

蔡壮, 侯国华, 高茂生. 中国重点潮间带沉积柱砷和汞的环境本底值构建及污染评价[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 857-866.
CAI Zhuang, HOU Guohua, GAO Maosheng. Construction of Background Values of Arsenic and Mercury and Their Pollution Assessment in Key Intertidal Sediment Cores of China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 857-866.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202220028】

中国重点潮间带沉积柱砷和汞的环境本底值构建及污染评价

蔡壮^{1,2}, 侯国华^{2,3*}, 高茂生^{2,3}

1. 中国地质大学(武汉)海洋学院, 湖北 武汉 430000;
2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266000;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266000)

摘要: 潮间带沉积物中砷、汞污染会导致该区域的动植物中砷、汞含量超标,严重影响当地植被的生态环境,进一步影响人类的生存安全,因此研究潮间带沉积物中砷、汞含量变化和空间分布具有重要的现实意义。本文选择大辽河口、苏北盐城浅滩、闽江口和珠江口4个潮间带为研究区,对沉积物砷、汞元素含量进行调查与对比研究,为潮间带沉积物砷、汞污染情况提供基础资料。利用原子荧光光谱法测定了研究区沉积物中砷、汞元素含量,选取铁元素作为归一化元素,建立了不同潮间带沉积物砷、汞元素的环境背景值。统计结果表明:砷、汞含量最大值均出现珠江口,分别为42.90mg/kg和0.287mg/kg,大于第一类《海洋沉积物质量标准》中砷的20.0mg/kg标准值和汞的0.2mg/kg标准值。本文采用地质累积指数法和潜在生态危害指数法对研究区砷、汞污染状况进行评价。在砷含量背景值中:珠江口最大值为19.19mg/kg,苏北盐城浅滩为11.02mg/kg,大辽河口为6.42mg/kg,闽江口最小值为2.90mg/kg;在汞含量背景值中:珠江口最大值为0.08mg/kg,其余三个河口均较小,大辽河口为0.03mg/kg,盐城浅滩为0.02mg/kg,闽江口为0.02mg/kg;砷、汞元素本底值最大值均出现在珠江口,最小值位于闽江口;砷元素在4个潮间带沉积物中均属于无污染情况和轻微的潜在生态危害,汞元素在珠江口为中等潜在生态危害,在其他3个潮间带沉积物中为轻微污染或者无污染情况。研究区中4个潮间带沉积物中砷、汞含量呈“南方高,北方低”的分布特征。闽江口和珠江口潮间带沉积物中砷、汞元素含量受人类工农业活动影响较大,因此造成了砷、汞含量呈现“南高北低”的分布特征,且珠江口的砷、汞污染情况较其他潮间带更为严重,亟需加强控制其污染趋势。

关键词: 潮间带; 沉积物; 重金属; 背景值; 污染评价; 原子荧光光谱法

要点:

- (1) 中国沿海潮间带的As、Hg含量呈现“南高北低”的空间分布特征。
- (2) As、Hg元素环境背景值在珠江口较大,在闽江口较小,说明不同区域潮间带重金属背景值不同。
- (3) 中国4个重点潮间带As、Hg污染程度较轻,但闽江口和珠江口受人类工农业活动影响较大。

中图分类号: X820.4; P66 **文献标识码:** A

潮间带是海陆之间的动态交汇区域,具有重要的资源、生态与环境价值,倍受国内外学者关注^[1]。潮间带中的沉积物是底栖生物栖息地、鸟类迁徙中

转站,以及陆海物质交换、污染物接纳与自净的重要场所,其质量状况关系海岸带安全、生态安全和食品安全^[2-5]。潮间带主要通过陆源以及外海贡献物质

收稿日期: 2022-02-22; 修回日期: 2022-06-21; 接受日期: 2022-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2106203, 42076070); 科技部工作基础性专项(2014FY210600); 地下水循环与环境演化教育部重点实验室开放课题基金(2020-002); 山东省自然科学基金青年项目(ZR2021QD011)

第一作者: 蔡壮, 硕士研究生, 海洋沉积环境专业。E-mail: 1148855782@qq.com。

通信作者: 侯国华, 博士, 副研究员, 主要从事海岸带环境地质与水文地质研究。E-mail: houguohua1987@163.com。

的动态物质和能量交换,对潮间带沉积环境和生物活动等要素进行动态调节,对维持近海生态系统的稳定有着不可缺少的作用^[6-8]。潮间带的环境演变不仅是自然因素作用的结果,也受到人类活动的驱动和影响^[9-11]。近年来,在人类活动的干预下,污染物入海通量逐年增加,近岸海域沉积物的环境状况不断恶化。研究不同潮间带重金属的含量变化和分布情况对了解海洋环境污染状况具有重要意义。

目前,对潮间带重金属污染进行评估已成为国内外研究的热点课题之一^[12-18]。自20世纪60年代以来,众多学者对中国沿海潮间带沉积物中重金属含量及其污染情况进行了研究,取得丰富的成果。对中国河口潮间带沉积物研究主要以国内学者为主。张威等^[19]对辽东半岛东岸碧流河口潮间带重金属进行了污染评估,发现碧流河入海口附近的沉积物重金属生态风险较为轻微,污染来源主要来自于工农业污水和交通污染排放。李兆河^[20]对福建湄洲湾北岸潮间带表层沉积物中重金属含量进行了测定,利用污染指数法和潜在生态风险指数法对研究区域进行了重金属污染状况评价,61.54%采样点中Cr元素超过I类标准,As元素受地球化学背景值影响,属于自然来源,Hg元素可能与港区排污有关。刘阳等^[21]对山东青岛团岛湾等7个旅游热点潮间带表层沉积物重金属进行了调查,并进行了污染现状及潜在生态危害评价,研究结果表明青岛潮间带As含量偏高,As、Hg的地累积指数平均值超过0,存在轻度-中度污染,沉积物重金属潜在生态危害处于低度或中度水平,具有从低度向中度发展的趋势。

