为 1.3 cm/a。从表 1 中还可看出, 沉积柱表层 4、10 cm 两个位置处均出现了 ^{137}Cs 活度峰值。这可能是由于 20 世纪 90 年代末期以来辽河流域降雨增加, 侵蚀加剧^[14,15], 在较强降水条件下, 先前已沉降的位于土壤

表 1 沉积柱 ^{137}Cs 时标计年结果
Tab. 1 Age measurement of ^{137}Cs

深度(cm)	^{137}Cs (Bq/kg)	沉积年代	备注
4	7.1	2006	
10	3.4	1999	
16	2.67	1992	
22	3	1986	时标
28	0	1974	
34	3.72	1964	时标
40	3	1963	
46	2.57	1962	
52	0	1960	
58	2.06	1959	时标
64	1.86	1957	
70	0	1954	时标

较深处的 ^{137}Cs 被重新侵蚀、搬运带入口口区而沉积下来, 导致沉积物中出现 ^{137}Cs 峰值。

沉积速率及其变化主要受区域自然因素和人类活动的影响。自然因素主要指降雨, 人类活动主要指水利工程水保工程的拦蓄作用、水资源的过度开发利用等。1959~1964 年的高沉积速率可能是由于辽河流域充沛的降雨所导致的大量陆源侵蚀物质被带入口, 导致沉积速率上升^[14]。辽河干流铁岭站 1959~1964 年的径流量和输沙量均非常大就充分验证了这一点^[15]。1964~1986 年为沉积速率最低的时期, 这一方面可能与这一时期辽河及双台子河流域降雨偏少, 气候干旱有关^[14], 另一方面也归因于红山水库于 1962 年建成蓄水, 拦截了辽河上游多沙支流老哈河的大量泥沙, 导致辽河干流水沙量下降并维持比较低的水平^[15], 入海径流量与输沙量也均有所下降, 使得沉积速率偏低。

2.2 沉积物的粒度特征

粒度组成是影响沉积物重金属元素含量的一个重要因素。通过湿筛分法获得了沉积物样品的粒度, 基于沉积物颗粒大小, 沉积物被分成了 3 个粒径范围: 砂(>63 μm)、粉砂(4 ~ 63 μm)、黏土(<4 μm)。20 个沉积物样品粒度组成以粉砂为主, 其平均含量为 63.66%, 而黏土和砂的平均含量分别为 18.54% 和 17.79%, 属于砂黏土质粉砂沉积物。沉积物柱中粒度参数的垂向变化特征见图 2, 从图中可以看出, 从底部到顶部, 沉积物柱的粒径从底层向表层逐渐变细。推测是由于上游兴修水库和河口建防潮闸使得河流的入海水量和泥沙显著减少使得沉积物的平均粒径

逐渐变细。双台子河入海水量和沙量由建闸前的 $39.5 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $4.94 \times 10^7 \text{ t}$ 锐减到建闸后的 $27.5 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $8.99 \times 10^6 \text{ t}$ 就充分验证了这一点^[16]。

2.3 重金属元素随柱芯样深度分布趋势

以样品在垂直剖面上的平均深度作为采样深度, 做出沉积物样品中各重金属元素含量的垂向变化图(图 2)。从图中可以看出, 重金属的分布模式可分为两类: 一类是 Cr、V、Co、Ni、Zn、Cu、Pb, 这几种元素总量在垂直剖面上的表现非常相似: 从底层向上到 60 cm 之间呈逐渐增加的趋势, 从 60 cm 向上逐渐下降, 在 49 cm 处取得最小值。然后, 绝大多数金属的浓度开始再次增加直至约 25 cm 处, 然后向上各金属的含量又呈现减少的趋势。另一类是元素 Cd, 其在垂直剖面上呈现出从底层到表层逐年增加的趋势。总的来说, 绝大多数的重金属(特别是 Cd)基本上都是从底部向上至 25 cm 处逐渐增加。这一趋势可能反映了自 20 世纪以来, 由于双台子河流域经济的迅速发展, 导致河口区人类活动引起的污染物质输入量的增加。其他学者对本区重金属进行的研究也得出了相似的结论^[8,9]。而元素 Cr、V、Co、Ni、Zn、Cu、Pb 的含量在 25 cm 以浅所呈现的下降趋势可能反映了从 1986 年到 2006 年, 由于双台子河

