

渤海湾海河口区沉积物中某些有机组分的环境地球化学特征*

吴景阳 李健博 李云飞 宋怀龙
(中国科学院海洋研究所)

河口沉积物中的有机物质和营养成分,部分直接来自陆源,部分则源于河口水体的生物化学作用。在有污染源的地区,水体携带着无机和有机污染物的微粒和某些溶于水的化学物质,它们在海水与河水混合的河口环境条件下发生沉淀;另一些溶解性的营养物质能促使浮游生物繁殖,这些生物死亡后也变为沉淀性的有机物质,致使底质状况恶化,在一定条件下会形成对海洋生物异常有害的腐泥。国内外关于利用底泥的有机组分来探讨河口水域有机污染状况的资料目前还较少,对衡量有机污染或海域富营养化程度的底泥测定项目也研究得很不够。通常只用底泥中的硫化物、有机碳(或 COD)和氮等成分的含量来反映底质的状况,但由于海域自然环境状况不同,这些成分的背景含量也有很大的

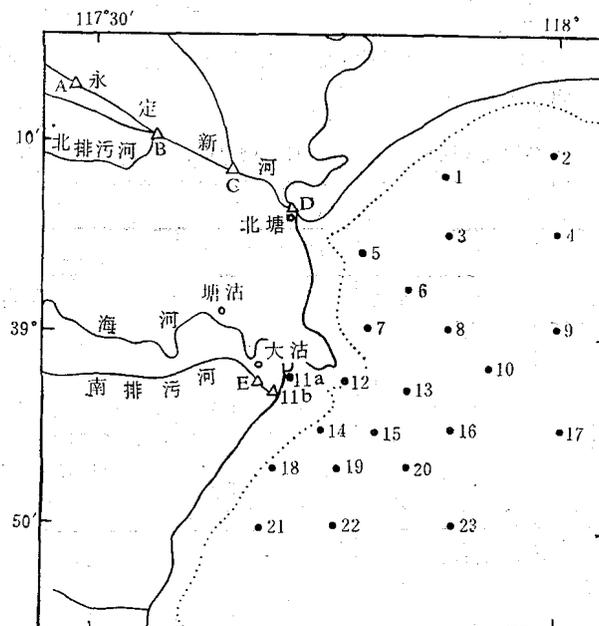


图 1 取样站位

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1401 号。
收稿日期: 1986 年 8 月 4 日。

差异,往往难以对比。为了对本河口区底泥中的有机组分的含量状况及其与有机污染的关系有较全面的了解,我们分析测定了河口区沉积物中的有机碳(TOC),有机氮(TON),总磷(TP),腐植酸量(HA)、硫化物(S),烧失量(IL)和阴离子表面活性剂(AS)等成分的含量。沉积物样品主要采于1984年5月。采样站位示于图1。根据站位设置的具体自然条件,可将调查区划分为三个区段:永定新河河口段,系指受潮汐影响的河段,包括A,B,C和D站;大沽排污口区,系指天津南排污河河口段的E和11b站,以及海河防潮闸外侧的11a站;河口近岸海区,系指上述两区段站位以外的其他调查水域,包括北塘口、大沽口及其口外海域。对沉积物中的有机组分采用下列分析方法:有机碳——重铬酸钾氧化法;有机氮——元素仪测定法;硫化物——碘量法;腐植酸——碱液提取法;阴离子表面活性剂——乙基紫光度法和原子吸收间接法(吴景阳等,1986;本集吴景阳等另文);磷——比色法;烧失量——重量法。

本文着重讨论这些有机组分的含量分布特征及其规律。

一、河口区沉积物中有机组分含量水平

1. 海河口各区段沉积物有机组分含量及其与日本某些海湾的比较

海河口区不同区段沉积物中有机组分的含量范围及平均含量,以及日本三个海湾底泥中有机组分的含量列于表1。由表中可看出,海河口三个区段相比较,所测项目的平均含量皆以大沽排污口区最高,永定新河河口段大多数项目的含量则与河口近岸海区相当,只硫化物含量明显低于河口近岸海区。与各区段水质有机污染程度的趋势所不同的主要是,永定新河河口段的水中有机污染物的含量明显地高于河口近岸海域,而其底质中的有机组分则没有相应的富集。