在污染物评估过程中,背景值的选取极其重要,是对污染程度进行精确评估的重要参数。数理统计方法能够有效地确定重金属的环境背景值,研究重金属和其他元素的相关性,能够为重金属背景值的确定提供有效的依据。冀应斌等^[22]以海南岛环岛潮间带为研究区域,对沉积物重金属与沉积物pH、粒度组分、黏土矿物成分进行了相关性分析,研究结果表明Cr、Cu、Ni、Zn四者具有高度相关性;重金属与有机质有较强的络合能力,容易产生吸附、络合和沉淀。张湘君^[23]利用浙江沿岸浅海的两个沉积柱,测定了Fe、Mn、Al、Ti、Sr、Cu、Pb、Zn、Ni、Co和Cd含量,并进行相关分析,结果表明Fe和其他金属元素间相关性较强。陈勇等^[24]利用海南东寨港两个沉积柱的重金属数据,分析沉积物中常量、微量元素和重金属元素的空间分布特征,提取归一化元素,对东

寨港重金属环境背景线进行了估算,结果表明用Al作为归一化元素,构建的一元线性回归方程绝对系数大都在0.85以上,具有很好的相关性。从目前的研究进展来看,潮间带沉积物重金属污染情况研究还存在一些不足之处在于:对潮间带沉积物重金属污染状况的研究多以点状为主,表层沉积物分析较多,考虑到近百年尺度中国工业化发展历程及南北工业发展水平不同,基于南北潮间带差异,结合其沉积历史开展重金属背景值和污染状况研究依然有待深入探讨。

本文选取了辽宁大辽河口、江苏苏北盐城浅滩、福建闽江口、广东珠江口4个横跨不同纬度重点潮间带作为研究区,采集1m左右深度的柱状沉积物样品并进行室内测试分析,利用原子荧光光谱法(AFS)测定沉积柱样品中As、Hg含量,对比分析不同潮间带沉积柱As、Hg的空间分布特征;利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定沉积柱样品中Fe含量,将Fe作为归一化元素对As、Hg进行相关性分析,确定不同潮间带As、Hg背景值;在此基础上,利用地累积指数法和潜在生态危害指数法进行潮间带重金属污染状况质量评价。研究结果为全国潮间带沉积物重金属环境本底值构建以及不同潮间带重金属污染情况提供了有效补充,并对潮间带生态环境安全提供了基础数据支撑。

1 研究区概况

中国大陆海岸线南北跨度长达 1.8×10^4 km,海岸类型多样,南北工业发展历史、工业化水平差异明显。本文研究区(辽宁大辽河口、江苏苏北盐城浅滩、福建闽江口、广东珠江口)位置情况如图1所示。

大辽河口位于辽宁盘锦的西南方,渤海北岸,属于典型冲积海积平原(淤泥质滩涂)。该区域是世界第二大滨海芦苇湿地分布区,也是辽河油田所在地,受油田开发、围垦等人为活动影响,环境污染和湿地退化严重。苏北沿海90%以上为冲积平原的淤泥质海岸,位于黄海西岸的苏北浅滩是我国面积最大的平原粉砂淤泥质潮滩,有大量细颗粒泥沙淤积,潮滩面积宽广,坡度平缓,潮间带宽度为3~6 km,最宽达30 km,平均坡度为0.18‰~0.19‰,分布有大面积滨海沼泽和芦苇地,并有许多河道、潮湾和养殖池、盐田等。位于东海西岸的闽江口北部分布有泥质滩涂,南部为砂质海滩,潮间带沉积物类型多样。珠江三角洲是中国工业化、城市化最早和

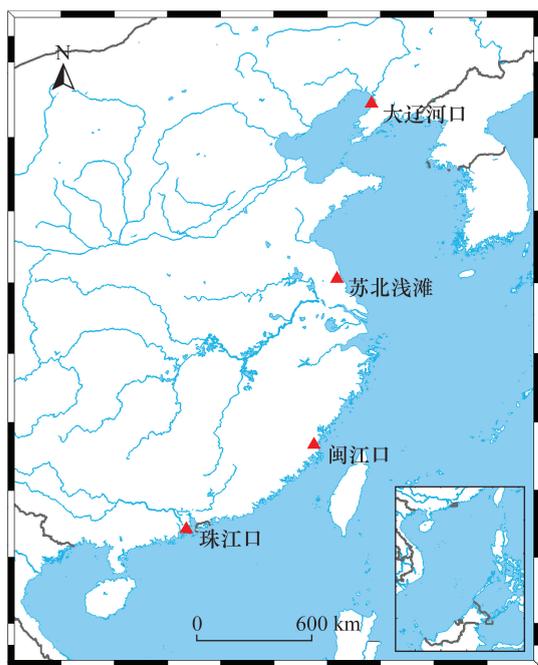


图1 研究区内中国4个重点河口潮间带空间分布图

Fig. 1 Spatial distribution of intertidal zone in four key estuaries of China in the study area

最发达的区域之一,是人类活动对潮间带干扰较大的典型区域。

2 实验部分

2.1 样品采集和分析测试

项目于2014年9月至12月间,在辽宁大辽河口、江苏苏北盐城浅滩、福建福州闽江口、广东珠江口4个典型潮间带分别采集了116cm深、110cm深、92cm深和98cm深沉积物柱状样品,样品直径均为10cm。研究区样点主要分布在沉积环境相对稳定、受外界扰动(包括人为、生物或水动力)较小并具代表性的中/低潮滩,在泥质和泥砂质潮间带用柱状采泥器采集1~2m深沉积物柱状样品,将各站采集的沉积物柱状样品密封保存,用标签标注取样时间、地点、长度、方向等信息,竖直存放。完成样品采集后,用岩心切割仪将柱状样品沿直径分成两份,用刻度尺标好刻度及标记,依据刻度按2cm厚等间距取子样品,样品置于-5℃冷库冷冻。分样后获取大辽河口潮间带沉积物样品35件、盐城浅滩潮间带沉积物样品34件、闽江口潮间带沉积物样品30件、珠江口潮间带沉积物样品55件,共采集沉积物样品154件。采样方法依据《海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3—2007)进行。

