

王港潮滩重金属 Pb、Zn 和 Cu 积累 规律及污染评价

于文金, 邹欣庆

(南京大学 教育部海岸与海岛开发重点实验室, 南京 210093)

摘要: 对 15 年来王港潮滩重金属 Pb、Zn、Cu 积累规律和污染状况进行了研究, 第一次测到了王港地区²¹⁰Pb 的本底值为 1.16dpm/g, 校正了前人对王港地区沉积速率的研究。研究表明, 王港潮滩现代平均沉积速率为 4.13cm/a; 王港潮滩重金属垂直方向的含量变化具有趋同性; Cu、Zn 的归一化值在 15 年内相对 Pb 的归一化值稳定, 其中 Cu 的波动范围在 0.4~2 之间, Zn 在 1.5~2.6 之间狭小的范围内波动; Pb 归一化以后在 4 个柱状样中, 都表现出随时间的变化发生了较大的波动, 可能受人类活动影响较大。采用瑞典科学家 Hakanson 潜在生态危害指数法对王港潮滩重金属的潜在生态危害进行了评价分析, 并与单因子指数评价比较, 对王港污染状况进行综合性的评价。结果显示, Pb 为该区域的主要污染因子。王港近岸海域表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 的潜在生态危害指数均小于 95, 总体王港潮滩重金属污染状况属于潜在轻微生态危害。

关键词: 王港; 潮滩; 重金属; 污染

文章编号: 1000-0585(2007)04-0809-12

潮间带是指大潮高潮位与大潮低潮位之间的海岸带部分^[1], 它是海岸系统的重要组成部分, 是海陆相互作用的重点研究区域。位于潮间带的潮滩部分具有水动力作用强烈、泥沙输移和冲淤变化频繁、物理化学条件复杂多变等特点, 同时潮滩又是一个典型的环境脆弱带和敏感带。潮滩沉积物是在水相条件下形成的连续沉积, 它的形成受气候、水动力、物源变化、人类活动、压实作用等因素的制约, 沉积物中蕴含着丰富的污染、气候、人文活动的历史信息。重金属在地表环境中不能被微生物降解, 具有累积效应。可以通过对不同地层重金属累积规律的研究, 恢复潮滩的污染历史, 探讨研究人类活动对环境影响的轨迹。随着滩涂的开发, 潮滩面临着日益严重的重金属污染, 潮滩重金属的污染研究已经成为当前研究的热点课题。近年来, 国外潮滩重金属迁移取得了一些新进展。Kraus^[2]就潮滩盐蒿对重金属的积累进行了研究, 发现潮滩植物对重金属有明显的吸附作用; Lacerda 等^[3]对潮间带红树林中痕量重金属的迁移累积进行了研究; Langston 等^[4]对潮间带重金属的有效态及重金属在植物、水相、固相间的转化做了有意义的研究; Lee S 等^[5]对入海河口潮滩重金属污染评价做了研究。国内在潮滩重金属研究方面也取得了一系列新成果。陈振楼等^[6]对上海潮滩重金属空间分布的研究, 发现高中低滩重金属含量存在逐渐降低的规律; 毕春鹃^[7]就潮滩植被不同季节对重金属的吸附能力做了研究, 发现 Cu 和 Pb 春秋

收稿日期: 2006-08-12; 修订日期: 2007-06-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40371048)

作者简介: 于文金 (1968-), 男, 山东淄博人, 副教授, 博士生。研究方向为海岸与海岛经济开发与可持续发展。

E-mail: yuwenjin2003@tom.com

两季积累大, 而 Zn 无明显季节变化; 丘耀文等^[8]对大亚湾重金属的污染评价, 钱嫦萍等^[9]对重金属的研究进展等方面做了许多研究。综合来看, 我国当前研究主要集中在长江口潮滩湿地和珠江口潮滩重金属的空间分布、污染评价及迁移方面; 关于重金属的历史积累规律, 特别是苏北潮滩重金属累积规律目前还缺乏系统性研究。江苏海岸潮滩湿地是全国最大的潮滩湿地, 其中以盐城的大丰市王港地区最具代表性。潮滩沉积物中的重金属 Pb、Zn、Cu 是环境污染的重要指示元素。本文结合适当的计年方法通过对王港潮滩沉积物中的重金属 Pb、Zn、Cu 沉积规律的研究, 力图重建区域污染历史。这对确定区域环境变化指示性因子, 建立海岸带环境预警体系具有重要的现实意义。

1 方法和材料

1.1 样品的采集与处理

本研究于 2005 年 4 月在江苏省大丰市王港地区高潮滩、中潮滩、低潮滩不同的地貌单元上共采集 5 根柱状样; WG01 位于粉砂低潮滩, WG02、WG03、WG05 均处于上覆大米草的泥砂混和滩, 地貌位置是中潮滩; WG04 位于高潮滩的上覆互花米草的淤泥质砂滩。WG05 为 400cm 深柱, 其余深均为 72cm。柱状样采集利用内径 70mm、外径 75mm 的 PVC 管直接打入地下获取, 在取样点, 现场量取内外柱高, 计算压缩比^[10]。另外, 于 2005 年 8 月, 根据不同的土地利用类型兼顾高中低滩的地貌类型, 在王港老海堤到低潮滩水平线的区域内, 按梅花状采样, 每 1m² 样方范围内取 5 个土样的混合样为一个表层样, 共获取潮滩表层样 220 份(采样点位置见图 1), 采样点基本覆盖了王港潮滩的地貌和利用类型, 具明显的代表性。采样点的定位利用 GPS 手持定位仪测定, 精度为 10m。柱状样带回实验室后, 取出样品进行岩性、沉积构造描述后, 以间隔 2cm 分样, 共分得样品 296 份。分得的样品用德国 Martin Christ 公司生产的 ALPHA-1-4 型冷冻干燥机低温冻干, 计算含水量、容量。具体方法见文献 [11]。

