

# 渤海湾及其附近海域沉积物中 Cu, Pb, Zn, Cd 环境背景值的研究\*

李淑媛 郝静

(国家海洋局海洋环境保护研究所, 大连 116023)

**摘要** 根据渤海湾及其毗邻河口区 10 柱岩芯样细颗粒 ( $<0.063\text{mm}$ ) (于 1983—1985 年采集) 中重金属含量特点, 结合  $^{210}\text{Pb}$  年代学编年资料, 用未受人类影响沉积层中元素含量, 藉统计学方法获得渤海湾岩芯样中 Cu, Pb, Zn, Cd 的分布类型, 并根据各区重金属的含量水平, 用 $t$ 检验法获得了渤海湾 Cu, Pb, Zn, Cd 的环境背景值。

**关键词** 渤海湾 沉积物 环境背景值 含量

国外有关环境背景值的工作 70 年代以来已全面开展<sup>[2]</sup>。我国 70 年代中期开始了在土壤、水体、生物等方面背景值的研究<sup>[1-3]</sup>, 但用岩芯样并结合  $^{210}\text{Pb}$  编年研究海洋沉积物中重金属的环境背景值, 尚不多见。

## 一、环境概况

调查区是以清河口至老黄河口联线为其东界, 南、北、西至高潮线。面积约为  $1.6 \times 10^4 \text{km}^2$ , 约占渤海面积的 20%。平均水深为 12.5m。沿岸广布第四纪松散沉积物。该区除海河口、北塘口一带为细粒沉积外, 沉积物为湾中部细、沿岸较粗的带状分布。水动力活跃的湾东北部沿岸, 含细粒粘土成分甚微, 而湾中部分布的主要是粘土、浮泥和粉砂质泥。

渤海湾沿岸河流众多, 对湾内环境有影响的河流主要有: 黄河(自 70 年代初入莱州湾)、海河、蓟运河等。黄河多年最大输沙量为  $2.1 \times 10^9 \text{t}$  (1958 年), 年均输沙量为  $1.12 \times 10^9 \text{t}$ , 占渤海输沙量的 90% 以上, 小于 0.06mm 的泥沙颗粒占输沙量的 94.2%; 海河年平均输沙量为  $9 \times 10^6 \text{t}$ , 小于 0.05mm 的泥沙占总输沙量的 80%; 蓟运河年平均输沙量为  $1.84 \times 10^5 \text{t}$ , 蓟运河与永定新河汇合入渤海湾。

## 二、样品采集与分析

本次研究的岩芯样, 是在 1983—1985 年期间采集的。湾内样品的采集用长箱式静压取样器, 河口潮滩区的样品以挖探槽的方法取得。采样站位见图 1。

为获得该区重金属环境背景值, 在渤海中央盆地 (P3 站) 采集一柱样, 以作对比。岩芯样 0—30cm 间, 取 2—3cm 为一段, 30cm 以下, 取 5cm 为一段, 收集在预先清洗的塑料

\* 本文得到陈静生、吴景阳、刘闻贤老师悉心指导, 何宝林老师清绘图件, 一并致谢。  
接受日期: 1990 年 3 月 29 日。

袋中。将采集的样品，在室内提取小于 0.063mm 的细颗粒。用硝酸、氢氟酸、高氯酸溶样。样品测试，Cu, Zn 使用火焰原子吸收法；Pb, Cd 用石墨炉原子吸收法。

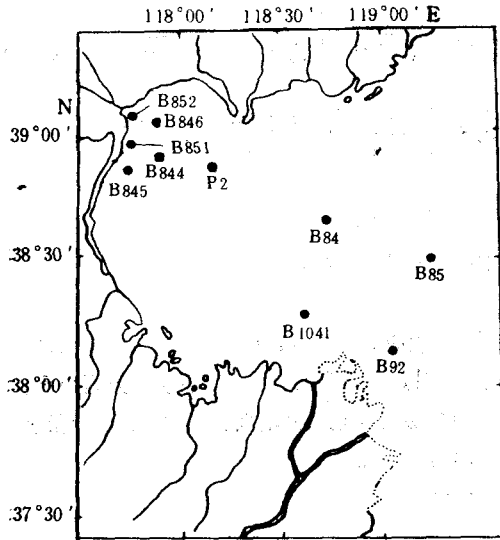


图 1 渤海湾岩芯样站位图

Fig. 1 Core Sample locations in the Bohai Bay

### 三、结果与讨论

#### 1. 渤海湾底质沉积环境

调查区岩芯样沉积类型分布总体趋势为：黄河口以粉砂和粗粉砂较多；海河口和蓟运河口及邻近浅水域多为浮泥（表层）、泥和粉砂质泥（下层）；湾中部多为泥和粉砂互层；渤海中央盆地多出现泥质粉砂和泥质粗粉砂。

