

基于垂向沉积的近百年来鸭绿江河口环境演变分析*

李富祥^{1,2} 李雪铭¹ 高建华³ 程岩² 刘月²

(1. 辽宁师范大学城市与环境学院, 辽宁 大连 116029; 2. 辽东学院城市建设学院, 辽宁 丹东 118003;

3. 南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要 对鸭绿江河口剖面沉积物中生源要素和重金属含量的垂向变化进行了分析, 探讨了重金属元素之间和重金属与生源要素之间的相关性, 总结了近百年来鸭绿江河口地区的环境演变过程。结果表明, 除 Cu 以外, Cr、Ni、Zn、Cd、Pb、As 和 Hg 之间及它们与生源要素之间有着很高的相关性, 主要来源于工业和农业污染物排放等, Cu 与其他环境因子有着不同的来源, 人类活动对鸭绿江河口地区环境变化贡献极大; 鸭绿江河口地区的环境演变过程可以分为 3 个阶段; 总体上鸭绿江河口地区的污染状况日益严重。

关键词 鸭绿江河口 垂向沉积 生源要素 重金属 环境演变

Analysis of environmental evolution during last hundred years according to vertical sediment in the Yalu River estuary LI Fuxiang^{1,2}, LI Xueming¹, GAO Jianhua³, CHENG Yan², LIU Yue². (1. College of Urban and Environment Science, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029; 2. School of Urban Construction, Eastern Liaoning University, Dandong Liaoning 118003; 3. Key Laboratory of Coast and Island Development, Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing Jiangsu 210093)

Abstract: The environmental evolution of Yalu River estuary during last hundred years is investigated by analyzing the vertical variation of heavy metals, biogenic elements in the sediment and calculating the correlation coefficient between heavy metals and biogenic elements. Results showed that there is desirable correlation between heavy metals except Cu; these heavy metals also have better correlation with biogenic elements. This reveal that the heavy metals (except Cu) and biogenic elements share the same pollution source, they all discharged from industrial and agricultural pollution, while Cu came from different pollution source. Human activity has a grievous influence to the environment of Yalu River estuary; the environmental evolution of Yalu River estuary can be divided into three stages, in general, the pollution in Yalu River estuary become increasingly serious.

Keywords: Yalu River estuary; vertical sediment; biogenic elements; heavy metals; environmental evolution

沉积物既是环境演变的产物, 也是承载环境演变的信息载体。挖掘沉积物中的环境信息, 研究其沉积环境, 对于探讨河口的沉积环境演化过程, 反演区域环境的变化历史以及认识海陆相互作用的沉积模式具有重要的科学意义, 可为预测今后该区域环境演变、人类活动和环境相互协调及可持续发展提供依据和借鉴^[1]。

鸭绿江是中国与朝鲜的界河, 全长 790 km。多年平均径流量为 $266.8 \times 10^8 \text{ m}^3$, 年入海沙量为 $159.1 \times 10^4 \text{ t}$ 。鸭绿江水沙的年内分配极不均匀, 6—9 月汛期时的径流量和输沙量约占全年总量的 80% 以上。而在平水期和枯水期, 鸭绿江是一条水碧流清的河流。鸭绿江入海口位于我国海岸线的最北端, 暴涨、暴落的山溪性特点和较大的河床比降使感潮河段局限在 54 km 之内。强潮性的河口、复杂

的自然条件和频繁的人类活动的干扰, 使这里的地貌变化十分显著^[2]。

鸭绿江河口地区开发历史悠久^[3], 特别是近代以来, 随着河口地区人类活动的加剧, 倾泻到河口地区的工业和农业污染物以及生活污水日益增多, 使得当地的生态环境压力日益增大^[4]。研究鸭绿江河口沉积物中环境演变的沉积记录, 对于正确认识该区域环境演变过程, 保护区域生态环境有着极其重要的现实意义。

1 材料和方法

2006 年 6 月和 8 月, 在鸭绿江河口地区采集沉积物柱状样若干, 其中以在鸭绿江河口西汉道中部 ($124^\circ 13' 3'' \text{E}$, $39^\circ 51' 49'' \text{N}$) 采集的编号为 YLJ-40 (见图 1) 的沉积物柱状样测年效果最好。YLJ-40 位于

