

文章编号:1000-0550(2008)01-0128-11

渤海沿岸环境沉积调查:As、重金属、氮和磷污染^①

李任伟 李 原

(中国科学院地质与地球物理研究所 北京 100029)

摘 要 对天津、河北和辽宁地区沿渤海海岸沉积物进行了粒度、重金属、As、P 和 N 的分析表明,在表层沉积物(< 62.5 μm 粒级)中重金属和 As 的含量变化很大。在天津地区 Hg、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、Cr、Mn 和 As 的平均含量($\mu\text{g/g}$)分别为 0.15、0.19、31.6、46.5、29、112、82、1008 和 16.2,辽宁地区它们分别为 0.08、0.44、24.2、34.1、29、96、64.4、976 和 13.1,在河北地区它们分别为 0.03、0.13、20.3、28.7、22.7、58、63、888 和 8.5。天津地区 Hg、Cr 和 As 的高值($\mu\text{g/g}$)为 0.26~0.35、83.4~94.9 和 23.3。河北省个别地区 Hg、Cd 和 Zn 含量($\mu\text{g/g}$)高达 3.12、2.01 和 602。上述结果反映渤海沿岸沉积物遭受了不同程度的重金属和 As 的污染。天津环渤海地区表层沉积物中总氮(TN)和总磷(TP)的含量(mg/g)分别为 0.7~1.5 和 0.7~1.0,它们在辽宁地区分别为 0.5~1.0 和 0.5~0.7,在河北地区一般为 0.6~1.2 和 0.5~0.8。但是,在河北个别明显遭受 Hg、Cd 和 Zn 污染地区的沉积物中 TN 和 TP 含量(mg/g)分别高达 6.6 和 1.5,需要研究它对底栖生物的危害。

关键词 渤海 沉积物质量 重金属 As P N

第一作者简介 李任伟 男 1940 年出生 研究员 沉积学和地球化学 E-mail: lrw@mail.igcas.ac.cn

中图分类号 P596 X131 **文献标识码** A

0 引言

环渤海地区是我国重要的经济发展区。海河与辽河等携带着流域内巨量城市污水和工矿企业废水入海有可能对海洋环境造成危害。例如,可能由于大量氮、磷等营养物的输入,该海域内赤潮不断。江、湖和海洋环境污染的严重性早已引起各国科学界的高度关注,沉积学家不也能置身事外^[1]。作者曾报导过黄河三角洲沉积物重金属、氮和磷,以及多环芳烃污染的研究^[2,3],刘成等对环渤海湾永定河—黄河口底质现状进行过调查研究^[4]。本文将发表天津、河北和辽宁地区渤海沿岸沉积物中 As、重金属、氮和磷含量的资料,并对沉积物质量进行评价。

1 取样和分析方法

2000 年 5 月下旬,作者对渤海湾沿岸沉积物进行了野外考察和取样。取样点位置已列于图 1 和表 1,它们沉积环境多属潮间带。取样点 1 位于海河口防冲坝之外。取样点 22~25 位于滦河口,其中 25 号点为河漫滩沉积。26 号点也为滦河沿岸沉积,但仍受潮汐影响(河水带咸味)。图 2 辽东湾沿岸样品(L1—L12)取样时间为 2000 年 8 月下旬。除 L1—L4

外,其它都属河口和海滩环境。

本文中沉积物粒度分析采用中国科学院地质与地球物理研究所内激光衍射粒度分析仪(Laser Diffraction Particle Size Analyzer;SALD-3001),结果列于表 1。被选做化学分析的样品经自然晾干。除个别样品(2 号采样点,表 2 中编号 2)外, H_2O^- 含量都小于 4%。(2 号采样点的样品 H_2O^- 含量 7%。)As 和重金属分析由中国地质科学院地球物理和地球化学勘查研究所完成。As 和 Hg 由 1+1 王水分解样品,原子荧光光谱分析。Cd、Cu 和 Pb 经 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 分解样品后,采用等离子体质谱法分析,Ni、Zn、Cr 和 Mn 采用粉末压片法制样,X 射线荧光光谱分析。分析质量由标准样和重复样(15%)控制。相对误差一般 $\leq 10\%$,仅个别达 20%~30%。沉积物中氮、磷和有机质的测定参照“湖泊富营养化调查规范”^[5],由中国科学院生态环境研究中心完成。

2 分析结果和讨论

2.1 重金属和 As

2.1.1 重金属和 As 含量的变化

表 2 包括 41 个取样点 Hg、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、Cr、

^①国家自然科学基金项目(批准号:49872044)资助
收稿日期:2007-01-15;收修稿日期:2007-03-23

Mn 和 As 含量的资料,取样点地理分布位置见图 1、图 2,其中 1~10 取样点属天津市,11~32 取样点属河北省(图 1),L1~L12 属辽宁省(图 2)。为了方便作图表示表层沉积物中重金属和 As 含量的区域变化特征,作者分别对化学分析样品进行了编号(表 2 中第一列和图 3 中横座标)。

重金属和 As 含量与沉积物粒度有密切的关系(表 2,图 3)。它们在砂粒级($>62.5\ \mu\text{m}$)为主

($>50\%$)的沉积物中含量一般很低。个别砂粒级样品,例如位于河北省沿(海)岸编号 21~23 的 Cr 和 Ni 含量较高,可能原因是含重矿物铬铁矿(未做矿物分析)。由于重金属和 As 主要聚集在粉砂和粘土粒级沉积物中,因而最可能对底栖生物的生存环境产生危害。因此,后文仅将这部分粒级($<62.5\ \mu\text{m}$)沉积物做为讨论对象。