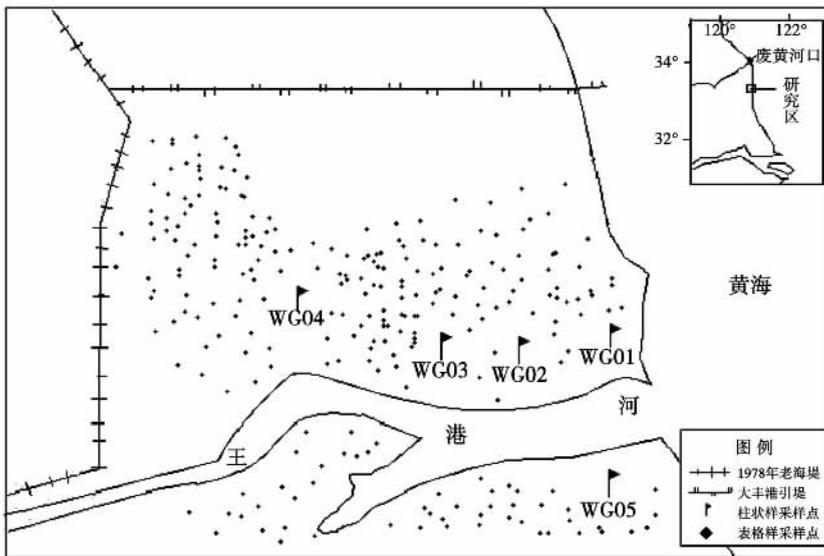


图 1 柱状样采样点位置和基本情况

Fig. 1 Location and basic condition of sampling points

取 2g 混合均匀的沉积物样品放入烧杯, 加入 10% 的偏六酸钠溶液, 浸泡 24h 后, 利用英国 Mastersizer2000 型激光粒度仪对柱状样品进行粒度分析, 粒度分析是在南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室粒度室完成。将冻干的样品研磨至过 150 目筛, 利用 Po-a 法对 WG05 的 400cm 柱状样的样品进行了²¹⁰Pb 分析, 所用仪器为美国 EG&G 公司生产的 α 能谱仪, 以²⁰⁹Po 作示踪剂。²¹⁰Pb 测年在南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室²¹⁰Pb 实验室完成。将冻干的样品剔除植物残体和石块, 研磨、过 100 目筛。准确称取样品 0.5g, 在 100ml 的三角瓶中用 HNO₃-HCl-HClO₄ 混酸消化, 在 2040 型程控消解仪上消解并定容后, 采用离子体光谱质谱仪 (ICP-MS) 测定土壤中 Cu、Zn、Pb、Ni、Fe、Mn 等重金属含量。重金属在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室重金属 ICP-MS 实验室完成。

1.2 数据处理及方法

研究采样点示意图及部分图表均使用 Mapinfo7.0、Coreldraw10.0 图像处理软件绘制而成, 文中其他图和数据统计均用 excel2000 和 Origin6.0 软件完成, 并运用 SPSS10.0 统计软件对部分相关数据进行了处理和统计分析, 并对重金属之间及重金属和粒度之间的相关性进行相关分析。

1.3 重金属的污染评价及潜在生态危害评价方法

本文采用瑞典科学家 Hakanson 提出的潜在生态污染指数法^[12]。该方法不仅考虑土壤重金属含量, 而且将重金属的生态效应、环境效应与毒理学联系在一起, 采用具有可比的、等价属性指数分级法进行评价。其公式为:

$$RI = \sum E_r^i \quad (1-1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (1-2)$$

$$C_f^i = C_o^i / C_n^i \quad (1-3)$$

式中: E_r^i 为潜在生态危害单项系数, T_r^i 为某一重金属的毒性相应系数采用 Hakanson 制定的标准化重金属毒性系数为评价依据, 重金属毒性水平次序为: Pb=Cu>Zn, 毒性系数为: Hg:40, Cd:30, As:10, Pb:5, Cu:5, Cr:2, Zn:1。 C_f^i 为单项污染系数, C_n^i 为参比值, C_o^i 为表层土壤重金属浓度实测值。重金属单项污染系数分级标准参照文献^[13]。重金属污染生态危害系数和生态危害指数分级标准列于表 1。

表 1 E_r^i 和 RI 的分级标准

Tab. 1 Grade standard of E_r^i and RI

污染系数 E_r^i	污染指数 RI	污染程度
<40	<150	轻微生态危害
40~79	150~299	中等生态危害
80~159	300~600	强生态危害
160~320	>600	很强生态危害
>320		极强生态危害

1.4 沉积速率估算

²¹⁰Pb 是一种在自然环境中存在的天然放射性元素, 是²³⁸U 衰变链中的一个中间体。²¹⁰Pb 的半衰期是 22.3 yr, 适于测定近百余年的地质事件和年龄, 此法为 Goldberg 等^[14]所发展, 沉积物中的²¹⁰Pb 有两个来源, 一部分为母体²²⁶Ra 衰变而来, 并与母体²²⁶Ra 平衡, 称之为补偿 (supported)²¹⁰Pb; 另一部分是由大气中²²²Rn 衰变而来并通过沉积降落