渤海湾表层沉积物 pH, Eh, 以及  $S^{2-}$ , Fe, Mn 的含量见图 2。  $S^{2-}$  高含量区分布在海河口附近, 其值为  $365 \times 10^{-6}$  (B846 站),  $326 \times 10^{-6}$  (B851 站), 黄河口及湾中部分别为  $14 \times 10^{-6}$ ,  $42 \times 10^{-6}$ 。

Fe, Mn 分布以北塘口 (B852 站) 为最高, 分别为 4.31%, 0.11%; 黄河口分别为 1.67%, 0.036%; 湾中部则分别为 3.86%, 0.075%。

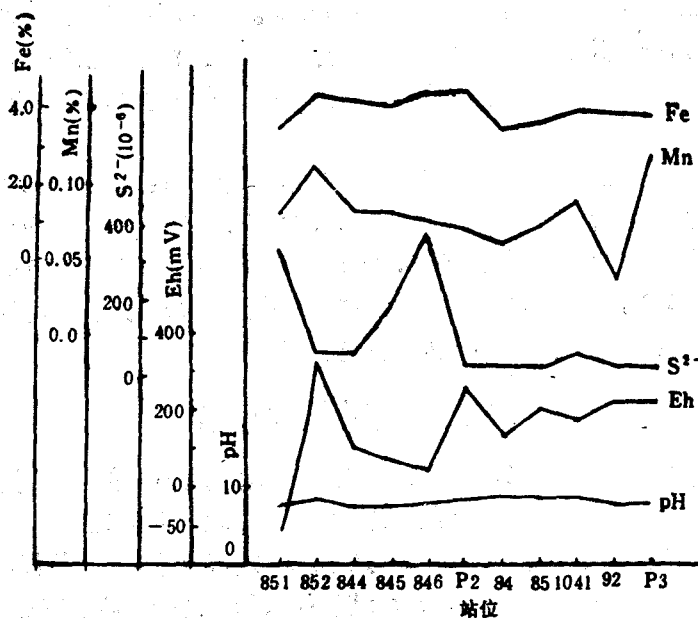


图 2 渤海湾表层沉积物环境因子变化趋势

Fig. 2 The variation of environmental factors of surface sediments in the Bohai Bay