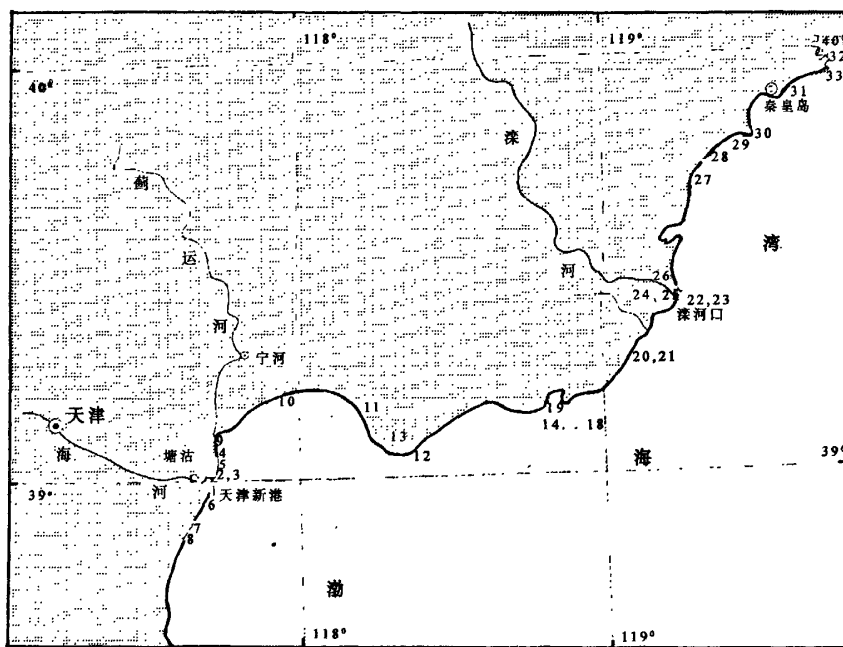


图 1 渤海沿岸沉积物取样点位置

Fig.1 Distribution of the sampling sites of sediments along the coast of Bohai Gulf

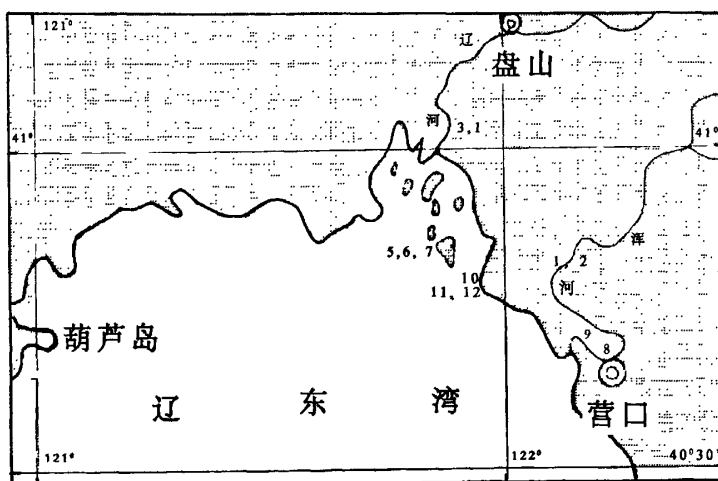


图 2 辽东湾沿岸沉积物取样点位置

Fig.2 Distribution of the sampling sites of sediments along the coast of Liaodong Gulf

表 1 沉积物粒度分析/%
Table 1 Analysis of particle size of sediments /%

取样点	纬度	经度	粘土	粉砂	细砂	中砂	粗砂
1	N38°59.1'	E117°42.9'	45	54	1	0	0
2	N39°01.1'	E117°44.5'	41	58	1	0	0
3	N39°01.1'	E117°44.5'	42	58	0	0	0
4	N39°02.0'	E117°45.8'	15	36	22	26	1
5-1*	N39°01.1'	E117°45.3'	32	67	1	0	0
5-2	„	„	46	54	0	0	0
6	N38°57.5'	E117°42.5'	30	61	9	0	0
7	N38°53.2'	E117°39.1'	27	54	19	0	0
8	N38°52.9'	E117°39.8'	0	1	92	7	0
9	N39°06.3'	E117°43.3'	35	54	11	0	0
10-1**	N39°13.0'	E117°57.6'	40	60	0	0	0
10-2	„	„	45	54	1	0	0
11-1+	N39°09.2'	E119°15.5'	26	57	7	0	0
11-2	„	„	36	63	1	0	0
11-3	„	„	36	61	3	0	0
11-4	„	„	37	61	2	0	0
11-5	„	„	34	61	5	0	0
11-6	„	„	37	60	3	0	0
11-7	„	„	41	59	0	0	0
11-8	„	„	43	57	0	0	0
11-9	„	„	40	60	0	0	0
12	N39°02.6'	E118°21.6'	12	64	24	0	0
13	N39°05.2'	E118°20.9'	12	39	48	1	0
14	N39°06.8'	E118°51.1'	33	66	1	0	0
15	N39°06.8'	E118°51.3'	3	3	9	84	1
16	„	„	0	0	30	69	1
17	N39°06.8'	E118°51.4'	0	0	18	81	1
18	N39°06.8'	E118°51.6'	1	2	22	74	1
19	N39°10.5'	E118°51.6'	24	63	13	0	0
20	N39°17.4'	E119°07.4'	0	0	16	82	2
21	N39°17.7'	E119°07.3'	1	14	60	24	1
22	N39°25.4'	E119°17.2'	4	41	51	2	1
23	„	„	0	0	24	73	3
24	N39°25.1'	E119°15.3'	0	0	64	30	6
25-1**	„	„	1	7	82	10	0
25-2	„	„	2	9	78	11	0
26	N39°27.8'	E119°08.3'	0	0	57	41	2
27	N39°40.2'	E119°19.5'	0	0	26	74	0
28	N39°42.9'	E119°20.5'	0	0	21	75	4
29	N39°47.3'	E119°24.3'	19	52	28	1	0
30	N39°48.3'	E119°27.0'	0	0	5	84	11
31	N39°54.9'	E119°36.9'	0	0	16	82	2
32	N39°58.0'	E119°47.7'	0	0	0	0	100
33†	„	„	23	52	24	1	0
L1	N40°49.2'	E122°07.9'	2	13	81	4	0
L2	„	„	0	9	87	4	0
L3	N41°01.8'	E121°54.6'	24	63	13	0	0
L4	„	„	21	70	9	0	0
L5	N40°51.4'	E121°50.1'	35	63	2	0	0
L6	„	„	37	62	1	0	0
L7	„	„	23	65	12	0	0
L8	N40°41.4'	E122°11.9'	13	55	32	0	0
L9	N40°42.5'	E122°10.2'	16	56	28	0	0
L10	N40°48.1'	E121°57.1'	30	68	2	0	0
L11	N40°47.8'	E121°57.2'	30	68	2	0	0
L12	„	„	22	73	5	0	0

* : 5-1 为表层样,5-2 取样深度 20 cm. ** : 10-1 为表层样,10-2 取样深度 30 cm.
+ : 11-9 为表层样,11-8、11-7、11-6、11-5、11-4、11-3、11-2 和 11-1 取样深度分别为 10 cm、20 cm、40 cm、60 cm、80 cm、110 cm、140 cm 和 170cm.
++ : 25-3 为表层样(未做粒度分析),25-2 和 25-1 取样深度分别为 10 cm 和 20 cm.
‡ : 为长城城墙上之黄土.

