

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2018031901

曼谷湾河口区百年来沉积物重金属变化趋势及污染来源

郭瑜璇¹, 乔淑卿^{1,2}, 石学法^{1,2}, 吴斌^{1,2}, 袁龙¹, 任艺君¹, 高晶晶¹, 朱爱美¹, Narumol Kornkanitnan³

1. 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 266061

2. 海洋科学与技术国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

3. 海洋与海岸资源研究中心, 曼谷 74000

摘要:2015年7月在泰国曼谷湾邦巴功河口采集了1根1.5m长的沉积物柱样,分析了样品中重金属元素(Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Cr、Zn)含量,进行了粒度和²¹⁰Pb、¹³⁷Cs活度测试,使用地累积指数、元素污染指数和潜在生态风险参数对重金属污染情况进行评级,并结合实际情况对污染来源进行了推断。结果表明:沉积柱状样²¹⁰Pb、¹³⁷Cs活度测试结果计算获得的沉积速率约为2.3cm/a,沉积物柱状样记录了1948—2015年的沉积情况。7种重金属元素含量均值分别为0.11、29.60、19.78、44.18、28.99、80.93、99.01 mg/kg。重金属含量较20世纪都有所增长,Cd、Zn、Pb、Cr在整段沉积时间框架内增长明显。元素富集程度顺序为Cd>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Co,Cd元素污染程度最为严重,Pb、Cu和Zn为偏中度污染,Cr、Ni和Co为轻度污染。单一重金属生态风险系数 E_i^r 评级顺序为Cd>Pb>Cu>Ni>Co>Cr>Zn。其中Cd为很强至极强生态危害,Pb为轻微至中等生态危害。Cd、Zn、Cu和Pb元素没有超出泰国沉积物环境质量基准规定的效应区间低值,Ni超出效应区间低值,但没有超过效应区间中值。重金属元素与Al较差的相关性表明重金属元素主要是非自然来源,Cd、Cu、Zn可能源于金属冶炼和交通,此外,Cd还可能存在其他未知工业污染来源,受人类活动影响较大。Cr可能源于纺织业发展。1990年之后较1990年之前重金属元素之间的相关性更差,指示1990年之后相比1990年之前重金属污染来源更复杂。

关键词:沉积物;重金属;粒度;曼谷湾

中图分类号:P736.2 **文献标识码:**A

Variation trend and contamination source of heavy metals in sediments from estuary area of Bangkok Bay in the past century

GUO Yuxuan¹, QIAO Shuqing^{1,2}, SHI Xuefa^{1,2}, WU Bin^{1,2}, YUAN Long¹, REN Yijun¹, GAO Jingjing¹, ZHU Aimei¹, Narumol Kornkanitnan³

1. The First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China

2. Laboratory for Marine Geology and Environment, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

3. Department of Marine and Coastal Resources, Marine and Coastal Resources Research Center, Bangkok 74000, Thailand

Abstract: A 1.5-meter long sediment core was collected from the estuary of Bang Pakong River, Bangkok Bay, in July 2015. Calculated with ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs, the sedimentation rate is 2.3cm/a. It means that the sediment has been deposited in the year from 1948 to 2015. Heavy metal element (Cd, Pb, Co, Ni, Cu, Cr and Zn) concentrations, measured by ICP-MS, are 0.11, 29.60, 19.78, 44.18, 28.99, 80.93 and 99.01 mg/kg, respectively. Amounts of Cd, Zn, Pb and Cr increased significantly during the period. The degree of heavy metal pollution ranks in an order of Cd>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Co. Calculated geo-accumulation indices demonstrate that the sediment are moderately polluted by Cd, and slightly by Pb, Co, Ni, Cu, Cr and Zn. The potential ecological risk indexes of single element (E_i^r) are ranked in an order of Cd>Pb>Cu>Ni>Co>Cr>Zn. Ecological risk evaluation of heavy metals suggests that Cd is high to very high in ecological risk, while Pb is low to moderate. The concentrations of Cd, Zn, Cu and Pb in the sediments are lower than the effects range low(ERL), and the concentrations of Ni have exceeded the effects range low(ERL), but below the effects range median(ERM). Cd, Cu and Zn may

资助项目:亚洲大陆边缘“源-汇”过程与陆海相互作用(GASI-GEOGE-03);国家自然科学基金项目“海洋地质过程与环境”(U1606401),“不同能源结构下有机物污染物海洋沉积记录的对比”(41206055);山东省泰山学者工程计划

作者简介:郭瑜璇(1992—),女,硕士研究生,主要研究方向为海洋沉积学,E-mail:guoyx_cos@163.com

通讯作者:乔淑卿(1979—),女,副研究员,博士,主要研究方向为海洋沉积学,E-mail:qiaoshuqing@fio.org.cn

收稿日期:2018-03-19;**改回日期:**2018-05-04. 文凤英编辑

derive from metallurgical industry and transportation. Cd has an unknown source of pollution, strongly influenced by human activities. The anomaly high Cr may be from textile industry. Inter-elemental correlation of heavy metals before the year of 1990 was worse than that after 1990, indicating that there may be more complex sources of heavy metal pollution after the year of 1990.