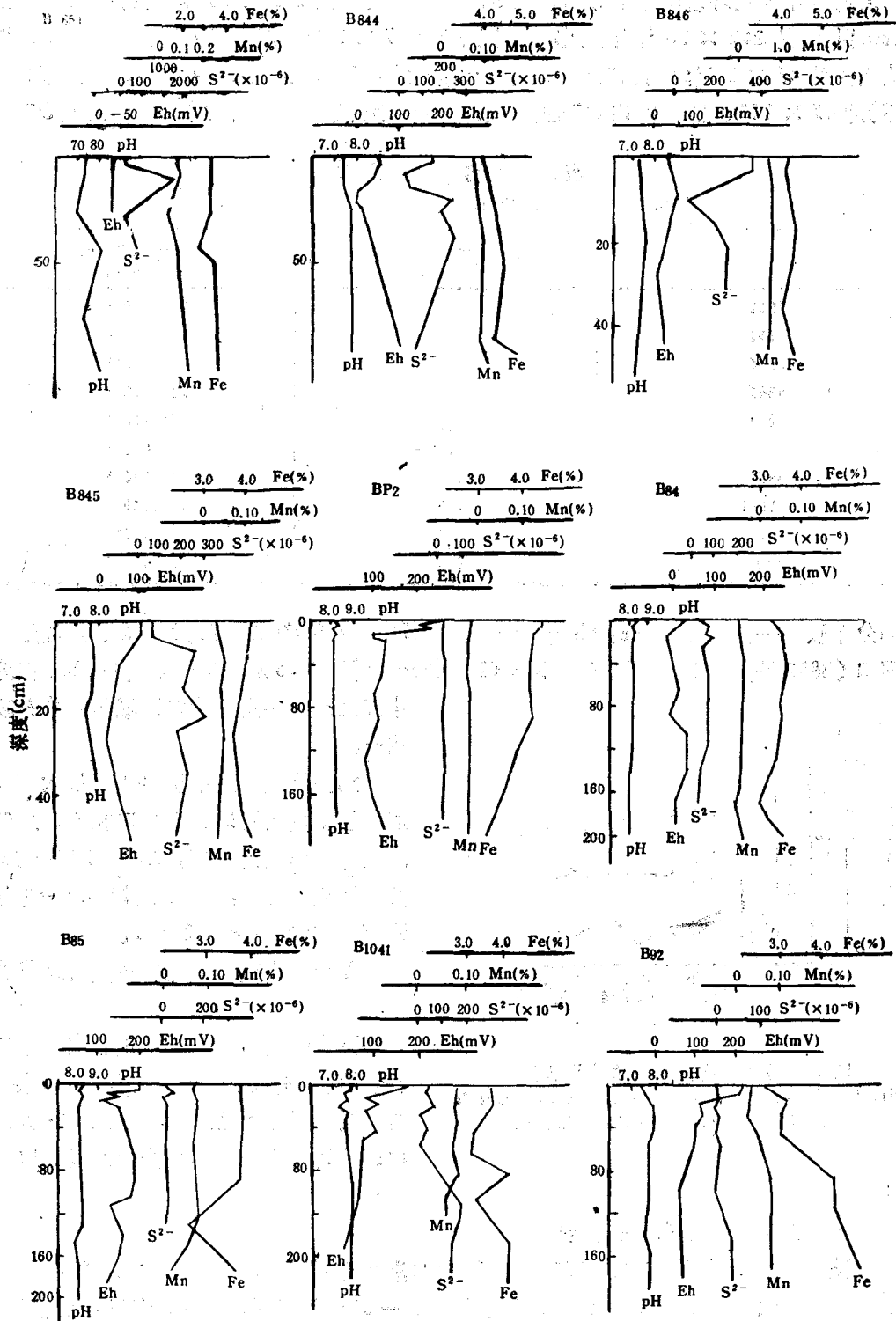


图 3 渤海湾岩芯样某些环境组分的分布

Fig. 3 The vertical distributions of environmental factors of the core samples in the Bohai Bay

岩芯样中某些环境组分的分布见图3。 $S^{2-}$ 平均值为  $139 \times 10^{-6}$ 。海河口区上层(20cm以上)为  $262 \times 10^{-6}$ , 下层(20cm以下)为  $87 \times 10^{-6}$ , 湾中部及渤海中央盆地  $S^{2-}$ 平均含量为  $43 \times 10^{-6}$ ; 黄河口区上层(35cm以上)  $S^{2-}$ 平均只有  $15 \times 10^{-6}$ , 下层(35cm以下)为  $45 \times 10^{-6}$ 。除海河口  $S^{2-}$ 垂向含量差异明显外(上层 > 下层), 其余区域  $S^{2-}$ 的

表 1 渤海湾现代沉积速率

Tab. 1 Modern sedimentary rates in the Bohai Bay

站 位	沉 积 速 率 (cm/a)	沉 积 通 量 [g/(cm·a)]
B851	2.12	$260 \times 10^{-2}$
B852	4.42	$523 \times 10^{-2}$
B846	0.77	$71 \times 10^{-2}$
B845	2.26	$216 \times 10^{-2}$
B844	0.59	$55 \times 10^{-2}$
B P2	0.18	$21 \times 10^{-2}$
B85	0.18	$17 \times 10^{-2}$
B1041	2.51	$197 \times 10^{-2}$
B92	0.33	$43 \times 10^{-2}$
BP3	0.19	$23 \times 10^{-2}$

垂向分布较均一。调查区 Fe, Mn 含量分别为 3.75% 和 0.074%。Fe, Mn 高含量位处蓟运河口(B852站)岩芯样上层, 分别为 4.62% (9cm处)和 0.26% (15cm处)。Fe, Mn 在湾中部及渤海中央盆地等区域垂直分布较均一。

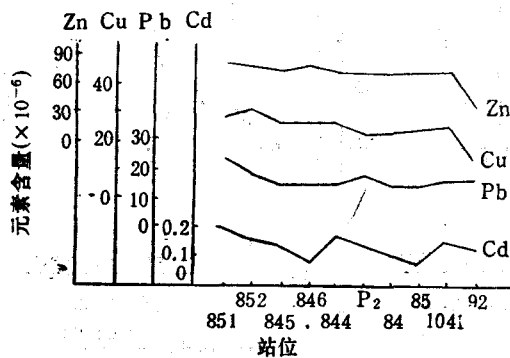


图 4 渤海湾表层沉积物重金属含量

Fig. 4 The concentration levels of heavy metals in surface sediments in the Bohai Bay