表 2 沉积物中 As 和重金属含量
Table 2 Contents of As and heavy metals in sediments

编号 *	取样点	As	Hg	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Mn
N		μg/g	ng/g	ng/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
0	YRD**		42	160	34.3	26.4	24	71	55.5	651
1	1	23.3	312	215	37.2	48.1	33	180	94.9	828
2	2	13.4	259	117	27.4	56.0	25	89	60.5	870
3	3	11.4	40	119	29.5	43.0	26	96	79.4	992
4	4	15.1	60	225	32.2	43.1	31	102	79.0	1 115
5	5-1	18.0	88	203	32.6	60.4	29	110	84.9	1 040
6	6	15.3	349	228	39.8	41.6	30	136	80.5	856
7	7	8.4	58	181	20.8	32.0	23	67	91.1	904
8	8	7.4	26	59	14.4	17.9	18	43	39.6	997
9	9	16.7	149	217	33.3	47.0	30	120	84.3	1 133
10	10-1	23.9	44	204	31.7	47.0	30	109	83.4	1 333
	11-1	15.1	22	92	23.0	36.7	28	83	73.6	852
	11-2	11.9	23	176	33.0	44.2	28	95	73.1	1 299
	11-3	19.2	20	106	28.8	39.0	26	92	81.7	1924
	11-4	9.6	21	90	23.3	32.2	21	72	72.8	939
	11-5	14.4	23	115	26.1	36.4	24	85	80.0	1 238
	11-6	13.7	25	103	26.1	40.9	24	91	84.2	1 198
	11-7	15.5	21	110	30.3	45.2	28	101	80.5	1 301
	11-8	17.7	25	111	28.2	41.7	26	96	74.5	1 249
11	11-9	15.5	19	101	27.3	44.5	25	96	78.6	1 420
12	12	7.7	26	107	19.3	25.7	24	63	58.1	830
13	13	5.2	18	117	15.8	22.0	18	57	52.3	700
14	14	7.4	15	86	16.1	20.7	21	50	45.0	780
15	15	2.9	7.5	36	4.6	2.0	13	16	13.6	134
16	16	3.5	5.5	40	4.2	3.1	13	18	22.3	234
17	17	3.8	6	36	4.3	3.4	13	19	20.2	219
18	18	3.8	5	20	4.5	5.2	13	15	11.1	183
19	19	8.6	38	172	24.7	32.8	24	80	65.8	943
20	20	8.1	4.5	32	4.5	3.4	13	13	9.9	161
21	21	4.0	14	89	10.7	14.7	17	37	46.5	416
22	22	4.3	13	169	12.2	21.5	16	50	47.4	442
23	24	2.3	6.5	44	7.5	13.0	15	29	45.4	281
	25-1	2.9	8.5	65	8.3	14.3	15	35	48.7	351
	25-2	3.0	9	101	10.0	17.8	17	42	54.3	399
24	25-3	6.4	70	183	18.6	26.7	24	66	78.3	657
25	26	2.3	8.5	37	6.4	6.9	14	25	31.6	233
26	27	5.6	5.5	33	4.4	0.5	15	15	10.7	171
27	28	6.1	5.5	26	4.3	3.9	13	22	12.0	246
28	29	14.8	3 116	2 013	58.2	32.9	45	602	75.0	741
29	33	4.6	38	99	22.3	21.0	25	59	37.3	811
30	L1	5.9	31	182	9.9	14.9	22	44	30.1	359
31	L2	4.7	23	140	8.4	9.2	19	39	29.8	322
32	L3	10.3	78	401	19.7	34.0	25	88	64.1	952
33	L4	9.2	68	300	17.2	28.9	22	76	58.5	780
34	L5	18.2	102	482	26.6	46.1	31	111	79.7	1 221
35	L6	17.2	101	437	24.0	42.2	29	111	77.8	1 208
36	L7	10.2	70	301	18.2	29.8	24	79	55.3	865
37	L8	12.7	87	492	17.7	24.1	40	90	55.5	686
38	L9	14.1	77	550	17.9	27.2	29	87	53.4	700
39	L10	15.5	97	558	60.8	43.7	31	134	76.7	1 339
40	L11	12.0	81	490	21.7	33.4	28	92	63.3	1 097
41	L12	11.8	73	405	18.7	31.3	27	89	60.0	907

* :所列编号为表面沉积物样品(厚度 < 5 cm)。
YRD* *:黄河三角洲表面沉积物。所列重金属 Cd,Cu,Pb,Zn,Cr,Ni,Mn 和 Hg 的含量为平均值。资料来源于文献[2].