本研究参照《海底沉积物化学分析方法》

(GB/T 20260—2006)对样品进行消解,参考国家标准土壤样品(GBW07401)进行质量控制,包括分析过程中插入国家标准物质、抽取密码重复样和空白试验,采用国家一级土壤标准物质的土壤成分分析标准物质(GBW07401)作为元素准确度控制标样。样品分析方法参照《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》(GB 17378.5—2007),采用ICP-OES法测定Fe含量,测定范围为0.5%~10%(质量分数);AFS法测定As、Hg含量^[25-27]。其中As含量测定的检出限^[28]为1mg/kg, Hg含量测定的检出限为0.002mg/kg。

样品分析测试由青岛海洋地质研究所海洋地质实验检测中心完成,各元素的分析误差在5%以内。

2.2 数据处理

样品数据异常值处理是根据箱式图中的异常值处理方法,将小于下限或大于上限的As、Hg含量数据认为是异常值进行剔除,实现过程在Matlab 2018a软件中完成,其中上下限公式为:

$$U_{\max} = \min \{ [Q_3 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1)], D_{\max} \} \quad (1)$$

$$U_{\min} = \max \{ [Q_1 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1)], D_{\min} \} \quad (2)$$

式中: U_{\max} 指As、Hg含量数据上限; U_{\min} 指As、Hg含量数据下限; Q_1 为As、Hg含量数据第一四分位数; Q_3 为As、Hg含量数据第三四分位数; D_{\max} 为As、Hg含量数据最大值; D_{\min} 为As、Hg含量数据最小值。

不同研究区As、Hg含量统计利用Excel 2016和SPSS26软件完成;研究区位置简图、重金属含量分布图等用Matlab 2018a软件制作,后期用Adobe Illustrator 2020软件进行修饰。

2.3 潮间带沉积物重金属污染评价方法

2.3.1 地累积指数法

地累积指数法是由德国海德堡大学学者Müller^[29]提出,是研究水体沉积物中重金属污染程度的一种定量指标,被广泛应用于研究现代沉积物中重金属污染的评价。公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)] \quad (3)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_n 为重金属元素n含量的测定值(mg/kg); B_n 为沉积岩中所测元素的地球化学背景值(mg/kg); k 是考虑到成岩作用可能会引起的背景值变动而设定的常数,一般取值1.5。当 $I_{\text{geo}} \leq 0$ 表示无污染; $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ 表示轻度-中度污染。

2.3.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法是瑞典学者Hakanson^[30]在20世纪80年代提出的评价重金属污染及生态危

害的一种方法。它综合考虑了重金属的毒性和研究区域对重金属的敏感性等,并且消除了区域差异和异源污染的影响。公式如下:

$$RI = \sum E_r^i \quad (4)$$

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad (5)$$

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (6)$$

式中: E_r^i 为重金属*i*的潜在生态危害指数; RI 为多种重金属综合的潜在生态危害指数,它表示重金属总体的潜在生态危害; C_f^i 为污染因子; T_r^i 为重金属*i*的毒性响应因子,其中As、Hg的毒性响应因子分别为10和40; C_s^i 为沉积物中重金属*i*含量的实测值; C_n^i 为该地区沉积物中重金属*i*含量的本底值。

表1为潜在生态危害程度的定量划分标准。

表1 E_r^i 范围与潜在生态危害程度关系^[30]

Table 1 Relationship between E_r^i range and potential ecological hazard degree^[30]

E_r^i 范围	污染程度	RI 范围	污染程度
$E_r^i < 40$	轻微生态危害	$RI < 150$	轻微生态危害
$40 \leq E_r^i < 80$	中等生态危害	$150 \leq RI < 300$	中等生态危害
$80 \leq E_r^i < 160$	较高生态危害	$300 \leq RI < 600$	较高生态危害
$160 \leq E_r^i < 320$	高生态危害	$300 \leq RI$	很高生态危害
$320 \leq E_r^i$	极高生态危害		

3 结果与讨论

3.1 不同潮间带沉积柱砷汞含量分布特征

大辽河口、盐城浅滩、闽江口和珠江口潮间带沉积柱中As、Hg含量测试结果如图2所示,相应的统计结果如表2所示,研究区中As、Hg的标准偏差均较小。辽宁大辽河口柱状沉积物中砷含量范围为3.21~14.42mg/kg,平均值为8.48mg/kg;汞含量范围为0.008~0.126mg/kg,平均值为0.061mg/kg。As、Hg含量变化趋势相似,随着深度减小,柱状沉积物中As、Hg含量增加。盐城浅滩柱状沉积物中As含量范围为4.92~14.18mg/kg,平均值为8.95mg/kg;Hg含量范围为0.002~0.023mg/kg,平均值为0.011mg/kg。As、Hg变化趋势相似,随着深度减小,柱状沉积物中As、Hg含量变化减小。福建福州闽江口柱状沉积物中As含量范围为3.19~11.70mg/kg,平均值为5.10mg/kg;Hg含量范围为0.013~0.099mg/kg,平均值为0.044mg/kg。随着深度变化,As、Hg含量整体在平均值附近波动,在0~40cm深度区域As、Hg含量

变化明显,说明闽江口As、Hg含量随着时间的推移受人类活动影响越来越大。广东珠江口柱状沉积物中As含量范围为15.51~42.90mg/kg,平均值为24.68mg/kg。Hg含量范围为0.014~0.287mg/kg,平均值为0.126mg/kg。珠江口沉积柱As、Hg含量变化较大,变化范围较大。