渤海湾沉积速率见表1。最大沉积速率位于蓟运河口、海河口和废黄河口附近, 值依次为 4.42, 2.26, 2.51cm/a; 低速沉积区位于湾中部及渤海中央盆地, 沉积速率值  $< 0.2$ cm/a。

## 2. 渤海湾表层沉积物中重金属平面分布

调查区表层沉积物中重金属分布的总趋势(图4)是: Cu, Pb, Zn 含量水平为湾西部潮滩 > 浅海 > 湾中部 > 黄河口; Cd 为湾西部潮滩 > 浅海 > 黄河口 >

湾中部。

## 3. 渤海湾岩芯样中重金属含量水平

测试了本区 10 柱岩芯样的 161 个样品, 获得渤海湾岩芯样中 Cu, Pb, Zn, Cd 的含量水平和沉积年代(表 2、图 5)。经本区岩芯样上(0—20cm)、下(20cm以下)两层比较(表 3), 湾内及蓟运河口重金属含量较均一; 海河口、黄河口上、下两层差异明显; 海河口, 上层 > 下层; 黄河口, 下层 > 上层。

表 2 渤海湾岩芯样中重金属含量( $\times 10^{-6}$ )

Tab. 2 The heavy metal concentrations of the core samples in the Bohai Bay

元 素	Cu	Pb	Zn	Cd
平均值	25.75	16.39	73.26	0.123
标准差	4.0874	2.8703	12.1344	0.0380
含量范围	9.99—36.25	6.53—25.96	34.77—113.75	0.058—0.212