储蓄在沉积物中, 它不与母体 ^{226}Ra 平衡, 称之为过剩 ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$)。过剩 ^{210}Pb 的活度随时间按指数衰减。

$$A(s) = A_0 e^{-\lambda T} \quad (1-4)$$

式中, $A(s)$ 表示经过时间 T 后的活度; A_0 表示时刻 t_0 的活度; λ 表示 ^{210}Pb 的衰变数 ($\lambda = 0.031\text{a}^{-1}$)。

$$D_R = \frac{H}{T} \quad (1-5)$$

式中, D_R 为沉积速率, H 为柱高, T 为沉积时间。

该处柱状深度为消除压缩比产生的误差修订后数据。柱状样深度修正公式为:

$$L = \frac{A}{1 - P_a} \quad (1-6)$$

式中, L 代表恢复后沉积物柱状样真实长度, A 为测量管内柱状样长度, P_a 为压缩率。

2 结果与讨论

2.1 ^{210}Pb 测年结果分析

^{210}Pb 的测试结果显示: 王港地区 ^{210}Pb 的含量少且变化不大。 ^{210}Pb 主要吸附在黏土等细颗粒物上, 沉积物含有的黏土组分越多, ^{210}Pb 的放射性及其本底值越高^[15]。WG05 钻孔柱状样的地质结构图见图 2 所示。王港地区柱状样沉积物粒度特征显示, 该区沉积物平均粒径在 $5.0 \sim 5.7\phi$ 之间 (图 2a), 主要为粉砂, 黏土含量不超过 10% (图 2b), 对 ^{210}Pb 的吸附能力较差, 本底值难以检测到。本文尽量选取柱状样中的黏土层样品来测定 ^{210}Pb 的比活度^[16]。在 360cm 的深度以后, ^{210}Pb 的比活度基本稳定在 1.16dpm/g (图 2d), 我们把 400cm 深度的 ^{210}Pb 的比活度 1.16dpm/g 取做本底值。

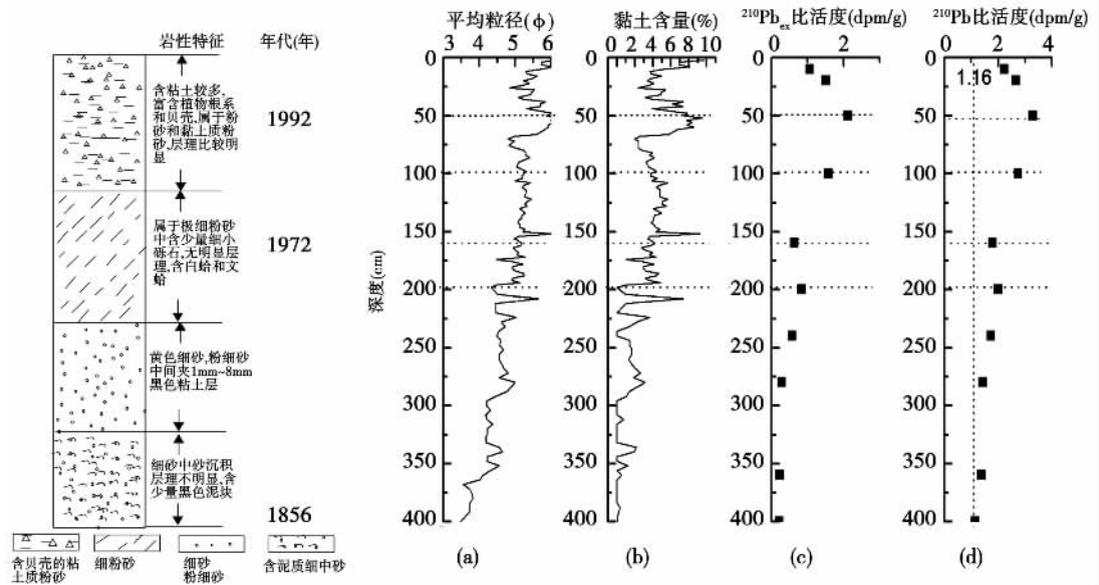


图 2 王港 400cm 深柱 WG05 的平均粒径、黏土含量、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 、 ^{210}Pb 比活度随深度变化示意图

Fig. 2 Variations in sediment grain-size, clay content, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and ^{210}Pb activity in the sediment profile WG05

图 3 是 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度对数回归分析结果, 根据沉积速率公式计算出王港潮滩沉积速率。

计算结果显示, 王港潮滩平均沉积速率为: 4.13cm/a 。研究所得平均沉积速率和陈才俊^[18]测得的 4.17cm/a 接近, 比王爱军等测得的 3.3cm/a 要大^[17], 由于本文首次测出了王港地区 ^{210}Pb 的本底值, 取得的沉积速率结果更接近事实。

2.2 潮滩重金属之间的相关性分析

把实验数据输入数据库, 运行 SPSS12.0 软件中 Pearson 相关系数分析模块 (检测显示王港潮滩重金属元素均呈现正态和近似正态分布, 可用 Pearson 相关系数), 并进行双侧检验^[19,20]。Li 等是地壳中稳定的元素, 如果与稳定性元素的相关性强, 且呈正相关, 则代表该元素有可能是受地球当地化学地质控制, 岩石风化的碎屑产物, 属于自然原因, 否则, 可推断该元素是受人为因素影响和制约^[21]。

表 2 王港潮滩重金属之间的相关性分析矩阵

Tab. 2 Matrix of heavy metal relativity about Wanggang tidal flat

	Pb	Cu	Zn	Li	Al
Pb	1.00	0.881**	-0.322**	-0.786**	0.213**
Cu	0.881**	1.00	-0.315**	-0.618*	0.594**
Zn	-0.322**	-0.315**	1.00	0.847**	-0.566**
Li	-0.786**	-0.618*	0.847**	1.00	-0.375**
Al	0.213**	0.594**	-0.566**	-0.375**	1.00

*: $P < 0.05$ 显著相关; **: $P < 0.01$ 显著相关

可以看到王港潮滩的重金属 Pb、Cu、Zn 的含量与 Li 的相关性显著 (表 2), 其中 Zn 的含量与 Li 的相关性显著, 且系数较大, 达 0.847 ($P < 0.01$); Pb、Cu 与 Li 负相关显著, 其中 Pb 的负相关达到 -0.786 ($P < 0.01$)。Pb、Cu 相关系数为 0.881 , 而 Zn 与 Pb、Cu 的相关系数分别为 -0.322 和 -0.315 ($P < 0.01$), 由此可见潮滩重金属 Zn 是比较稳定的, 来自岩石风化的可能性较大, Pb、Cu 与 Zn 的相关显著, 他们的相关系数较小。另外一种稳定性元素 Al 与 Li 也呈负相关显著, 只是没有 Pb、Cu 与 Li 的相关系数大, 反映了王港潮滩沉积物源的复杂性。王港潮滩的物源比较复杂, 研究显示其物源主要来自于废黄河沉积物、长江沉积物和江苏辐射沙洲。

