

张思洋,于大涛,张戈. 锦州湾三河入海口重金属分布特征及污染评价[J].海洋地质前沿,2020,36(6):20-25.

锦州湾三河入海口重金属分布特征及污染评价

张思洋¹,于大涛^{2*},张戈¹

(辽宁师范大学地理科学学院,大连 116029;2 国家海洋环境监测中心,大连 116023)

摘要:基于锦州湾 24 个海水样品和 12 个表层沉积物数据,分析了锦州湾三河入海口重金属含量及空间分布特征,采用单因子评价法及地累积指数法对研究区污染情况做出评价。结果表明:表层沉积物重金属元素含量随远离河口区而减少,含量顺序 $Zn > Cu > Cr > Pb > Hg > Cd$ 。根据地累积指数计算,Zn 有 3 个站位达到重污染,2 个站位中度污染,剩余站位为偏中度污染。Cu、Pb、Cr 元素在轻度污染和偏中度污染之间。研究区海水中重金属污染物主要为 Pb 和 Zn,8 个站位 Pb 含量超标,Zn 有 1 个站位超标。

关键词:入海口;重金属;海水水质;表层沉积物;锦州湾

中图分类号:X55;X820.4

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2019.180

0 引言

重金属是环境污染中主要关注的化学物质之一。重金属具有来源广、残毒时间长、难以降解、污染后不容易被发现并且难于恢复、易于沿食物链转移富集的特点,能够直接或间接作用于生物体 DNA,造成海洋生物的异常发展,甚至导致敏感种的灭绝,对生态系统造成不可逆的影响^[1-3]。海水及沉积物的重金属指标是海洋环境评价的重要内容。

锦州湾是我国重金属污染严重的海湾之一,沿岸分布大量的冶炼、化工企业,不断向海湾排放含有重金属污染物的废水。三面靠陆、一面临水的地形特点,加剧了陆源污染物对锦州湾的影响。20 世纪 50 年代至 80 年代,氯碱化工排放了高达 265 t 的汞。90 年代末期,随着工艺进步,化工企

业采用了离子交换膜法制碱后,才降低了汞的排放量。锦州湾一直是重金属污染研究的热门区域。众多研究中,主要针对的是表层沉积物中的重金属,缺少水体与表层沉积物重金属污染的综合评价。笔者分析了锦州湾西部三河入海水体和表层沉积物中 6 种重金属(Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、Hg)的含量及分布特征,采用单因子评价法和地累积指数法对水体及表层沉积物重金属污染进行评价。

1 材料与方法

1.1 站位设置

本次调查时间为 2017 年 3 月,调查研究区域为葫芦岛东部,锦州湾西侧的五里河、茨山河、连山河三河入海口及邻近海域。3 条河流为季节性小河,补给源为基岩裂隙水和城市污水。河流呈 NW—SE 走向,在锌厂场墙外汇入锦州湾。入海口处地形较为开阔,地面高程 0.95~1.18 m,总体呈西高东低,向海内倾斜。此次调查设置沉积物监测站 12 个,海水水质监测站点 24 个(图 1)。

收稿日期:2019-09-01

资助项目:国家海洋局海域管理技术重点实验室基金(201611);辽宁省社会科学规划基金(L16CGL009)