表1 海河口区沉积物中有机组分的含量及其与某些海湾的比较

含量 项目	渤海湾海河口区								日本		
	永定新河河口区		大沽排污口区		河口近岸海区		全调查区		七尾湾*	三河湾**	骏河湾**
	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	平均	平均	
TOC(%)	0.64—0.84	0.74	1.03—2.05	1.44	0.52—0.83	0.71	0.52—2.05	0.81		1.95	1.31
TON(%)	0.05—0.08	0.06	0.09—0.15	0.12	0.04—0.10	0.07	0.04—0.15	0.07	0.24	0.16	0.10
TP(%)	0.05—0.07	0.06	0.06—0.09	0.08	0.05—0.07	0.06	0.05—0.09	0.06	0.079	0.11	
HA(%)	0.07—0.17	0.12	0.28—0.56	0.37	0.09—0.20	0.14	0.07—0.56	0.17		0.59	0.25
IL(%)	5.92—7.86	6.86	7.56—9.23	8.20	5.96—11.99	7.85	5.92—11.99	7.73		10.6	
S(ppm)	9.9—35.0	19.7	453—1387	908	4.75—175.2	60.18	4.75—1387	148.4		520	
AS(ppm)	3.0—5.09	4.23	13.8—60	29.6	2.4—4.68	3.61	2.4—60	6.70			

* 据 Yamamoto, Y., 1977. ** 据大槻 忠, 1978.

与日本的三个海湾相比较,整个河口区沉积物中有机组分的含量水平并不算太高,含量变化幅度亦不很大。日本曾以以下的界限来作为濑户内海受污染泥的划分标准(村上彰男,1977): COD——20mg/g, S——0.2mg/g(200mg/kg), IL——10%;若将 COD 量大致估算成 TOC 量,则 TOC 值为 1.5%。国内外也有人用有机质含量 3.4% 作为底

质污染的评价标准。用以上标准来衡量,海河口区底质中有机组分的含量只有个别站达到或大于这些值。在有大量有机污染物排入的海河口,形成底泥中这种含量特点的主要因素可能三个:(1)整个渤海和我国其他海域一样,沉积物中有机组分的背景含量较低;(2)本河口区的水体中泥沙含量较大,沉积速率也高,有机污染物随着大量泥沙一起沉积,使沉积物中有机物质的浓度不致很高;(3)本河口区水浅,水体垂直交换良好,使沉积的一部分有机物质能得到较充分的氧化和分解,降低了它们在沉积物中的含量。

2. 河口海域沉积物中有机组分区域性背景含量的估计

表2列出我国几个海域沉积物中有机组分的平均含量。表3则是新近发表的对世界各类环境海域分类统计得出的不同环境类型海域沉积物中有机碳的平均含量(Romankevich, 1984)。显然可见,我国海域沉积物中有机组分的背景含量是相当低的,低于世界典型河口海域及陆架区的平均含量,只相当于冲积扇类型沉积物的含量水平。而整个渤海沉积物中有机组分的含量又略低于我国其他海域的含量。

表2 我国海域沉积物中有机组分含量(%)

组 分	渤 海	黄 海	东 海	南 海
TOC	0.52	0.57	0.54	0.72
TN	0.08	0.11	0.09	0.11
TP	0.05	0.048	0.051	0.04

注: 据中国科学院海洋研究所海洋地质研究室, 1985。

表3 世界不同环境类型海域沉积物中有机碳含量(%)

环境类型	峡 湾	河 口	陆 架	冲 积 扇
TOC 含量	7.83	1.84	1.20	0.62

注: 据 Romankevich, 1984。

当然,以上只是大范围海域含量水平的比较,不同粒度类型沉积物中有机物质的自然含量是不一样的,不能仅以整个渤海沉积物的平均含量来代表海河口的背景含量。鉴于海河口调查区的沉积物主要是细粒沉积物(粘土质粉砂和粉砂质粘土),我们可以参考渤海湾与莱州湾的类似粒级沉积物中有机组分的平均含量(有机碳为0.69%,全氮为0.098%,磷为0.060%)¹⁾和渤海湾背景区细粒沉积物中有机碳的平均含量(0.68%)(吴景阳等, 1985),来估计本调查区沉积物中有机组分的背景含量。按此我们初步将本区沉积物中有机组分的背景含量估定为:有机碳——0.7%,有机氮——0.08%,磷——0.06%。