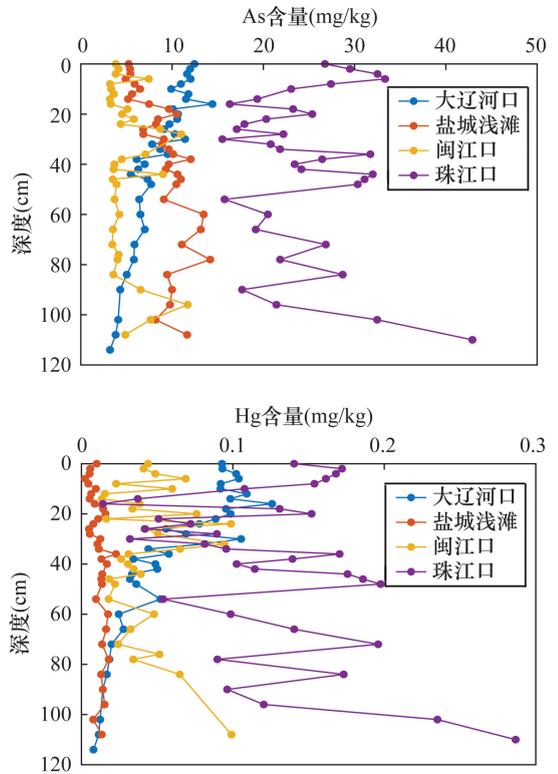


图2 四个潮间带沉积物中砷、汞含量垂向分布特征

Fig. 2 Vertical distribution characteristics of As and Hg contents in four intertidal sediments

4个典型潮间带沉积物中As、Hg平均值分别为11.80mg/kg和0.061mg/kg,略高于20世纪90年代赵一阳等^[31-32]对中国前海沉积物化学元素丰度调查结果。由于赵一阳等是早年调查结果,而随着工业化的进行,潮间带沉积物As、Hg含量增加,因此所测结果符合目前As、Hg含量情况。

整体上,珠江口沉积柱中As、Hg含量普遍大于其他3个研究区,大辽河口和苏北盐城浅滩在空间位置上地处中国北方,其As、Hg含量及变化波动较小,闽江口和珠江口地处中国南方,As、Hg含量及变化波动较大,说明相对北方而言,南方的As、Hg含量受到人为因素的影响较大。

表 2 不同研究区砷含量统计

Table 2 Statistics of As and Hg contents in different study areas

元素	沉积物 采样区域	样品数量 (件)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)
As	大辽河口	35	3.21	14.42	8.48	2.90
	盐城浅滩	35	4.92	14.18	8.95	2.49
	闽江口	33	3.19	11.70	5.10	2.29
	珠江口	34	15.51	42.90	24.68	6.28
Hg	大辽河口	35	0.008	0.126	0.061	0.035
	盐城浅滩	34	0.002	0.023	0.011	0.005
	闽江口	32	0.013	0.099	0.044	0.024
	珠江口	34	0.014	0.287	0.126	0.061

3.2 潮间带沉积柱背景值构建

本文以 Fe 作为归一化元素,对 As、Hg 进行相关性分析,两者相关性较强说明其同源性较强。Fe 在沉积物中含量分布更为稳定,As、Hg 由于其本身含量较小,受人类活动等其他因素影响较大,不易直接获取其环境背景值,因此可以通过沉积柱底部较为稳定的 Fe 含量推算出 As、Hg 的背景值。

根据研究区 As、Hg 含量的测定结果,结合测得的常量元素 TFe_2O_3 含量,对沉积柱 As、Hg 含量数据异常值进行剔除后,利用保留后的样本点进行 Fe 和 As、Hg 含量的相关性分析,构建一元线性回归方程,其表达式为:

$$Y_i = aX + b \quad (7)$$

式中: Y_i 表示重金属元素 i 的背景值; X 表示归一化元素 Fe 的含量; a 和 b 表示一元线性回归方程的斜率和截距。

本次研究中不同潮间带沉积柱中 As、Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关性结果分别见图 3(大辽河口)、图 4(盐城浅滩)、图 5(闽江口)和图 6(珠江口)。

总体而言,剔除异常值后,除了珠江口 Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关系数为 0.786 外,其余研究区中 As、Hg 含量与 TFe_2O_3 含量的相关系数大都在 0.85 以上,这表明研究区中利用 TFe_2O_3 含量对 As、Hg 含量进行线性拟合推算 As、Hg 元素环境背景值具有一定的可行性,可为重金属污染提供数据支撑。在进行线性拟合时,沉积柱中 TFe_2O_3 含量平均值选取极为重要,考虑到表层沉积物的不稳定性,选取底层较为稳定的元素含量取平均值代入线性回归方程计算 As、Hg 背景值,结果见表 3。可以看出,本次对 4 个研究区域进行 As、Hg 背景值的拟合结果符合观察所得的结果。As 含量背景值:闽江口 (2.90 mg/kg) < 大辽河口 (6.42 mg/kg) < 苏北盐城浅滩

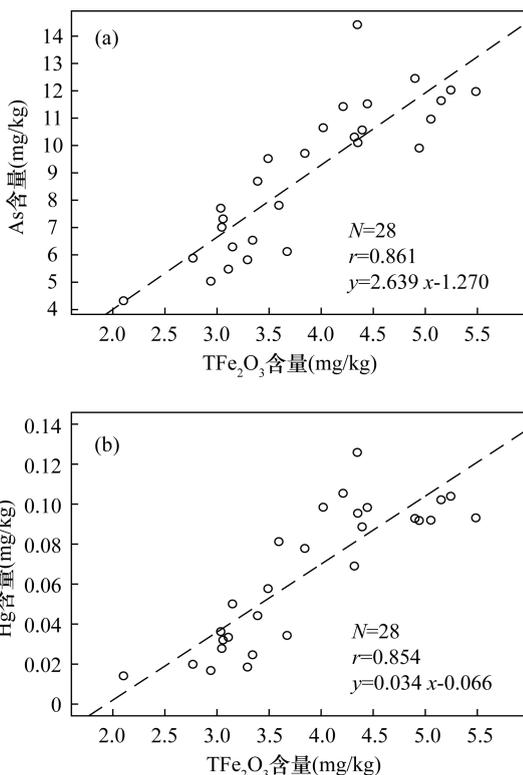


图 3 大辽河口潮间带沉积物中 (a) As、(b) Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关性