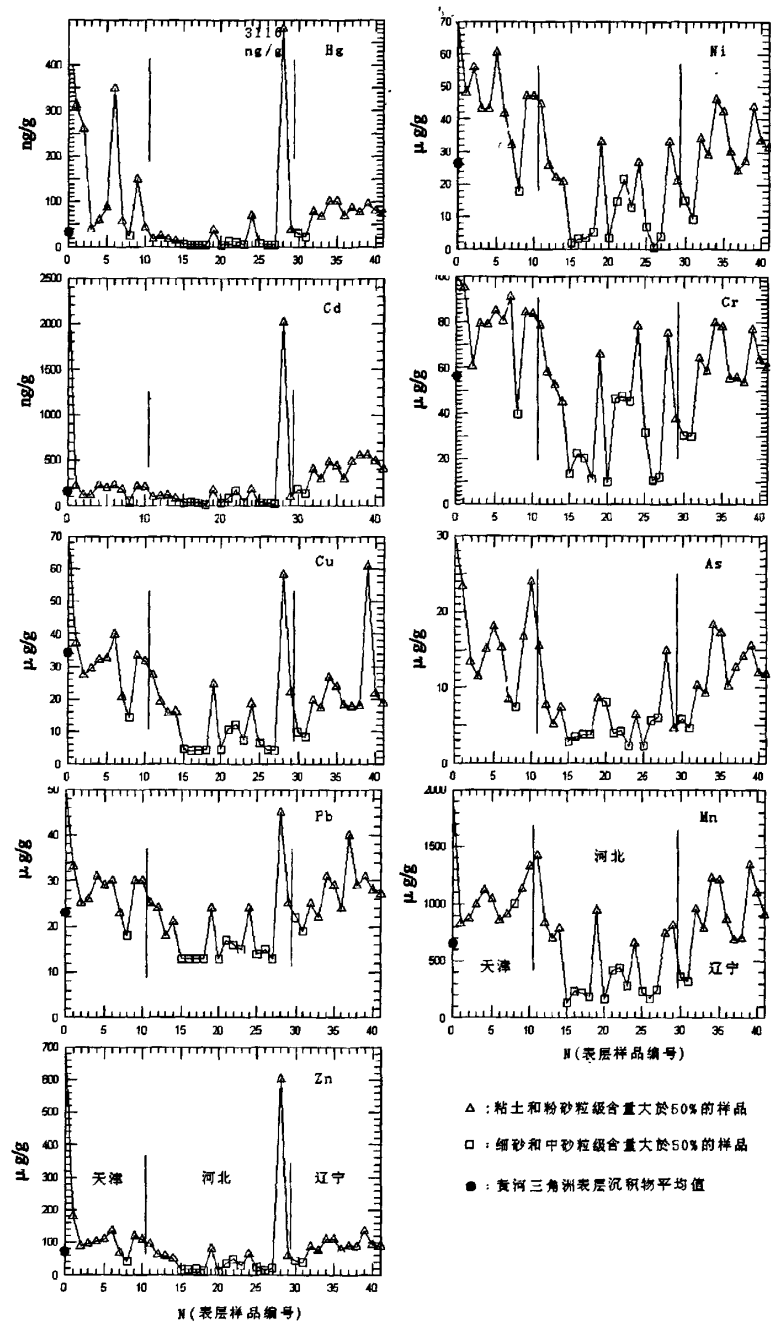


图3 重金属和As含量区域变化
Fig. 3 Local variation of the contents of heavy metals and As

首先,人们可以发现 Hg 含量区域变化很大(图3)。天津市沿岸表层沉积物 Hg 含量范围从 40 ~ 349 ng/g,它在辽宁省沿岸表层沉积物中含量范围从 68 ~ 102 ng/g。河北省沿岸表层沉积物 Hg 含量一般较

低(15 ~ 70 ng/g),但是个别取样点(29,编号 28)Hg 含量高达 3 116 ng/g。辽宁省沿岸表层沉积物中 Cd 含量相对较高,范围从 300 ~ 558 ng/g。天津市沿岸表层沉积物 Cd 含量从 117 ~ 228 ng/g。同样值得指

出的是河北省沿岸第29号取样点(编号28)的Cd含量高达2 013 ng/g。Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Mn和As含量的区域性变化相对较小。在天津和辽宁沿岸表层沉积物中它们的平均值分别为32、29、112、47、82、1 008 ($\mu\text{g/g}$)和24、29、96、34、64、和976 ($\mu\text{g/g}$)。在河北省沿岸表层沉积物中这些重金属的含量仍然相对较低。但是第29取样点(编号28)Zn含量高达602 $\mu\text{g/g}$ 。沉积物中As含量区域变化情况类似,在天津沿岸从8~24 $\mu\text{g/g}$,在辽宁沿岸从9~18 $\mu\text{g/g}$,河北省表层沉积物中的含量从5~15 $\mu\text{g/g}$ 。

表3列出了天津、河北(第29取样点除外)和辽宁省沿岸表层沉积物样品中重金属和As含量的平均值。为了对比整个环渤海沿岸表层沉积物中重金属

含量的变化,表3和图3中还包括黄河三角洲的平均值(其资料来源为文献[2])。其中,天津沿岸Hg平均含量最高(0.15 $\mu\text{g/g}$),其次辽宁(0.08 $\mu\text{g/g}$),河北与黄河三角洲Hg平均含量最低,分别仅为0.03 $\mu\text{g/g}$ 和0.04 $\mu\text{g/g}$ 。但是,Cd平均含量在辽宁最高(0.44 $\mu\text{g/g}$),天津次之(0.19 $\mu\text{g/g}$),河北和黄河三角洲的平均值分别为0.13 $\mu\text{g/g}$ 和0.16 $\mu\text{g/g}$ 。河北和黄河三角洲Ni、Pb、Cr、Zn和Cu含量的平均值都明显低于天津和辽宁沿岸。从上述资料 and 对比可以推测:天津和辽宁地区工业废物和生活污水的排放(通过海河和辽河水系)可能已经对渤海沿岸沉积物中重金属和As的聚集造成影响。

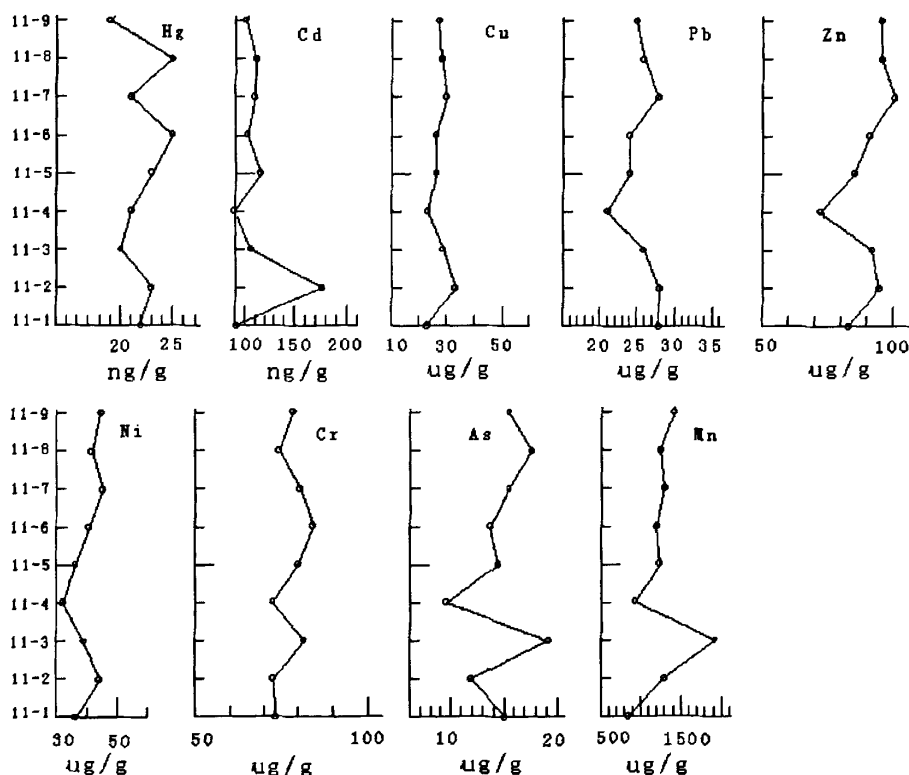


图4 第11取样点重金属和As含量垂向变化

Fig. 4 Vertical variation of the contents of heavy metals and As in the sampling site 11