二、河口近岸海区沉积物中有机组分的区域分布特征

河口近岸海海底泥中七种有机组分的区域分布状况见图2—8。

综观各组分的分布图,可以看出它们虽有不同的特点但亦有某些相似之处,一般都是

1) 邱郑泽, 1962。渤海湾及莱州湾现代海底沉积物中有机质、氮、磷、碳酸钙的分布。

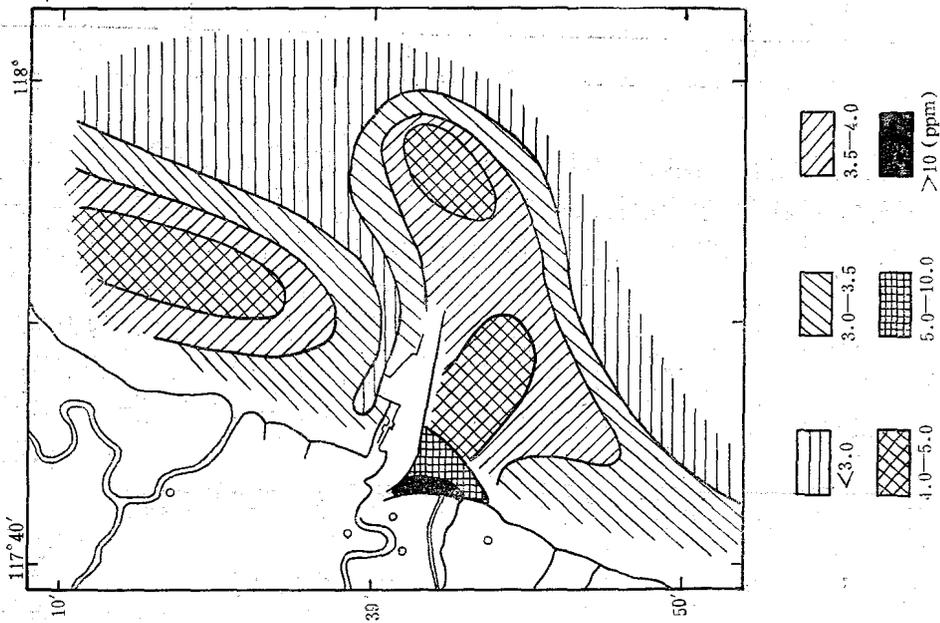


图2 底泥中阴离子表面活性剂的分布

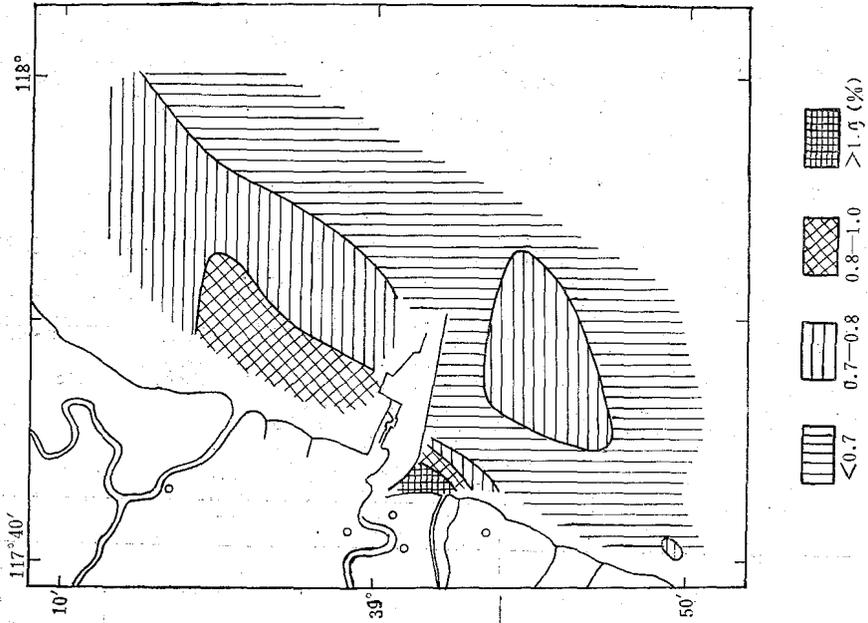


图3 底泥中有机碳的分布