Fig. 3 Correlation between (a) As, (b) Hg content and TFe_2O_3 content in intertidal sediments of the Daliao Estuary

(11.02 mg/kg) < 珠江口 (19.19 mg/kg); Hg 含量背景值:珠江口背景值最大 (0.08 mg/kg),大辽河口、盐城浅滩和闽江口背景值相似,分别为 0.03 mg/kg、0.02 mg/kg、0.02 mg/kg,其中盐城浅滩靠近黄海,与赵一阳等^[31-32]在改革开放早期对中国浅海沉积物地球化学元素丰度调查的结果具有一致性,可以判断黄海的 As 背景值较高。As、Hg 背景值也与学者吴燕玉等^[33]、陈振金等^[34]和陈邦本等^[35]对中国沿海地区沉积物元素背景值的调查结果保持一致,都是在珠江口附近的 As、Hg 背景值较大,进一步证明了一元线性回归拟合方法的可行性。

表 3 中国 4 个典型潮间带砷和汞背景值结果

Table 3 Results of background values of As and Hg in four typical intertidal zones in China

沉积物 采样区域	TFe_2O_3 平均含量 (mg/kg)	As 背景值 (mg/kg)	Hg 背景值 (mg/kg)
大辽河口	2.92	6.42	0.03
盐城浅滩	4.67	11.02	0.02
福建闽江口	1.73	2.90	0.02
广东珠江口	4.52	19.19	0.08

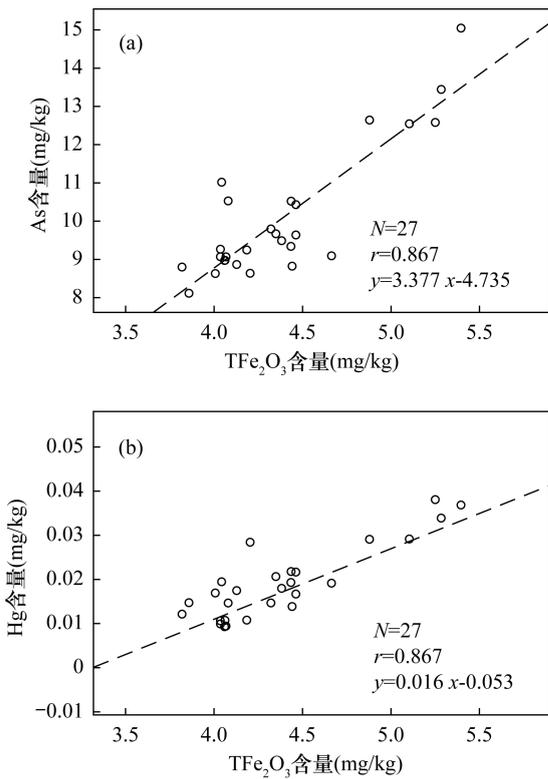


图4 盐城浅滩潮间带沉积物中 (a) As、(b) Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关性

Fig. 4 Correlation between (a) As, (b) Hg content and TFe_2O_3 content in intertidal sediments of the Yancheng Shoal

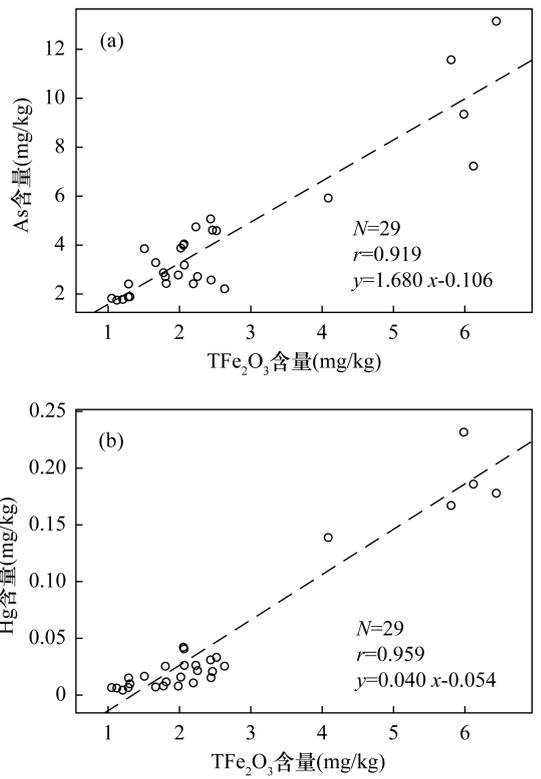


图5 闽江口潮间带沉积物中 (a) As、(b) Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关性

Fig. 5 Correlation between (a) As, (b) Hg content and TFe_2O_3 content in intertidal sediments of the Minjiang Estuary

3.3 重金属污染评价

(1) 地累积指数评价

表4是不同站点As、Hg地累积指数评价结果。综合认为,大辽河口站点Hg污染数值相对较高,达到了轻度-中度污染。盐城浅滩、福建闽江口和广东珠江口中Hg的污染情况较低。整体上看,As在4个研究区均处于无污染的情况。

(2) 潜在生态危害评价

由于潜在生态风险指数法中的综合潜在生态危害指数需要其他重金属含量,因此本研究主要对As、Hg进行潜在生态危害评价。表4列出了4个沉积柱站点As、Hg潜在生态危害指数的评价结果。从不同站点分析,具有中等Hg的潜在生态危害的站点为大辽河口以及珠江口,与学者陈斌等^[36]对珠江口外陆架海域表层沉积物重金属潜在生态风险评价具有一致性,说明2010年以来珠江口地区的Hg污染较为严重。具有较高Hg的潜在生态危害的站点为闽江口,而大辽河口、盐城浅滩两个站点均属于轻微的潜在生态危害。As含量在4个研究区域均属于轻微的潜在生态危害。