作者简介:张思洋(1995—),男,在读硕士,主要从事海洋地质研究.E-mail:HanZhangKeZhen@163.com

* 通讯作者:于大涛(1984—),男,硕士,工程师,主要从事海洋环境监测、海洋生态保护与治理工作.E-mail:dataoyu@139.com

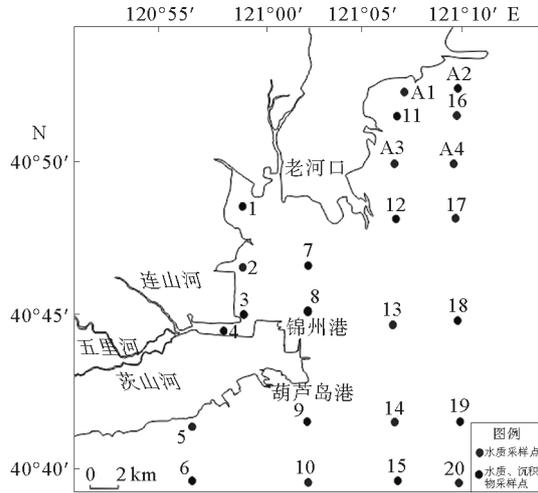


图 1 三河入海口采样位置图

Fig.1 Locations of sampling sites at the estuaries

1.2 样品采集与处理

表层沉积物采样使用抓斗式采泥器(0.025 m³)。重金属项目分析样品,放入聚乙烯袋保存;使用乙酸锌固定硫化物样品。将有机碳和油类分析实验样品,储放于铝质饭盒内。105 °C 条件下,

使用烘箱将重金属样品烘干(45 °C 烘干汞、有机碳、油类样品),碾磨后过 80 目尼龙筛(油类、有机物过金属筛),为消化分析实验做准备。样品测试分析时,采用冷原子吸收分光光度法检测汞,采用砷化氢-硝酸银分光光度法检测砷,采用了阳极溶出伏安法检测铜、铅、铬、锌。

根据《海洋监测规范:样品采集、贮存与运输》(GB/T 17378.3)要求,对海水水质样品进行采集及处理。盐度、水温、DO 和 pH 测量使用 YSI556 型多参数水质测定仪检测。仪器设备及分析检测方法见表 1。

1.3 分析方法

(1)使用单因子评价法对研究区海水进行评价。该方法易于确定评价区域内主要污染因子,并对研究区污染情况作出判断。

(2)使用地累积指数法对表面沉积物重金属污染进行评价。地累积指数法能够直观反映重金属污染级别,是使用十分广泛的沉积物重金属评价方法。

表 1 样品分析检测方法

Table 1 Methods of the sample analysis and test

测定项目	分析方法	仪器设备	引用标准	检出限/(μg/L)
Hg	冷原子吸收分光光度法	SP-II 测汞仪		0.005
As	砷化氢-硝酸银分光光度法	分光光度计		1.3
Cu	阳极溶出伏安法能极谱仪	HY-1 型多功	GB17378.4—1998	0.5
Pb	阳极溶出伏安法能极谱仪			0.1
Cd	阳极溶出伏安法	HY-1 型多功		0.1
Zn	阳极溶出伏安法			1.0

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物重金属含量分布

调查数据显示,研究区域内表层沉积物中,Cu 含量为 35~132 mg · kg⁻¹,平均 66 mg · kg⁻¹; Pb 含量为 15.2~70 mg · kg⁻¹,平均 27 mg · kg⁻¹;Cr 含量 31.9~81.2 mg · kg⁻¹,平均 52 mg · kg⁻¹;Zn 含量为 80.5~92.2 mg · kg⁻¹,平均

295 mg · kg⁻¹;Cd 含量为 0.12~1.71 mg · kg⁻¹,平均 0.42 mg · kg⁻¹。Hg 含量为 0.008~2.41 mg · kg⁻¹,平均 0.59 mg · kg⁻¹。沉积物元素含量顺序为:Zn>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd。

重金属空间分布情况见图 2。河口处的 1、3、4 号站位重金属含量明显高于其他站点,其余站位重金属含量随着远离河口而减少。这与各监测点所在位置的功能区类型不同有关。河口区域属于工业与城镇用海区,大量工农业废水在此排位放入海,污染最为严重。