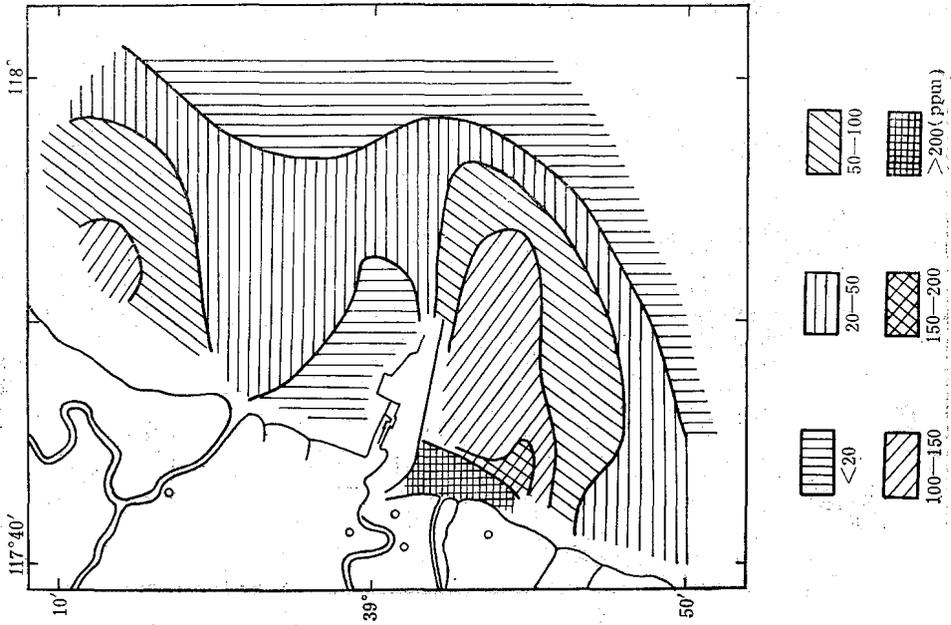


图5 底泥中硫化物的分布

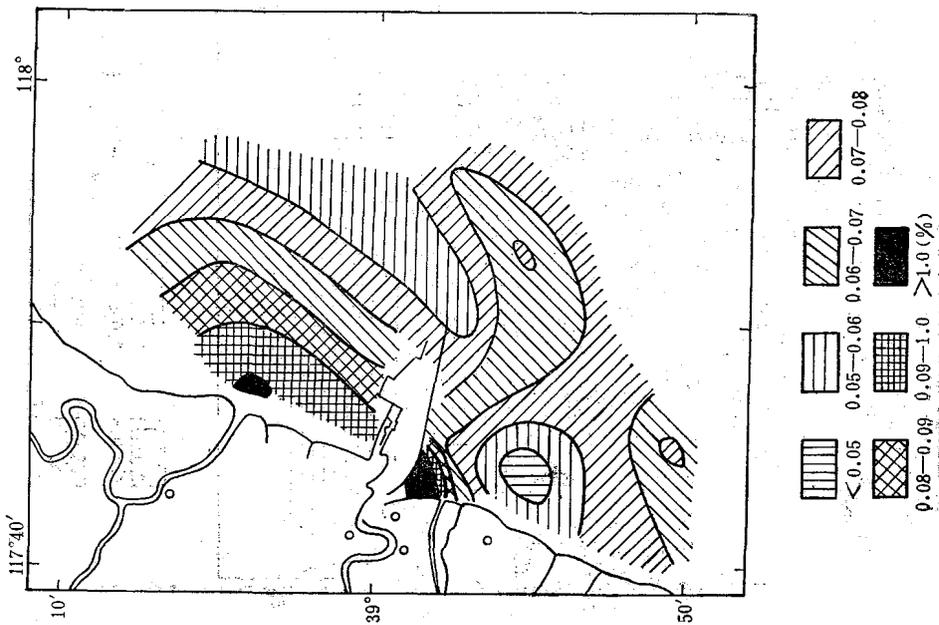


图4 底泥中有机氮的分布

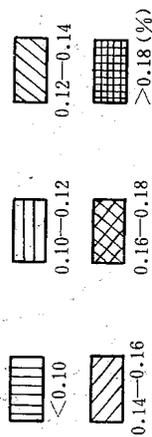


图7 底泥中腐植酸的分布

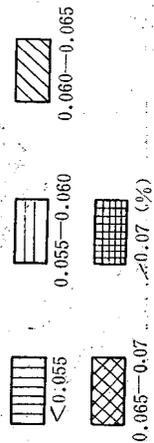
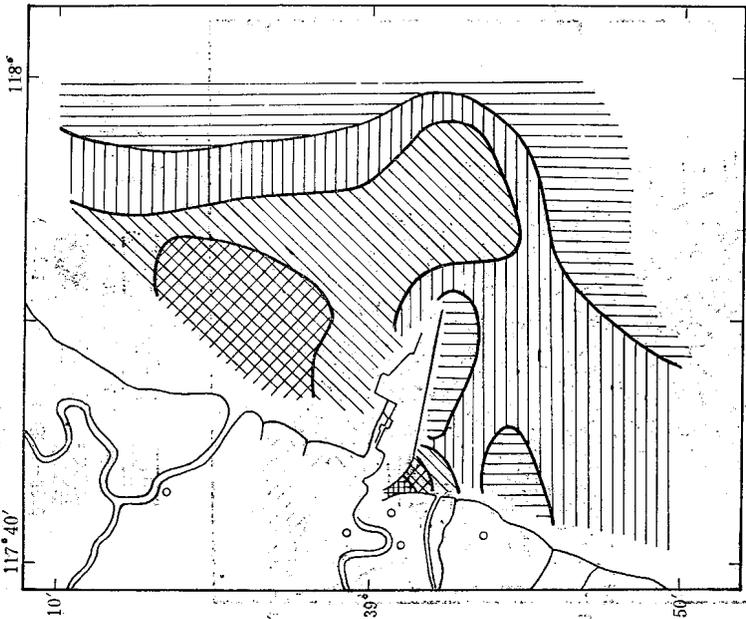