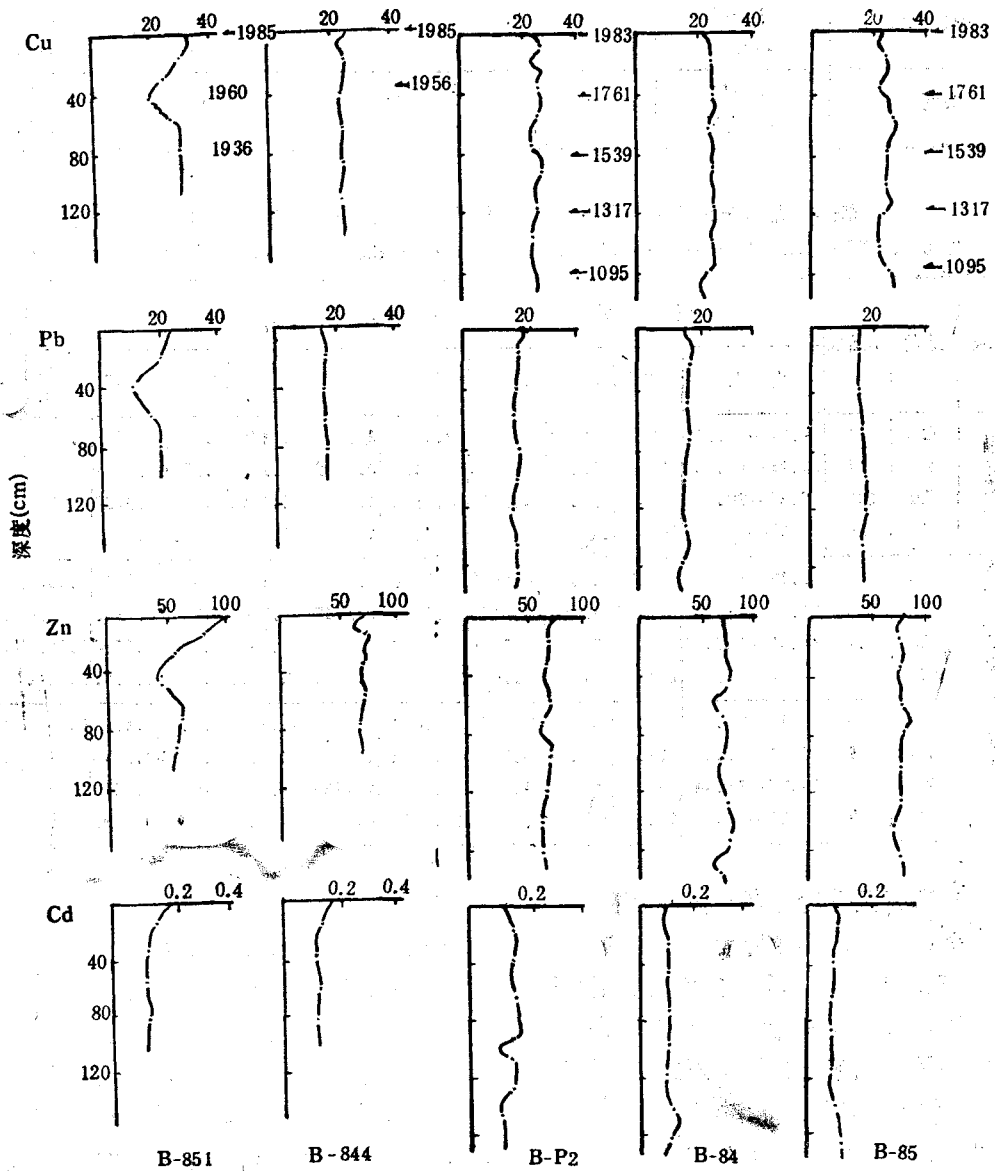


图 5 渤海湾岩芯样中重金属垂直分布( $\times 10^{-6}$ )

Fig. 5 The vertical distributions of heavy metals of the core samples in the Bohai Bay

表 3 渤海湾各区域岩芯样中重金属上、下层含量( $\times 10^{-6}$ )

Tab. 3 The concentrations of heavy metals in the upper strata and the lower strata of the coresamples in the Bohai Bay

区域	深度 (cm)	Cu	Pb	Zn	Cd
湾内	0—20	25.13	16.53	75.58	0.127
	20以下	25.21	16.99	72.40	0.122
海河口	0—20	32.40	24.82	97.25	0.176
	20以下	24.98	18.24	58.53	0.125
蓟运河口	0—20	30.31	19.03	75.62	0.114
	20以下	29.42	18.73	76.25	0.111
黄河口	0—20	10.87	6.80	35.44	0.116
	20以下	23.40	13.29	64.09	0.164

表 4 渤海湾岩芯样 4 种元素基本数据 (Cd 为  $\times 10^{-9}$ , 其它为  $\times 10^{-6}$ )

Tab. 4 The basic data of four chemical elements of the core samples in the Bohai Bay

区域	元素	样品数	原始值					自然对数				几何 平均值
			全距	算数平均值	中数	标准差	变异系数	全距	平均数	标准差	变异系数	
渤海湾内	Cu	127	19.14—31.51	25.38	25.28	2.3286	0.0917	2.9158—3.4503	3.2291	0.0929	0.0288	25.26
	Pb	79	12.96—19.86	16.32	16.33	1.3458	0.0825	2.5619—2.9887	2.7908	0.0815	0.0292	16.29
	Zn	127	55.69—90.87	73.95	74.10	5.7116	0.0772	4.0198—4.5094	4.3003	0.0783	0.0182	73.29
	Cd	80	58—212	118	110	38.30	32.37	4.0604—5.3556	4.7217	0.3231	0.0684	112
大沽口、北塘口	Cu	19	15.00—33.88	28.76	29.88	4.9468	0.1270	2.7801—3.5228	3.3401	0.2078	0.0622	28.22
	Pb	12	10.42—25.96	20.22	19.04	3.9483	0.1953	2.3437—3.2566	2.9849	0.2310	0.0774	19.74
	Zn	19	36.25—113.75	75.30	75.00	18.7266	0.2487	3.5904—4.7340	4.2880	0.2708	0.0632	72.82
	Cd	12	99—210	132.75	130	31.3672	0.2363	4.5951—5.3471	4.8658	0.2161	0.0444	129
黄河口	Cu	15	9.99—28.69	20.13	23.46	7.3641	36.5610	2.3016—3.3569	2.9282	0.4143	0.1415	18.69
	Pb	9	6.53—15.23	11.85	14.14	4.2630	35.9441	1.8764—2.7233	2.4078	0.3896	0.1618	11.11
	Zn	15	34.77—75.34	58.36	67.41	18.0724	30.9739	3.5488—4.3220	4.0156	0.3412	0.0849	55.46
	Cd	9	110—198	154	160	28.2016	18.1802	4.7005—5.2883	5.0200	0.1893	0.0377	151.41

