

# 胶州湾的重金属污染研究

徐晓达<sup>1,2</sup>, 林振宏<sup>1</sup>, 李绍全<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学 地球科学学院, 山东 青岛 266003; 2. 国土资源部 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 根据胶州湾海水和表层沉积物样品中重金属含量的分析, 探讨了胶州湾的污染现状和发展趋势。将海水和表层沉积物中的重金属含量与该区周边岩石的重金属含量及国家环境标准对比研究表明, 胶州湾海水中 Cu 和 Cd 含量符合国家一类海水标准, Pb 的污染最为严重。胶州湾东部表层沉积物中的 Cd、Hg、Pb 的含量均超过一类沉积物的国家标准, 其主要污染区位于大港至李村河口一带, 污染源主要来自陆源污染物, 并由河流排入海所致。胶州湾中部的重金属含量低于国家标准, 说明环境状况良好。

**关键词:** 胶州湾; 重金属污染; 表层沉积物

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)01-0048-06

19 世纪 50 年代, 日本发生了因汞和镉污染而引起的“水俣病”和“神经骨痛”事件。汞、铅、镉、铜、铬等重金属污染这一世界性的难题, 已引起国内外的广泛关注。随着工业化程度的加速, 排污量的大量增加, 胶州湾的污染问题也日趋加剧。不少学者在这方面做了很多卓有成效的工作<sup>[1-3]</sup>。然而这些研究, 多是局部的、单一的, 缺乏全海域的系统资料。为了更深入地探讨上述问题, 作者利用中国国家海洋信息中心提供的胶州湾海域 8 个站位多年连续的海洋监测资料, 以及青岛海洋地质研究所在胶州湾东部海域的表层沉积物样品资料, 对胶州湾的重金属污染问题进行了研究。

## 1 胶州湾的自然环境概况

胶州湾位于黄海中部, 山东半岛南岸, 东经 120°04′~120°23′, 北纬 35°58′~36°18′。东西宽 27.8 km, 南北长 33.3 km, 岸线长 163 km, 总面积 423 km<sup>2</sup>, 其中滩涂面积 125 km<sup>2</sup>, 水域近似椭圆形, 面积达 298 km<sup>2</sup>, 最大水深 64 m, 平均水深 6~7 m。属大型天然半封闭型海湾。沿岸主要河流有海泊河、李村河、白沙河、大沽河、洋河、墨水河、娄山河、四方河等, 由于干旱等原因, 几条主要河流已干涸, 基本无径流, 已成为市区排放工业废水和生活污水的主要通道, 同时也是造成胶州湾污染的重要原因。胶州湾的北部为即墨盆地, 西

北部为胶莱冲积平原。山脉主要有东部的崂山, 南部和西南部的小珠山, 由此而形成的青岛市的地形特征为东西两翼地势高, 中间低, 并逐步过渡为马鞍形, 胶州湾即位于鞍形的底部。胶州湾口门位于东南部, 以团岛头和薛家岛头连线为界与黄海相通, 宽约 3 km, 湾内涨潮速度快, 落潮速度慢, 并有环流, 有利于污染物的扩散、迁移和稀释。但在胶州湾的东北部水域存在相对封闭区, 水体交换缓慢, 不利于污染物的扩散、搬运和海水的自净化。

## 2 海水的取样及测定

海水取样的站位见图 1, 1995~1999 年的 4~6 月和 8~10 月期间, 按照不同深度(表层水样、水下 10 m 附近、水下 30 m 附近), 每次间隔 30 min 连续取样。对所取样品中的 Cd、Cu、Pb 3 种重金属利用无火焰原子吸收分光光度法测定含量, 其检出限分别为 0.014 × 10<sup>-3</sup>、1.4 × 10<sup>-3</sup>、0.19 × 10<sup>-3</sup> mg/L。对 Hg 元素利用冷原子吸收分光光度法测定含量, 其检出限

收稿日期: 2004-03-22; 修回日期: 2004-09-30

基金项目: 中国地质调查局基金项目(G200320-02)

