

Intertidal Heavy Metal Distribution Characteristics and Environmental Effects from the Luanhe Estuary to Douhe Estuary*

Zhenguo Zhang^{1#}, Changshui Liu¹, Ling Li², Bocheng Yuan³, Peng Zhang¹, Xingkuan Duan¹

¹College of Mining Engineering, Hebei United University, Tangshan

²Ruifeng Chemical Industry, Jidong Oil Field, Tangshan

³Qingong College, Hebei United University, Tangshan

Email: #zzg0351@163.com

Received: Jun. 9th, 2012; revised: Jun. 29th, 2012; accepted: Jul. 14th, 2012

Abstract: Accompanied by urbanization and industrialization process in Tangshan coastal zone, the heavy metal pollution increased. The representative parts, such as Jianhe Estuary, the Luannan Zuidong Industrial Zone, Caofeidian Industrial Zone, the Qinglonghe Estuary, Caofeidian Wetlands, the Laoting Qianshui Bay, and Jingtang Port in Bohai West Bank, were chosen, selecting the 13 sampling sites, 31 surface sediment samples. X-ray fluorescence spectrometry (XRF), atomic absorption spectrometry (AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to test the samples of heavy metals concentrations. Studies have shown that except the Caofeidian Industrial Zone, Pb contents in the other sampling points are more than the background value. Zn exceeded in the two sampling sites and Ni in one sample point. As exceeded in sampling points of Caofeidian outfall. The reason for this phenomenon may be closely related to the layout of the surrounding industry, and unreasonable sewage of agricultural production. For the intertidal zone in the study area, potential ecological risk of heavy metal content prove that the overall heavy metal content in surface sediments belongs to the minor ecological harm, but it should be strengthened that the observation and monitoring of key areas, and pay close attention to the accumulation and the harmful process.

Keywords: Intertidal Zone; Heavy Metal; Characteristics; Environmental Effects; Estuary of the Luanhe and the Douhe

滦河口 - 陡河口潮间带重金属分布特征及其环境效应*

张振国^{1#}, 刘长水¹, 李玲², 袁博成³, 张鹏¹, 段杏宽¹

¹河北联合大学矿业工程学院, 唐山

²冀东油田瑞丰化工有限公司, 唐山

³河北联合大学轻工学院, 唐山

Email: #zzg0351@163.com

收稿日期: 2012年6月9日; 修回日期: 2012年6月29日; 录用日期: 2012年7月14日

摘要: 伴随唐山海岸带区域城市化、工业化的进程, 重金属污染有日渐加剧的趋势。本文选择渤海西岸唐山滦河口 - 陡河口区间的涧河入海口、滦南嘴东工业区、曹妃甸工业区、青龙河入海口、曹妃甸湿地、乐亭浅水湾、京唐港以及典型生活污水入海口潮间带等代表性部位, 选取 13 个采样点, 对表层沉积物采集样品 31 份。利用 X 射线荧光光谱(XRF)、原子吸收法(AAS)及电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)对样品重金属元素含量进行了测试分析。研究显示, 除曹妃甸工业区外, 其它采样点 Pb 含量均不同程度超过背景值; Zn 在两采样点超标、Ni 在一个采样点超标; 而 As 在曹妃甸排污口采样点超标。造成这一现象的原因则可能与周边农业生产及不合理排污存在较为密切的联系。对重金属含量进行了潜在生态危害评价, 证明研究区潮间带表层沉积物重金属含