2.3 潮滩重金属的垂直分布特点

2.3.1 重金属含量随深度变化的波动规律

为除去粒度效应带来的影响, 通常的作法是使用某一元素作为粒度的代表来对地球化学元素进行标准化, 所选元素必须能反映当地沉积物元素的变化趋势。Li 元素与 Al 元素受人类影响较小, 在地球风化侵蚀过程中呈现惰性, 与细粒沉积物之间呈显著正相关, 因而广泛用作参比元素。根据 Szefer 和 Soto-Jimenez 等人^[22]的研究, 在潮滩元素的研究中选用 Li 或 Al 作为标准化元素均比较适宜。通过

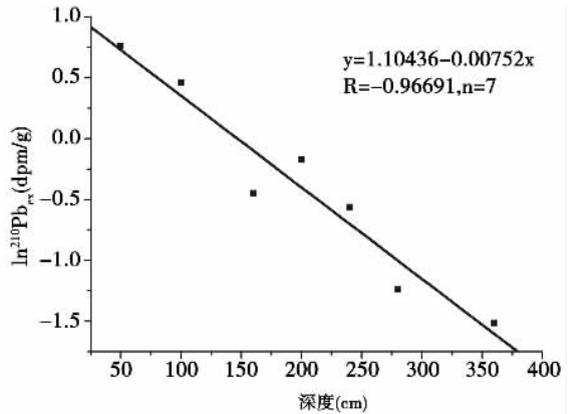


图 3 王港深柱 (WG05) 剖面 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 测年结果

Fig. 3 Result of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ data for the sediment profile WG05

对王港潮滩化学元素与柱状样中粘土相关性研究,发现王港潮滩中 Li、Al 和粘土呈现相关性显著 ($P < 0.05$),其相关性分别是 0.764 和 0.628 (表 3),Li 和粘土的相关性更明显;另外,前文分析可知,王港潮滩的重金属 Pb、Cu、Zn 的含量与 Li 都具有很强相关性,在 0.6 以上 ($P < 0.05$),Li 与 Al 相比,Li 与各金属的相关性明显超过 Al 的相关性(三个相关系数均不到 0.6),前人在本地区的研究也证实了这一点^[23]。因此本文选择 Li 作为细粒物质的指示剂,作为归一化元素。

表 3 王港潮滩沉积物粒度与重金属相关性分析

Tab. 3 Relativity between heavy metals and sedimental granularity about Wanggang tidal flat

粒度指标	Fe	Mn	Pb	Cu	Zn	Li	Al
平均粒径	0.878*	0.325*	-0.436*	-0.195*	0.840*	0.890*	-0.680*
含砂量	-0.576*	0.165*	0.036*	-0.036*	-0.295*	-0.649	-0.403*
粉沙含量	0.455*	-0.302*	0.107*	0.429*	0.579*	0.443*	0.304*
粘土含量	0.737*	0.998*	0.894*	-0.977*	0.503*	0.764*	0.628*

*: $P < 0.05$ 显著相关

对比归一化前后高中低滩五根柱状样重金属垂直方向含量变化,表现出以下波动特点:

(1) WG02、WG03、WG04 有趋同性,归一化前后 Zn、Pb、Cu 等重金属的含量都是由表层向下逐步降低(图 4)。以 WG03 柱状样重金属含量变化为例来分析,Zn 与 Pb 都是从地表向下首先快速增加,在 -8cm 处达到高峰然后逐步成波峰状下降,在 -44cm 处达到最低点。Cu 表现出较大的波动,0~8cm 的深度上含量增加迅速达到第一个峰值,然后随深度增加又降低在 -22cm 处达到最小值,随后分别在 -36cm、-56cm 处出现另外两个峰值,分别在 -44cm、-60cm 处出现两个谷值,总体趋势符合从表层向深处减少的规律。而 WG01 情况则正好与前面三根柱子的情况相反,虽也表现出一定的靠近地表聚集的特性,但其重金属含量从 -19cm 往下,表现出波动增加的趋势。

(2) 除 WG04 外,在同一根柱状样中,Pb、Cu、Zn 三种重金属元素的波动趋势具同步性,都是峰对峰,谷对谷。只有 WG04 表现出独特的波动形式,WG04 柱状样 Pb、Zn 谷峰相对,Cu 的归一化值则没有明显的峰谷,保持在较小的范围内波动,其波动范围比其余柱状样的 Cu 归一化值波动范围小(图 4,5)。

(3) 归一化后,重金属含量变化波动范围收窄(图 4,5)。按照本文所得王港地区现代平均沉积速率 4.13cm/a 计算,得出了 1991 年以来重金属 Pb、Cu、Zn 积累变化的规律(图 5)。我们通过研究发现,王港潮滩 Cu、Zn 的归一化值在近 15 年内比较稳定,其中 Cu 的波动范围在 0.4~2 之间,Zn 在 1.5~2.6 之间狭小的范围内波动;这说明,王港潮滩的 Cu、Zn 含量相对稳定,其积累主要来自于地壳风化,受物源和沉积环境等自然因素控制较大。而 Pb 归一化以后在 4 个柱状样中,都表现出随时间的变化发生了较大的波动。在 WG01 柱表现为,1991 年,重金属 Pb 归一化值达最大值,1991~2000 年,表现为下降趋势,2000 年达到谷底值;其后,又表现为上升趋势。WG02 表现为,1991 年达到峰值,1991~1995 年处于下降趋势,1995~1997 年上升,1997~2002 年处于稳定的状态。WG03 是比较特殊的,其 Pb、Cu、Zn 的归一化值都远比其他柱状样高。其原因是该柱状样靠近王港河的上游,而王港河流经近新建开发区,新兴的皮革、制药、化工等企业污水排放到王港河,污染的河水对王港潮滩重金属的积累起到了很重要的贡献。该柱状样