流域降水量的增加导致了河水中重金属含量被稀释, 使得沉积物中的含量减少。

依据沉积柱各深度所对应的沉积年代(表 1), 推算出 49 cm 处所对应年代大约为 1961~1962 年左右。而根据辽宁省历年降雨资料, 这段时间出现了该省近 60 年来降雨量的最大值(950 mm)^[14]。因而, 推测可能是由于特大暴雨年份, 进入辽河及双台子河的淡水水量增加, 导致水体中的重金属浓度被稀释, 因而沉积物中的重金属含量出现极低值。而对比可反映河流水力条件的沉积物粒度曲线垂向变化(图 2), 也发现在 49 cm 处, 沉积物中砂的百分含量达到了 30%, 这也说明了水力条件的增强导致沉积物中的重金属被淋失且吸附量减少。

2.4 重金属元素含量与沉积物粒度组成相关分析

对沉积柱各样品重金属元素含量和沉积物粒度组成进行相关分析, 发现 Cr、V、Co、Zn、Cu、Pb 间具有非常好的相关关系, 它们之间的相关系数均大于 0.95, 这说明这些元素可能具有相似的化学行为或相同的来源。值得注意的是, Cd 与其他元素之间的相关性相对较弱, 这可能反映了其来源或迁移行为与其他金属有所不同。

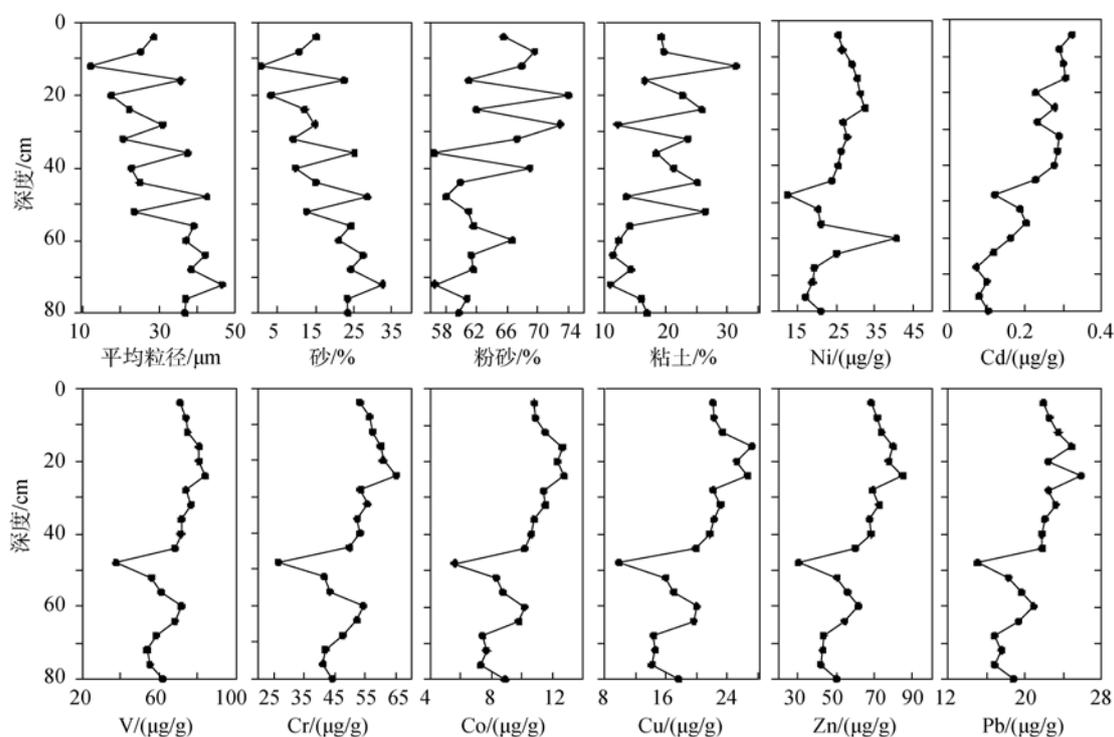


图 2 双台子河口柱状沉积物中重金属含量及粒度随深度变化曲线

Fig. 2 Vertical variations of heavy metals contents and grain size in the sediment core from the Shuangtaizi Estuary