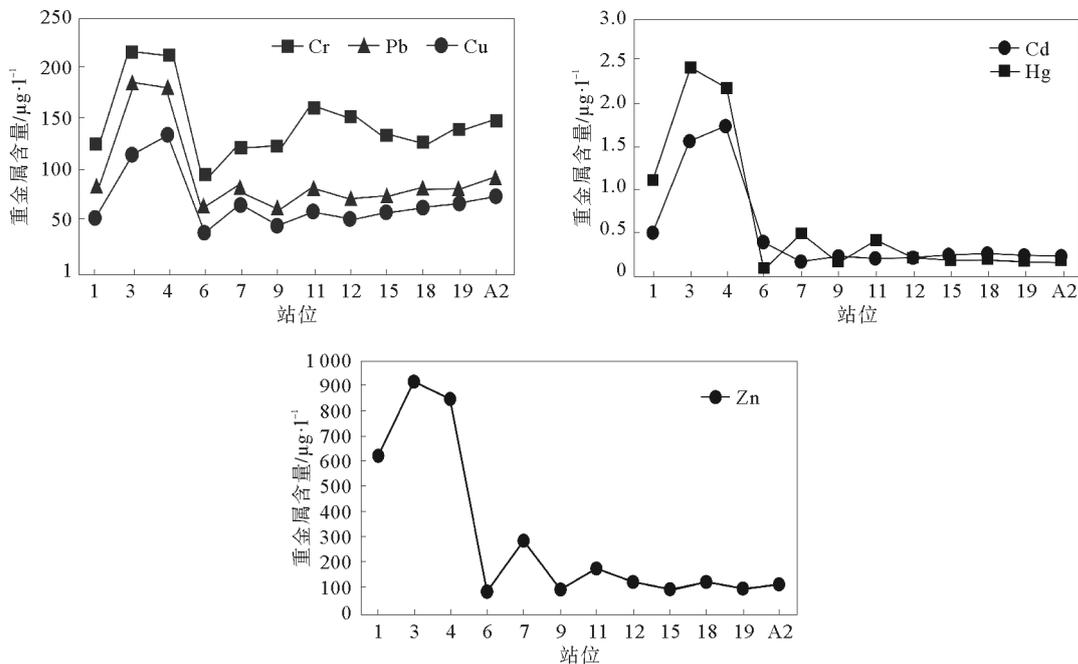


图2 表层沉积物中重金属含量图

Fig.2 Contents of the heavy metals in the surface sediments

2.2 重金属元素相关性分析

研究区域的多种环境因素如:水温、盐度、pH值等均可能对重金属在水体和表层沉积物中的分布有所影响。研究区域内重金属元素与水体各项环境因子相关性及其重金属间相关性见表2。

重金属元素与环境因子间相关性,能反映重金属的来源特点及控制因素。表层沉积物中重金属元素与温度、pH值、盐度、DO均无显著相关关

系,说明沉积物中重金属分布并不受水环境条件因子影响。由表3可知,重金属元素Zn、Pb、Cd、Hg、Cu彼此之间相关系数达到0.7($P < 0.01$)以上,说明此5种重金属来源相同或相似。Cr和其余5种重金属相关系数 < 0 ,无显著相关关系。有机碳与Zn、Cd、Hg、Cu相关系数达到0.7($P < 0.01$)以上,说明表层沉积物中重金属的分布受有机碳控制。

表2 重金属与水体环境因子及各相重金属之间的相关分析

Table 2 Correlation between heavy metals and water body environment factors and the heavy metals in different phases

	温度	pH	盐度	DO	S	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg
表层沉积物											
S	0.153	0.295	-0.147	-0.347	1						
Cu	-0.013	0.082	0.183	-0.09	0.423	1					
Pb	0.086	-0.189	-0.145	-0.224	0.079	0.751**	1				
Zn	-0.06	-0.028	-0.309	-0.245	0.346	0.799**	0.92**	1			
Cd	0.14	-0.154	0.01	-0.174	0.373	0.893*	0.916**	0.91**	1		
Cr	-0.347	0.104	0.147	0.492	-0.556	-0.445	-0.545	-0.596*	-0.588	1	
Hg	-0.008	-0.09	-0.163	-0.205	0.301	-0.858**	0.951**	0.985**	0.957**	-0.569	1
C	-0.14	0.299	0.001	-0.147	0.449	0.904**	0.663*	0.787**	0.743**	-0.548	0.794**

注: * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

表 3 海水水质单因子污染指数统计表
Table 3 Statistics of the seawater single
factor contamination index