第一作者: 李富祥, 男, 1977 年生, 博士研究生, 主要从事河口沉积与环境演变研究。

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 41271028、No. 40976051、No. 40506022); 辽宁省教育厅项目。

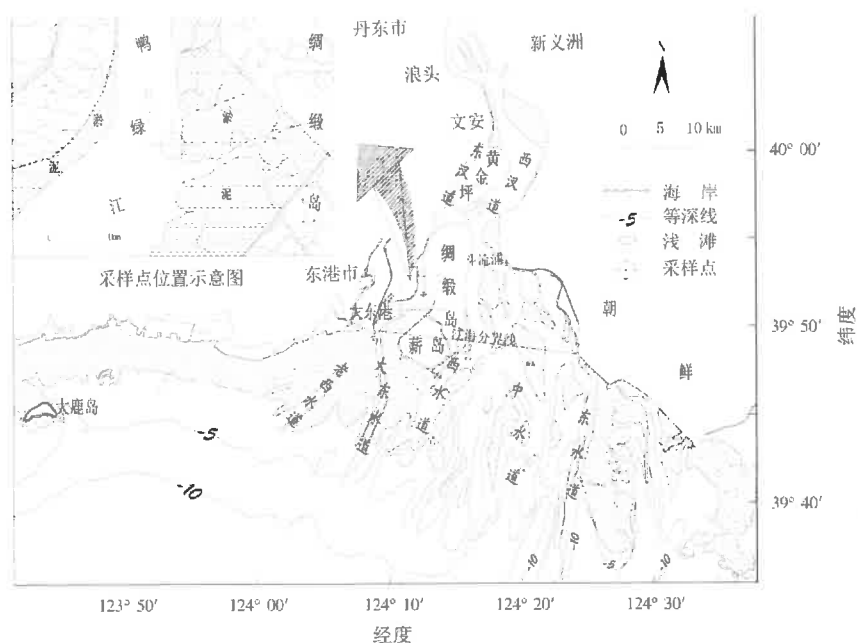


图1 鸭绿江河口地貌及采样位置示意图

Fig.1 Physiognomy of the Yalu River estuary and sampling site in Yalu River

注:底图来源于国家测绘局1:50 000地形图,购于辽宁省测绘局。图名和图号分别为:东港市J51 E 001017,薪岛里J51 E 002017,安民镇J51 E 001018,水运岛J51 E 002018。图1是以上地形图扫描拼接后经数字化绘制获得的。

西汉道上游位置,距离朝鲜岸边1 540 m,距离中国岸边1 353 m,距离上口8 820 m,采样时水深1.2 m,柱状样长84.5 cm,属于海湾底部沉积,受人类活动干扰相对较小。沉积物柱状样在室内按2 cm间隔逐层分样,装入聚乙烯样品袋密封保存。

1.1 测年分析(沉积速率)

利用铅-210技术进行测年,实验在南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室同位素 ^{210}Pb 实验室进行。 ^{210}Pb 的半衰期为22.3 a,适于测定近百余年的地质事件的年龄。将2 cm间隔的风干沉积物柱状样进行研磨和搅拌,取2 g加入 ^{209}Po 示踪剂,经过化学处理后,电沉积在镍片上。将镍片放入多道能谱 α 谱仪(676A Alpha Spectrometer,美国EG&G公司)上,测得 ^{210}Pb 比活度,扣除本底值后得到过剩 ^{210}Pb 比活度,据此可计算近百年范围内沉积物的沉积速率和年代^[5]。

1.2 生源要素的测定

总有机碳的测定采用重铬酸钾氧化—还原容量法,在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴,按重铬酸钾的消耗量,计算样品中有机碳的含量。总氮的测定采用凯氏滴定法,样品在催化剂的作用下,用浓硫酸破坏沉积物中的有机物,使含氮有机物转化为硫

酸铵。加入强碱进行蒸馏使氨逸出,用硼酸吸收后,再用酸滴定,测出氮含量,再计算出总氮含量。总磷的测定用分光光度法,前期处理与总氮一样,用催化剂和浓硫酸处理,使样品中的磷以 PO_4^{3-} 的形式存在,在酸性溶液中,用钒钼酸铵处理,生成黄色的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$,在波长420 nm下比色测定。