*基金项目: 国家自然科学基金(No.40972079)、河北省教育厅项目(2009443)和(Z2009121)等联合资助。

#通讯作者。

量总体属于轻微生态危害, 但应加强重点区域的观察和监测, 密切关注其积累和危害过程。

关键词: 潮间带; 重金属; 特征; 环境效应; 滦河口 - 陡河口

1. 引言

人类生产活动可造成铅、锌、铜、镍、汞、镉、砷等重金属进入海洋环境, 发生积累和迁移, 而引起严重的环境污染。潮间带是海陆相互作用强烈的区域, 水动力条件的变化会使来自陆地的污染物以及海洋水体所携带的悬浮物快速沉积, 从而成为重金属主要的富集区之一^[1]。潮间带是大气圈、水圈、生物圈和岩石圈相互作用最活跃的界面, 其物质和能量的转化远比其它地域迅速、剧烈潮间带又是一个典型的环境脆弱带和敏感带, 极易受到人类活动的破坏^[2]。陆地排污和入海河流携带的污染物使潮间带成为重金属的重要归宿^[3], 潮间带重金属除了直接对潮间带生物及通过食物链的生物富集和放大作用影响人类健康外, 还会由于潮间带水动力和生物活动的影响, 造成重金属的迁移和重新分布, 产生重金属的“二次污染”, 直接危害近岸环境, 因而潮间带重金属的研究具有重要环境意义^[4]。渤海是一个近乎封闭的内海, 与外海海水交流不畅, 自我净化能力较弱, 接纳来自陆地的重金属排放, 而造成不同程度的污染, 因而海域重金属污染得到了一定的重视和研究^[5-11]。

唐山是我国北方重要的能源、钢铁、交通、重化等工业的分布区, 陆地海岸线介于滦河口 - 陡河口区间, 长达 196.5 km, 占河北海岸线总长的 41%^[12]。近年来随着工农业生产的快速发展和城市化的快速推进, 港口工业、船舶排污、海上石油开发, 以及近岸和浅海养殖等所产生的大量污染物持续不断进入生态环境之中。近海水体丰富的悬浮物质极易吸附大量的金属离子而发生絮凝沉降, 从而使溶解相重金属元素发生相转移, 在表层沉积物中大量积累。而该区域海水养殖密集分布, 重金属被鱼、虾、蟹、贝等海洋生物吸收, 进入到食物链中, 从而对人体健康造成危害^[13,14]。因此, 探讨潮间带沉积物中的重金属含量及其分布特征, 不仅可以了解研究区污染状况, 更重要的是可以引起人们对其生态危害性产生足够的重视, 从而为人类的健康、安全和海洋生态的保护提供知识积累。

2. 样品与方法

本研究选择河北唐山海岸线滦河口至陡河口区间, 采样点选择河流入海口、陆源排污口、海洋养殖区、港口区、盐业区、石油开采区等具有一定代表性的区域。大致位置介于东经 118°01'~118°59', 北纬 38°55'~39°20'之间。共设置采样点位 13 个, 分别位于涧河入海口、滦南咀东工业区、曹妃甸工业区、青龙河入海口、曹妃甸湿地、乐亭浅水湾、京唐港、国际旅游岛建设区以及一个生活污水入海口, 根据每个采样点具体情况按高潮位、中潮位和低潮位采样 2~3 个, 总计采样 31 个(图 1), 样品详细情况如表 1 所示。

各采样点取表层 0~35 cm 未受干扰的泥、粉砂、砂质等柱状沉积物样品于 PVC 管内, 运至实验室分析。样品在室温条件下自然风干, 除去较大的贝壳碎片、木屑等杂物, 用玛瑙研钵将其研碎, 过 200 目筛, 将每一样品分为等重的 3 份, 各自重约 50 g 左右, 分送东北大学、唐山市环境检测中心和烟台黄金集团化验分析中心进行 X 荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)及原子吸收分光光度(AAS)等方面的测试分析, 重点分析了沉积物中铅、锌、铜、铬、砷等元素的含量, 为示踪重金属的来源, 本研究把铁、锰、镁等元素含量作为对比分析数据, 以探讨其相关性。分析方法按照海洋监测规范(GB17378-1998)^[15]进行。