作者简介: 徐晓达(1970-), 男, 山东青岛人, 在读硕士, 主要从事海洋地质研究工作, 电话: 0532-6022846, E-mail: king\_xd@126.com

为  $0.0086 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ , 所得结果取其均值即为该站  
位该年海水中的元素含量。

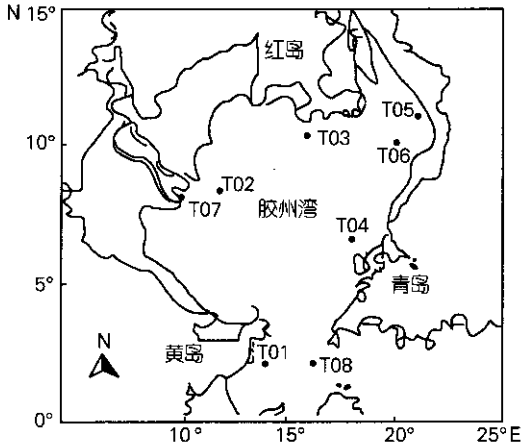


图 1 胶州湾海水样站位分布

Fig.1 The distribution of the sample stations in the sea water of Jiaozhou Bay

### 3 表层沉积物的取样及测定

研究的表层沉积物样品于 2002 年 6 月 20 日至 7 月 12 日由青岛海洋地质研究所在胶州湾东部进行外业调查采取, 采样点大致按  $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$  的网度覆盖研究海区(图 2)。表层沉积物用抓泥斗采集, 风干、压碎、研磨并采用以下方法测定 259 个样品中的重金属元素, 不同元素的测定分析方法不同。

#### 3.1 样品制备

##### 3.1.1 Cd、Cu、Pb 溶矿方法(等离子体质谱法)

称取  $0.1000 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$  试样于聚四氟乙烯密闭溶样罐中, 加 1 mL 硝酸(1:1), 3 mL 氢氟酸混均后加盖密闭, 置于微波炉上 1000 W 预热 1 min, 冷却后转移到自动控温电热板上 160°C 消解 48 h。消解完全后, 冷却至室温, 开启密闭盖, 蒸至近干。加 1 mL 高氯酸(5.5)蒸至白烟冒尽。冷却后, 加 2 mL 硝酸, 于自动控温电热板上加热使盐类溶解, 蒸至近干。加 1.5 mL 硝酸, 加盖旋紧密闭, 于自动控温电热板(6.2)上 160°C 加热溶解 12 h 后, 冷却至室温, 开启