1.3 重金属的测定

重金属Cu、Pb、Zn、Cd、Cr和Ni的含量采用等离子体质谱(ICP-MS)仪(X7, Thermo elemental Ltd.)测定;As、Hg采用原子荧光法测定。分析过程以国家土壤一级标准物质GSS1-GSS8为质控标样,各项的监测分析方法参见《海洋监测规范》(GB 17378—2007)。测试相对误差 $<5\%$,沉积物重金属测试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分析室进行。

2 结果与讨论

2.1 沉积物年代分析与沉积速率

YLJ-40沉积柱的 $^{210}\text{Pb}_{\text{总}}$ 比活度和 $^{210}\text{Pb}_{\text{剩余}}$ 比活度分布随深度变化如图2所示。 $^{210}\text{Pb}_{\text{总}}$ 比活度由表层至74.5 cm深度处总体逐渐减弱,沉积环境基本稳定。74.5 cm深度以下, $^{210}\text{Pb}_{\text{总}}$ 比活度基本保持不变。故取74.5 cm深度以下 $^{210}\text{Pb}_{\text{总}}$ 3个样品的比

活度平均值 1.086 dpm/g 作为本剖面的本底值,它们之间的关系为: $^{210}\text{Pb}_{\text{剩余}} \text{比活度} = ^{210}\text{Pb}_{\text{总}} \text{比活度} - \text{本底值}$ 。

通过计算, YLJ-40 沉积柱的平均沉积速率约为 0.98 cm/a, 剖面至底部 84.5 cm 处对应年代约为 1920 年, 整个研究时段为 90 a 左右, 从而为该区域近百年来环境演变研究提供可能。

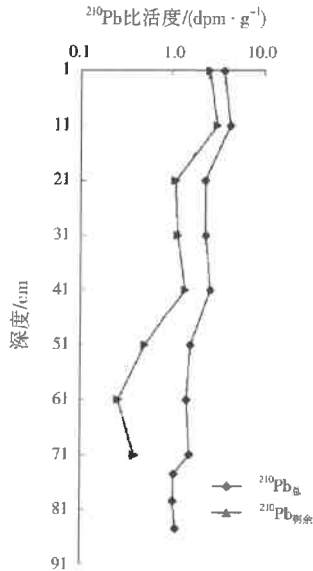


图2 鸭绿江剖面 $^{210}\text{Pb}_{\text{总}}$ 比活度及 $^{210}\text{Pb}_{\text{剩余}}$ 比活度与深度的关系

Fig. 2 Relationship between depth and surplus ^{210}Pb and gross ^{210}Pb at Yalu River profile

2.2 生源要素在垂向沉积物中的记录

垂向沉积物中的总有机碳、总氮、总磷的含量随深度的变化特征如图3所示。从图3可见, 总有机

碳为 4.50~19.06 mg/g, 平均值为 12.44 mg/g, 总体来看随深度变浅有机碳含量呈上升趋势, 最高值在次表层内, 在表层总有机碳的含量稍有下降, 表明了有机质的输入稍有下降; 总氮变化在 0.46~1.90 mg/g, 平均值为 1.23 mg/g, 由变化特征可以看出, 总氮变化趋势与总有机碳变化趋势基本类似; 总磷含量的变化幅度较小, 在 0.42~0.94 mg/g, 平均值为 0.64 mg/g, 总磷含量随深度变浅呈明显上升趋势, 基本没有波动。

有机碳和总氮都是反映水体初级生产力的重要指标。有机碳是指水体中有机物含碳的总量, 是反映水体中有机物污染程度的一项重要参考指标, 代表着有机物和营养盐的输入, 沉积物中总有机碳的含量可以客观地反映出一段历史时期内水体污染的演变过程^[6-8]。总氮也是衡量水质的重要指标之一, 其测定有助于评价水体的被污染和自净状况。