Figure 1. Distribution of the sampling sites
图 1. 采样点分布位置

Table 1. Nicety distribution of the sampling sites and their characteristics

表 1. 采样点具体位置及样品特征

编号	经度	纬度	类型
A	39°12'58.6"N	118°04'0.4"E	粘土
B1	39°01'16.3"N	118°20'44.6"E	粘土、粉砂
B2	39°01'16.3"N	118°20'44.6"E	粘土、粉砂
B3	39°01'23.09"N	118°20'38.9"E	粘土、粉砂
B4	39°01'30.8"N	118°20'33.5"E	粘土、粉砂
C1	38°55'05.5"N	118°30'26.8"E	粘土、粉砂
C2	38°55'04.2"N	118°30'28.6"E	粘土、粉砂
C3	38°55'08.5"N	118°30'26.10"E	粘土、粉砂
C4	38°55'09.2"N	118°30'31.11"E	粘土、粉砂
D1	39°03'08.2"N	118°28'45.9"E	粘土、粉砂
D2	39°03'15.5"N	118°28'38.2"E	粘土、粉砂
D3	39°03'23.2"N	118°28'32.10"E	粘土、粉砂
D4	39°03'38.2"N	118°28'45.11"E	粘土、粉砂
E1	39°08'42.9"N	118°32'14.1"E	粘土
E2	39°08'42.8"N	118°32'14.1"E	粘土
E3	39°08'42.8"N	118°32'14.1"E	粘土
E4	39°08'42.7"N	118°32'14.7"E	粘土
F1	39°08'08.8"N	118°32'54.4"E	粘土、粉砂
F2	39°08'09.1"N	118°32'54.7"E	粘土、粉砂
F3	39°08'08.8"N	118°32'54.4"E	粘土、粉砂
F4	39°08'09.1"N	118°32'54.7"E	粘土、粉砂
G1	39°10'31.9"N	118°19'18.8"E	粘土
G2	39°10'31.9"N	118°19'18.8"E	粘土
G3	39°10'32.6"N	118°19'17.9"E	粘土
G4	39°10'32.6"N	118°19'17.0"E	粘土
L1	39°10'52.3"N	118°59'09.6"E	粘土
L2	39°19'42.13"N	119°09'11.58"E	粉砂、砂
L3	39°10'47.7"N	118°58'37.1"E	粘土、粉砂
L4	39°11'27.0"N	118°58'57.2"E	粉砂、砂
L5	39°09'43.5"N	118°57'32.9"E	粘土
L6	39°10'29.9"N	118°58'22.1"E	粘土、粉砂

Table 2. Contents of the heavy metal from the sampling sites

表 2. 各采样点重金属含量

样号	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Ni
A	23.7	109.6	23.8	42.2	6.7	42.5
B1	12.9	28.5	15.7	15.3	5.2	27.4
B2	13.4	50.2	18.5	20.9	3.1	18.6
B3	16.7	55.6	17.2	26.2	2.8	21.7
B4	17.3	35.7	13.3	14.5	3.2	16.5
C1	19.9	25.1	14.1	16.9	5.2	14.3
C2	18.1	25.3	14.5	23.1	3.7	15.1
C3	11.1	24.1	14.2	39.4	3.3	15.3
C4	19.3	27.2	14.8	48.5	4.9	14.5
D1	10.5	17.1	14.5	10.3	4.1	14.4
D2	12.7	20.7	13.2	8.9	4.3	14.8
D3	13.3	18.3	14.6	5.9	4.8	14.1
D4	10.9	17.9	16.3	12.1	3.7	13.9
E1	23.3	68.5	20.8	29.3	14.9	27.9
E2	29.8	67.2	21.4	31.1	13.9	28.2
E3	15.2	73.1	21.2	32.3	12.2	27.7
E4	34.7	70.3	20.8	32.5	13.1	27.5
F1	54.1	42.6	17.8	24.2	2.8	23.4
F2	55.8	44.0	19.1	21.8	5.2	22.8
F3	37.8	57.2	11.9	25.2	2.8	21.1
F4	44.3	57.8	11.6	30.1	2.8	28.2
G1	11.8	68.9	11.8	25.8	3.6	28.6
G2	44.4	56.3	11.2	27.9	4.3	24.2
G3	48.1	51.5	12.1	23.6	3.1	27.8
G4	13.7	53.5	16.4	25.2	6.3	29.9
L1	54.9	31.2	15.7	20.2	2.5	19.3
L2	31.3	63.9	14.5	32.2	5.2	10.5
L3	51.5	68.2	12.3	30.2	3.7	32.3
L4	16.3	70.3	13.3	35.1	4.3	23.9
L5	91.1	78.2	21.4	42.1	1.8	16.5
L6	22.8	62.2	11.9	28.7	4.2	16.2

3. 测试结果与分析

3.1. 重金属含量及其变化特征

测试结果如表 2 所示。

从潮间带重金属的平均质量分数看, 不同采样点重金属含量变化较大(表 3), 总体上, Pb 含量除曹妃

甸工业区外, 其余各采样点平均值均高于背景值, 含量最大值为 91.1 mg·kg⁻¹, 为涧河口采样点, 最低 10.5 mg·kg⁻¹, 采样点位于曹妃甸工业区。Zn、Ni、As 总体含量虽均低于背景值, 但个别站位存在不同程度的超标现象。Zn 在涧河口和小河子两采样点超标; Ni 在涧河口采样点超标; As 在曹妃甸排污口附近采样点超标; Cu、Cr 在各采样点含量均低于背景值。