表4 研究区潮间带沉积物中砷、汞地累积指数(I_{geo})和潜在生态危害指数(E_r^i)

Table 4 I_{geo} and E_r^i values for As and Hg in four typical intertidal zones in China

沉积物 采样区域	地累积指数(I_{geo})		潜在生态危害指数(E_r^i)	
	As	Hg	As	Hg
大辽河口	-0.17	0.13	13.97	78.79
盐城浅滩	-0.73	-0.88	9.15	35.44
福建闽江口	-0.30	-0.22	14.36	105.03
广东珠江口	-0.27	-0.13	12.67	58.30

4 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法,运用数理统计分析方法,并结合调查数据统计、地累积指数法和潜在生态危害指数法,对中国4个典型潮间带区域的沉积物中的As、Hg含量、空间分布和生态风险特征进行了对比研究。结果表明:4个潮间带沉积物中As、Hg含量呈现出“南方高,北方低”的特征,南方潮间带沉积物中As、Hg含量相比于北方受到人类活动的影响更大。在As背

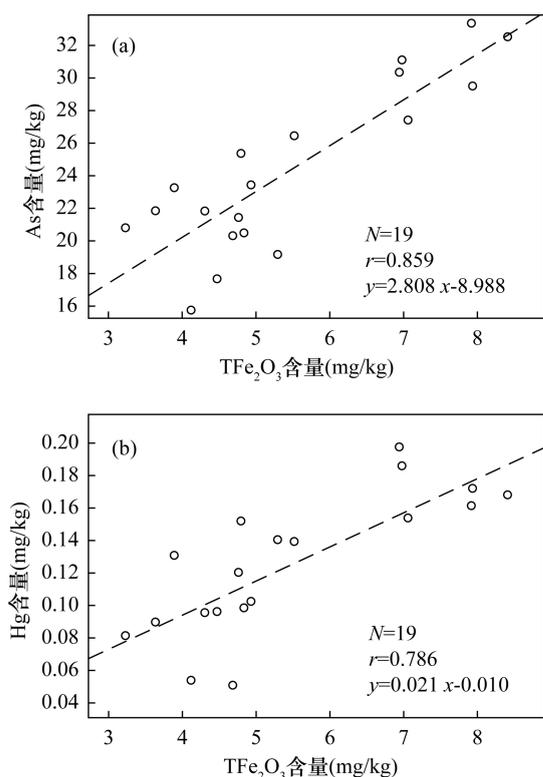


图6 珠江口潮间带沉积物中(a) As、(b) Hg 含量与 TFe_2O_3 含量相关性

Fig. 6 Correlation between (a) As, (b) Hg content and TFe_2O_3 content in intertidal sediments of the Pearl River Estuary

景值中,珠江口最高,闽江口最小;在 Hg 背景值中,珠江口最大,闽江口最小。重金属污染质量评价结果显示,As 元素在 4 个潮间带区域均属于无污染情况和轻微的潜在生态危害。除盐城浅滩外,其他三个研究区潮间带均存在中等以上的潜在生态危害。珠江口潮间带沉积物 As、Hg 污染与其他地区相比较为严重,有必要采取科学措施控制该区域 As、Hg 污染继续恶化。

本文利用 Fe 作为归一化元素,对中国不同河口潮间带沉积物 As、Hg 环境背景值进行构建,能够丰富重金属背景值构建方法,对潮间带沉积物重金属背景值的确定提供参考,As、Hg 污染调查成果可以为沿海潮间带沉积物重金属污染治理与防治提供数据支撑。但本文研究数据量具有一定的局限性,仅是在中国 4 个重点河口潮间带取样,以后可以考虑在更大的空间尺度上进行更深入的研究。此外,还需进一步研究造成研究区 As、Hg 重金属污染的具体成因,以合理控制污染源头,达到从根本上防止潮间带重金属污染。

5 参考文献

- [1] Schrage K R, Tupik J D, Allen J D. Intertidal zonation of hemichordates in soft sediments [J]. *Invertebrate Biology*, 2021, 140(3): e12344.
- [2] 黄学勇, 张戈, 高茂生, 等. 广利河口北潮滩重金属分布特征及评价[J]. *海洋地质前沿*, 2018, 34(9): 43-50.
Huang X Y, Zhang G, Gao M S, et al. Distribution pattern and assessment of heavy metals in the sediments of north Guang-Li River Estuary[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2018, 34(9): 43-50.
- [3] Luo X, Lang H, Wang W. Experimental study on the effect of salinity change on Fe and Cr removal from estuary water[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 146-152.
- [4] Ahn I Y, Choi J W. Macrobenthic communities impacted by anthropogenic activities in an intertidal sand flat on the west coast (Yellow Sea) of Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, 36(10): 808-817.
- [5] Kwon I, Lee C, Lee J, et al. The first national scale evaluation of total nitrogen stocks and burial rates of intertidal sediments along the entire coast of South Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 793(1): 148568.
- [6] Hwang D W, Kim P J, Kim S G, et al. Spatial distribution and pollution assessment of metals in intertidal sediments, Korea [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(19): 19379-19388.
- [7] Knight J. Processes of soft-sediment clast formation in the intertidal zone[J]. *Sedimentary Geology*, 2005, 181(3-4): 207-214.
- [8] Vouve F, Guiraud G, Marol C, et al. NH_4^+ turnover in intertidal sediments of Marennes-Oleron Bay (France): Effect of sediment temperature[J]. *Oceanologica Acta*, 2000, 23(5): 575-584.
- [9] 蔡敬怡, 谭科艳, 路国慧, 等. 贵州万山废弃矿区小流域系统沉积物及悬浮物重金属的空间分布特征[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3): 305-315.
Cai J Y, Tan K Y, Lu G H, et al. The spatial distribution characteristics of heavy metals in river sediments and suspended matter in small tributaries of the abandoned Wanshan mercury mines, Guizhou Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 305-315.
- [10] 庄海海, 高茂生, 徐绍辉, 等. 大沽河口潮间带沉积物重金属污染特征[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(6): 826-834.
Zhuang H H, Gao M S, Xu S H, et al. The characteristics of heavy metal pollution in the intertidal zone of Dagu Estuary [J]. *Marine Environmental Science*, 2018, 37(6): 826-834.