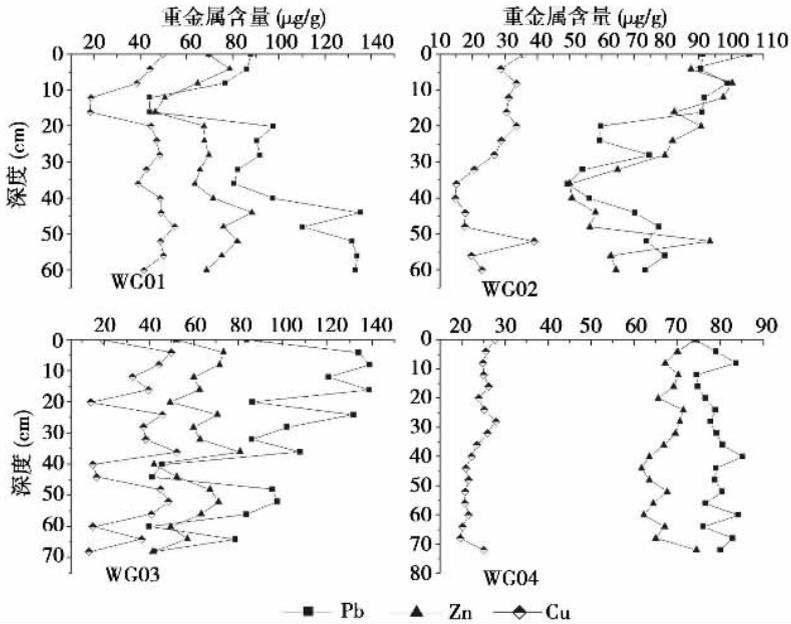


图 4 归一化前王港重金属积累变化规律

Fig. 4 Accumulation law of the heavy metals from Wanggang before normalization

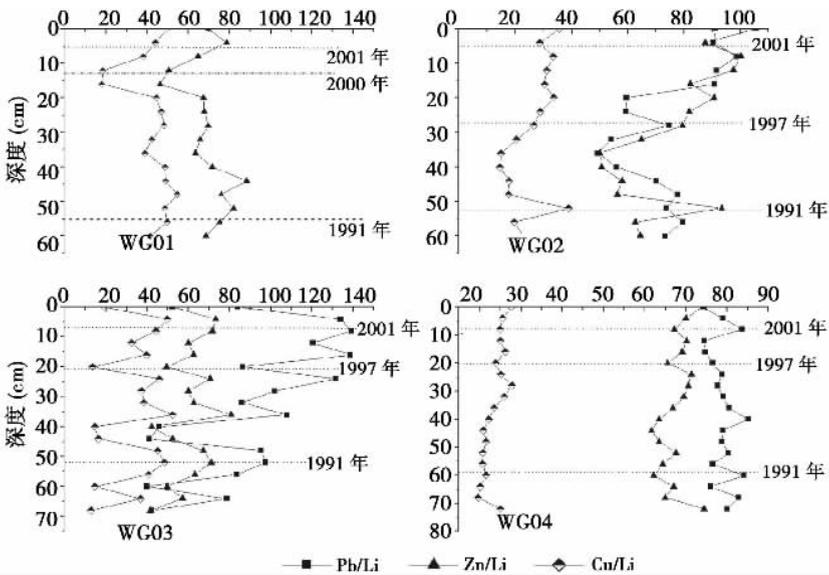


图 5 归一化后重金属累积变化规律

Fig. 5 Accumulation law of the heavy metals after normalization

反映, 1992~1997 年, 重金属积累大幅度上升, 这正与王港潮滩的工业开发处于同一时期, 反映了工业产业的调整对重金属污染有重要贡献。1997 年后, 重金属含量呈下降趋势, 这可能与王港地区加大污染治理, 优化产业结构, 提高高新工业比例有关。WG04 除了在 1991 年表现出异常的峰值外, 其余年份重金属的归一化值相当稳定, 说明该取样点重金属元素主要是受物源控制, 人为影响不明显。从 400cm 深柱来看 (图 6), 1957 年

前, 三种重金属表现为小幅波动。1957~1987年, 出现了缓慢下降的趋势, 出现 Pb, Zn 下降趋势, Cu 基本稳定。1987~1991年, 三种金属都有不同程度的上升, 在 1991年三种重金属含量的归一化值均达到一个峰值。1991~2001年, 小幅波状下降, 2001年后, 又呈现小幅上升的趋势, 但波动幅度不大。