图6 底泥中磷的分布

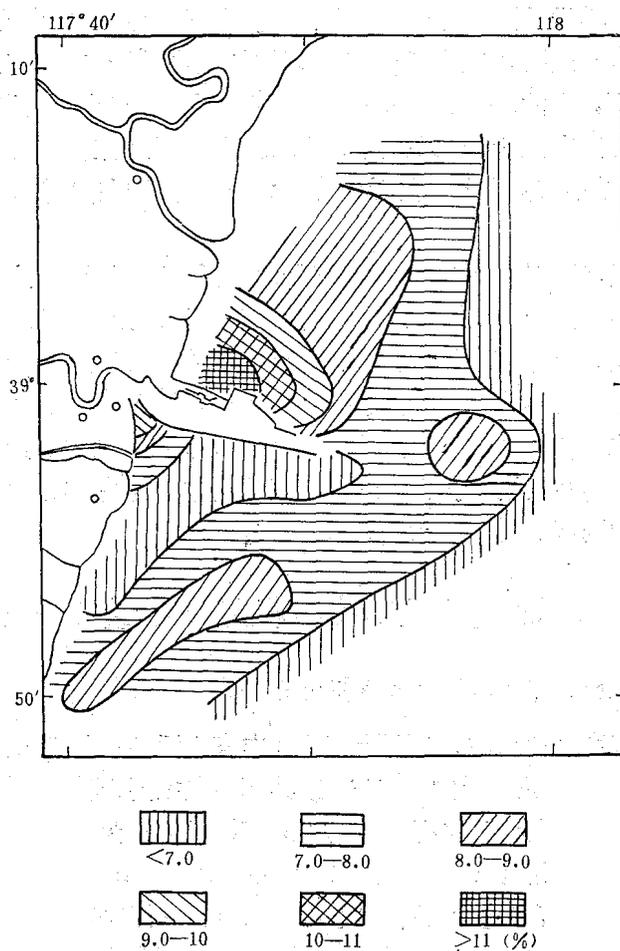


图8 底泥中烧失量的分布

在北塘口附近和大沽口处各有一个高含量区，显示出海河口近岸海域的有机污染主要源于北塘口内的河流及大沽口的南排污河；且多数组分，特别是硫化物和阴离子表面活性剂，为大沽口的污染重于北塘口。

在北塘口及其邻近海域的底泥中，有机组分的含量是以有规律递减方式从河口向外呈环带状分布，这可能与该海域地形较平缓，水动力变化相对稳定有关。阴离子表面活性剂和硫化物的高含量区不是正处北塘口，而是在其东北的1号站附近，这可能是由于这两种组分更易受到涨潮时在塘口外产生的向北推动的分支流的影响，以及与1号站附近水动力活动较弱有关。比较特殊的是烧失量的最高含量区，与其他组分不同，位于北塘口南面的7号站。

大沽口及其邻近海域底泥中有机组分的分布状况不如北塘口规则，除硫化物和阴离子表面活性剂基本上形成向东延伸的舌形环带状分布外，其他有机组分都在排污口区出现小面积的最高含量区，在该区外是一个低含量或较低含量区，在低含量区以东或东南部有些组分又出现一较高的含量区。阴离子表面活性剂在大沽口外的较低含量区虽不明

显,但在新港以东的 10 号站附近有一较高含量区。出现这种分布状况的主要原因可能是由于这个区的北边有一航道,水流活动比较强,而在南面靠岸一带又有沿岸流的活动,在这种水动力的影响下,大沽口排出的有机污染物不易在这一带沉积下来而被搬运到较远的地方。其中一部分向东,在新港以东的 10 号站附近沉积下来,形成一个比周围含量高的小区域,或在此附近形成向东凸出的舌状分布;另一部分则在向南或东南移动后逐渐沉积下来。

另须指出的是,所测定的这些项目除阴离子表面活性剂可看成只与污染源有关外,沉积物中各类有机组分的含量不仅反映河口排出有机污染物的多寡,而且与该海区的生物量和生物活动有关,特别是像烧失量、有机碳、氮和磷等组分更是如此。有机污染物直接沉积能增加底泥中有机组分的含量,污水中的营养盐又能促进生物的繁殖。但污染增强使水质和底质恶化则危害生物生长,破坏生态平衡,使生物量减少,从而沉积物中由生物繁殖而产生的有机质也就消减。至于这种相互消长作用的关系以及如何影响沉积物中各有机组分含量的问题,还有待进一步探讨和研究。