河北省沿岸第11取样点是一个人工挖掘的剖面。为了研究重金属和As含量的垂向变化,我们从大约1.7 m深处向上共取9个样(图4)。它们的粒度变化不大,主要为粉砂和粘土粒级(表1)。11-1和11-4含贝壳化石(2~3 mm大小),11-3中见3~4 mm厚的黑色泥炭夹层。从此推测他们沉积的年龄

较老。在剖面的下部,尤其是样品11-3中重金属和As含量相对较高。样品11-3富含有机质(2.4%,表4),样品11-2的有机质含量也较高(1.5%),它们应形成于相对还原的环境,因此重金属和As含量相对富集。从11-4往上,重金属、例如Pb、Zn、Ni和As含量呈上升的趋势。在黄河三角洲沉积物剖面中

我们也观察到类似的变化,它们可能是环渤海地区经济发展的反映^[2]。因此,样品 11-4 所处层位相对更近似原始未污染的沉积状态。11-4 中 As、Hg、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn、Cr、和 Mn 的含量(μg/g)分别为 10、0.02、0.09、23、32、21、72、73 和 939,它们近似或略高于河北沿岸表层沉积物的低值(取样点 14 和 13)。综合这几方面的资料,作者推测值上列元素的背景值(μg/g)近似于 5~10、0.02、0.09、16、21、18、50、45、700~800。河北省第 29 号取样点 As 和重金属的含

量明显高于这些数值,其中 Hg、Cd、Zn 的含量超过 150、20、12 倍。无疑,该取样点沉积物遭受过较为严重的污染。Hg、Cd、Zn 的来源为涂料、电池、电子,以及塑料等工业废物。为了了解秦皇岛城市大气对沉积物污染的影响,我们对山海关老龙头古长城城墙上的土样(第 33 号采样点)进行了分析。它粒度组成主要为粉砂+粘土粒级,但它的 As 和重金属含量值较低(表 2),从此推测该城市大气对沿海沉积物污染的影响也较低。

表 3 沉积物质量评价:As 和重金属
Table 3 Evaluation of sediment quality: As and heavy metals /(μg/g)

编号*	标准/指南	As	Hg	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	Mn
CN	I	20.0	0.20	0.50	35.0		60.0	150.0	80.0	
	II	65.0	0.50	1.50	100.0		130.0	350.0	150.0	
	III	93.0	1.00	5.00	200.0		250.0	600.0	270.0	
NOAA	ERL	8.2	0.15	1.2	34	20.9	46.7	150	81	
	ERM	70	0.71	9.6	270	51.6	218	410	370	
ANZ	ISQG-Low	20	0.15	1.5	65	21	50	200	80	
YRD	均值		0.04	0.16	34	26**	24	71	56	651
天津	均值	16	0.15	0.19	32	47	29	112	82	1 008
1		23	0.31						95	
2			0.26							
5										
6			0.35						85	
7										
9									91	
10									84	
									83	
河北	均值	8	0.03	0.13	20	29	23	58	63	888
28			3.12	2.01				602		
辽宁	均值	13	0.08	0.44	24	34	29	96	64	976

* :表中数字编号同表 2。
* * :黑体数字表示参照 ANZECC/ARMCANZ 的指南^[9],沉积物中重金属和 As 含量相对 ISQG - Low 值"超标"。
CN:中国国家海洋局标准。
NOAA:美国国家海洋和大气署指南。
ANZ:澳大利亚和新西兰环境保护委会(ANZECC)/澳大利亚和新西兰农业和资源管理委员会(ARMCANZ)指南。
YRD:黄河三角洲。
ERL:低级别(有害)效应值(Effects Range-Low)^[13]。
ERM:中级别(有害)效应值(Effects Range-Median)^[13]。
ISQG-Low: ANZECC/ARMCANZ 指南中低值,相当于 ERL^[9]。

2.1.2 沉积物质量评价

近十年来,世界上许多发达国家和地区都发布了相关指南用以评价海洋沉积物是否受遭受污染^[6-10]。我国也出台了关于海洋沉积物的指南^[11]。制定沉积物质量指南大致包括三种途径^[11]。一是在大量实验或野外观察资料基础上根据污染物所产生的效应(Effects-based guidelines)^[13],第二种途径根据平衡分配系数(Equilibrium Partitioning ap-

proach)^[10]。该类指南认为控制沉积物毒性的关键因素在于孔隙水中污染物的浓度。第三种途径是根据背景值。在以效应为根据的指南中,以美国国家海洋和大气管理署(NOAA)所推出的最具代表性,并在澳大利亚和欧洲地区获得了较广泛的应用^[9,14,15]。该指南利用大量海洋沉积物中有害效应(adverse effects)的分析的资料,对所研究的污染物(例如金属)按浓度升高的顺序排列,并特别将第十个百分位

数和第五十个百分位数(Median)处浓度值定义为低级别(有害)效应值(Effects Range-Low: ERL)和中级别(有害)效应值(Effects Range-Median: ERM)^[13]。按照 NOAA 的指南,当沉积物中某种物质(例如金属)浓度低于 ERL 值时,它指示对底栖生物产生有害效应的可能性低。但是当浓度高于 ERM 值时则指示将经常对生物产生有害效应。在根据平衡分配系数制定的指南中,美国环保署(USEPA)所推出的基准(Benchmarks)具有代表性^[10]。它包含两个方面互为补充、而且具有同样效果的基准:酸挥发硫化物(AVS)基准和孔隙水基础。前者是根据固相,当与 AVS 同时提取的金属的克分子浓度 $\Sigma_i [SEM_i] \leq$ 酸挥发硫化物的克分子浓度[AVS]时,沉积物不会对底栖生物产生直接毒性。江志华等曾对渤海湾北部海域沉积物进行过此类研究^[16]。沉积物中金属的毒性常常并不决定其总量,而是决定于所存在的形式。稀酸可提取的部分易被生物吸取,但当它们形成不溶硫化物时则不被生物所利用。后者是根据孔隙水相。当溶于孔隙水中金属浓度之和 $\Sigma [M_{i,d}]$ 被各自水质标准的最终长效值(Final Chronic Value: FCV)相除,即 $[M_{i,d}]/[FCV_{i,d}] \leq 1$ 时,沉积物不会对底栖生物产生直接毒性。现在由美国环保署所推出的上述基准仅应用于 Cu、Cd、Pb、Ni、Ag 和 Zn。迄今,国际上还没有一个统一的沉积物质量指南。在美国不仅无全国性统一的指南,有的州还制定了地方性指南。我国国家海洋局于 2002 年也颁布了自己的国家标准。它将海洋沉积物质量分为三类^[11]。第一类适用于海洋渔业水域,海洋自然保护区,珍稀与濒危生物自然保护区,海水养殖区,海水浴场,人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区,与人类食用直接有关的工业用水区;第二类适用于一般工业用水区,滨海风景旅游区;第三类适用于海洋港口水域,特殊用途的海洋开发作业区。