站位	Cu	Pb	Zn	Cd	总铬	Hg
5-表层	0.03	0.24	0.11	0.13	未检出	0.09
5-底层	0.04	0.17	0.02	0.16	未检出	0.09
6-表层	0.04	0.2	0.01	0.13	未检出	0.08
6-底层	0.03	0.22	0.1	0.13	未检出	0.07
12-表层	0.04	0.77	0.48	0.14	未检出	未检出
12-底层	0.04	0.79	0.16	0.1	未检出	未检出
17-表层	0.04	0.78	0.13	0.11	未检出	0.09
17-底层	0.04	0.87	0.1	0.11	未检出	未检出
18-表层	0.03	0.73	0.16	0.1	未检出	未检出
18-底层	0.04	0.7	0.26	0.09	未检出	未检出
A4-表层	0.03	0.81	0.08	0.13	未检出	0.04
A4-底层	0.03	0.7	0.08	0.12	未检出	未检出
11-表层	0.03	2.2	1.16	0.19	未检出	未检出
16-表层	0.04	1.83	0.23	0.19	未检出	0.07
A1-表层	0.04	1.51	0.18	0.28	未检出	未检出
A2-表层	0.04	1.91	0.14	0.26	未检出	未检出
A3-表层	0.03	1.42	0.47	0.26	未检出	未检出
1-表层	0.06	1	0.54	0.13	未检出	0.46
2-表层	0.04	0.89	0.35	0.12	未检出	0.4
3-表层	0.03	0.84	0.12	0.17	未检出	0.46
3-底层	0.04	0.87	0.1	0.14	未检出	0.21
4-表层	0.03	0.93	0.18	0.07	未检出	0.24
7-表层	0.04	1	0.69	0.15	未检出	0.29
8-表层	0.03	0.98	0.36	0.17	未检出	0.23
8-底层	0.03	0.86	0.55	0.17	未检出	未检出
9-表层	0.03	0.72	0.09	0.11	未检出	未检出
9-底层	0.03	0.65	0.47	0.12	未检出	未检出
10-表层	0.03	0.84	0.21	0.1	未检出	未检出
10-底层	0.03	0.88	0.21	0.12	未检出	未检出
13-表层	0.03	0.88	未检出	0.11	未检出	未检出
13-底层	0.03	0.94	0.1	0.11	未检出	未检出
14-表层	0.03	0.89	0.1	0.11	未检出	未检出
14-底层	0.03	0.71	0.37	0.11	未检出	未检出
15-表层	0.04	0.9	0.3	0.12	未检出	0.65
15-底层	0.03	0.84	0.12	0.11	未检出	0.19
19-表层	0.03	0.68	0.1	0.12	未检出	未检出
19-底层	0.03	0.67	0.08	0.09	未检出	未检出
20-表层	0.02	1.1	0.24	0.09	未检出	未检出
20-底层	0.03	0.87	0.08	0.1	未检出	未检出

2.3 单因子评价

单因子评价法是通过评价标准对单项指标进行逐行的分析评价,并选取各因子中最大类别作为样本的总体评价结果。对一般污染物,污染指数按下式计算:

$$I_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中: I_i 为第 i 项因子的污染指数;

C_i 为第 i 项因子的实测浓度;

S_i 为第 i 项因子的评价标准。

根据《海水水质标准》(GB3097—1997)的评价标准,对研究区域内海水进行分类评价。

1、3、4 站点位于工业与城镇用海区,2、7、8、9、10、13、14、15、19、20 站点位于港口航运区,海水执行三类水质标准。位于旅游休闲区的 11、16、A1、A2、A3 站点,海水质量执行二类标准。5、6 站点位于特殊利用区,12、17、18、A4 位于保留区,海水质量执行现状海水水质标准。

单因子污染指数评价结果表明研究区海水水质较差,主要重金属污染物为 Pb,超标站位达到 8 个。研究区海水中 Pb 的含量从西南到东北逐渐加剧,变化较为明显。1 个站位 Pb 含量超标。11 号站位 Zn、Pb 同时超标,需要加以注意。

2.4 表层沉积物重金属地累积指数评价

1979 年,德国科学家 Muller 提出的地累积指数评价法,是目前使用最广泛的沉积物重金属评价方法。计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 C_j / (KB_j)$$

式中: C_j 为重金属含量;

B_j 为重金属元素地球化学背景值。

参考辽东湾区域背景值,取 Cu:25,Pb:30,Zn:80,Cd:0.5,Hg:0.2,As:10($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。考虑到造岩运动对背景值的影响,设置常数 k ($k=1.5$)。