三、河口断面上沉积物中有机组分含量分布的特点

1. 两河口断面沉积物中有机污染物含量分布特点

比较一下北塘口和大沽口两条断面上沉积物中有机污染物的含量变化特点(图 9, 10),就能看出它们具有明显不同的分布格式,其不同点主要表现在从河流段到海域部分含量的变化。在大沽口剖面上,南排污河底泥中的有机污染物含量极高。除烧失量外其他组分都以河道中的 E 站含量为最高,排污口附近的 11b 和 11a 站底泥中有机组分的含量亦较河口近岸海域各站的含量高得多。北塘口内永定新河河口段底泥中有机组分的含量则很低,水质污染严重的 B 和 C 站也是如此。大多数测试项目的高值往往在河口处的 5 号

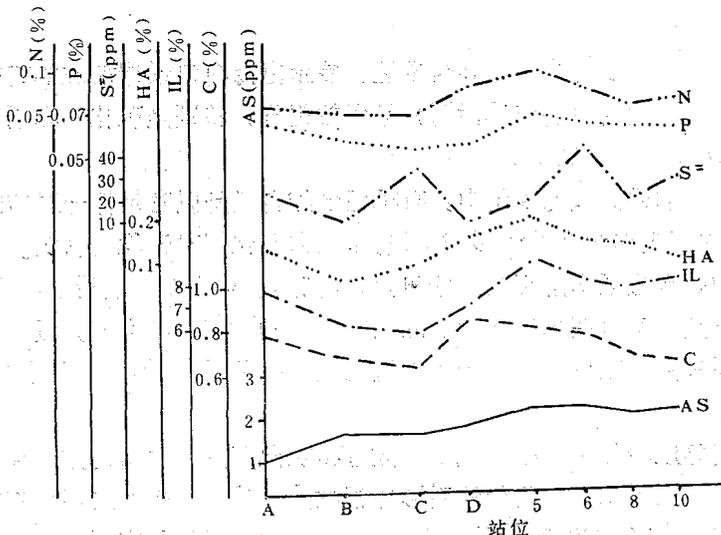


图 9 北塘口断面底泥中有机组分的含量变化

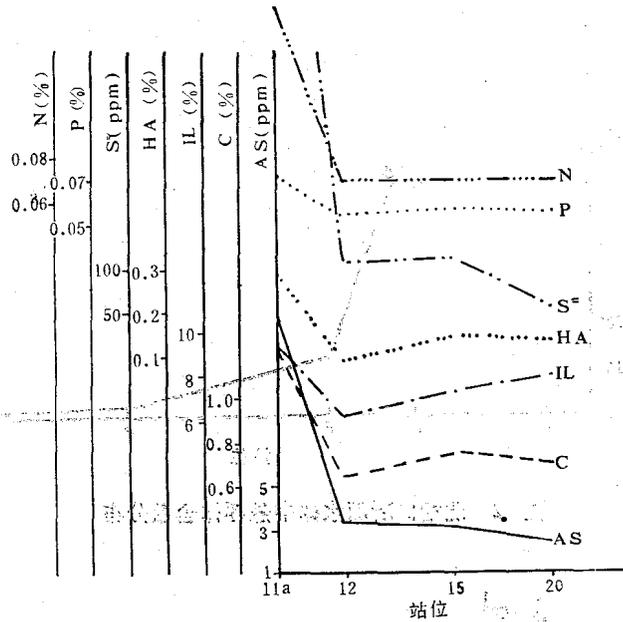


图 10 大沽口断面底泥中有机组分的含量变化

位出现(个别项目的高值在D站就出现)。永定新河河口段底泥中重金属的含量分布趋势与有机组分类似(图 11)。

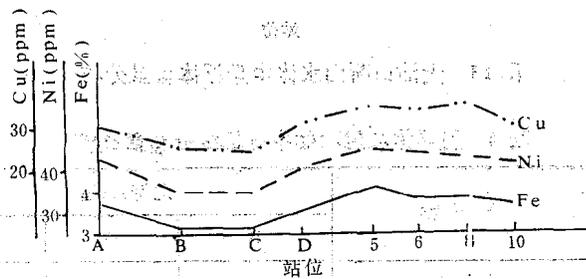


图 11 北塘口断面底泥中重金属的含量变化

2. 河口断面上水中悬浮体以及其中有机组分的含量变化

两个河口断面上水体中悬浮体的含量变化示于图 12, 13。由图可看出, 河道中的悬浮体含量明显地高于河口近岸海域, 说明永定新河及南排污河都向河口输入大量悬浮物质, 其中主要是含有一定量污染物的泥沙。永定新河中悬浮体的含量比南排污河高得多, 它是北塘口泥沙的主要来源之一。从图 12 还可看到, 由 D 站至 5 号站悬浮体的含量急剧降低, 说明由永定新河输入的物质入海后迅速地扩散和沉积了下来。海河仍然是河口区泥沙的主要来源, 虽然海河防潮闸建闸后海河的输沙量有明显减少, 但每年入海量仍达 $30 \times 10^4 \text{m}^3$ (许景新等, 1985)。