表 3 列入了美国国家海洋和大气的管理署有关重金属和 As 的沉积物质量指南。澳大利亚和新西兰环境保护委员会(ANZECC),以及农业和资源管理委员会(ARMCANZ)基本上采用美国国家海洋和大气的管理署的指南,但对 As、Cu 和 Zn 的数值进行了修正。他们所采用指南的低值(ISQG-Low, 相当于 ERL)也列入了表 3。参照 ANZECC/ARMCANZ 的指南^[9],作者特别将黄河三角洲,天津、河北和辽宁沿岸沉积物中重金属和 As 平均含量“超标”的数值(黑

体)列于表 3。在天津地区, Hg 和 Cr 近似或略高于 ISQG-Low 值。它们近似或略高于我国海洋局颁布的第一类海洋沉积物质量标准,但低于第二类标准(表 3)。表 3 还特别列入了环渤海研究区各取样点“超标”值(黑体)。在天津沿岸第 1 取样点 As、Hg、Cr 超过 ISQG-Low 数值,也超高我国第一类海洋沉积物质量标准。第 2 和 6 取样点 Hg“超标”,第 5、7、9、10 取样点 Cr“超标”。值得指出的是河北省第 29 取样点(编号 28)的 Hg、Cd 和 Zn 含量不仅明显超过 ISQG-Low 值,其中 Hg 和 Zn 含量甚至超过 NOAA 的中级别有害效应值(ERM)和我国国家海洋局颁布的第三类海洋沉积物质量标准。天津和辽宁省沿岸沉积物中 Ni 的含量普遍高于 NOAA 和 ANZECC/ARMCANZ 指南中的低级别(有害)效应值,原因未必全是污染,因此未列入表 3。在国家海洋局的标准,NOAA 和 ANZECC/ARMCANZ 的指南中未列入 Mn 元素,我们可以参考加拿大安大略省(Ontario)保护水域沉积物质量的指南^[17]。按照生态毒性效应,该指南将底栖生物的污染物浓度分成三级,一级不产生效应;二级指示低级别效应,但是大多数底栖生物仍能忍受;三级产生严重效应,它对栖生物有深刻的影响,并对大多数种属有危害。黄河三角洲,天津、河北和辽宁省沿岸沉积物中 Mn 的平均含量界于二和三级之间(460 $\mu\text{g/g}$ 和 1 100 $\mu\text{g/g}$),但未超高三级。

在结束本节之前还值得指出的是由于问题的极端复杂性,今后如对“超标”取样点补充稀酸可提取馏份,酸挥发硫化物(AVS)和底栖生物变异测试等研究,结论将更可靠。

2.2 N 和 P

表 4 列入了 N 和 P 营养物在渤海沿岸沉积物中的含量。其中,氨氮($\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$),总氮(TN),有机质(OM),铁磷(Fe-P),总磷(TP),钙磷(Ca-P)对 TP 比值的区域性变化如图 5 所示。同第 3.1 节,本节也仅讨论小于 62.5 μm 粒级的表层沉积物。在天津沿岸, TN 含量范围从 0.7 ~ 1.5 mg/g ,有机质含量从 0.1% ~ 3.8%, TP 含量从 0.7 ~ 1.0 mg/g 。河北省沿岸沉积物中 TN 和 TP 含量一般较低,分别为 0.6 ~ 1.2 mg/g 和 0.5 ~ 0.8 mg/g 。但是,在取样点 29 中 TN 和 TP 含量高达 6.6 mg/g 和 1.5 mg/g , OM 的含量也高达 11.6%。辽宁省沿岸沉积物中 TN 和 TP 含量略低于天津,分别为 0.5 ~ 1 mg/g 和 0.5 ~ 0.7 mg/g 。天津与河北沿岸沉积物中 P 主要以 Ca-P 形式存在。

表4 沉积物氮、磷和有机质含量

Table 4 Contents of nitrogen, phosphorus and organic matter in sediments

取样点	N	总氮 /(mg/g)	NH ₄ ⁺ -N /(μg/g)	有机质 /%	Fe ²⁺ [*] /(μg/g)	总磷 /(mg/g)	Al-P /(μg/g)	Fe-P /(μg/g)	O-P /(μg/g)	Ca-P /(μg/g)	有机磷 /(μg/g)
1	1	1.45	14	3.05	1.8	0.97	51	37	163	481	8
2	2	0.96	105	3.81	9.2	0.59	27	21	20	375	5
3	3	1.08	11	1.66	0.8	0.74	43	24	35	442	5
4	4	1.25	11	2.41	3.1	0.71	38	19	30	384	35
5-1	5	1.17	25	2.39	1.5	0.79	36	19	55	405	12
5-2		1.18	16	2.38	0.8	0.66	43	32	60	306	5
6	6	1.20	15	1.89	2.5	0.79	37	20	149	343	8
7	7	0.75	20	1.31	2.5	0.78	32	21	152	340	4
8	8	0.11	7	0.23	0.5	0.62	8	21	74	310	109
9	9	0.98	16	0.10	0.8	0.76	42	23	34	369	21
10-1	10	0.72	9	2.17	0.8	0.76	35	20	78	376	15
10-2		0.57	42	2.71	0.9	0.79	36	25	115	371	8
11-1		1.89	10	1.07	0.5	0.67	38	46	164	376	18
11-2		1.34	22	1.49	0.5	0.63	55	46	116	319	8
11-3		1.32	17	2.42	0.5	0.61	48	34	172	304	8
11-4		0.76	11	1.37	1.5	0.68	46	33	159	325	8
11-5		0.67	7	1.16	2.1	0.77	59	46	99	279	4
11-6		0.72	11	1.21	2.0	0.72	59	54	28	340	37
11-7		0.77	10	1.34	0.5	0.70	58	52	106	317	15
11-8		0.90	8	1.81	0.9	0.62	49	41	88	241	8
11-9	11	0.83	11	1.54	2.4	0.79	59	45	89	330	4
12	12	0.64	8	0.98	3.2	0.56	24	44	134	341	10
13	13	1.24	8	2.09	1.3	0.52	26	24	85	350	8
14	14	0.89	7	1.61	0.5	0.54	57	30	67	305	8
15	15	0.15	5	0.35	0.5	0.54	25	40	-	208	-
16	16	0.30	8	0.22	2.8	0.43	24	33	-	185	-
17	17	0.20	10	0.15	0.5	0.43	22	48	-	242	-
18	18	0.02	8	0.12	0.3	0.11	8	11	-	63	-
19	19	0.85	8	1.47	0.8	0.64	40	138	38	311	7
20	20	0.02	5	0.08	0.2	0.12	6	14	-	66	-
21	21	0.19	6	0.28	-	0.48	14	34	-	373	-
22	22	0.26	5	0.93	-	0.47	15	43	-	348	-
23	23	0.11	4	0.28	-	0.44	16	39	51	277	-
24	24	0.11	6	0.14	0.4	0.46	8	21	-	388	-
25-1		0.11	5	0.15	0.9	0.54	7	18	-	498	-
25-2		0.14	6	0.19	0.4	0.54	8	26	-	375	-
26	25	0.10	3	0.10	0.4	0.26	17	24	-	149	-
27	26	0.06	4	0.08	-	0.10	16	14	-	58	-
28	27	0.08	6	0.18	0.2	0.12	14	22	-	78	-
29	28	6.62	32	11.61	4.4	1.45	136	828	72	224	350
30	29	0.11	8	0.12	0.2	0.16	6	25	32	46	-
31	30	0.08	5	0.10	-	0.17	5	14	-	70	-
32	31	0.02	5	0.08	0.3	0.11	4	12	-	60	-
33	32	0.37	6	0.55	3.3	0.24	11	45	-	177	-
L1	33	0.10	25	0.38	2.6	0.38	11	47	139	162	3
L2	34	0.07	15	0.33	3.0	0.37	5	54	150	147	6
L3	35	0.66	12	1.39	4.4	0.52	23	44	183	158	85
L4	36	0.65	32	1.15	5.5	0.49	20	49	168	175	68
L5	37	1.07	15	1.88	2.0	0.67	33	78	278	178	113
L6	38	0.62	12	1.90	1.5	0.57	14	71	184	188	101
L7	39	0.58	17	1.30	1.4	0.51	11	60	192	132	96
L8	40	0.51	12	1.31	1.0	0.54	28	120	241	114	18
L9	41	0.55	25	1.32	5.3	0.49	25	83	166	96	85
L10	42	0.84	21	1.80	2.0	0.62	32	69	279	170	53
L11	43	0.67	12	1.35	1.0	0.57	27	78	201	168	96
L12	44	0.67	13	1.20	1.2	0.53	22	67	287	102	41
YRD**	45	0.33	9	0.55	0.60	8	12	178	37	0	27