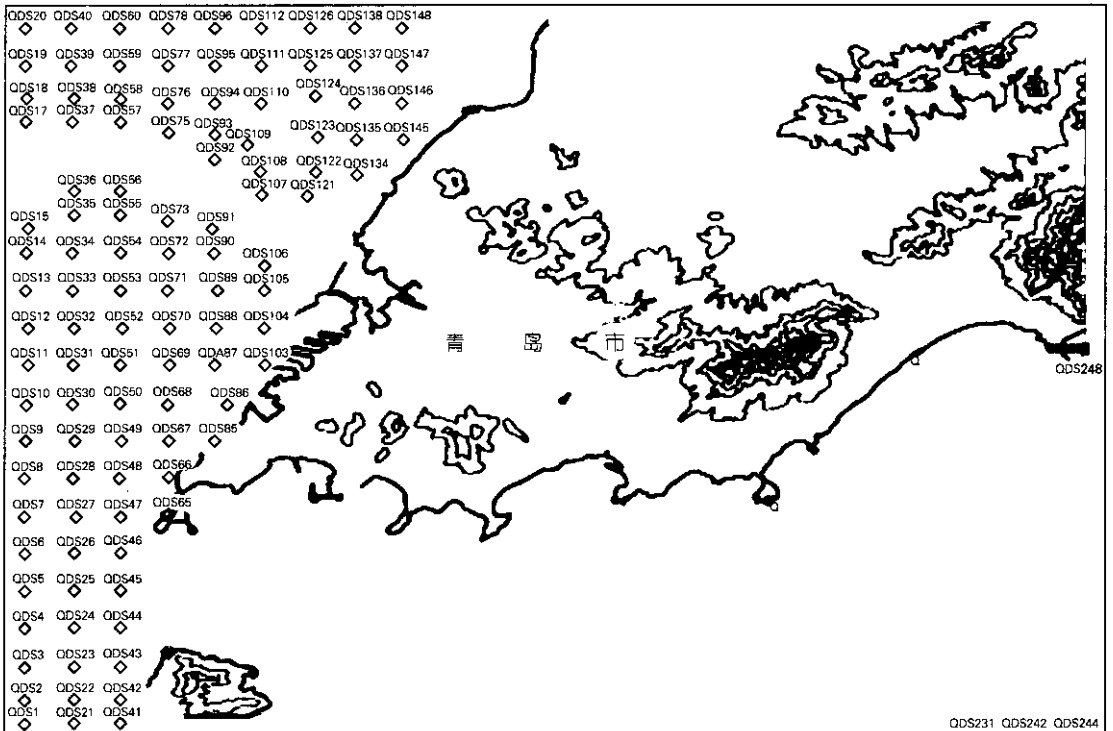


图 2 胶州湾表层沉积物样站位分布

Fig.2 The distribution station of the surface sediment samples of Jiaozhou Bay

密闭盖, 加盖摇匀, 于自动控温电热板(6.2)上 80℃ 保温 10 h。冷却后, 开启封闭盖, 将溶液转移至 50 mL 容量瓶, 用硝酸溶液清洗溶解罐, 清洗液合并到该容量瓶中, 再用硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀得到试样溶液。此溶液可直接测定 Cd, Cu, Pb。Cd, Cu, Pb 的检出限, Cd 为 20 μg/g, Cu 为 1 μg/g, Pb 为 2 μg/g。

### 3.1.2 Hg 溶矿方法(原子荧光光谱法)

试样经 1+1 王水沸水浴分解, 使四价硒和碲氧化成六价, 消除干扰, 以氟化亚锡为还原剂, 用冷原子荧光法测定沉积物中的 Hg。称取 0.100 0 g ~ 0.500 0 g 试样置于 25 mL 比色管中, 加入王水 10 mL, 在沸水浴中加热分解 1 h, 期间摇动 2 次, 取下冷至室温, 用水稀释至刻度摇匀, 放置澄清。得到可直接测定 Hg 的溶液。Hg 检出限 2 μg/g。

### 3.2 仪器设备

离子体质谱仪采用德国 Finnigan - MAT 公司生产的 ELEMENT I 型。原子荧光分析仪采用廊坊物化探研究所的 XGY - 110A。

## 4 结果和讨论

### 4.1 海水样品的测定结果

从图 3 ~ 6 可见, 在所选择的 8 个站点中, 不同站位海水中相同重金属元素的含量有着比较大的变化, 总的趋势具有以下特点:

海水中 Cd 和 Cu 各站位的含量均符合国家一类海水标准, Hg 和 Pb 的含量部分站位达到危险警戒线, 有些已超出海水的国家一类标准。以上 4 种重金

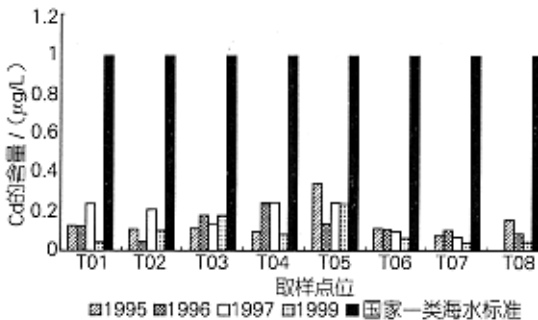


图 3 1995~1999 年胶州湾海水 Cd 含量变化

Fig. 3 The content change of Cd element of the Jiaozhou Bay in 1995~1999

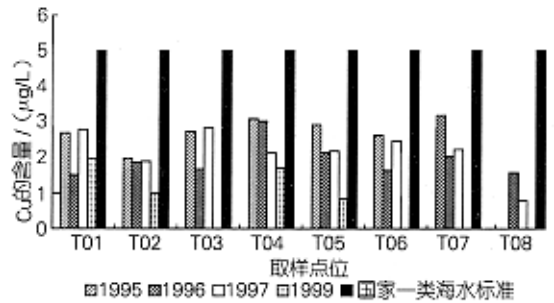


图 4 1995~1999 年胶州湾海水 Cu 含量变化

Fig. 4 The content change of Cu element of the Jiaozhou Bay in 1995~1999

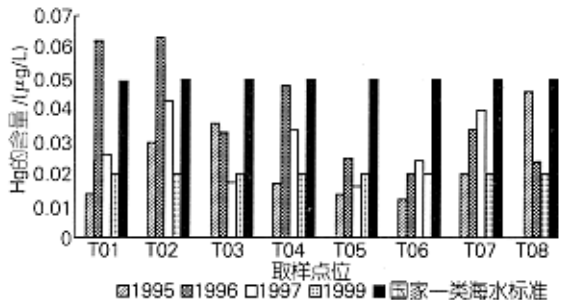


图 5 1995~1999 年胶州湾海水 Hg 含量变化

Fig. 5 The content change of Hg element of the Jiaozhou Bay in 1995~1999

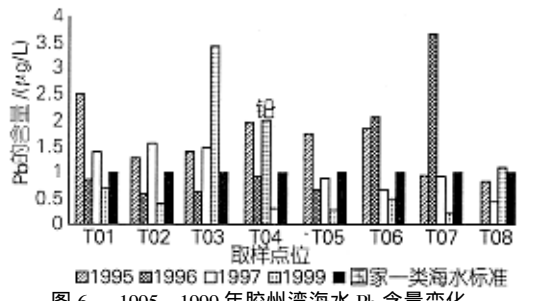


图 6 1995~1999 年胶州湾海水 Pb 含量变化

Fig. 6 The content change of Pb element of the Jiaozhou Bay in 1995~1999

属的含量同克拉克值相比要高很多, 其含量比胶州湾外海的重金属含量也要高很多。这说明, 胶州湾部分水域已受到不同程度的重金属污染。

从变化趋势看, 污染状况在 1995 年、1996 年居高不下, 但总体看来, 污染有下降的趋势, 且站位不同, 其变化趋势也各不相同, 其中个别站位出现异常。

## 4.2 海水污染状况的讨论

海水中 Cd 的含量远远低于国家一类海水的标准(国家标准:  $1 \mu\text{g/L}$ ),除 T04、T05 站位,其平均含量是国标的  $1/5$ (图 3),表明胶州湾的 Cd 污染程度很低,在安全范围内。

海水中 Cu 的含量虽然总体处在安全范围内(图 4),各站位分布较平均,平均含量约相当于国标的  $1/2$ (国家标准:  $5 \mu\text{g/L}$ ),说明海水中 Cu 的含量也处于安全范围内。

海水中 Hg 的污染比较严重,各站位 Hg 的含量普遍偏高(图 5),其中 T01、T02、T04、T07、T08 站位的 Hg 含量均接近或超过国家标准(国家标准:  $0.05 \mu\text{g/L}$ ),状况不容乐观,应引起相关部门的重视。

Pb 的污染最为严重,大部分站位的含量均超出国家一类海水的标准(国家标准:  $1 \mu\text{g/L}$ )(图 6),1996 年 T07 站位和 1999 年 T03 站位甚至超出 3 倍之多。说明胶州湾多数海区的海水已受到 Pb 元素的严重污染,需加大治理力度,使其污染状况尽快得到改善。

## 4.3 表层沉积物中重金属的含量变化及污染状况

据 2002 年青 岛海洋地质研究所在胶州湾东部海

表 1 胶州湾部分站位表层沉积物重金属含量(  $\times 10^{-6}$  )

Tab.1 The content of heavy metal in surface sediment of the stations in the part of Jiaozhou Bay(  $\times 10^{-6}$  )