#### 4. 调查区 4 种元素的概率分布

渤海湾岩芯样 4 种元素浓度的基本数据和频数直方图见表 4 和图 6。从分布趋势看,调查区岩芯样重金属态性分布类型不一。为了正确给出重金属的环境背景值,首先对 Cu, Pb, Zn, Cd 4 元素在渤海湾沉积物中的概率分布特征进行研究。将调查区岩芯样的数据均按其概率分布做了正态和对数正态假设检验。渤海湾内大于 50 个样品用  $\chi^2$  法检验(表 5),西部潮滩和黄河口小于 50 个样品用置信带法检验(表 6)。为提高置信水平,两种方法检验时概率  $P > 0.1$ 。从表 5 可见,渤海湾内元素 Cu, Pb, Cd 为对数正态分布;而元素 Zn 既不符合正态亦不符合对数正态,置信水平  $0.1 > P > 0.025$ ,与正态假设比较,可以认为是一种较为接近对数正态分布的正偏分布。大沽口、北塘口潮滩区 Cu,

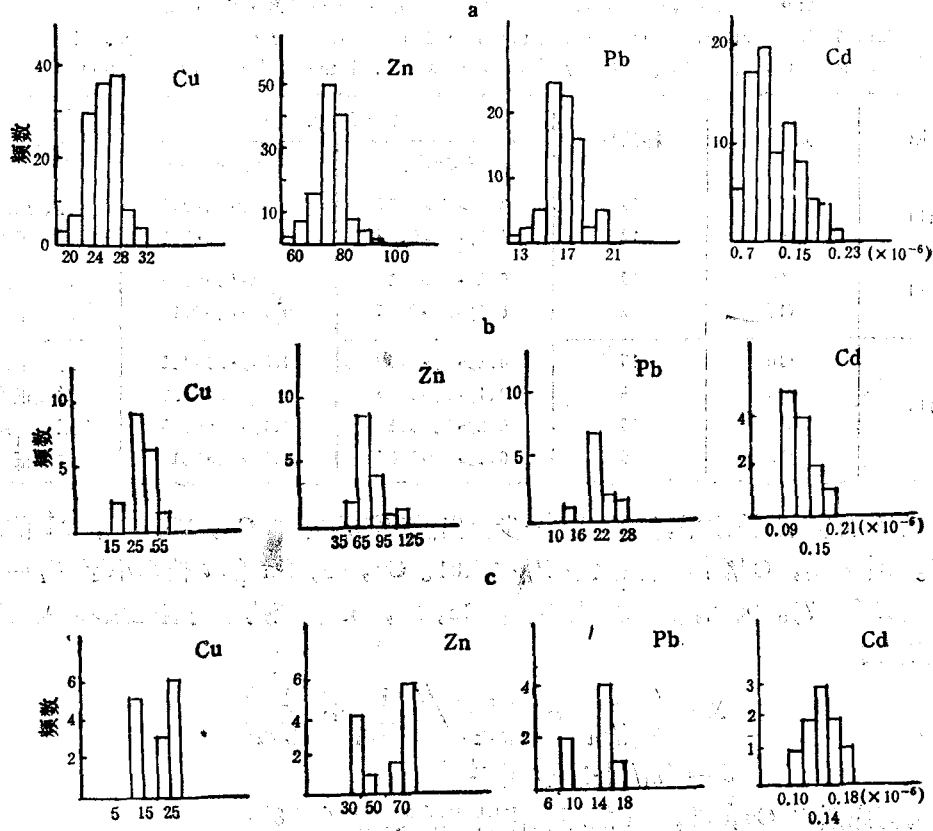


图 6 渤海湾岩芯样重金属频数直方图

Fig. 6 The frequency of the heavy metal concentrations of the core samples in the Bohai Bay  
a. 渤海湾内; b. 大沽口、北塘口; c. 黄河口。

表 5 渤海湾内 4 种元素浓度分布类型检验

Tab. 5 Concentration distribution types of four elements of the core samples in the Bohai Bay

元 素	样品数	正 态 假 设			对数正态假设			分布型
		$\chi^2$	自由度	置信水平	$\chi^2$	自由度	置信水平	
Cu	127	5.7854	2	0.1 > P > 0.05	3.1890	4	0.7 > P > 0.5	对数正态
Pb	79	7.2697	2	0.025 > P > 0.05	3.7219	3	0.3 > P > 0.2	对数正态
Zn	127	13.0965	4	0.025 > P > 0.01	11.7800	4	0.1 > P > 0.025	正偏
Cd	80	8.0870	3	0.02 < P < 0.05	2.5914	4	0.7 > P > 0.5	对数正态