N: 表层沉积物样品编号

*: 交换性 Fe²⁺. YRD**: 黄河三角洲表层沉积物的平均值。资料来源于文献^[2].

-: 未检出.

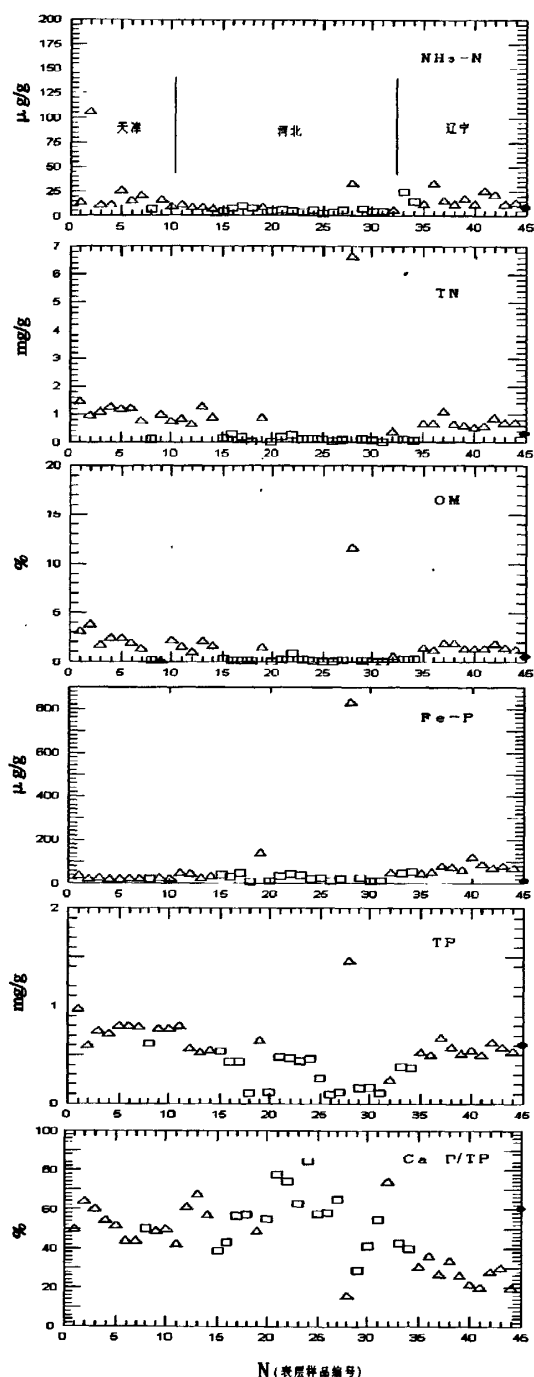


图5 沉积物中营养物质含量变化

Fig. 5 Variation of the nutrients in sediments

砂粒级沉积物中 Ca-P 的比例更高,大多超 50%。我们在黄河三角洲沉积物中可以观察到类似的现象^[2],其原因在于它们相对富集碎屑成因的磷

灰石。此外,碎屑方解石对 P 的聚集也可能起了重要的作用。磷先被方解石所吸附形成 $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ 沉淀;然后转变为 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;最终形成含 OH 的磷灰石: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^[18]。我们研究环渤海海洋沉积物中的营养物时有两个方面的考虑。一是关注它们与海洋赤潮的联系。1999 年 7 月中旬在辽东湾鲅鱼圈、营口至葫芦岛市之间 6 300 km² 大面积范围内发生了赤潮。此外,2001 年 6 月初在天津市东海域 (N39°00'55", E117°55'55") 也发生过赤潮。赤潮的发生是由于海洋的富营养化,营养物主要应来自环渤海地区地表水系统所携带的大量营养物入海。海洋沉积物既作为这些营养物的一个重要储库,同时在适当条件下它又可以将它们再释放至海水中。N 和 P 是海洋沉积物中主要的营养物。因此,它们的含量可以反映海洋富营养化的状态。但目前我们还缺乏这方面系统的研究,本文的目的在于提供相关参考资料。研究渤海海洋沉积物中营养物的另一个目的是探讨它们与底栖生物的联系。加拿大安大略省环境部已将氮和磷列为该省开放水域沉积物质量指南的内容^[17]。正如前节所介绍的,该指南将底栖生物的污染物浓度分为三个级别:无效应,低级别和严重级别效应。在低级别效应中总 Kjeldahl 氮(TKN)和总磷(TP)的浓度值分别为 550 μg/g 和 600 μg/g,严重级别效应浓度值分别为 4 800 μg/g 和 2 000 μg/g。天津、河北(第 29 取样点除外)和辽宁省沿岸沉积物的 TN 浓度明显低于严重级别效应值(4 800 μg/g),它们 TP 浓度一般仅近似或小于低级别效应值。河北省沿岸第 29 取样点的 TN 和 TP 分别高达 6 600 μg/g 和 1 400 μg/g,明显超过低级别效应值,人们值得进一步研究它们对底栖生物的危害。