表 4 列出北塘口和大沽口两个剖面的某些站位上有机碳和阴离子表面活性剂的含量

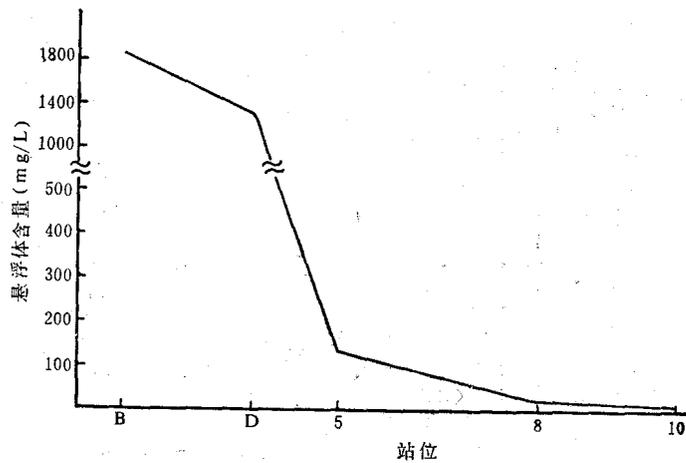


图 12 北塘口断面水体中悬浮体含量分布

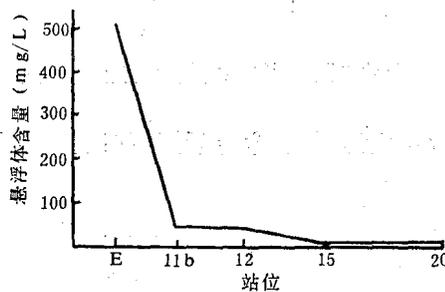


图 13 大沽口断面水体中悬浮体含量分布

表 4 悬浮体和沉积物中有机组分含量比较

组 分	分析物	北塘口站位			大沽口站位
		B	D	5	E
TOC (%)	悬浮体	1.39	1.21		1.98
	沉积物	0.68	0.86	0.82	2.05
AS (mg/kg)	悬浮体	16.80	4.97	4.73	18.72
	沉积物	4.61	5.09	4.13	60.0

比较。从表 4 可以看出,虽然永定新河底泥中有机组分的含量较低,但悬浮体中的有机组分含量却明显地高得多,这与水质所显示的情况一致——永定新河河口段与南排污河是海河口区有机污染的来源,只是前者不像后者那样在底泥中富集了有机组分。

3. 影响有机组分在永定新河河口底泥中积累的因素

我们认为造成永定新河河口段底泥中污染物含量较低的主要原因可能是,在潮流和河水径流的共同作用下,河段中的水流流速颇大,有机污染物不易在河道底泥中沉积。根

据本次调查水文组的测定,在B和D站测得河水的最大流速分别为112cm/s和128cm/s,平均流速分别为70.8cm/s和70.1cm/s,其流速不仅比海域某些水体活动较差的滞流区高得多,而且比开阔海域的8号站的流速(最大75cm/s,平均37.6cm/s)也高出将近一倍。如此高的流速,加之潮水的周期性倒灌冲洗,就使得污染物不易在底泥中沉积。另外,永定新河1970年才开凿,历史不长,污染物尚未在底泥中明显累积。

4. 有机组分在河口近岸海域底泥中的分布规律

污染物和悬浮体由流速较大的河道被带到水域开阔、流速减缓的河口时,物理化学条件改变,开始大量沉积,因而在北塘口外5号站处形成一个高值区,由5号站往外含量逐渐降低;至10号站时可能由于大沽排污口区污染物迁移的影响,含量降低不明显或又有所增高(图9)。在北塘口断面上沉积物中多数有机组分含量的变化,基本上按负指数的关系降低,其方程式为:

$$C = C_0^{-Kd}$$

式中, C_0 ——5号站沉积物中有机组分含量;

C ——距5号站 d 距离处的有机组分含量;

d ——距离(km);

K ——消减速率。

根据5号站至8号站断面上的实测资料计算可知,有机碳、有机氮和腐植酸等有机组分的消减速率较近似, K 值分别为0.029,0.04和0.031,表明这些组分的迁移规律和来源是相似的。

四、河口区沉积物中有机组分间的相关分析

从上述沉积物中各有机组分分布状况的分析中可以看出,它们在底质中的分布都取决于污染来源、水动力条件和沉积环境等因素,因此它们相互间有一定的相关性,但由于有机组分本身性质及其与生物、水文、化学等因素间的关系有所不同,就表现出了一定的差异。