另外, 几种元素与细粒沉积物均具有较好的正相关性, 而与砂之间则存在明显的负相关关系。当黏土及粉砂含量增加时, 重金属 Cr、Cu、Zn、Pb、Ni 等也呈现增加的趋势, 这也反映了细颗粒物对重金属具有较高的吸附能力。

2.5 重金属污染评价

应用地累积指数法^[17]对双台子河口沉积物中的重金属污染进行了评价。地累积指数的计算式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (1.5 \times B_n)]$$

式中 C_n 是元素 n 在沉积物中的浓度; B_n 是沉积物中该元素的地球化学背景值, 本文选取辽宁省土壤环境重金属背景值^[18]作为地球化学背景值。地累积指数共分为 0~6 级, 表示污染程度由无至极强。计算结果表明, 从历史变化的角度来看, 除 Cd 外, 其余元素的 I_{geo} 值均为负值, 显示这些元素近 50 年来未受到污染。元素 Cd 自 60 cm 往上 I_{geo} 值开始变为正值 ($I_{geo}=0.12$), 在 16 cm 处开始变为中度污染 ($I_{geo}=1.02$)。60 cm 和 16 cm 分别对应的年份约为 1958 年和 1992 年。也就是说, 自 20 世纪 50 年代末, 人类活动开始对元素 Cd 的含量产生影响。此后, 人类活动的影响程度持续增加, 一直到 1992 年累积变为中度污染, 并保持至今。这也与前人在本区的研究结果相吻合^[7-9]。由于元素 Cd 属于高危害重金属, 能对生态环境造成极其严重的影响, 所以, 本区 Cd 的污染问题应引起我们高度的关注。

3 结论

本文通过对双台子河口沉积柱样品的研究, 得出了如下结论:

(1) ^{137}Cs 计年的结果表明, 沉积柱的平均沉积速率为 1.3 cm/a。沉积柱的平均粒径从底层向表层逐渐变细, 反映了水动力条件逐渐变弱。绝大多数重金属的含量基本上都是自底部向上逐渐增加, 反映了近年来人类活动对河口的影响正在扩大。49 cm 处出现的各重金属含量最低值可能反映了大量降水所产生的地表径流的稀释作用。