Key words: sediment; heavy metals; grain size; Bangkok Bay

泰国湾位于南海西南部,平均水深 45.5 m,最大水深约 83 m 位于中部。冬季盛行东北季风,产生气旋式环流,夏季盛行西南季风,产生反气旋式环流^[1]。湾内水团为双层结构,上层高温低盐水向外流出,下层低温高盐水向内流入,整体易受人类活动影响。曼谷湾位于泰国湾北部,地形相对平坦,最大水深不超过 30 m,区域气候温暖潮湿^[2,3]。注入湾内的主要河流有湄干河(Mae Klong River)、拉塞河(Tha Chin River)、湄南河(Chao Phraya River)和邦巴功河(Bang Pakong River),平均流量分别为 155、250、720、250 m³/s,最大流量分别为 1800、1400、5600、3000 m³/s,其中湄南河是最大的河流,同时也向湾内输送污染物最多^[4-6]。该河流域主要由农业用地和城市区域组成,河口区有渔业养殖活动,工业沿河发展^[7]。

金属元素以痕量水平存在于海洋环境中,随着泰国工业发展,工业废水排放增多导致曼谷湾产生了一系列重金属污染问题^[5,8]。曼谷湾环湾区域汇集了泰国绝大部分工业区,工业废水是主要污染物来源之一,石油泄漏、生活排废、养殖业等也是重要污染物来源。沉积物是记录金属污染的良好载体,前期研究表明,曼谷湾受到 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn 等重金属污染,特别是 Pb 污染较为明显^[9,10]。湄南河明显受到 Cd、Cu、Cr 和 Pb 污染^[4],湄干河河口附近水质受到了 V 和 Ni 的污染^[8],邦巴功河口区域上层沉积物中 Cu、Pb、Zn 明显富集^[7]。曼谷湾表层沉积物中重金属研究显示 Cd 和 Pb 存在明显的富集特征^[10],Cr、Zn、Cu 和 Pb 在细粒沉积物中富集^[11]。沉积物既是重金属的汇,随着时间的推移,又可能通过向水体释放或者被生物摄取,成为污染源。曼谷湾缺乏高分辨的沉积物测年资料,很少有关于曼谷湾河口区域沉积物重金属污染历史的报道。本文对 2015 年 7 月采集于曼谷湾海域的 GOT-11 柱状沉积物进行了 ²¹⁰Pb、¹³⁷Cs 活度,粒度测试和主、微量元素含量分析,着重分析了柱状沉积物中重金属元素(Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Cr、Zn)的含量变化规律,据此评价曼谷湾沉积物中的重金属元素富集水平,并探讨污染源。

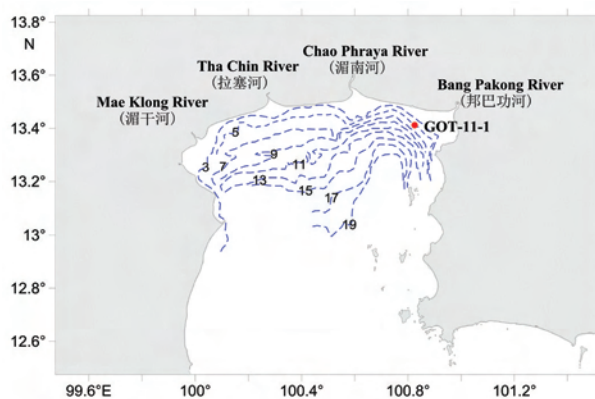


图1 曼谷湾(泰国湾北部)区域沉积物样品取样位置

Fig.1 Sampling location of the sediment core GOT-11-1 in Bangkok Bay(upper Gulf of Thailand)

1 材料与方法

1.1 样品采集

2015 年 7 月,利用人工重力取样法在曼谷湾内邦巴功河河口附近采集了一根沉积物柱样(GOT-11-1,图 1)。取样站位水深 8.6 m,柱样沉积物全长 155 cm,分析前样品保存于 4 °C 样品库。分样时,对半剖分柱样,一半进行物理和化学无损测试,另一半进行样品描述和取样,取样间隔为 2 cm。样品顶层为灰黑色软泥,整体呈青灰色,26~34 cm 为贝壳层,臭味明显。

1.2 分析方法

粒度分析:取适量样品先后加入 15 mL 15%的 H₂O₂ 和 5 mL 3 mol/L 的 HCl 去除样品中的有机质和碳酸盐,充分反应至无气泡产生后,通过多次离心洗去多余酸直至溶液呈中性。经超声波震荡分散后用 Mastersizer2000 型激光粒度仪进行粒度测试,仪器检测范围 0.02~2000.00 μm,测量准确性达 99%,重复性误差小于 1%。

²¹⁰Pb、¹³⁷Cs 活度测试:样品中 ²¹⁰Pb、¹³⁷Cs 活度采用 Canberra 公司生产的高纯锗低本底宽能 γ 谱仪系统(Canberra Be3830)。以 46.5 keV 能量处的峰计算样品中总 ²¹⁰Pb 的比活度,以 ²¹⁴Pb 和 ²¹⁴Bi 计

算本底 ^{210}Pb 比活度。以 661.66 keV 能量处的峰计算 ^{137}Cs 的比活度。选择恒定初始浓度模式法(Constant Initial Concentration)计算沉积速率。

元素分析:样品间隔 4 cm 进行元素分析。样品冻干后研磨至 200 目,存放在干燥皿内。每个样品取 50.00 ± 1.00 mg 放入聚四氟乙烯溶样管中,加入 1.5 mL 高纯 HNO_3 摇匀,再加入 1.5 mL 高纯度 HF 密封,在 190 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内保持 48h。冷却后的溶样管置于电热板上蒸至湿盐状,加入 1 mL 的 HNO_3 ,蒸干以去除残余的 HF,然后加入 1.5 mL 高纯度 HNO_3 、1.5 mL 超纯水和 0.5 mL Rh 内标溶液,密封后在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中保持 8h 以上,以保证对样品的完全提取。将上述样品转移至聚酯瓶中,用 2% 的 HNO_3 定容,转移 8~10 mL 至试验管中上机测试。本文使用 ICP-MS(X Series2)测定 Cr、Cd、Co、Cu、Pb、Ni;使用 ICP-OES (iCAP6300)测定 Zn 和常量元素。分析过程中,以 2% 的 HNO_3 溶液作为空白,以沉积物标准物质 GBW07311、GBW07313 为标准物质,绘制标准工作曲线,使用 GSD-9 标准沉积物监测和控制数据质量,测试误差在 2% 以内,元素测试回收率 96%~102%。粒度和元素分析在国家海洋局第一海洋研究所完成, ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 活度测试在华东师范大学完成。