我们以直接来源于污水的阴离子表面活性剂为代表,分析了其他有机组分与它的相关关系,得到以下的线性方程及相关系数:

$$\text{TOC}(\%) = 0.634 + 0.024\text{AS}(\text{mg/kg})$$

$$r = 0.95, \quad N = 24$$

$$\text{HA}(\%) = 0.109 + 0.0079\text{AS}(\text{mg/kg})$$

$$r = 0.94, \quad N = 24$$

$$\text{S}(\text{mg/kg}) = -15.04 + 25.2\text{AS}(\text{mg/kg})$$

$$r = 0.91, \quad N = 26$$

$$\text{TP}(\%) = 0.057 + 0.00062\text{AS}(\text{mg/kg})$$

$$r = 0.79, \quad N = 26$$

$$\text{TON}(\%) = 0.052 + 0.0045\text{AS}(\text{mg/kg})$$

$$r = 0.64, N = 23$$

烧失量(IL)与阴离子表面活性剂之间的相关性不显著,其相关系数 $r = 0.009$ ($N = 24$)。

由以上方程和相关系数可知,河口区沉积物中有机碳、腐植酸、硫化物及总磷的含量与阴离子表面活性剂的含量之间有着极显著的正相关关系,说明这些组分主要也是来自污水,或是与污水一起迁移沉积的。只有烧失量与阴离子表面活性剂的相关性不明显,说明烧失量可能与生物量以及海洋中生物成因的有机质关系更大些,而与直接入海的污水关系不大。因此,通过与阴离子表面活性剂相关关系的分析,可能有助于判断底质中某些有机组分与污水来源之间的关系程度,这也预示把阴离子表面活性剂作为一种示踪物,用于研究河口环境和污染是很有前途的。

参 考 文 献

- 中国科学院海洋研究所海洋地质研究室, 1985。渤海地质。科学出版社,第120页。
- 许景新、曹祖德, 1985。海河口建闸后对新港回淤的影响。海岸河口区动力、地貌、沉积过程论文集。科学出版社,第120—132页。
- 吴景阳、李云飞, 1985。渤海湾沉积物中若干重金属的环境地球化学 I. 沉积物中重金属的分布模式及其背景值。海洋与湖沼 **16**(2): 92—101。
- 吴景阳、李健博、李云飞、宋怀龙, 1986。河口海域阴离子表面活性剂的分析。科学通报 **31**(22): 1759。
- 大槻忠, 1978。浅海底質中の腐植酸に関する研究(111)。公害と対策 **14**(8): 69—76。
- 村上彰男, 1977。沿岸の汚染。築地書館,東京,第70頁。
- Romankevich, E.A., 1984. Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. Springer-Verlag, Berlin, p. 110。
- Yamamoto, Y. et al, 1977. The Chemical composition and nickel, cobalt, copper, zinc and lead contents of Nanao Bay sediments. *Jour. Oceanogr. Soc. Japan.* **33**(5): 242—246。

THE ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY CHARACTERIZATION OF SOME ORGANIC COMPONENTS IN SEDIMENTS IN HAIHE RIVER ESTUARY*

Wu Jingyang, Li Jianbo, Li Yunfei and Song Huailong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, the concentration distribution laws of the organic C (TOC), organic nitrogen (TON), phosphorus (TP), humic acid (HA), sulphide (S), ignition loss (IL) and anionic surfactants (AS) in sediments in Haihe Estuary and their environmental characterization were discussed.

The average concentration values of each component in the region of Dagu sewage outfall are the highest, but the concentrations in the outlet section of Yongdingxin River are in about the same level as that in inshore area by comparing the three region of the estuary. However, the concentration levels of organic components in this estuary are not any higher as compared with that in some bays in Japan. This may be attributed to the lower background value and higher silt discharges. The background concentration in the sea area of this region were estimated to be TOC—0.7%, N—0.08%, TP—0.06% on the basis of the regional history data.

The regional distribution patterns of organic components shows the main sources of organic pollution in inshore estuary sediments are Dagu and Beitang outfalls, and the pollution in Dagu is stronger than in Beitang. The high current velocity in river is the primal factor that makes the concentrations of the pollutants lower in the sediments of Yongdingxin River. The pollutants enriched in suspensates are carried to Beitang estuary to settle. The decay rates K of the components TOC, TON and HA in the sediments of outfall section are approximately the same, 0.029, 0.04 and 0.031, respectively.

There exists distinct positive correlation between the concentration of AS and TOC, HA, S, TP as well as TON, but the relation between AS and IL is not clear. It is possible to use the AS correlation analyses to identify the sources of some components and their relation with the sewage.

* Contribution No. 1401 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.