Pb, Cd 为对数正态, Zn 为正态分布, 置信水平  $0.1 > P > 0.05$ ; 黄河口 Cu, Pb, Cd 为对数正态分布, Zn 为正态分布, 置信水平  $0.1 > P > 0.05$ 。

### 5. 渤海湾岩芯样中重金属环境背景值的确定及其比较

渤海湾底质环境背景值(除大沽口、北塘口潮滩的河口污染区域外)系湾内及黄河口两水域环境特征的综合反映。此两区重金属的分布类型不同, 且重金属的平均含量亦不尽相同。为判断这两区域元素平均值是否相容, 本文采取  $t$  检验法来验证环境物质在两

表 6 大沽口、北塘口潮滩区及黄河口岩芯样 4 种元素的态性检验

Tab. 6 Concentration distribution types of four elements of the core samples in Dagu estuary, Beitang estuary tidal bank area and the Yellow River estuary

区域	元素	样品数	置信水平		分布型
			正态假设	对数正态假设	
大沽口	Cu	19	0.1 > P > 0.05	0.05 > P > 0.1	对数正态
	Pb	12	0.1 > P > 0.05	P > 0.1	对数正态
北塘口	Zn	19	0.2 > P > 0.1	0.1 > P > 0.05	正态
	Cd	12	0.1 > P > 0.05	0.2 > P > 0.1	对数正态
黄河口	Cu	15	0.1 > P > 0.05	0.05 > P > 0.1	对数正态
	Pb	9	0.1 > P > 0.05	P > 0.1	对数正态
	Zn	15	0.2 > P > 0.1	0.1 > P > 0.05	正态
	Cd	9	0.1 > P > 0.05	0.2 > P > 0.1	对数正态

区域含量差异的显著性水平,然后再进一步得出渤海湾岩芯样 Cu, Pb, Zn, Cd 的环境背景值。统计表明, Cd 的显著性水平  $P_i < 0.01$ 。Cu, Pb, Zn 的  $t$  值均小于  $P_i = 0.02$  的临界值  $K$  (表 7)。因此,两区域岩芯样中 Cu, Pb, Zn 相应的平均值是相容的。除 Cd 外,可用下式

$$X = \left( \frac{\bar{X}_1}{\delta_1^2/n_1} + \frac{\bar{X}_2}{\delta_2^2/n_2} \right) / \left( \frac{1}{\delta_1^2/n_1} + \frac{1}{\delta_2^2/n_2} \right)$$

$$S = (n_1/\delta_1^2 + n_2/\delta_2^2)^{-1/2}$$

求得渤海湾底质中 Cu, Pb, Zn 的环境背景值最终结果(表 8)。

表 7 渤海湾内及黄河口岩芯样 4 种元素的  $t$  检验Tab. 7 " $t$ " test of four elements of the core samples in the Bohai Bay and Huanghe Estuary

元素	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\frac{\delta_1^2}{n_1}$	$\frac{\delta_2^2}{n_2}$	$n_1\delta_1^2$	$n_2\delta_2^2$	$\nu$	$t$	$P_i$
Cu	3.2291	2.9282	0.000068	0.011443	0.129456	21.798850	3.673954	2.804690	>0.028
Pb	2.7980	2.4078	0.000084	0.016865	0.059803	11.991264	2.842533	2.941848	>0.020
Zn	4.3003	4.0156	0.000048	0.007761	0.091963	14.785015	3.764922	3.221630	>0.037
Cd	4.7217	5.0200	0.001350	0.003981	0.939542	2.866759	3.735148	4.105269	<0.010

表 8 渤海湾岩芯样 3 种元素环境背景值( $\times 10^{-6}$ )

Tab. 8 The background of three elements of the cores in the Bohai Bay

元素	Cu	Pb	Zn
$\bar{X}$	25.21	16.26	73.59
$S$	1.0083	1.0092	1.0069
95%置信限	24.80—25.63	15.96—16.55	72.58—74.61

考虑到本海区周边自然地理位置差异,我们把渤海湾以粉砂-粘土为特征的 Cu, Pb, Zn 环境背景值的最高上限分别定为 25.63, 15.55, 74.61  $\times 10^{-6}$ ; 而 Cd 则以在湾内的几何平均值( $0.112 \times 10^{-6}$ ) 作为背景。根据  $^{210}\text{Pb}$  编年, 将渤海湾岩芯样中百年前重金属环



表 9 渤海湾百年前沉积物中 4 种元素环境背景值 ( $\times 10^{-6}$ )