(2) 重金属元素与细粒沉积物 (<63 μm) 均具有较好的正相关性, 说明细颗粒物对重金属具有较高的吸附能力。

(3) 对沉积物柱中各重金属元素应用地累积指数法进行了污染评价, 结果表明, 大部分元素均未受到污染, 唯一受到污染的元素为 Cd。推测 Cd 的污

染可能主要与近年来不断加强的人类活动影响有关。

致谢: 本研究在采样过程中得到了双台子河口国家自然保护区管理局李玉祥副局长的帮助, 在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Szefer P, Glassby G P, Pempkowiak J, *et al.* Extraction studies of heavy metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland[J]. **Chemical Geology**, 1995, 120: 111-126.
- [2] Chatterjee M, Silva Filho E V, Sarkar S K, *et al.* Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance[J]. **Environment International**, 2007, 33(3): 346-356.
- [3] 辽宁省海洋及渔业厅. 辽宁省海洋环境质量公报[R]. 2007.
- [4] 国家海洋局. 中国海洋环境质量公报[R]. 2008.
- [5] 鲍永恩. 双台子河口沉积物与重金属环境背景值的关系[J]. **海洋环境科学**, 1988, 7(2): 20-27.
- [6] 李淑媛, 刘国贤. 渤海湾及邻近河口区重金属环境背景值和污染研究[J]. **环境科学学报**, 1992, 4: 39-50.
- [7] 冯慕华, 龙江平, 喻龙, 等. 辽东湾东部浅水区沉积物中重金属潜在生态评价[J]. **海洋科学**, 2003, 27(2): 52-56.
- [8] 周秀艳, 王恩德, 朱恩静. 辽东湾河口底泥中重金属的污染评价[J]. **环境化学**, 2004, 23(3): 321-325.
- [9] 周秀艳, 王恩德, 刘秀云, 等. 辽东湾河口底质重金属环境地球化学[J]. **地球化学**, 2004, 33(3): 286-290.
- [10] 崔妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. **大连海事大学学报**, 2005, 31(2): 59-63.
- [11] 孙书涵, 王冬艳, 胡克, 等. 双台子河口区水中重金属污染评价及其生态效应分析[J]. **世界地质**, 2007, 26(1): 75-79.
- [12] Wan L, Wang N B, Li Q B, *et al.* Estival Distribution of Dissolved Metal Concentrations in Liaodong Bay[J]. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, 2008, 80: 311-314.
- [13] Owens P N, Walling D E, He Q, *et al.* The use of caesium-137 measurement to establish a sediment budget for the Start catchment, Devon, UK[J]. **Hydrological Sciences**, 1997, 42: 405-423.
- [14] 赵春雨, 刘勤明, 李晶, 等. 辽宁省近 48 年来气候变化研究[J]. **气象**, 2000, 26(5): 32-35.
- [15] 刘成, 何耘, 张红亚, 等. 水沙动态图法分析中国主要江河水沙变化[J]. **水科学进展**, 2008, 19(3): 317-324.
- [16] 肖笃宁, 胡远满, 李秀珍, 等. 环渤海三角洲湿地的景观生态学研究[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 70-72.
- [17] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. **Geojournal**, 1969, 2(3): 108-118.
- [18] 吴燕玉, 李娟, 王新. 辽宁省土壤元素背景值研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994. 1-562.

Sedimentary record of heavy metal pollution in the Shuangtaizi Estuary

LIU Bao-lin, HU Ke, XU Xiu-li, LIU Xiu-ming, FANG Fang

(School of Marine Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Received: May., 16, 2009

Key words: the Shuantaizi Estuary; Sedimentary record; Heavy metals; Contamination

Abstract: According to the analysis of the grain size, content of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, V, Co and Ni) and ^{137}Cs dating in sediment core from the Shuangtaizi estuary, the sedimentary rate and pollution characteristic of heavy metals were investigated. The geo-accumulation index was used to assess the pollution degree of heavy metals. Average sedimentation rate was 1.3 cm/a. The concentrations of most of the heavy metals showed a gradually increasing trend from the bottom to the top of the core. Grain size increased with increasing depth, reflecting weaker hydraulic condition at the top sediment layer. Good correlations between heavy metals and finer particle material ($<63\ \mu\text{m}$) indicate excellent adsorption capability of fine grained mass on the heavy metals. Most of the heavy metals are unpolluted ($I_{\text{geo}} < 0$) except for Cd. It was presumed that Cd contamination might be related to gradually intensive anthropogenic activities on the estuary since early 1990s.

(本文编辑: 康亦兼)

(上接第 52 页)

Levels and distributions of residual organochlorinated pesticides and PCBs in *Crassostrea rivularis* from Qinzhou Bay

WU Xiang-qing, LI Xiao-zheng, YAN Shu-li, WU Ming-yuan

(Guangxi Fishery Institute, Nanning 530021, China)

Received: Apr., 29, 2009

Key words: *Crassostrea rivularis*; organochlorinated pesticides; PCBs; Qinzhou Bay

Abstract: Levels and distributions of residual organochlorinated pesticides (HCHs and DDTs) and PCBs in *Crassostrea rivularis* from Qinzhou Bay were monitored and analyzed. The mass ratios of HCHs, DDTs and PCBs in *C. rivularis* from Qinzhou Bay were ND~0.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.01~0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and ND~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively; the detection rates were 45%, 100% and 95%, respectively. The concentrations of these three pollutants reach the first class standard of National Marine Biological Quality and the quality requirement of Pollution-Free aquatic products. In comparison with other domestic areas, the pollution levels of HCHs, DDTs and PCBs were lower.

(本文编辑: 康亦兼)