2 结果分析

2.1 河口区沉积物沉积速率及粒度组成

拟合测定的 ^{210}Pb 活度结果可得沉积柱状样沉积速率约 2.3 cm/a。测定 ^{137}Cs 活度,放射性活度从沉积柱底部到顶部逐渐减小,在 77 和 121 cm 出现极大值(图 2),依据核试验累积出现峰值的年代(1963 年)及切诺贝利核电站爆炸出现峰值的年代(1986 年),将这 2 个深度的年代定为 1986 年和 1963 年,进而沉积物 0~77 cm 沉积速率约为 2.6 cm/a,77~121cm 为 1.9 cm/a,整体平均为 2.3 cm/a。本论文中使用沉积速率值为 2.3 cm/a,因此,柱状沉积物的时间框架为 1948—2015 年。

整体而言,柱状沉积物粒度较细,中值粒径变化范围为 7.2~8.2 μm ,均值为 7.8 μm ,分选系数范围为 1.2~2.0,均值为 1.3。样品中砂、粉砂和黏土组分的平均含量分别为 0.3%、74.0%、25.8%。样品自下而上,砂含量基本不变,偶有高值,粉砂含量呈增加趋势,黏土含量呈减少趋势,沉积物组成明显变细(图 3)。

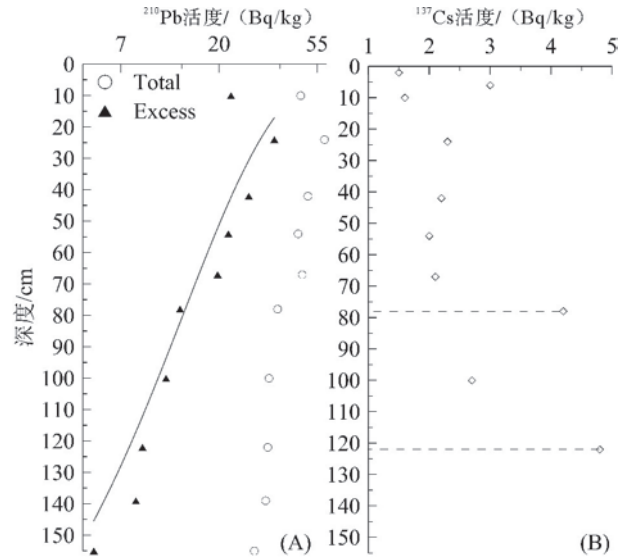


图 2 沉积物 ^{210}Pb 活度、剩余活度(A)及 ^{137}Cs 活度数据(B)

Fig.2 Total and excess ^{210}Pb activity(A) and ^{137}Cs activity(B) with depth

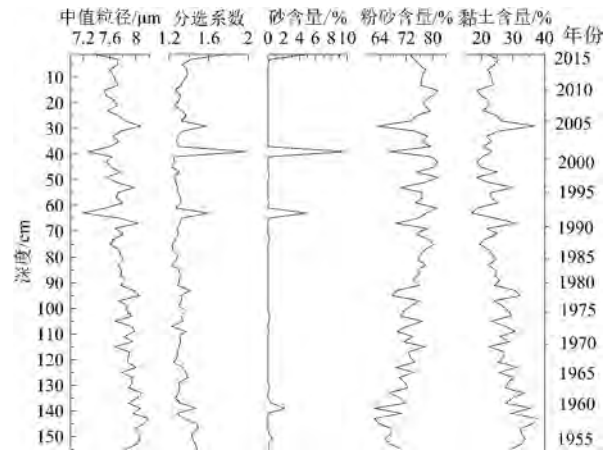


图 3 沉积物粒度参数变化

Fig.3 Vertical variation of grain size parameters of the core

2.2 河口区沉积物重金属含量变化趋势

沉积物中重金属元素 Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Cr、Zn 含量范围分别是 0.07~0.19、26.13~60.83、18.10~20.96、41.77~48.54、26.15~32.38、75.83~89.77、82.79~108.78 mg/kg,均值分别为 0.11、29.60、19.78、44.18、28.99、80.93、99.01 mg/kg(表 1)。

沉积物重金属元素含量随时间变化趋势(图 4):Cd、Cu、Zn 整体增长趋势明显,以 1990 年(65 cm 处)为界大致可分为 2 部分。Cu 和 Zn 在 1990 年前增长较快,1990 年后则稳定保持较高的水平,Cd 在 1990 年附近有极值出现,1990 年前后都具有稳定增长的趋势。Co 在 1958 年(130 cm 处)急剧增加,

表 1 沉积物中重金属元素含量 (mg/kg) 和污染累积

Table 1 Concentration(mg/kg) and pollution accumulation indices of heavy metals in the sediment