Tab. 9 Environmental background of four elements in the sediments 100 years B. P. in the Bohai Bay

元 素	Cu	Pb	Zn	Cd
样品数	74	41	73	42
平均值	25.43	16.30	72.76	0.117
标准差	2.0569	1.3065	5.4667	0.0421

境背景值列入表 9。

上述 Cu, Pb, Zn, Cd 环境背景值与已发表的文献(表 10)对比, 略高于渤海中央盆地, 而低于全球页岩平均值。

表 10 渤海湾沿岸河流及沉积物中重金属含量对比 ( $\times 10^{-6}$ )

Tab. 10 The concentration of heavy metals in the sediments and rivers along the Bay in the Bohai Bay

元 素	蓟运河口沉积物	黄河下游平原粘壤土	本区表层细粒沉积物 <sup>[2]</sup>	本区柱样沉积物(柱长 6m)	渤海中央盆地岩芯样	全球页岩
Cu	—	25.20	25.30	26.80	21.48	45.0
Pb	—	17.40	20.25	22.80	14.33	20.0
Zn	62.25	72.50	71.20	76.00	66.83	95.0
Cd	<0.024	0.108	0.140	0.140	0.080	0.30

## 四、结 论

1. 渤海湾岩芯样中 Cu, Pb, Zn, Cd 环境背景值依次为  $25.63 \times 10^{-6}$ ,  $16.55 \times 10^{-6}$ ,  $74.61 \times 10^{-6}$ ,  $0.112 \times 10^{-6}$ 。据  $^{210}\text{Pb}$  编年, 调查区百年前 Cu, Pb, Zn, Cd, 环境背景值分别为  $25.43 \times 10^{-6}$ ,  $16.30 \times 10^{-6}$ ,  $72.76 \times 10^{-6}$ ,  $0.117 \times 10^{-6}$ 。

2. 河口排污造成 Cu, Pb, Zn, Cd 累积仅限于大沽口、北塘口(除 Cd 外)附近。经同该湾背景区各元素背景值对比, 大沽口 Cu, Pb, Zn, Cd 的富集系数依次为 1.29, 1.53, 1.32, 1.35; 在北塘口其富集系数分别为 1.19, 1.16, 1.03, 0.85。浅海和湾中部重金属浓度随深度略降。

## 参 考 文 献

- [1] 万邦和等, 1983,  $^{210}\text{Pb}$  年代学方法的建立及锦州湾污染历史研究, 科学通报, 4: 255—256。
- [2] 吴景阳、李云飞, 1985, 渤海湾沉积物中若干重金属的环境地球化学, 海洋与湖沼, 16(2): 92—101。
- [3] 吴瑜端、曾继业, 1983, 河口、海湾和近岸海域重金属的污染程度与背景值, 海洋环境科学, 2(4): 60—67。
- [4] 陈静生等, 1985, 锦州湾沉积物重金属污染若干问题研究, 环境科学学报, 5(2): 129—139。
- [5] 唐诵六, 1982, 南京地区土壤中重金属浓度的概率分布, 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 科学出版社, 9—15。
- [6] Akira Hoshika and Takayuki Shiozawa, 1985, Sedimentation rates and heavy metal pollution of sediments in the seto Inland Sea, J. Oceanogr. Soc. Japan, 41(5):283—290。

THE STUDY OF ENVIRONMENT BACKGROUND  
CONCENTRATIONS OF Cu, Pb, Zn, Cd IN THE  
SEDIMENT OF THE BOHAI BAY AND  
ADJACENT SEA AREA

Li Shuyuan and Hao Jing

(Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian 116023)

ABSTRACT

10 core samples were collected with the long-box and static pressure sampler in the Bohai Bay and adjacent estuary areas during 1983—1985. Based on the heavy metal concentrations in the fine grain (less than 0.063mm) and the chronicle data of  $^{210}\text{Pb}$  chronology of the cores from the Bohai Bay and adjacent estuaries the distribution types of Cu, Pb, Zn, Cd, uninfluenced by mankind are obtained by means of the statistical method; and then, the environment background concentrations of Cu, Pb, Zn, Cd of whole Bohai Bay determined by *t*-test according to the different content of heavy metals are  $25.63 \times 10^{-6}$ ,  $16.55 \times 10^{-6}$ ,  $74.61 \times 10^{-6}$  and  $0.112 \times 10^{-6}$ , separately.

**Key words** Bohai Bay, Sediment, Environment background, Concentration.