将铅-210 测年结果与总有机碳、总氮、总磷含量变化特征对应起来进行综合分析可知, 剖面沉积物中总有机碳、总氮、总磷含量从底层到表层整体上是上升的, 总有机碳、总氮从 20 世纪 90 年代初期开始上升趋势明显, 特别是 90 年代中期到 21 世纪初, 主要是由于丹东经济开发区的建立以及与之相关的土地开发、工业废水和生活污水的排放, 农业退水排放等都增加了陆源物质和营养元素的来源, 使鸭绿江河口区域初级生产力急剧增加, 严重地影响海洋生态环境, 威胁到海洋渔业资源的开发利用。从图3可以看出, 总有机碳与总氮含量在 70、6 cm 处都有突然跃升。根据沉积速率估算, 70 cm 深度

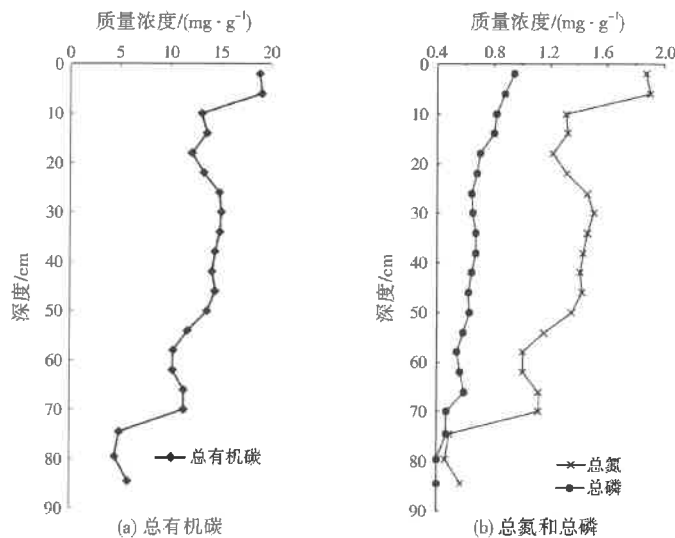


图3 鸭绿江河口沉积物中总有机碳、总氮、总磷质量浓度的垂向变化曲线

Fig. 3 The vertical distributions of TOC, TN and TP in the sediment of Yalu River estuary

处代表了1941年前后的沉积,这一年东北地区最大的水库——水丰水库在鸭绿江上建成,鸭绿江径流量和沉积因人类活动影响发生剧变^[9-12]。总有机碳和总氮含量的骤增反映出水量的减少造成有机物浓度增加和沉积作用加剧。6 cm处代表2003年前后的沉积,这一时期也是由于长期的水产养殖及鸭绿江中下游工业废水及生活污水的大量排放等因素引起的北黄海富营养化爆发时期。

2.3 重金属在垂向沉积物中的记录

河口剖面沉积物中的重金属元素蕴含着许多沉积和环境信息,能客观地反映该地区的污染演变情况,是进行地球化学研究和环境变化研究的信息库^[13-14]。重金属在水体中的聚集主要与周边地区人类活动有关,其垂向变化反映了沿岸人类活动与自然环境相互作用的历史,是评价环境现状及演变趋势、识别问题区域的重要标志^[15]。

垂向沉积物中重金属元素的含量变化如图4所示。可以将重金属污染历史大致分为3个阶段。第一阶段(84.5~66.0 cm):各重金属含量变化幅度较大,As、Cu总体下降,Pb、Cd、Zn、Ni、Cr、Hg总体是先降后升。在70 cm处,As、Cd出现断面极值(极小值和极大值),Cu、Pb、Ni出现明显拐点。据沉积速率估算,该深度代表1941年前后的沉积,如前所述,1941年正是鸭绿江河口地貌因人类活动影响发生剧变的时期,重金属含量的变化对人类活动产生了强烈响应。第二阶段(66.0~26.0 cm):各重

金属含量的波动变化相对较小,Cu的含量缓慢降低,As的含量基本稳定,其他重金属Hg、Cr、Ni、Zn、Pb和Cd则是缓慢上升。表明在这一时期由于鸭绿江沉积环境稳定,重金属的沉积虽然缓慢增加,但速度不是很快,工农业发展及城市建设平稳。第三阶段(26.0~2.0 cm):各重金属含量再次出现较大波动。从26 cm开始,除Cu仍然是持续下降外,其他重金属As、Hg、Cr、Ni、Zn、Pb和Cd在波动中总体上升较快。据沉积速率估算,26 cm深度代表1982年前后的沉积。1982年丹东市主要工业废水排放约 2.2×10^5 t,而到2000年,仅70家主要污染企业的废水排放就达到 3.9×10^7 t,这也是鸭绿江河口污染形成的主要时期。