样品编号	Hg	Cd	Cu	Pb
QDS1	0.042	0.092	29	29
QDS5	0.019	0.08	24	27
QDS12	0.06	0.093	29	31
QDS28	0.051	0.103	26	31
QDS40	0.009	0.075	15	24
QDS51	0.02	0.031	11	20
QDS54	0.043	0.096	26	29
QDS56	0.008	0.056	13	26
QDS63	0.052	0.095	21	27
QDS65	0.037	0.069	16	23
QDS66	0.033	0.086	20	29
QDS67	0.044	0.087	25	29
QDS71	0.007	0.022	8	19
QDS104	0.01	0.051	12	22
QDS105	0.013	0.035	10	20
QDS106	0.02	0.083	13	20
QDS107	0.024	0.078	14	23
QDS134	0.251	0.333	46	39
QDS147	0.074	0.106	24	27
QDS148	0.035	0.082	17	23

域提取的表层沉积物样品,部分站位的重金属含量列于表 1,现按不同元素分述之。

### 4.3.1 Cd

胶州湾表层沉积物中 Cd 的平均含量为  $0.147 \times 10^{-6}$ ,最大值为  $1 \times 10^{-6}$ ,最小值为  $0.028 \times 10^{-6}$ ,各站位含量分布不均匀。Cd 元素的克拉克值为  $0.02 \times 10^{-6}$ 。胶州湾内 Cd 的平均含量是克拉克值的 7 倍。按照海洋沉积物质量标准(表 2):一类沉积物 Cd 的含量应  $\leq 0.5 \times 10^{-6}$ ,据此胶州湾内有 3 个站位 Cd 超标。它们分别位于大港出口北侧、李村河口南侧、海泊河口北侧。尤其是海泊河口北侧站位 Cd 的含量高达  $1 \times 10^{-6}$ ,是克拉克值的 50 倍,超出国家标准 1 倍。高于  $0.5 \times 10^{-6}$  的严重污染区位于大港出口北侧至李村河口,长 7 km,宽 1~2 km 的范围内。胶州湾中部 Cd 含量在  $0.1 \times 10^{-6}$  左右。胶州湾周围岩体、地层和松散沉积物中 Cd 的平均含量(表 3)均低于胶州湾东部和青岛前海表层沉积物中 Cd 的平均含量。海区沉积物中 Cd 的高含量主要是工业污染所致。

表 2 表层沉积物中重金属含量国家标准(  $\times 10^{-6}$  )

Tab.2 The national standard of the content of heavy metal in the surface sediment(  $\times 10^{-6}$  )

类别	Hg	Cd	Pb	Cu
1 类	0.2	0.5	60	35
2 类	0.5	1.5	130	100
3 类	1	5	250	200

表 3 胶州湾周围岩石中的重金属含量(  $\times 10^{-6}$  )

Tab.3 The content of heavy metal in the rock around the Jiaozhou Bay(  $\times 10^{-6}$  )

类别	Cd	Cu	Hg	Pb
中生代岩体	0.056 4	17.45	0.021 89	24.99
中生代地层	0.049 13	19.25	0.023 17	19.49
火山岩	0.047 32	19.49	0.018 03	19.06
第四纪地层	0.048 47	18.08	0.018 85	21.15

### 4.3.2 Cu

胶州湾表层沉积物中 Cu 的平均含量为  $27.26 \times 10^{-6}$ ,最大值为  $137 \times 10^{-6}$ ,最小值为  $10 \times$

$10^{-6}$ 。海洋沉积物质量标准中规定一类沉积物 Cu 的最高含量应该小于或等于  $35 \times 10^{-6}$  (表 2), 二类沉积物应小于或等于  $100 \times 10^{-6}$ 。Cu 元素的克拉克值为  $55 \times 10^{-6}$ 。胶州湾表层沉积物 Cu 的平均含量低于克拉克值。胶州湾东部 Cu 污染超标区位于团岛污水处理厂排污口附近, 大港出口到李村河口以北的沿岸狭长地带。胶州湾中部 Cu 的含量一般在  $20 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  范围内。胶州湾周围岩体、地层和松散沉积物中 Cu 的平均含量 (表 3) 均低于胶州湾东部表层沉积物中 Cu 的平均含量, 胶州湾东部沉积物中 Cu 的高含量主要也是工业污染所致。Cu 盐对海洋生物的毒性较大, 浓缩系数可达  $1.4 \times 10^4$ , 当达到一定浓度时就会抑制海洋微生物生长和水的生化需氧过程。