元素及元素比值	含量范围(均值)	I_{geo} 范围(均值)	E_i	ERL	ERM
Cd	0.07~0.19(0.11)	1.64~3.08(2.29)	140.00~378.00(210.27)	1.2	9.6
Co	18.10~20.96(19.78)	0.30~0.51(0.43)	9.23~10.69(10.09)	—	—
Cu	26.15~32.38(28.99)	1.11~1.41(1.25)	16.14~19.99(17.90)	34	270
Pb	26.13~60.83(29.60)	1.42~2.64(1.60)	20.10~46.79(22.77)	46.7	218
Zn	82.79~108.78(99.01)	1.70~2.09(1.96)	4.87~6.40(5.82)	150	410
Cr	75.83~89.77(80.93)	1.34~1.58(1.43)	7.58~8.98(8.09)	—	—
Ni	41.77~48.54(44.18)	0.41~0.62(0.49)	9.94~11.56(10.52)	20.9	51.6

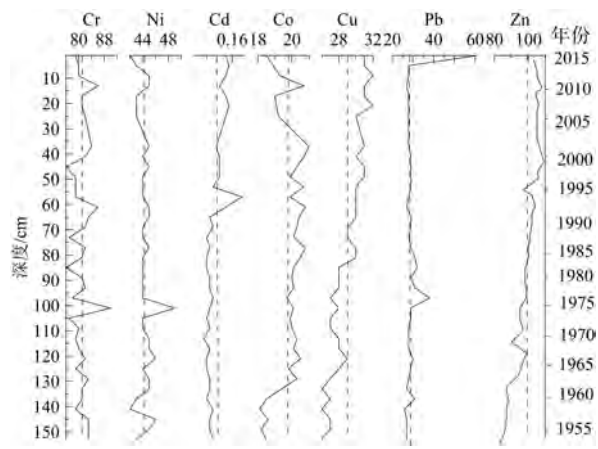


图 4 沉积物重金属元素含量 (mg/kg)

Fig.4 Vertical variations of heavy metal concentration in the sediment core(mg/kg)

1958—2002 年含量高于平均值,2002 年(30cm 处)后又急剧降低。Ni 整体变化不大,在 1973 年(101cm 处)有极大值出现。Cr 基本在平均值附近波动,在 1973 年出现极大值,在 1998 年、1988 年和 1982 年(45、73、85cm 处)出现极小值。Pb 除了 1955 年、1975 年和 2013 年(137、97、1cm 处)有 3 次峰值出现,其他年份保持在平均值附近无明显变化。与 1982 年曼谷湾内平均值^[5,12]相比,本沉积柱

状样的 7 种元素含量都有升高(1982 年 Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Cr、Zn 含量平均值分别是 0.015、6.5、9.8、21、8.1、20、17mg/kg),尤其是 Cd、Cr、Zn 升高了 4~6 倍。与 2010 年沉积物表层样的研究结果相比^[11],本研究同一时期层位沉积物 Cd 含量没有明显变化,Cu、Pb、Zn 含量有所上升(Cd、Co、Cu、Pb、Zn 元素 2010 年表层样测得含量分别为 0.12、21.67、29.2、30.2、97mg/kg)。与 2011—2012 年泰国湾近岸区域表层样平均值相比^[11],本研究同时期层位沉积物的 Cr、Zn、Ni、Cu 和 Pb 高于泰国湾近岸区域当时的平均水平(Cr、Zn、Co、Ni、Cu、Pb 平均含量分别为 53.15、46.42、11.09、25.28、11.9、23.61mg/kg)。

3 讨论

3.1 元素富集水平

与中国东部大陆上地壳元素丰度^[19](Cr、Zn、Co、Ni、Cu、Pb、Cd 含量分别为 80、70、17、38、32、18、0.079mg/kg)相比,Pb 和 Cd 元素超出元素丰度较多(64%和 40%),明显受到人类活动影响。与中国主要河口及近海区域的金属元素含量(表 2)相

表 2 中国主要河口及近海沉积物重金属元素含量

Table 2 Heavy metal concentration(mg/kg) in sediments from the main estuaries of China

	Zn	Cr	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
黄河口新生湿地沉积物岩心(平均值) ^[13]	80.84	79.45	14.25	34.92	27.06	0.26	26.92
渤海西部表层沉积物(平均值) ^[14]	75.7	68.9	—	30.3	25.5	0.14	22.3
长江口表层沉积物(平均值) ^[15]	—	—	—	—	26.1	0.13	23
长江口表层沉积物(平均值) ^[16]	95	40	—	—	26	0.074	64
珠江口海域 ^[17]	130.4	86.3	—	—	39.4	0.2	53.3
南海陆架 ^[18]	54.4	39.3	—	—	7.43	0.18	15.6

注:“—”表示研究中没有对应值

比,本研究样品除 Cd 含量基本低于中国主要河口及近海沉积物以外,其他元素含量略高于南海陆架的含量,其他的元素含量与上述数据相比没有非常明显的差别,整体较中国大部分海区受人类活动影响更少,说明曼谷湾河口区相比其他中国大陆河口区受到人类活动影响可能更弱。

本文讨论元素富集水平所用到的背景值全部采用该区域 1983、1984 年发表数据,Cd、Pb、Co、Ni、Cu、Cr、Zn 值分别是 0.015×10^{-6} 、 6.5×10^{-6} 、 9.8×10^{-6} 、 21×10^{-6} 、 8.1×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 17×10^{-6} [5,12]。

首先利用地累积指数法来评估河口沉积物中的重金属元素富集程度[20,21]。计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C^i / (K C_n^i)]$$

其中 C^i 为实测元素含量, K 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数,一般取 1.5; C_n^i 为相应元素的地球化学背景值。计算结果见表 1。根据 I_{geo} 可将污染的等级进行划分(标准见文献[21])。计算结果显示(表 1),沉积物样品 Cd 平均地累积指数大于 2,属于中度污染;Cu、Pb、Zn、Cr 地累积指数均大于 1,属于偏中度污染;Co 和 Ni 为轻度污染。