I_{geo} 值为地累积指数,根据 Muller 的分级标准,划分 7 级污染级别(表 4)。

Zn 在各个站点所有元素中地累积指数最高。在 1、3、4 站位污染级别为重污染,7、11 站位为中度污染,其余站位都属于偏中度污染。Cd、Hg 在所有站位,污染程度都属于清洁级别。Pb 在 3、4

号站位轻微污染,其余站位也都达到清洁级别。别,其余站位皆为轻度污染(表5)。Cu在3、4站位偏重度污染,6号站位为清洁级

表4 Igeo与重金属污染程度的关系

Table 4 Correlation between Igeo and heavy metal contamination

项目	污染指标						
Igeo	$I \leq 0$	$0 < I \leq 1$	$1 < I \leq 2$	$2 < I \leq 3$	$3 < I \leq 4$	$4 < I \leq 5$	$I > 5$
污染级别	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重度污染	重度污染	严重污染

表5 表层沉积物重金属元素的Igeo指数

Table 5 Igeo index of the heavy metals in the surface sediments

站点	Igeo (Cu)	级别	Igeo (Pb)	级别	Igeo (Zn)	级别	Igeo (Cd)	级别	Igeo (Cr)	级别	Igeo (Hg)	级别
1	0.39	1	-0.16	0	4.04	5	-6.45	0	0.09	1	-5.14	0
3	1.59	2	0.9	1	4.62	5	-4.62	0	-0.23	0	-4	0
4	1.82	2	0.35	1	4.5	5	-4.45	0	-0.22	0	-4.11	0
6	-0.1	0	-0.58	0	1.1	2	-6.92	0	-0.21	0	-9	0
7	0.74	1	-1.13	0	2.92	3	-8.87	0	0.1	1	-6.5	0
9	0.16	1	-1.12	0	1.19	2	-8.17	0	0.72	1	-8.72	0
11	0.58	1	-0.69	0	2.23	3	-8.29	0	1.1	2	-6.78	0
12	0.38	1	-0.87	0	1.65	2	-8.17	0	1.11	2	-8.03	0
15	0.54	1	-1.13	0	1.3	2	-7.97	0	0.68	1	-8.58	0
18	0.68	1	-0.95	0	1.67	2	-7.97	0	0.27	1	-8.24	0
19	0.78	1	-1.3	0	1.32	2	-8.07	0	0.6	1	-8.47	0
A2	0.93	1	-1.08	0	1.54	2	-7.97	0	0.61	1	-8.48	0

3 结论

(1)研究区域内表层沉积物中Cu、Pb、Cr、Zn、Cd、Hg的平均含量分别为66、27、52、295、0.42、0.59 mg·kg⁻¹。含量顺序为:Zn>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd。表层沉积物中重金属元素含量随远离河口区而减少。河口附近的1、3、4号站位重金属含量远高于其他站位。

(2)相关性分析表明:重金属Zn、Pb、Cd、Hg、Cu具有同源性,Cr与其余5种重金属元素来源不同。研究区表层沉积物重金属含量和分布的主要影响因子为有机碳。

(3)研究区域内海水水质较差,主要重金属污染物为Pb,其含量从西南向东北含量逐渐增加。8个站位Pb含量超标,1个站位Zn含量超标。其中11号站Zn、Pb同时超标,需要加以注意。

(4)沉积物重金属地累积指数计算结果表明:

Zn达到重污染级别的站位有3个,中度污染级别站位有2个,剩余站位为偏中度污染。Cu、Pb、Cr元素污染程度在轻度和偏中度之间。

参考文献:

- [1] Akhter M S, Al-Jowder O. Heavy metal concentrations in sediments from the coast of Bahrain[J]. International Journal of Environmental Health Research, 1997, 7(1):85-93.
- [2] Tuncer G, Karakas T, Balkas T I, et al. Land-based sources of pollution along the black sea coast of Turkey: Concentrations and annual loads to the black sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 1998, 36(6):409-423.
- [3] 陈静生, 邓宝山, 陶 澍, 等. 环境地球化学[M]. 北京:海洋出版社, 1990:196-235.
- [4] 闫启仑, 马德毅, 郭 皓, 等. 锦州湾沾污沉积物急性毒性的海洋端足类检验[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(6):629-634.
- [5] 张效龙, 徐家声, 金永德, 等. 天津永定新河口海区海底表层沉积物的污染[J]. 海洋地质动态, 2006, 22(5):11-14.
- [6] 范文宏, 张 博. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(1):54-58.