#### 4.3.3 Hg

胶州湾表层沉积物中 Hg 的平均含量为  $0.08 \times 10^{-6}$ , 最大值为  $0.59 \times 10^{-6}$ , 最小值为  $0.006 \times 10^{-6}$ ; Hg 的克拉克值为  $0.08 \times 10^{-6}$ , 胶州湾内 Hg 的平均含量与克拉克值相当。按照海洋沉积物的质量标准: 一类沉积物 Hg 含量  $\leq 0.2 \times 10^{-6}$  (表 2), 胶州湾内有 9 个站位超标。它们分别位于团岛污水处理厂附近、大港出口北侧、海泊河口周围、李村河口周围, 都位于胶州湾的东岸。尤其团岛污水处理厂附近、李村河口南侧、海泊河口北侧 3 个站位 Hg 的含量竟高出国家标准的 2 倍以上。胶州湾中部的 Hg 含量一般在  $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.05 \times 10^{-6}$  范围内。胶州湾周围岩体、地层和松散沉积物中 Hg 的平均含量均低于胶州湾东部和海底层沉积物中 Hg 的平均含量 (表 3)。所以海区沉积物中 Hg 的富集现象主要是工业污染所致。Hg 及其无机化合物不利于海洋生物的生长, 属神经性毒剂, 可在生物体内富集, 浓缩系数达  $10^5$ , 并可在微生物的作用下转化为剧毒二次污染物——烷基 Hg, 进而引起“水俣病”。

#### 4.3.4 Pb

胶州湾表层沉积物中 Pb 的平均含量为  $30.87 \times 10^{-6}$ , 最大值为  $63 \times 10^{-6}$ , 最小值为  $20 \times 10^{-6}$ ; Pb 的克拉克值为  $13 \times 10^{-6}$ 。胶州湾内 Pb 的平均含量是克拉克值的 2.4 倍, 按照海洋沉积物质量标准: 一类沉积物 Pb 的含量应  $\leq 60 \times 10^{-6}$  (表 2), 胶州湾内只有位于海泊河口北侧的一个站位超标。胶州湾的其他站位的表层沉积物中 Pb 的含量虽然高于克拉克值, 但都低于国标规定的一类沉积物最高限量。胶州湾中部一般在  $30 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$  的范围内。胶州湾周围岩

体、地层和松散沉积物中 Pb 的平均含量均低于胶州湾东部和表层沉积物中 Pb 的平均含量 (表 3)。可以认为海区沉积物中 Pb 的富集也是工业污染所致。虽然 Pb 的污染并不太严重, 但 Pb 在环境中的稳定性较好, 且海洋生物对 Pb 有浓缩作用, 浓缩系数为  $5.5 \times 10^3$ , 可形成骨骼中的铅积累, 导致中枢神经症等的慢性中毒, 并且是泌尿系统的致癌物质。

#### 4.4 结论

(1) 在 4 种重金属中, 海水和底质中的含量差异很大, 可以达到 3~5 个数量级, 且富集带就在近岸的排污口及河口附近, 可见重金属污染物排放入海后由于受海水的影响而快速沉积并在近岸沉积物中富集。

(2) 胶州湾内底质中的重金属由于涨落潮及湾内环流等水动力作用会发生再次搬运, 从而导致污染的扩散, 使胶州湾的污染加剧, 其搬运模式及对污染的加剧幅度将对整个胶州湾污染的综合防治起到至关重要的作用, 应加大研究力度。

(3) 胶州湾海水的污染状况有逐渐转好的趋势, 但底质重金属污染仍比较严重, 尤其在胶州湾东部的河口附近, 情况更加严重, 但总体来说污染分布随着离岸距离及深度的增加, 重金属含量有逐渐减少的趋势, 说明重金属污染主要是工业污染及沿岸排污所致。