计算单一重金属生态风险系数 E_r^i , 首先计算单一元素污染指数 C_f^i [22-24], 计算公式为:

$$C_f^i = C^i / C_n^i$$

据此计算单一重金属生态风险系数 E_r^i , 公式为:

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i$$

T_r^i 为单个污染元素的毒性响应参数, Hakan-son[24]所给出的计算公式为:

$$T_r^i = St^i \cdot \sqrt{5} / \sqrt{\text{BPI}}$$

如要计算 T_r^i , 必须要算得生物生产指数 BPI。目前在计算潜在生态危害指数时, 一般直接采用毒性系数 St^i 代替毒性响应参数, 且本文所用样品为柱状样, BPI 相同, 因此使用 St^i 代替 T_r^i 。Cd 的 T_r^i 取 30, Pb、Co、Ni、Cu 取 5, Cr 和 Zn 分别取 2 和 1[22,24]。 E_r^i 分级标准见文献[22]和[24]。样品各元素的 E_r^i 平均值评级结果为: Co、Zn、Cr、Cu 和 Ni 轻微生态危害, Pb 轻微至中等生态危害, Cd 很强至极强生态危害。

比较两个评价指标计算结果(表 1), 可以发现, I_{geo} 反映的各个元素的污染程度大小的顺序为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ 。对于单一重金属生态风险系数而言, 因 Pb 和 Cu 的毒性系数较大而 Zn 的毒性系数最小, 造成这几种元素的单一元素的潜

在生态风险参数 E_r^i 评级顺序发生变化, 为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Zn}$ 。 I_{geo} 和 E_r^i 的评价侧重点不同, 前者主要反映各元素与背景值的对比, 着重反映污染累积程度, E_r^i 则考虑了不同重金属的生物毒性和生态危害程度, 但 I_{geo} 没有考虑元素对生物的影响, E_r^i 则有一定的主观性以及地域限制, 因此需要结合起来相互补充验证。本文样品的 2 个评价结果基本相似, Cd 的 2 个指标最高, Pb、Cu 和 Zn 也处于较高污染水平, Cr、Ni 和 Co 污染水平较低。Cd 的快速累积和高污染程度表征着 Cd 的潜在生态风险较高。

样品各元素含量的绝对值与泰国沉积物环境质量基准相比, Ni 含量超出了标准规定的效应区间低值(MRL), 但没有超过规定的效应区间中值(ERM), Cd、Zn、Cu 和 Pb 元素都没有超出标准规定的效应区间低值[25](表 1)。

3.3 沉积物中重金属污染来源

通常认为, 元素之间显著的相关性可反映它们有共同的来源或影响因子[26]。从表 3 中可以看出, Cd-Cu-Zn 呈现强相关, Cr-Ni 以及 Co-Ni 之间呈现中等程度的相关性, 其他元素之间的相关性极低。这表明 Cd、Cu、Zn 可能有相同的来源, Ni-Cr 和 Ni-Co 可能分别有相同的来源, 其他元素则可能不同源。Cd、Co、Cu、Zn 与粉砂粒级有较好的正相关性, Pb 与砂粒级有较好相关性, 但排除最上层异常极大值后没有显著相关性(表 3)。早期研究结果显示, 泰国湾沉积物中 Al、Ti 和 Sc 的协变性一致, 这些元素可以作为标准化元素消除粒度和矿物等对沉积物中其他人类输入金属元素浓度的影响[10], 然而本研究样品的所有重金属元素与 Al 的相关性都很差(表 3)。上述重金属元素与 Al 的相关性说明, 沉积物样品中重金属元素可能并非主要赋存于难溶于酸的残渣相中, 而是更多以酸溶相存在, 源自非自然状态下陆源的输入[10]。因此, 在本研究的时间框架内各重金属元素含量的变化受到多种人为排放或自然环境的影响。

20 世纪后半叶, 随着泰国工业发展, 汽车业和其他工业使用化石燃料猛增, 合金和电子产品大量生产, 产生了大量富含 Pb、Cr 等重金属元素的污染物。这些污染物中很大一部分随着河流进入曼谷湾[27]。Cd、Cu、Zn 元素以及 Pb 元素也可以经金属冶炼、化石燃料燃烧、汽车工业排放等释放到近海海洋环境中[28-31]。本研究沉积柱 1990—1995 年(55~65 cm)之间 Cd 存在明显的峰值, Zn 仅有微弱的峰

表 3 曼谷湾沉积物中金属元素含量 (mg/kg) 之间和沉积物各粒级组分 (%) 的相关性分析

Table 3 Correlation of heavy metals with sand, silt and clay fractions of the sediment from Bangkok Bay

	Zn	Cr	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Al ₂ O ₃	砂	粉砂	黏土
Zn	1.000										
Cr	−0.103	1.000									
Co	0.499 **	0.134	1.000								
Ni	−0.037	0.538 **	0.448 **	1.000							
Cu	0.874 **	0.016	0.297	−0.080	1.000						
Cd	0.517 **	0.027	−0.165	−0.304	0.645 **	1.000					
Pb	0.141	−0.212	−0.186	−0.300	0.151	0.121	1.000				
Al ₂ O ₃	−0.238	0.477 **	0.064	0.037	−0.172	−0.036	−0.103	1.000			
砂	0.069	−0.135	−0.299	−0.333 *	0.168	0.187	0.933 **	−0.024	1.000		
粉砂	0.759 **	−0.162	0.461 **	−0.119	0.706 **	0.422 **	0.011	−0.240	−0.054	1.000	
黏土	−0.766 **	0.185	−0.404 *	0.178	−0.732 **	−0.453 **	−0.178	0.242	−0.126	−0.984 **	1.000