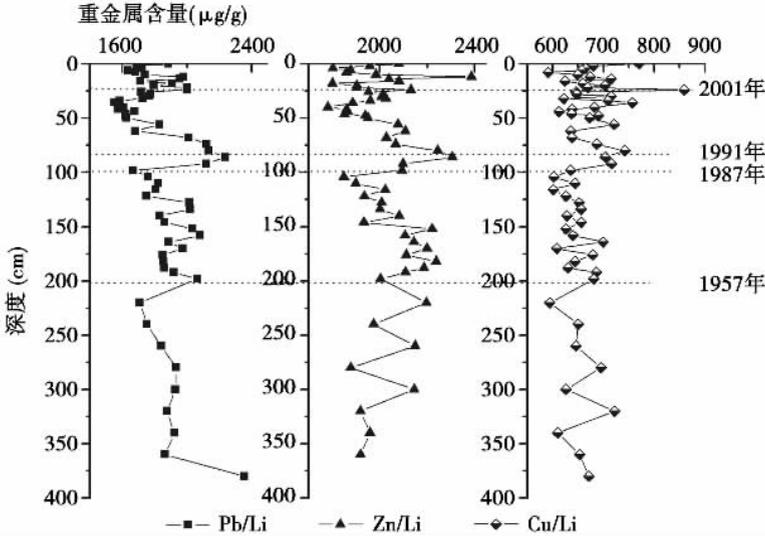


图 6 归一化后深柱 WG05 表现的重金属累积示意图

Fig. 6 Regulation of the heavy metals of WG05 after normalization

(4) 许世远等^[24]研究表明, 风暴潮时风大潮高, 沉积在海底的重金属受到强水动力的扰动被重新搅起, 经悬移沉积在潮滩上, 形成重金属的富集。WG01~WG05, 重金属 Pb、Zn 和 Cu 在 1991 年前后都出现了一次较大的峰值, 究其原因, 可能与风暴潮有关。

2.3.2 潮间带重金属累积变化规律原因分析

(1) 潮滩重金属含量随深度的波动变化趋势主要与潮滩的沉积物的组成颗粒粒度、粘度有关。研究表明 Pb、Cu、Zn 与沉积物平均粒度的相关系数分别是: -0.463 、 -0.195 、 0.840 , 其中 Zn 与粒度的相关性较强, 相关系数在 0.80 以上, 且为正相关(表 3)。Cu 与粒度的相关性较小, Pb 与粒度呈现出负相关显著。以上各种重金属与沉积物的粘土组成的相关性都成显著关系, 其中除去 Cu 呈负相关外其余皆呈正相关的关系。重金属的含量从地表向下逐渐下降的垂直分布规律与王港潮滩沉积物由底部向上粒度逐渐减小是一致的。同时, 可以看到, Pb 与粉砂含量和砂粒粒径相关性呈负相关和较弱相关, 分别只有 0.107 和 -0.463 ; 说明 Pb 有相当部分不是来自于岩石风化, 而是气降沉积, 与燃气排放、汽车尾气、工业废水废气的排放有相当的关系。

(2) 王港地区是盐城市典型的沿海潮滩地区, 每年淤积造陆面积达 5000 多 ha, 具有丰富的潜在土地资源。20 世纪 90 年代以来, 随着苏北的开发, 王港地区已经成为新兴工业开发区, 发展速度很快。王港地区一二三产业比例已从 90 年代初的 $43.57:31.56:24.87$ 调整到 2004 年的 $30:36.85:33.29$, 产业结构的变化, 表明了工业化发展速度开始加快, 人类活动对环境的影响加剧。

总体来看, 王港地区潮滩重金属主要受地壳化学元素的控制, 即物源控制, 人类经济活动对重金属 Cu、Zn 的累积贡献率不明显; 但是, 90 年代以来, 人类活动对重金属 Pb

积累的影响有加剧的趋势。

2.4 潮滩表面重金属的污染状况评价及潜在生态危害

经过对 220 份潮滩表面样品分析, 得到了大丰 (王港) 滩涂重金属的分析值。总的来说, 王港潮滩湿地表层沉积物中化学元素的含量顺序 $Mn > Pb > Zn > V > Cr > Cu > Li > Ni$ 。本文选用人类对潮滩影响具有代表性的元素 Cu、Pb、Zn 作为评价潮滩重金属污染程度的指标, 采用瑞典科学家 Hakanson 提出的潜在生态指数法。许多研究者使用 Turekian 等^[25]的平均页岩丰度值或 Taylor^[26]的平均地壳丰度值作为参考背景值。但是, 不同的地区由于沉积物来源不同, 因此, 背景值最好选择与污染的沉积物在矿物组成上可以对比的、未受污染的沉积物元素值, 即从钻孔中最深部位、未出现生物扰动现象, 可以估计出工业化活动以前的微量元素为背景值 Aloupi 等^[27]。王港地区是传统的农业区, 工业化从 20 世纪 90 年代初才开始。结合王港潮滩的物质来源是来自于废黄河泥沙沉积、长江泥沙沉积以及江苏辐射沙洲^[28], 本文土壤参比值采用的是柱状样底部 (2~4m) Pb、Cu、Zn 重金属元素含量的平均值作为本底值, 并与长江口北岸潮滩和中国东部潮滩重金属背景值做对比参照^[29] (表 4)。重金属单项污染系数分级标准参照有关文献 [30]。为了反映潮滩中重金属的富集情况, 引进了重金属富集因子公式:

$$EF = \frac{M_o / Li_o}{M_B / Li_B} \quad (2-1)$$

式中, M_o 表示潮滩表层重金属含量, M_B 表示这种重金属背景值含量, EF 表示富集因子。 Li_o 为潮滩沉积物 Li 的含量, Li_B 表示 Li 的背景值。

表 4 王港潮滩重金属含量及背景值

Tab. 4 Content and background value of heavy metals from Wanggang tidal flat

地区	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
王港潮滩本底值	38.50	62.64	20.01
王港潮滩平均值	74.54	67.19	26.05
王港潮滩最大值	135.90	105.5	54.72
王港潮滩最小值	39.70	41.54	12.86
重金属富集系数 (EF)	1.936	1.073	1.302
长江口北岸潮滩背景值	22.1	112	27.7
中国东部潮滩背景值	20	65	15
1986 年江苏潮滩重金属调查值 ^[31]	25	80	30
1997 年大丰海洋污染基线调查值 ^[32]	28.06	—	—