致谢 沙庆安帮助完成对辽宁地区沿海沉积的观察和取样工作。审稿者对本文提出了宝贵意见。

参考文献 (References)

- 1 李任伟. 沉积物污染和环境沉积学[J]. 地球科学进展, 1998, 13(4): 398-402 [Li Renwei. Contamination of sediments and environmental sedimentology[J]. Advance in Earth Sciences, 1998, 13(4): 398-402]
- 2 李任伟, 李禾, 李原, 等. 黄河三角洲沉积物重金属、氮和磷污染研究[J]. 沉积学报, 2001, 19(4): 622-629 [Li Renwei, Li He, Li Yuan, et al. Study of the heavy metals, nitrogen, and phosphorus contaminants in the sediments of the Yellow River delta. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(4): 622-629]
- 3 李任伟, 李原, 张淑坤, 等. 黄河三角洲沉积物烃类污染及来源

- [J]. 中国环境科学, 2001, 21(4): 301-305 [Li Renwei, Li Yuan, Zhang Shukun, *et al.* The hydrocarbons pollution and its sources in the sediments of the Yellow River delta[J]. China Environmental Science, 2001, 21(4): 301-305]
- 4 刘成, 王兆印, 何耕. 环渤海湾诸河口底质现状的调查研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 58-63 [Liu Cheng, Wang Zhaoyin, He Geng. Investigation on sediment quality of the river mouths around Bohai Bay[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1): 58-63]
 - 5 金相灿. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987 [Jin Xiangcan. Guideline for the investigation of lacustrine eutrophication[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1987]
 - 6 Raforth L R, Norman D K, Johnson A. Second screening investigation of water and sediment quality of creeks in ten Washington Mining Districts, with emphasis on metals[M]. Washington State Department of Ecology. Publication No. 02-03-024, 2002
 - 7 USNOAA. Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program[S]. Office of Response and Restoration, National Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration CPRD, 1999
 - 8 MHSPE. Setting Integrated Environmental Quality Standards for Substances in the Netherlands[S]. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, the Hague, the Netherlands, 1999
 - 9 ANZECC/ARMCANZ. Aquatic ecosystems[M] // Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC) and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ARMCANZ) ed. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. The Guidelines (Chapter 3), ANZECC/ARMCANZ, 2000. 1
 - 10 Hansen D J, DiToro D M, Berry W J, *et al.* Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms; Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc)[S]. USEPA/600/R-02/011, 2005
 - 11 国家海洋局. 海洋沉积物质量[S]. 中华人民共和国国家标准 (GB1868-2002), 国家质量监督检验检疫局颁布, 2002 [China National Oceanic Bureau. Marine Sediment Quality[S]. China National Standard; GB 18668-2002]
 - 12 ANZECC/ARMCANZ. Aquatic ecosystems[M] // Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC) and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ARMCANZ) ed. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Aquatic Ecosystems-Rationale and Background Information (Chapter 8), ANZECC/ARMCANZ, 2000. 2
 - 13 Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management 19: 81-97
 - 14 Environmental Australia. Detailed guidelines for investigating and assessing dredged material[M] // Environmental Australia, ed. National Ocean Disposal Guidelines for Dredged Material (Chapter 3), Australian Government Department of the Environment and Heritage. ISBN 0 642-54831-5, 2002
 - 15 Casado-Martinez M C, Buceta J L, Belzunce M J, *et al.* Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain[J]. Environment International, 2006, 32: 388-396
 - 16 江志华, 马启敏, 王修林, 等. 渤海湾北部海域沉积物酸可挥发性硫(AVS)的研究[J]. 海洋环境科学, 2005, 24(3): 6-8 [Jiang Zhihua, Ma Qimin, Wang Xiulin, Zhang Yanyan. Study on the AVS in surface sediment in the North area of the Bohai Bay[J]. Marine Environmental Science, 2005, 24(3): 6-8]
 - 17 Cette publication technique. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario[S]. Queen's Printer for Ontario, the Ministry of the Environment, ISBN 0-7729-9248-7, 1993
 - 18 Frossard E, Frossard M, Hedley M J, *et al.* Reactions controlling the cycling of P in soils[M] // Tiessen H, ed. Phosphorus in the Global Environment: Transfer, Cycles and Management. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1995

Environmental and Sedimentological Survey along the Coast of Bohai Gulf

LI Ren-wei LI Yuan

(Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract The grain size and contents of heavy metals, As, P and N of sediments have been analyzed for the environmental and sedimentological survey along the coast of Bohai Gulf. The contents of heavy metals and As in the surficial sediments less than $<62.5\mu\text{m}$ are varied greatly. Average value of Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Mn and As ($\mu\text{g/g}$) along the coast of Tianjin is 0.15, 0.19, 31.6, 46.5, 29, 112, 82, 1008 and 16.2, respectively. They are 0.08, 0.44, 24.2, 34.1, 29, 96, 64.4, 976 and 13.1 along the coast of Liaoning Province, and 0.03, 0.13, 20.3, 28.7, 22.7, 58, 63, 888 and 8.5 along the coast of Hebei Province. The high values of Hg, Cr and As ($\mu\text{g/g}$) along the coast of Tianjin are 0.26 ~ 0.35, 83.4 ~ 94.9 and 23.3. It is found that the contents of Hg, Cd and Zn in the sediment of a local site of Hebei Province are high up to 3.12, 2.01 and 602 ($\mu\text{g/g}$), respectively. The results described above reflect that the sediments along the coast of Bohai Gulf have been contaminated by heavy metals and As in a different degree. Contents of TN and TP (mg/g) in the sediment of the Hg, Cd, Zn-heavy contaminated site of Hebei Province are high up to 6.6 and 1.5, so that it is need further to study the toxic effect on benthic organisms.

Key words Bohai Gulf, sediment quality, heavy metals, As, P, N