** : 相关性的显著性在 0.01 水平 (双尾检验)

* : 相关性的显著性在 0.05 水平 (双尾检验)

值,且 Cu 含量不变(图 4),表明沉积物中 Cd 的突然增加也可能受沉积环境如 pH 值、Eh、水体盐度以及水动力等因素的影响。据沉积物 Cd 含量超过背景值的时间节点将沉积柱样分为 1990 年前与 1990 年后 2 段,分别进行元素之间的相关性分析(表 4、表 5)。

分段后分别做相关性分析,2 段中各元素及粒度之间的相关性仍然较差。1990 年前段(表 4)Zn-Cu-Co 以及 Cr-Ni 元素之间存在强相关性,Zn-Cu-Co 与粉砂之间存在强相关性,1990 年后段(表 5)仅 Co-Ni 和 Cr-Al 存在元素间的强相关性,Pb-粉砂虽

存在强相关性,但排除最上层的极大值后仍不存在明显相关性。将 2 段各元素及粒度之间的相关性对比,发现 1990 年前较 1990 年后相关性略好,值得注意的是 1990 年前 Cu-Zn 之间存在显著强相关,而 1990 年后不存在。Cu、Zn、Cd 在自然界中一般共同赋存于硫化物矿物中,有相同来源,理论上应具有很强的相关性,而 Cd 在 1990 年前后 2 段与 Cu 和 Zn 都没有显著的相关性,且 Cd 元素含量明显超过背景值,因此 Cd 存在人为污染来源。Cu-Zn 相关性前后相差较大,说明 1990 年后的污染源比之前的更为复杂。一般认为,金属冶炼和交通会产生 Zn、Cu 和

表 4 1948—1990 年曼谷湾沉积物中金属元素含量 (mg/kg) 之间和沉积物各粒级组分 (%) 的相关性分析

Table 4 Correlations of heavy metals and sand, silt, clay fractions of the sediment from Bangkok Bay (1948—1990)

	Zn	Cr	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Al ₂ O ₃	砂	粉砂	黏土
Zn	1.000										
Cr	−0.088	1.000									
Co	0.864 **	−0.048	1.000								
Ni	0.266	0.688 **	0.362	1.000							
Cu	0.784 **	0.078	0.739 **	0.302	1.000						
Cd	−0.390	0.251	−0.422	−0.152	−0.469 *	1.000					
Pb	0.526 *	−0.293	0.319	−0.073	0.273	−0.025	1.000				
Al ₂ O ₃	−0.196	0.282	−0.026	−0.081	−0.088	0.275	−0.350	1.000			
砂	−0.280	−0.059	−0.369	−0.274	−0.196	−0.240	0.095	−0.107	1.000		
粉砂	0.741 **	−0.399	0.629 **	−0.101	0.609 **	−0.312	0.547 *	−0.251	−0.025	1.000	
黏土	−0.733 **	0.400	−0.618 **	0.109	−0.603 **	0.318	−0.550 *	0.253	−0.004	−1.000 **	1.000

** : 相关性的显著性在 0.01 水平 (双尾检验)

* : 相关性的显著性在 0.05 水平 (双尾检验)

表 5 1990—2015 年曼谷湾沉积物中金属元素含量(mg/kg)之间和沉积物各粒级组分(%)的相关性分析
Table 5 Correlations of heavy metals and sand, silt, clay fractions of the sediment from Bangkok Bay (1990-2015)

	Zn	Cr	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Al ₂ O ₃	砂	粉砂	黏土
Zn	1.000										
Cr	-0.324	1.000									
Co	-0.065	0.381	1.000								
Ni	-0.024	0.311	0.794**	1.000							
Cu	0.402	-0.012	-0.426	-0.076	1.000						
Cd	0.120	-0.011	-0.507*	-0.351	0.433	1.000					
Pb	-0.130	-0.221	-0.462	-0.553*	0.120	0.097	1.000				
Al ₂ O ₃	-0.230	0.851**	0.300	0.230	-0.112	0.055	0.015	1.000			
砂	-0.164	-0.200	-0.471	-0.554*	0.119	0.108	0.995**	0.018	1.000		
粉砂	-0.001	0.108	0.228	0.334	0.037	0.002	-0.376	-0.076	-0.360	1.000	
黏土	0.070	-0.032	-0.047	-0.126	-0.089	-0.047	-0.014	0.074	-0.033	-0.921**	1.000

** :相关性的显著性在 0.01 水平(双尾检验)
* :相关性的显著性在 0.05 水平(双尾检验)

Cd。锡是泰国主要的矿产资源,20 世纪 70 年代产量位居世界前列,且不断有新的工厂投入生产^[32];2004 年泰国第一家铜厂正式运营^[33];泰国汽车产量和汽车销量基本保持持续增长趋势,1989—1996 年国内汽车销量翻了 3 倍^[34]。Cd、Cu 和 Zn 的增长趋势与泰国相关产业的发展基本吻合,1990 年后经济发展与消费量的增加以及更多工业生产使得这些元素的来源更为复杂。Cd 可能存在其他未知工业污染源。