- [11] Wang C C, Chen R F, Yang X, et al. Asian horseshoe crab bycatch in intertidal zones of the northern Beibu Gulf: Suggestions for conservation management [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2022, 21(3): 611-621.
- [12] 钱贞兵, 孙立剑, 徐升, 等. 淮河流域安徽段土壤重金属元素分布特征研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 193-200.
- Qian Z B, Sun L J, Xu S, et al. Distribution characteristics of heavy metals in soils of the Anhui section of the Huaihe River Basin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 193-200.
- [13] 高娟琴, 于扬, 李以科, 等. 内蒙白云鄂博稀土矿土壤-植物稀土元素及重金属分布特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 871-882.
- Gao J Q, Yu Y, Li Y K, et al. Distribution characteristics of rare earth elements and heavy metals in a soil-plant system at Bayan Obo rare earth mine, Inner Mongolia [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 871-882.
- [14] 罗飞, 巴俊杰, 苏春田, 等. 武水河上游区域土壤重金属污染风险及来源分析[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(2): 195-203.
- Luo F, Ba J J, Su C T, et al. Contaminant assessment and sources analysis of heavy metals in soils from the upper reaches of the Wushui River [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 195-203.
- [15] Chen Y Z, Ning Y Q, Bi X Y, et al. Pine needles as urban atmospheric pollution indicators: Heavy metal concentrations and Pb isotopic source identification [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 134043.
- [16] Deng H G, Gu T F, Li M H, et al. Comprehensive assessment model on heavy metal pollution in soil [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(6): 5286-5296.
- [17] He J Y, Yang Y, Christakos G, et al. Assessment of soil heavy metal pollution using stochastic site indicators [J]. *Geoderma*, 2019, 337: 359-367.
- [18] Li Z Y, Ma Z W, Kuijper T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 843-853.
- [19] 张威, 苏世兵, 李宁. 辽东半岛东岸潮间带沉积物重金属含量分析及污染评价[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 40(1): 6-12.
- Zhang W, Su S B, Li N. Heavy metal content analysis and pollution assessment of intertidal sediments in Biliu Estuary on the east coast of Liaodong Peninsula [J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2022, 40(1): 6-12.
- [20] 李兆河. 2010年湄洲湾北岸潮间带沉积物重金属污染分布及污染评价[J]. *海洋湖沼通报*, 2021, 43(6): 49-57.
- Li Z H. Distribution and evaluation of heavy metal pollution in surface sediments from intertidal zone on the northern shore of the Meizhou Bay in 2010 [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2021, 43(6): 49-57.
- [21] 刘阳, 赵晋娥, 张凡顺. 青岛潮间带表层沉积物重金属污染现状及潜在生态风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(4): 492-496.
- Liu Y, Zhao J E, Zhang F S. Pollution status and potential ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Qingdao intertidal zone [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(4): 492-496.
- [22] 冀应斌, 陈雷. 海洋沉积物重金属元素相关性研究——以海南岛环岛潮间带为例[J]. *河南科技*, 2021, 40(30): 49-51.
- Ji Y B, Chen L. Correlation of heavy metal elements in marine sediments—A case study of the intertidal zone Hainan Island [J]. *Henan Science and Technology*, 2021, 40(30): 49-51.
- [23] 张湘君. 海洋沉积物中金属元素环境本底值的确定[J]. *东海海洋*, 1988(3): 68-71.
- Zhang X J. Determination of environmental background value of metal element in marine sediments [J]. *Journal of Marine Sciences*, 1988(3): 68-71.
- [24] 陈勇, 马德毅, 刘文全, 等. 东寨港潮间带沉积物重金属环境背景值构建研究[J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(5): 716-722.
- Chen Y, Ma D Y, Liu W Q, et al. The construction of heavy metal environmental background values of the intertidal sediments in Dongzhai Port [J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(5): 716-722.
- [25] Sanchez-Rodas D, Mellano F, Morales E, et al. A simplified method for inorganic selenium and selenoaminoacids speciation based on HPLC-TR-HG-AFS [J]. *Talanta*, 2013, 106: 298-304.
- [26] 祝正辉. 原子荧光光谱法测定土壤中的砷和汞[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(7): 952-954.
- Zhu Z H. Determination of arsenic and mercury in soil by AFS [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(7): 952-954.
- [27] 程伟, 邱海鸥, 汤少展, 等. HPLC-HG-AFS测定环境样品中As(III)和As(V)[J]. *分析实验室*, 2015, 34(3): 267-269.