2.4 重金属之间以及重金属与生源要素的相关性

沉积物中有机质含量对重金属的含量和赋存形态有着明显的影响^[16],沉积物中的重金属分布与总有机碳、总磷等的含量变化有着正相关关系。因此,重金属对河口地区污染物的迁移沉积有指示作用。为了进一步明确污染物来源,采用Pearson法对总有机碳、总磷和总氮与重金属进行相关分析,分析结果如表1所示。

从表1可以看出,Cu与其他重金属元素呈完全不相关关系,As除与Cu、Cd呈不相关关系以外,与其他重金属呈中度相关关系。其他重金属元素之间的相关性皆为高度相关。这说明Cr、Ni、Zn、Cd、Pb以及Hg的可能来源相同或者类似。生源要素之

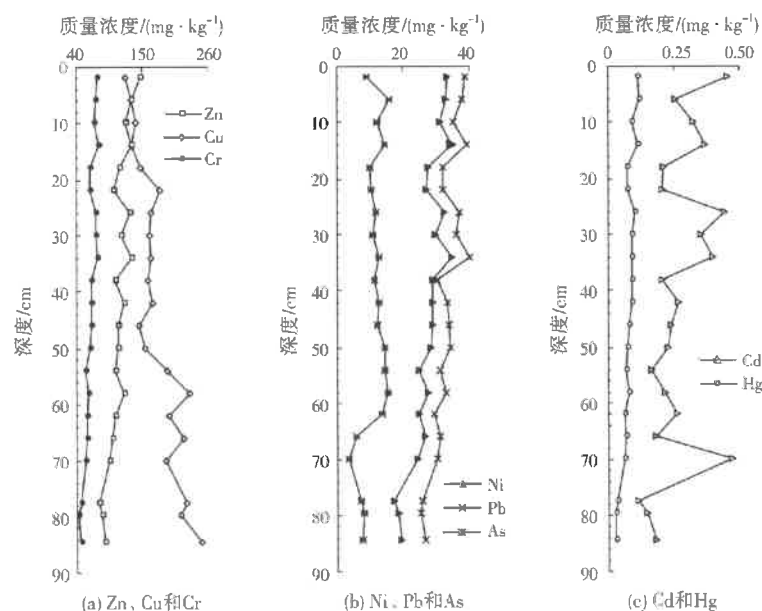


图4 鸭绿江河口沉积物重金属含量垂向变化曲线
Fig. 4 Vertical variation of heavy metals in the sediment of Yalu River estuary

表 1 重金属与总有机碳、总氮、总磷的相关系数($P < 0.05$)
Table 1 The correlation coefficients between heavy metals, TOC, TN and TP ($P < 0.05$)

指标	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg	总有机碳	总氮	总磷
Cr	1.000										
Ni	0.970	1.000									
Cu	-0.826	-0.803	1.000								
Zn	0.906	0.937	-0.745	1.000							
Cd	0.684	0.662	-0.541	0.650	1.000						
Pb	0.942	0.962	-0.759	0.941	0.690	1.000					
As	0.465	0.520	-0.402	0.556	-0.025	0.506	1.000				
Hg	0.953	0.956	-0.822	0.928	0.624	0.910	0.525	1.000			
总有机碳	0.893	0.898	-0.838	0.846	0.583	0.854	0.430	0.930	1.000		
总氮	0.888	0.892	-0.841	0.842	0.577	0.847	0.425	0.927	1.000	1.000	
总磷	0.855	0.839	-0.869	0.849	0.449	0.806	0.432	0.888	0.859	0.861	1.000

间,总有机碳与总氮呈完全相关关系,总有机碳与总磷、总氮与总磷呈高度相关关系。重金属与生源要素之间,总有机碳和总氮除与 Cu 为不相关关系,与 As 为中度相关关系以外,与其他重金属元素为高度相关关系;总磷与 Cu 为不相关关系,与 As 和 Cd 为中度相关,与其他重金属元素也为高度相关关系。