Cr 元素含量围绕平均值变化较大,1973 年出现明显极大值后,除几个极小值点外,基本保持在略高于平均值的水平,极小值点出现在 1982、1988 和 1998 年。泰国纺织业是其支柱产业之一,Cr 作为一种重金属污染元素,在纺织业中被作为助染剂和媒染剂使用^[35]。1970 年泰国政府开始扶持纺织业,至 1973 年,纱锭数量翻倍。泰国纺织业大部分时间保持较高的生产水平,但是发展状况易受金融危机影响^[36,37],金融危机导致通货膨胀、资金断链等后果,使得众多泰国纺织企业破产。1982 年和 1988 年的全球金融危机以及 1997—1998 年自泰国发生的金融危机导致纺织企业纷纷破产停产,对应年份的 Cr 元素含量出现极小值。

Co 和 Ni 元素 1990 年前为弱相关,1990 年后为强相关,整体为显著中等程度相关。Co、Ni 在自然界中多赋存于磁铁矿及硫化物矿床中,然而样品前后期 Co-Ni 相关系数变化较大,因此元素来源应该有较大变化。Co 和 Ni 的实际浓度与背景值相比有增加,从地累积指数方面衡量没有形成明显的污

染,目前 Co 和 Ni 没有找到较为明确的污染来源。Pb 含量除去 2 个异常值后基本没有变化,可能受到金属冶炼、垃圾焚烧、交通等多方面的影响。

4 结论

- (1) ²¹⁰Pb、¹³⁷Cs 活度测试表明,本研究样品沉积时间框架为 1948—2015 年,平均沉积速率约为 2.3 cm/a。样品中值粒径整体随时间稳定增大,主要是粉砂含量持续增多的结果。沉积物中重金属元素含量与早期相比都有所增高,特别是 Cd、Zn、Pb、Cr 含量增长趋势明显。根据地累积指数法评估各元素污染程度,指数由大到小为: Cd> Zn> Pb> Cr> Cu> Ni> Co, Cd 为中度污染, Ni 和 Co 为轻度污染。各元素潜在生态风险参数由高到低为: Cd> Pb> Cu> Ni> Co> Cr> Z。与泰国沉积物环境质量标准相比,除 Ni 含量之外,其他元素都没有超出标准规定的效应区间低值。
- (2) 重金属元素含量变化受人为因素影响较大,元素污染存在多种来源: Ni、Co 相比其他重金属元素富集水平低,在本研究的沉积年代框架中没有非常明显单一的来源。Cd、Cu、Zn 来源可能是金属冶炼和交通。Cr 元素可能来源于泰国纺织业。1990 年后重金属污染源较 1990 年前更为复杂。
- 致谢: 特别感谢自然资源部第一海洋研究所刘升发副研究员、胡利民研究员、李小艳副研究员、方习生高工和杨刚高工完成现场沉积物采集工作,感

谢华东师范大学毕倩倩工程师协助完成放射性同位素测试工作。

参考文献 (References)

- [1] Tomczak M, Godfrey J S. Regional Oceanography: An Introduction[M]. Elsevier, 2013.
- [2] Wattayakorn G. Petroleum pollution in the Gulf of Thailand: A historical review[J]. Coastal Marine Science, 2012, 35(1): 234-245.
- [3] Hu L M, Shi X F, Bai Y Z, et al. Distribution, input pathway and mass inventory of black carbon in sediments of the Gulf of Thailand, SE Asia[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2016, 170:10-19.
- [4] Polprasert C. Heavy metal pollution in the Chao Phraya River estuary, Thailand[J]. Water Research, 1982, 16(6): 775-784.
- [5] Hungspreugs M, Yuangthong C. A history of metal pollution in the Upper Gulf of Thailand [J]. Marine Pollution Bulletin, 1983, 14(12):465-469.
- [6] Thaicharoen C, Gupta A D, Vongvisessomjai S. Implications of effluent discharge from a proposed wastewater treatment plant on coastal water quality in the Upper Gulf of Thailand [J]. Water International, 2007, 32(4):644-660.
- [7] Cheevaporn V. History of heavy metal contamination in Bang Pakong River Estuary, Thailand[J]. Journal of Theence Society of Thailand, 1995, 20(1):9-22.
- [8] Censi P, Spoto S E, Saiano F, et al. Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand[J]. Chemosphere, 2006, 64(7):1167-76.
- [9] Pradit S, Shazili N A M, Towatana P, et al. Trace metals, grain size and organic matter in sediment from a coastal area of Thailand and Malaysia[J]. Aquatic Ecosystem Health & Management, 2016, 19(4):345-354.
- [10] 乔淑卿, 石学法, 高晶晶, 等. 曼谷湾沉积物重金属元素的富集效应与生物有效性[J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3445-3451.[QIAO Shuqing, SHI Xuefa, GAO Jingjing, et al. Enrichment and bioavailability of heavy metals in sediments of the Bangkok Bay[J]. China Environmental Science, 2015, 35(11):3445-3451.]
- [11] Liu S F, Shi X F, Yang G, et al. Distribution of major and trace elements in surface sediments of the western Gulf of Thailand: Implications to modern sedimentation[J]. Continental Shelf Research, 2016, 117:81-91.
- [12] Windom H L, Silpipat S, Chanpongsang A, et al. Trace metal composition of and accumulation rates of sediments in the Upper Gulf of Thailand[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 1984, 19(2):133-142.
- [13] 王启栋, 宋金明, 李学刚, 等. 黄河口新生湿地沉积物中的金属元素及其环境指示意义[J]. 海洋科学集刊, 2016.[WANG Qidong, SONG Jinming, LI Xuegang, et al. Metal elements in the sediment of the newly created wetlands of Yellow River Estuary and their environmental significances[J]. Studia Marina Sinica, 2016.]
- [14] 蓝先洪, 顾兆峰, 密蓓蓓, 等. 渤海西部表层沉积物中重金属的环境地球化学特征[J]. 现代地质, 2017, 31(2):367-373. [LAN Xianhong, GU Zhaofeng, MI Beibei, et al. Environmental geochemical characteristics of heavy metals in surface sediments from the western Bohai Sea[J]. Geoscience, 2017, 31(2):367-373.]
- [15] 赵敏, 张丽旭. 长江口海域表层沉积物环境质量的综合评价[J]. 长江流域资源与环境, 2016, 25(2):284-291. [ZHAO Min, ZHANG Lixu. The comprehensive assessing of surface sediments environmental quality in Changjiang estuary in-shore[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2016, 25(2):284-291.]
- [16] 薛彬, 郑刚, 李铁军, 等. 长江河口外海柱状沉积物重金属来源判别[J]. 广州化工, 2016, 44(20):119-120. [XUE Bin, ZHENG Gang, LI Tiejun, et al. Sources identification of heavy metals of Changjiang estuary[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(20):119-120.]
- [17] 黄向青, 梁开, 刘雄. 珠江口表层沉积物有害重金属分布及评价[J]. 海洋湖沼通报, 2006(3):27-36. [HUANG Xiangqing, LIANG Kai, LIU Xiong. The distribution and assessment of heavy metals in surficial sediments in the Pearl River estuary[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2006(3):27-36.]
- [18] 张远辉, 杜俊民. 南海表层沉积物中主要污染物的环境背景值[J]. 海洋学报(中文版), 2005, 27(4):161-166. [ZHANG Yuanhui, DU Junmin. Background values of pollutants in sediments of the South China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2005, 27(4):161-166.]
- [19] Gao S, Luo T C, Zhang B R, et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(11):1959-1975.
- [20] Alhashemi A H, Karbassi A R, Kiabi B H, et al. Accumulation and bioaccessibility of trace elements in wetland sediments[J]. African Journal of Biotechnology, 2011, 10(9): 1625-1636.
- [21] Zalewska T, Woron J, Danowska B, et al. Temporal changes in Hg, Pb, Cd and Zn environmental concentrations in the southern Baltic Sea sediments dated with ^{210}Pb method [J]. Oceanologia, 2015, 57(1):32-43.
- [22] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8):975-1001.
- [23] 徐方建, 田旭, 刘兆庆, 等. 胶州湾潮间带表层沉积物重金属污染评价[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6):2239-2247. [XU Fangjian, TIAN Xu, LIU Zhaoqing, et al. Evaluation of heavy metals pollution in surface sediments of the intertidal Jiaozhou Bay, China[J]. China Environmental Science, 2017, 37(6):2239-2247.]
- [24] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2):112-