3.2. 重金属潜在生态危害评价

滦河口 - 陡河口区间海岸带分布着我国北方最重要的水产养殖基地, 同时也是当前环渤海经济圈工农业、交通、旅游迅速发展的区域, 滩海地区沉积物以及水体的环境质量是否存在潜在的生态风险, 直接关系到社会稳定、群众健康、经济和环境的可持续发展。本研究利用 Hakanson 潜在生态风险指数法对沉积物重金属污染程度进行评价。该方法是当前国际上沉积物重金属评价较为成熟的方法之一, 具有简便、快捷、准确的特点, 它将环境化学、生物毒理学和生态学等相关学科有机结合, 不仅可反映某一特定环境下各种污染物质的单一影响, 也可反映多种污染物质的综合影响, 兼具以定量的方法划分出重金属潜在危害程度的功能, 在目前同类研究中广泛使用^[16-20]。

潜在生态危害指数法涉及单个重金属元素的污染系数(C_f^i)、毒性系数(T_r^i)、潜在生态危害系数(E_r^i)和重金属潜在危害指数(RI), 计算公式如下^[14-16]:

1) 单项重金属污染系数及指数: 污染系数 C_f^i : $C_f^i = C_s^i / C_b^i$; 潜在生态风险系数 E_r^i : $E_r^i = T_r^i \times C_f^i$ 。式中: C_s^i —— 表层沉积物重金属 i 含量实测值, C_b^i —— 其参比值(背景值), T_r^i —— 毒性响应系数。

毒性响应系数揭示了重金属对人体的危害和对水生生态系统的危害。用来反映重金属的毒性水平与生态对重金属污染的敏感程度^[21-23]。

采用 Hakanson 标准化重金属毒性相应系数为评价依据, 本文所检测的几种重金属元素对应的毒性系数分别为: As = 10, Cu = Pb = Ni = 5, Cr = 2, Zn = 1。

2) 重金属污染系数及指数(累计)计算方法: $Cd = \sum C_f^i$; $RI = \sum E_r^i$ 。式中: Cd —— 表层沉积物重金属污染程度; RI —— 生态风险指数(表 4)。

依据上述重金属潜在生态危害指数法对滦河口 - 陡河口区间潮间带表层重金属污染程度进行评价, 本研究所分析的 6 种重金属在 23 个样品中的潜在生态危害指数均小于 40, 潜在生态危害均属于轻微危害程度。 RI 较大值分别位于 A、F2、L2 采样点, 即涧河口、曹妃甸污水口及京唐港港池周边沙滩, 这些采样点属工农业生产和排污集中区域; RI 低值分别位于 D4、L1、L4 三个采样点, 即新开发的曹妃甸工业区、乐亭浅水湾和祥云湾两个旅游区, 其中曹妃甸工业区样品中各指标偏低, 可能与工业化程度和生产方式相

Table 3. Background values and characteristics of the studied samples of heavy metals in the surface sediment of west Bohai Sea ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

表 3. 渤海西部表层沉积物重金属含量背景值及本研究样品含量特征($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	背景值	变化范围	平均值
Pb	16.63	10.5~91.1	28.41
Zn	75	17.1~109.6	49.68
Cu	25.86	11.2~23.8	15.80
Cr	60	5.9~48.5	25.86
Ni	40	10.5~42.5	21.91
As	13	1.8~14.9	5.21

Table 4. The relationships among RI , Eri and pollution levels
表 4. RI , Eri 与污染程度的关系表

E_r^i 范围	单因子污染物	RI 范围	潜在生态风险程度
$E_r^i < 40$	低	$RI < 150$	低度
$40 \leq E_r^i < 80$	中	$150 \leq RI < 300$	中度
$80 \leq E_r^i < 160$	较重	$300 \leq RI < 600$	中度
$160 \leq E_r^i < 320$	重	$600 \leq RI$	严重
$320 \leq E_r^i$	严重		