上述结果表明,鸭绿江河口地区重金属元素与有机质在沉积物中的富集密切相关,河口地区重金属元素与有机质有着一致的沉积环境和相同的来源,从另一个角度也验证了数据来源样品的可靠性,也说明鸭绿江河口地区的环境污染主要来源于人类活动。重金属元素中 Cu 的含量与其他元素呈典型的不相关关系,而且其在剖面沉积物中的含量从底部向表层有明显的减少趋势,这与常理不符,研究鸭绿江流域开发历史可知,鸭绿江流域上游吉林省东部地区和朝鲜东北部铜矿资源丰富^[17],尤其是中朝边境朝鲜两江道省的铜矿储量亚洲第一,而且在 19 世纪初就开始进行开发,因此剖面沉积物中的 Cu 可能主要来源于采矿污染。Cu 在剖面沉积物中含量逐渐减少主要是因为鸭绿江上水库的修建,尤其是 1941 年水丰水库的建成,将采矿产生的 Cu 大量拦截在水库中,使进入到河口地区的重金属 Cu 不断减少,其变化曲线也说明了这一过程。

3 结 论

(1) 重金属元素 Cr、Ni、Zn、Cd、Pb、As 和 Hg 之间总体上有着极高的相关性,其与总有机碳、总氮和总磷也有着很高的相关性,说明其来源与沉积环境一致,主要来源于工业和农业污染物排放、土地开发、生活污水等;Cu 与其他重金属和生源要素相关性都很差,其来源主要是采矿污染,表明鸭绿江河口地区的污染主要是人为因素所造成。

(2) 剖面沉积物研究结果显示,除 Cu 外,其他重金属元素及生源要素含量从底层到表层是逐渐增加的,表明鸭绿江河口地区的污染状况日益严重。某一事件沉积过程中沉积物的环境质量有较大变化,表现在重金属元素与生源要素变化明显,说明人类活动对鸭绿江河口地区环境影响极大。

(3) 综合分析鸭绿江河口剖面沉积物中的各环境指标可知,鸭绿江河口地区的环境演变过程可分为 3 个阶段:第一阶段为 1941 年水丰水库建成以前,这一时期污染物含量变化幅度较大,究其原因是因为没有水库拦截,鸭绿江径流年度变化很大;第二阶段为水丰水库建成以后到 20 世纪 80 年代初,由于水库的截留作用,鸭绿江年径流量变化幅度较小,污染物含量变化也相对较小;第三阶段为 80 年代中后期至今,污染物含量由于工农业和城市建设污染物的大量排放出现明显增加趋势。

参考文献:

- [1] 刘志勇,潘少明,殷勇,等. 临洪河口现代沉积环境及重金属元素的分布特征[J]. 地球化学, 2010, 39(5): 456-468.
- [2] 高建华,高抒,董礼先,等. 鸭绿江河口地区沉积物特征及悬沙输送[J]. 海洋通报, 2003, 22(5): 26-33.
- [3] 《中国海湾志》编纂委员会. 中国海湾志第十四分册(重要河口)[M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
- [4] 高明辛,程岩,李雪铭. 鸭绿江三角洲开发中的河口地貌演变与资源环境问题[J]. 海洋开发与管理, 1994(3): 44-48.
- [5] APPLEBY P G, NOLAN P J, GIFFORD D W, et al. ^{210}Pb dating by low background gamma counting[J]. Hydrobiologia, 1986, 143(1): 21-27.
- [6] OTHMAN I, AL MASRI M S, AL RAYYES A H. Sedimentation rates and pollution history of the eastern Mediterranean sea: Syrian coast[J]. Science of the Total Environment, 2000, 248(1): 27-35.
- [7] 杨海丽,郑玉龙. 海南洋浦湾近百年来人与自然相互作用下的环境沉积记录[J]. 海洋学报, 2008, 30(4): 95-103.
- [8] 陈志华,石学法,蔡德陵. 北冰洋西部沉积物有机碳、氮同位素特征及其环境指示意义[J]. 海洋学报, 2006, 28(6): 61-71.

(下转第 10 页)