- 115.[XU Zhengqi, NI Shijun, TUO Xianguo, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2):112-115.]
- [25] Thongraar W. Heavy metals contamination in sediments along the eastern coast of the gulf of Thailand[J]. Environment Asia, 2008, 1(1):37-45.
- [26] Zaharescu D G, Hooda P S, Soler A P, et al. Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Respomuso, Central Pyrenees[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(11):3546-53.
- [27] Hungspreugs M, Silpipat S, Tonapong C, et al. Heavy metals and polycyclic hydrocarbon compounds in benthic organisms of the Upper Gulf of Thailand [J]. Marine Pollution Bulletin, 1984, 15(6):213-218.
- [28] Cheevaporn V, Menasveta P. Water pollution and habitat degradation in the Gulf of Thailand[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47(1): 43-51.
- [29] Sudsandee S, Tantrakarnapa K, Tharnpoophasiam P, et al. Evaluating health risks posed by heavy metals to humans consuming blood cockles (*Anadara granosa*) from the Upper Gulf of Thailand[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(17): 14605-14615.
- [30] Freije A M. Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review[J]. Journal of the Association of Arab Universities for Basic & Applied Sciences, 2015, 17(C):90-100.
- [31] Hu L M, Shi X F, Qiao S Q, et al. Sources and mass inventory of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gulf of Thailand: Implications for pathways and energy structure in SE Asia[J]. Science of the Total Environment, 2016, 575(2017):982-995.
- [32] 陈维东. 泰国新的锡冶炼厂[J]. 中国有色冶金, 1979(4):65. [CHEN Weidong. New tin smelter in Thailand[J]. Chian Nonferrous Metallurgy, 1979(4):65.]
- [33] 陈汉春. 泰国铜厂考察后记[J]. 铜业工程, 2004(1):6-8. [CHEN Hanchun. Review on the visit in Thailand copper [J]. Copper Engineering, 2004(1):6-8.]
- [34] 李瑞霞. 泰国汽车业的发展与展望[J]. 东南亚南亚研究, 2004(4): 31-35. [LI Ruixia. Development and prospect of Thailand automobile industry[J]. Southeast Asian and South Asian Studies, 2004(4):31-35.]
- [35] 汤克勇. 铬的污染源及其危害[J]. 皮革科学与工程, 1997(1): 33-37. [TANG Keyong. Sources and harmfulness of chromium pollution[J]. Leather Science and Engineering, 1997(1):33-37.]
- [36] 司伟. 饱受金融危机煎熬的泰国纺织业[J]. 现代丝绸科学与技术, 1998(5):40+19. [SI Wei. Thai textile industry suffering from financial crisis[J]. Modern Silk Science & Technology, 1998(5):40+19.]
- [37] 佚名. 泰国纺织工业的设备与产量[J]. 上海纺织科技, 1974(3):15. [Nameless. Equipment and output of Thailand textile industry[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 1974(3):15.]