研究发现, 王港潮间带沉积物中元素 Pb、Cu、Zn 与长江口、黄河口以及中国浅海沉积物和江苏土壤相比呈现不同程度的富集 (表 4)。Pb 超过了中国海洋沉积物质量标准课题组提出的底层评价标准 ($50\mu\text{g/g}$)。王港潮滩重金属 Cu、Pb、Zn 均超出了本底值, 其中, Pb 超出最多, 其 EF 值达到 1.936, 超出中国东部潮滩背景值 3 倍多, 王港潮滩 Pb 富集程度虽属于弱富集范围但是已经接近强富集范围下界 (表 5), Pb 污染明显。究其原因, 与这几年王港地区农业作业和工业污染, 以及燃料和汽车尾气沉降有关。Cu 的 EF 值达到了 1.302, 超出东部潮滩背景值, 小于长江口北岸潮滩背景值; Zn 的 EF 为 1.073, 低于中国东部潮滩背景值和长江口北岸潮滩背景值, 可见 Cu、Zn 富集程度均接近背景值, 在正常范围内, 无明显污染沉积。

表 5 元素富集程度

Tab. 5 Enrichment degree of chemical element

富集系数	<0.25	0.25~0.5	0.5~0.75	0.75~1.5	1.5~2	2~4	>4
EF	异常贫化	强贫化	弱贫化	接近	弱富集	强富集	异常富集

总的来看,王港潮滩的三种重金属污染现状是 Pb 最明显, Cu、Zn 没有明显的污染,这与前文归一化研究的结果基本相符。

从潜在生态危害指数的计算结果来看(表 6), E_i^i (潜在生态危害单项系数) 的值也可以清楚地看出来, E_{Pb}^i 高、中、低滩的表层值在 22 左右; E_{Cu}^i 的相应值都在 5.990~15.540 的范围内。从潜在生态危害单项系数上也反映出王港潮滩存在一定的 Pb、Cu 污染,但由于其潜在生态危害单项系数均小于 40,因此只是轻微生态危害,而 E_{Zn}^i 的高中低滩值只有 6.439、6.052、2.017,远远小于 40,且不同的地貌单元,显示出不同的污染程度。

从低潮滩到中潮滩,再到高潮滩,重金属 Pb、Cu 的单项危害指数均是逐步升高, Zn 的单项危害指数中潮滩和高潮滩相差不大,中潮滩和高潮滩均显著高于低潮滩。高中低潮滩综合生态危害系数都在 50 以下,也显示出有高潮滩向低潮滩递减的趋势,均属于轻微潜在生态危害。可见王港潮滩的重金属污染生态危害较低,除个别种类存在一定程度的污染外,总体环境质量较好。

王港潮滩区是农业为主的新兴开发地区,工业基础较为薄弱,几乎没有大的工业污染源,因此重金属污染生态危害程度较小。江苏省提出海上苏东战略以来,王港地区滩涂围垦速度很快,工业迅速发展,化工、纺织、制药、制革、热电等行业相继兴起,公路、海运日趋繁忙,海水养殖和加工业快速发展,农药除草剂广泛使用。所有这些都可能造成未来潮滩沉积物中重金属污染的加剧。对比 1986 年和 1997 年的调查结果(表 4),可以看到,10 年间,江苏省潮滩重金属 Pb 的含量已经从 $25\mu\text{g/g}$ 增加到 $28.06\mu\text{g/g}$,可见,如不采取切实可行的措施转变生产方式、优化调整产业结构、改变不当生活行为、加大环境治理力度,那么,王港滩涂这一新型工业化地区未来潜在的重金属生态危害压力将不容乐观。

3 结论

(1) 王港潮滩现代平均沉积速率为 4.13cm/a ; 归一化前,王港潮间带重金属垂直方向的含量具有趋同性,存在表聚和亚表聚现象。(2) 王港潮滩 Zn 与 Li 的相关系数非常显著,来自岩石风化的可能性较大; Pb 则与 Fe 元素呈负相关,这表明王港潮滩沉积物中的重金属 Pb 可能受人为因素的影响。(3) 归一化后, Cu、Zn 的归一化值在近 15 年内相当稳定,其中 Cu 的波动范围在 $0.4\sim 2$ 之间, Zn 在 $1.5\sim 2.6$ 之间狭小的范围内波动。而 Pb 归一化以后在 4 个柱状样中,都表现出随时间的变化发生了较大的波动。(4) 虽存在一定程度的 Pb 污染,总体上王港潮间带的环境质量尚好。总量不超标的样点,其有效性未必小。要客观科学地对潮滩土壤重金属污染状况作出评价,未来的研究中应加强重金属

表 6 王港潮滩重金属生态危害评价结果

Tab. 6 Estimation result of the ecological damage of heavy metals from Wanggang tidal flat

	高潮滩	中潮滩	低潮滩
C_{Pb}^i	4.385	4.5555	4.190
C_{Cu}^i	3.108	2.242	1.198
C_{Zn}^i	1.339	2.069	1.006
E_{Pb}^i	23.925	22.7775	20.950
E_{Cu}^i	15.540	11.210	5.990
E_{Zn}^i	6.439	6.052	2.017
RI	38.804	36.0835	27.946
评价结果	轻微生态危害	轻微生态危害	轻微生态危害

有效性研究,并同时加强土壤条件变化对有效性的影响研究。重金属积累迁移过程和人类对潮滩重金属的影响是复杂的,有待于对重金属在不同季节的富集量和迁移进行进一步的研究。

参考文献:

- [1] 王颖,朱大奎. 海岸地貌学. 北京:高等教育出版社,1994. 36~53.
- [2] Kraus M L. Accumulation and excretion of five heavy metals by the saltmarsh cordgrass *Spartina alterniflora*. Bulletin of the New Jersey Academy of Sciences,1988,33:39~43.
- [3] Lacerda L D, Freixo J L, Coelho S M. The effect of *Spartina alterniflora* Loisel on trace metals accumulation in inter-tidal sediments. Mangrove and Salt Marshes,1997,(4):201~209.
- [4] Langston W J, Burt G R, Pope N D. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Band(Central North Sea); A mesocom study. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1999,(5):519~540.
- [5] Lee S V, Cundy A B. Heavy Metal Contamination and Mixing Processes in Sediments from the Humber Estuary, Eastern England. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001,53:619~636.
- [6] 陈振楼,许世远,柳林,等. 上海滨岸潮滩沉积物重金属元素的空间分布与累积. 地理学报,2000,55(6):641~650.
- [7] 毕春鹃. 潮滩植物根系重金属时空分布规律及其生物有效性研究. 上海:华东师范大学,2001. 56~61.
- [8] 丘耀文,王肇鼎. 大亚湾海域重金属潜在生态危害评价. 热带海洋,1997,16(4):49~53.
- [9] 钱嫦萍,陈振楼,毕春娟,许世远. 潮滩沉积物重金属生物地球化学研究进展. 环境科学研究,2002,15(5):49~61.
- [10] 信忠保,谢志仁,蒋卫国,等. 长江三角洲地区海面—地面系统模型构建与试验. 地理研究,2005,24(4):213~221.
- [11] Ren M E. Sedimentation on tidal mud flat of Wanggang Area, Jiangsu. Collected Oceanic Works,1983,6(2):84~108.
- [12] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control; A sediment topological approach. Water Researcher, 1980. 14~1001.
- [13] Izquierdo C, Usero J, Gracia I. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. Marine Pollution Bulletin, 1997,34(2):123~128.
- [14] Goldberg E D, Koide M. Rates of sediment accumulation in the Indian Ocean. In: Geiss, Goldberg E D (eds.), Earth Science and Meteoritics. Amsterdam; North-Holland Publishing Company, 1963. 90~102.
- [15] 曹琼英,沈德勋. 第四纪年代学及实验技术. 南京:南京大学出版社,1988. 228~252.
- [16] Chih-an Hub, Chih-Chieh Su. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{210}Po . Marine Geology, 1999,160:183~193.
- [17] 陈才俊. 江苏滩涂大米草促淤护岸效果. 海洋通报,1994,13(2):55~61.
- [18] 王爱军,高抒,贾建军,等. 江苏王港盐沼的现代沉积速率. 地理学报,2005,60(1):61~70.
- [19] 陶澍. 应用数理统计方法. 北京:中国环境科学出版社,1994. 225~228.
- [20] 张利田,卜庆杰,杨桂华,刘秀兰. 环境科学领域学术论文中常用数理统计方法的正确使用问题. 环境化学学报, 2007,27(1):171~173.
- [21] 王永红,张经,沈焕庭. 潮滩沉积物重金属累计特征研究进展. 地球科学进展,2002,17(1):69~77.
- [22] Soto-Jimenez M, Paez-Osuna F. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 53:259~274.
- [23] 陈平平. 江苏大丰王港潮滩地球化学元素特征及米草引种对其影响. 南京大学硕士论文. 南京:南京大学出版社, 2005,7. 55~56.
- [24] 许世远,陶静,陈振楼,等. 上海潮滩沉积物重金属的动力累计特征. 海洋与湖沼,1997,28(5):509~515.
- [25] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth crust. Bull. Geol. Soc. Am., 1961,72:175~191.
- [26] Taylor S R. The abundance of chemical elements in the continental crust; A new table. Geochim Cosmochim Acta

ta. 1964,28:1273~1285.

- [27] Aloupic M, Angelidis M O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of lesvos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 211~219.
- [28] 任美镔, 张忍顺, 杨巨海. 江苏王港地区淤泥质潮滩的沉积作用. *海洋通报*, 1984, 3(1): 40~54.
- [29] 李健, 郑春江. 环境背景值手册. 北京: 中国环境出版社, 1988. 179~180.
- [30] 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 132~250.
- [31] 任美镔, 朱大奎, 等. 江苏海岸带和海涂资源综合调查. 北京: 海洋出版社, 1986. 6, 93~98.
- [32] 江苏省海洋污染基线调查队. 江苏省海洋污染基线调查报告. 南京: 河海大学出版社, 2001. 7~108.

The accumulation law and pollution estimation of heavy metals of Pb, Cu and Zn from Wanggang tidal flat

YU Wen-jin, ZOU Xin-qing

(Ministry of Education, Key Laboratory for Coast and Islands Development, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The vertical distribution law of heavy metals of Pb, Cu and Zn from Wanggang tidal flat and status of its pollution were studied. The background value of Wanggang ^{210}Pb is measured, which is 1.116dpm/g. It was suggested by the study that the modern average rate of sedimentation in Wanggang tidal flat is 4.13cm/a. It was found that the vertical changes of heavy metal content of Wanggang tidal flat have the same homoplasmy, that it reduces from surface layer to bottom step by step, in accordance with granularity. This argued more obviously the conclusion summarized previously that heavy metals and granule sediment have good relativity. The common rule that the content of heavy metals was in the order of high tide > middle tide > low tide has straight correlation with the process of water dynamics. It was deduced by the relativity of heavy metals that the Fe, Cu, Pb, Zn and Li have better relativity. Thereinto the relation of Fe, Ni and Cr was very marked, exceeding 0.900. It was obvious that the vertical changes of heavy metals were relatively stable and possibility came from rock. Pb, Cu and Al have minus-correlations with Fe, indicating that Pb and Cu of Wanggang tidal flat were impacted by anthropogenic activities to a greater degree. The Cu and Zn normalization value in 15 years is stable in contrast to that of Pb. The undulating scope of Cu is between 0.4 and 2 and Zn is between 1.5 and 2.6. But Pb has a greater scope. Using Hokanson's latency ecological risk index method, it was deduced that the latency ecological risk index of Pb, Cu and Zn was less than 95, an indication of light harmfulness. But it had pollution of Pb and Cu by all means in this area. Pb was the main pollution factor in the estimated area. The application of pesticide and fertilizer was the main reason of heavy metal pollution. It is suggested that the heavy metals in Wanggang tidal flat come from pollution of land-based farming activities.

Key words: Wanggang; tidal flat; heavy metal; pollution