关; 尤其是曹妃甸和嘴东附近的冀东油田生产作业区, 各项指标也均低于背景值, 证明企业生产和排污达到了安全排放标准。

4. 结论

尽管唐山海岸带区域近年工业化、城市化进程日新月异, 但由于产业结构的调整和发展理念的更新, 大工业、大港口、大化工的发展目标对环境重金属污染所造成的冲击相对较小, 潮间带表层沉积物重金属含量总体属于轻微生态危害, 但应加强重点区域的观察和监测, 密切关注其积累和危害过程。滦河口 - 陡河口区间潮间带表层重金属含量特征显示, Pb 含量超标主要与冀东地区密集的钢铁、冶金等工业分布密切相关, 曹妃甸工业区样品中 Pb 含量较低, 可能与近年大规模吹沙造地相关, 沉积物的再堆积对表层沉积物 Pb 含量起到了稀释作用。Zn 在涧河口和小河子两采样点超标, Ni 在涧河口采样点超标, 与河流上游工业排污相关; 而 As 在曹妃甸排污口附近采样点超标, 则可能与周边农业生产, 特别是农药的使用存在较为

密切的联系。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金(40972079)、河北省教育厅项目(2009443)和(Z2009121)等为本研究提供资助;感谢审稿老师辛勤的劳动和中肯的意见!

参考文献 (References)

- [1] K. Selvaraj, V. M. Ram and P. Szefer. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: Geochemical and statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49: 174-185.
- [2] 柳林, 许世远, 陈振楼. 上海滩表层沉积物重金属的分布特征[J]. *上海环境科学*, 2000, 19(7): 309-312.
- [3] S. C. Williams, H. J. Simpson, C. R. Olsen, et al. Sources of heavy metals in sediments of the Hudson River estuary. *Marine Chemistry*, 1978, 6(3): 195-213.
- [4] 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.
- [5] 李淑媛, 刘国贤, 苗丰民. 渤海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.
- [6] 张效龙, 丁德文, 徐家声等. 渤海西部河口潮间带区海水及沉积物中重金属研究[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 33(3): 276-280.
- [7] 李建芬, 王福, 商志文等. 天津市潮间带柱状沉积物中重金属的污染历史及来源判别[J]. *地质调查与研究*, 2009, 33(1): 55-62.
- [8] 秦延文, 孟伟, 郑丙辉等. 渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 270-273.
- [9] 孟伟, 翟圣佳, 秦延文等. 渤海湾潮间带(大沽口)柱状沉积物中的重金属来源判别[J]. *海洋通报*, 2006, 25(1): 62-69.
- [10] 周秀艳, 薛向欣, 冷文芳等. 渤海湾秦皇岛段潮间带表层沉积物重金属污染分析[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(10): 1437-1440.
- [11] 周秀艳, 王恩德. 辽东湾潮间带底质重金属污染地累积指数评价[J]. *安全与环境学报*, 2004, 4(2): 22-24.
- [12] 唐山概览——自然资源[URL], 2011. <http://www.tangshan.gov.cn/html/tangshanshiqing/2011/0929/37047.shtml>
- [13] 吴瑜瑞, 曾继业. 河口/港湾和近岸海域重金属的污染程度与背景值[J]. *海洋环境科学*, 1983, 4: 64-71.
- [14] 贺亮, 范必威. 海洋环境中的重金属及其对海洋生物的影响[J]. *广州化学*, 2006, 3: 67-73.
- [15] 国家质量技术监督局. GB17378.4-1998 海洋监测规范, 第4部分, 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [16] 张淑娜, 唐景春. 天津海域沉积物重金属潜在生态风险危害评价[J]. *海洋通报*, 2008, 27(2): 85-90.
- [17] 张鑫, 周涛发, 杨西飞. 河流沉积物重金属污染评价方法比较研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2005, 28(11): 1419-1423.
- [18] 冯慕华, 龙江平, 喻龙. 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(3): 52-56.
- [19] 黄宏, 郁亚娟, 王晓栋. 淮河沉积物中重金属污染及潜在生态危害评价[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(3): 115-118.
- [20] 刘宪斌, 姜中鹏, 张光玉等. 天津塘沽潮间带沉积物中重金属的潜在生态危害评价[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 731-735.
- [21] P. S. Kunwar, M. Dinesh, K. S. Vinod, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomtiriver ediments tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 2005, 3(12): 14-27.
- [22] D. G. Tang, W. W. Kent and H. S. Peter. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Marine Chemistry*, 2002, 78(5): 29-45.
- [23] L. Hakanson. An ecological risk index for aquatic pollution control a sediment to logical approach. *Water Research*, 1980, 14: 975-1001.