- Cheng W, Qiu H O, Tang S Z, et al. Determination of As(Ⅲ) and As(V) in environmental samples with HPLC-HG-AFS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(3): 267-269.
- [28] 杨秀琳, 张伟. 原子荧光法测水中砷的方法检出限计算方式和结果比较 [J]. 甘肃科技, 2019, 35(2): 74-76.
- Yang X L, Zhang W. Determination of arsenic in water by atomic fluorescence spectrometry [J]. Gansu Science and Technology, 2019, 35(2): 74-76.
- [29] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. GeoJournal, 1969, 2(3): 109-118.
- [30] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [31] 赵一阳, 鄢明才. 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较 [J]. 科学通报, 1992(13): 1202-1204.
- Zhao Y Y, Yan M C. Comparison of chemical element abundances in sediments of the Yellow River, the Yangtze River and China's shallow sea [J]. Chinese Science Bulletin, 1992(13): 1202-1204.
- [32] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物化学元素丰度 [J]. 中国科学(B辑), 1993(10): 1084-1090.
- Zhao Y Y, Yan M C. Abundance of chemical elements in shallow sea sediments of China [J]. Scientia Sinica (Chimica), 1993(10): 1084-1090.
- [33] 吴燕玉, 李彤, 谭方, 等. 辽河平原土壤背景值区域特征及分布规律 [J]. 环境科学学报, 1986, 6(4): 420-433.
- Wu Y Y, Li T, Tan F, et al. Element background levels in soils of Liaohe Rivier Plain [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1986, 6(4): 420-433.
- [34] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1992, 13(4): 70-75.
- Chen Z J, Chen C X, Liu Y Q, et al. Study on soil environmental background value in Fujian Province [J]. Environmental Science, 1992, 13(4): 70-75.
- [35] 陈邦本, 胡蓉卿, 陈铭达. 江苏海涂土壤环境元素的自然背景值 [J]. 南京农业大学学报, 1985, 3(3): 54-60.
- Chen B B, Hu R Q, Chen M D. The natural background-values of environmental elements in beach soils of Jiangsu Province [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 1985, 3(3): 54-60.
- [36] 陈斌, 尹晓娜, 姜广甲. 珠江口外陆架海域表层成绩五重金属潜在生态风险评价及来源分析 [J]. 应用海洋学学报, 2021, 40(3): 520-528.
- Chen B, Yin X N, Jiang G J. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the sediments of continental shelf and their sources off the Pearl River Estuary [J]. Journal of Applied Oceanography, 2021, 40(3): 520-528.

Construction of Background Values of Arsenic and Mercury and Their Pollution Assessment in Key Intertidal Sediment Cores of China

CAI Zhuang^{1,2}, HOU Guohua^{2,3*}, GAO Maosheng^{2,3}

- (1. College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430000, China;
2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266000, China;
3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266000, China)

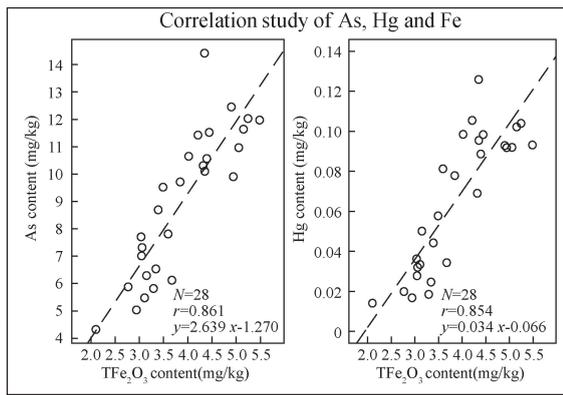
HIGHLIGHTS

- (1) The spatial distribution of arsenic and mercury in the intertidal zone along the coast of China is characterized by “high in the south and low in the north”.
- (2) The environmental background values of arsenic and mercury are higher in the Pearl River (Zhujiang) Estuary and lower in the Minjiang Estuary, indicating that the background values of heavy metals in the intertidal zone vary in different regions.
- (3) The four key intertidal zones in China are less polluted with arsenic and mercury, but the Minjiang and Pearl River estuaries are more affected by industrial and agricultural activities.

Collection of sample



Determination of As, Hg and Fe contents



Using linear regression method to construct background value

Pollution assessment

Conclusions

ABSTRACT

BACKGROUND: The contamination of arsenic and mercury in intertidal sediments will lead to excessive levels of arsenic and mercury in the flora and fauna of the region, which will seriously affect the ecological environment of local vegetation and further affect the survival and safety of human beings. Therefore, it is of great practical significance to study the changes in the contents and spatial distribution of arsenic and mercury in intertidal sediments.

OBJECTIVES: To investigate the contents of arsenic and mercury in sediments, so as to provide basic information on the pollution of arsenic and mercury in intertidal sediments.

METHODS: The contents of arsenic and mercury in the sediments of the study area were determined by atomic fluorescence spectrometry (AFS), and iron was selected as the normalized element to establish the environmental background values of arsenic and mercury elements in different intertidal sediments. The geoaccumulation index method and potential ecological hazard index method were used to evaluate the pollution status of arsenic and mercury in the study area.

RESULTS: Background value of arsenic content: Minjiang Estuary (2.90mg/kg) < Daliao Estuary (6.42mg/kg) < Yancheng Shoal in northern Jiangsu (11.02mg/kg) < Pearl River Estuary (19.19mg/kg). Background value of mercury content: maximum in Pearl River Estuary (0.08mg/kg), less in Daliao Estuary, Yancheng shoal and Minjiang Estuary (0.02mg/kg, 0.02mg/kg, 0.03mg/kg, respectively). The maximum values of background values of arsenic and mercury were both found in the Pearl River Estuary, and the minimum values were located in the Minjiang Estuary. The maximum values of arsenic and mercury of sediments were both found in the Pearl River Estuary, which were 42.90mg/kg and 0.287mg/kg, respectively, and were greater than the first class of Marine Sediment Quality Standard (arsenic: 20.0mg/kg; mercury: 0.2mg/kg). Arsenic belonged to no pollution and slight potential ecological hazards in the four intertidal sediments. Mercury was a medium potential ecological hazard in the Pearl River Estuary, and slight pollution or no pollution in the other three intertidal sediments.

CONCLUSIONS: The distribution of arsenic and mercury in the sediments of the four intertidal zones in the study area is characterized by “high in the south and low in the north”. The arsenic and mercury contents in the intertidal sediments of Minjiang and Pearl River estuaries are more influenced by industrial and agricultural activities, thus causing the distribution features. The pollution of arsenic and mercury in the Pearl River Estuary is more serious than other intertidal areas, so it is urgent to strengthen the control of their pollution trends.

KEY WORDS: intertidal zone; sediment core; heavy metals; background value; pollution assessment; atomic fluorescence spectrometry