(4) 由于 Cd、Cu、Hg、Pb 等重金属元素有很强的毒性, 它们能通过食物链的传递, 危害人体健康, 因此胶州湾的重金属污染问题应及早引起有关部门的关注, 加大治理力度, 防止对人类造成灾害。

#### 参考文献:

- [1] 孟可, 孙廷智. 胶州湾东岸沉积物重金属含量分布与污染源判别 [J]. 曲阜师范大学学报, 1996, 22(1): 77-81.
- [2] 崔毅, 陈碧鹃, 宋云利, 等. 胶州湾海水、海洋生物体中重金属含量的研究 [J]. 应用生态学报, 1997, 8(6): 650-654.
- [3] 殷效彩, 杨永亮, 余季金, 等. 胶州湾表层沉积物重金属分布研究 [J]. 青岛大学学报, 2001, 14(1): 76-80.
- [4] 汪亚平, 高抒, 贾建军. 胶州湾及邻近海域沉积物分布特征和运移趋势 [J]. 地理学报, 2000, 55(4): 449-458.
- [5] 印萍, 路应贤. 胶州湾的环境演变及可持续利用 [J]. 海岸工程, 2000, 19(3): 14-22.
- [6] 李然, 李嘉, 赵文谦. 水环境中重金属污染研究概述 [J]. 四川环境, 1997, 16(1): 18-22.
- [7] 陈静生. 锦洲湾沉积物重金属污染若干问题研究 [J].

- 环境科学学报,1985,5(2):129-139.
- [8] 陈静生,周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1992,4.
- [9] 陈宗团,江毓武,徐立,等. 河口及近岸海域环境污染研究动态[J]. 海洋学报,1997,19(2):86-90.
- [10] 国家海洋局第一海洋研究所. 胶州湾自然环境[M]. 北京: 海洋出版社,1984,1-286.
- [11] 吕小乔,孙秉一,史致丽. 胶州湾中汞的含量及其形态的分布规律[J]. 青岛海洋大学学报,1990,20(4): 107-114.
- [12] 王永红,张经,沈焕庭. 潮滩沉积物重金属累积特征研究进展[J]. 地球科学进展,2002,17(1):69-77.
- [13] De carlo E H, Spencer K J. Records of lead and other heavy metals input to sediments of the Als wai Canal Hawaii [J]. *Pca Techol*,1995,49:47-49.
- [14] Abraham G, Parker R. Heavy - metal contaminants in Tamaki Estuary: impact of city development and growth, Auckland,New Zealand[J]. *Environmental Geology*, 2002,42:883-890.

## The studied of the heavy metal pollution of Jiaozhou Bay

XU Xiao - da<sup>1,2</sup>, LIN Zhen - hong<sup>1</sup>, LI Shao - quan<sup>2</sup>

(1. Ocean University of China, Qingdao 266003, China ;2. The Qingdao Institute of Marine Geology of the Land and Natural Resources Ministry, Qingdao 266071, China)

**Received:** Mar., 22, 2004

**Key words:** Jiaozhou Bay; heavy metal pollution; surface sediment sample

**Abstract :** Based on the analysis of contents of heavy metals in sea water and the surface sediment samples, the authors studied the current state and development tendency of the heavy metal contamination in the Jiaozhou Bay. Compared the heavy metal contents of seawater and surface sediment with the values of the state environmental standards. Cu and Cd contents in the sea water of Jiaozhou Bay accorded with the first - class standard, but Pb runs much beyond the standard. In the surface sediment samples from the east of the bay, the contents of Cd, Hg and Pb were much higher than the the state first-class standard, and the area from Dagang to Licun estuary was the main contaminated region. The contaminant metals mainly comes from terrigenous materials, which were carried into the sea by rivers. In the central part of the Jiaozhou Bay the environment conditions were good, because the heavy metal contents were lower than the state standards.

(本文编辑:谭雪静)