- [7] 张玉凤,王立军,霍传林,等. 锦州湾表层沉积物重金属污染状况评价[J]. 海洋环境科学,2008, 27(2):178-181.
- [8] 酃桂芬. 环境质量评价[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989.
- [9] 陈奎,周勇华,张怀静. 东昌湖水体和表层沉积物重金属元素污染评价[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2012, 42(10):97-105.
- [10] Soares H M V M, Boaventura R A R, Machado A A S C, et al. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data [J]. Environmental Pollution, 1999, 105(3): 311-323.
- [11] Borg H,Jonsson P. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, 32(1): 8-21.
- [12] 田金,李超,宛立,等. 海洋重金属污染的研究进展[J]. 水产科学, 2009(7):52-57.
- [13] 张雷,秦延文,马迎群,等. 大辽河感潮段及其近海口重金属空间分布及污染评价[J]. 环境科学, 2014(9): 3336-3345.
- [14] 刘娟,孙茜,莫春波,等. 大辽河口及邻近海域的污染现状和特征[J]. 水产科学,2008, 27(6):286-289.
- [15] 金艳,何德文,柴立元,等. 重金属污染评价研究进展[J]. 有色金属,2007,59(2):100-104.
- [16] 黄学勇,张戈,高茂生,等. 广利河北潮滩重金属分布特征及评价[J]. 海洋地质前沿,2018,34(9):46-53.
- [17] Zeng X B, Li L F, Xu R M. Heavy metal content in Chinese vegetable plantation land soils and related source analysis [J]. Agricultural Sciences in China, 2008, 7(9): 1116-1126.
- [18] 张戈,于大涛,袁仲杰,等. 海水水质评价方法比较分析[J]. 海洋开发与管理, 2009,26(10):102-105.
- [19] 李淑媛,苗丰民,刘国贤,等. 渤海重金属污染历史研究[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(4):28-31.
- [20] 石敏. 辽宁省入海河流污染现状调查及其对近岸海域水质影响分析[J]. 农业与技术, 2018,38(3):167-169.
- [21] 张静,姬亚芹,王伟,等. 应用地累积指数评价鞍山市夏季 PM_{2.5} 中元素的污染[J]. 环境工程学报, 2016, (5):2551-2556.
- [22] 秦延文,郑丙辉,张雷,等. 2004—2008年辽东湾水质污染特征分析[J]. 环境科学研究, 2010,23(8):987-992.
- [23] 廖为权. 水质评价的浓度级数法[J]. 水文, 1992(3): 45-49.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB17378.7-1998, 海洋监测规范[S].北京:中国标准出版社,2007.

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AT THE JUNCTION OF LIANSHAN, WULI AND CISHAN ESTUARIES, JINZHOU BAY AND THEIR CONTAMINATION EVALUATION

ZHANG Siyang¹, YU Datao^{2*}, ZHANG Ge¹

(1 School of Geography, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China;

2 National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Heavy metal distribution patterns were studied in this paper based on 24 seawater samples and 12 surface sediment samples collected from the junction of three estuaries, i.e. the Lianshan estuary, Wuli estuary and Cishan estuary, of Jinzhou Bay. The methods of single factor evaluation and geoaccumulation index were adopted to evaluate the contamination level of the area. The results show that the element contents of the surface sediment are in an order of Zn>Cu>Cr>Pb>Hg>Cd, and their contents decrease with the distance increase from the coast. According to the geoaccumulation index, it is heavily polluted by Zn in three stations, moderately polluted in two stations, and mild moderately polluted in the rest stations. Cu, Pb, and Cr elements are all ranked between the light pollution and mild moderate pollution. The pollutants in the seawater in the study area are dominated by Pb and Zn. According to the records, the Pb content exceeds the standard at eight stations. There is only one station where Pb contents exceeds the standard. The other stations are qualified to meet the requirements for marine management and protection of corresponding functional areas.

Key words: estuary; heavy metals; seawater quality; surface sediments; Jinzhou Bay