

渤海湾表层沉积物重金属与污染评价

秦延文, 苏一兵, 郑丙辉, 张雷, 万峻

(中国环境科学研究院 河流与海岸带环境研究室, 北京 100012)

摘要:用原子吸收法测定了渤海湾表层沉积物中重金属的含量, 同时用 2 种评价方法对该海域底质环境进行了评价。结果表明: 沉积物中汞、锌含量平均值超过标准, 其余项目未发现超标; 其分布特征由于受沿岸不同污染源的污染影响, 重金属污染物难以形成一定规律的分布状态。同时该海域底质环境质量总指数已达到污染程度和很强的生态危害, 其中主要污染元素是 Hg, 已达重污染, 并形成极强的生态危害。

关键词:渤海湾; 表层沉积物; 重金属; 相关分析; 污染评价

中图分类号: P7 文献标识码: A 文章编号: 1000 3096(2007) 12-0028-06

渤海是一个半封闭的陆架边缘海, 主要由辽东湾、渤海湾、莱州湾及中央海区组成, 面积为 $7.7 \times 10^4 \text{ km}^2$, 平均水深 18 m, 仅以渤海海峡与黄海相通^[1]。渤海近岸海域污染主要是由陆源污染物引起的, 陆源污染物约占入海污染物总量的 87%, 而陆源污染物中由入海河口排入的约占 95%, 污染物进入水体后, 将会在水沙之间发生迁移, 或随入海泥沙进入近岸海域, 从而对渤海湾近岸海域造成污染^[2]。已有研究表明, 由于人类生活和生产活动已造成渤海沉积物中重金属的含量增加, 其在沉积物中的沉积、分布变化主要受陆上排污及海湾和河口水动力条件的影响和控制。在某种程度上, 渤海沉积物中重金属的变化体现了该海区生态环境地质演化的趋势^[3]。

1 样品采集和分析

1.1 样品采集

2003 年 7 月 15 日~ 19 日, 选定渤海湾 $118^\circ 20'$ 以西的区域, 开展了渤海湾生境的取样和现场调查工作。用抓斗式采泥器采集了 8 个大面站(图 1)的表层沉积物样品。试样采集后, 立即带回中国环境科学研究院河流与海岸带环境实验室, 经自然风干, 用瓷钵研磨, 过 60 目尼龙筛, 装入已洗净的聚乙烯瓶中待测。

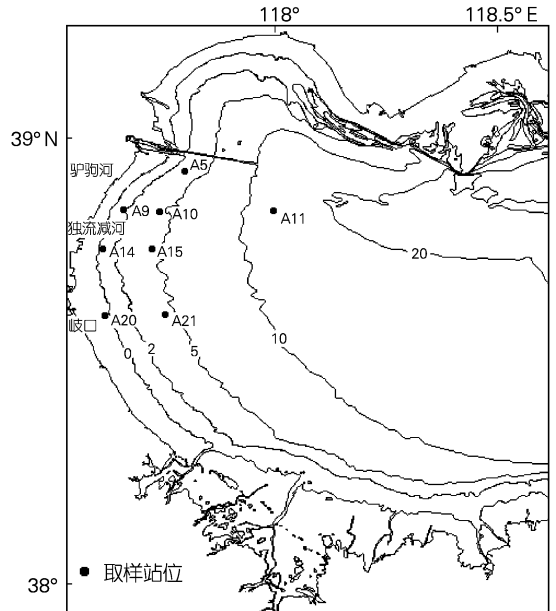


图 1 渤海湾表层沉积物采样站位

Fig. 1 Schematic map of sampling stations of surface sediments in Bohai Bay

收稿日期: 2006 10-10; 修回日期: 2005 10-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB407306)

作者简介: 秦延文(1973), 女, 博士, 从事渤海湾生境修复技术研究, 电话: 010 84913914, E-mail: wittyqin@hotmail.com

1.2 测定项目与方法

取 0.3 g 干样, 用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 分解法消解, 日立 Z 8200 型火焰原子吸收法测定铜、铅、锌、镉、铁和锰的含量; 用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-KMnO}_4$ 法消解, NIC MD-1 型测汞仪测汞; 用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解法消解, 日立 Z 8200 型火焰原子吸收法测砷; 用重铬酸钾容量法测定有机质。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量

重金属在沉积物中的沉积、分布变化主要受陆上排污及海湾和河口水动力条件的影响和控制。由沉积物重金属的含量可以判断研究区受污染的程度, 根据重金属含量的水平分布可以追踪其污染源, 了解其扩散范围^[4]。在某种程度上, 近海沉积物重金属含量水平真实地反映了一个地区的环境质量现状。

从表 1 可见, 用“全国海岸带背景标准值”参照对

比, 渤海湾表层沉积物中汞、锌含量平均值超过标准, 铜含量在个别站位超标, 其余项目未发现超标。其中: Hg 是本区主要污染物之一, 质量比为 0.25~0.97 mg/kg, 平均值为 0.57 mg/kg, 最高值位于 A21 站位, 最低值位于 A11 站位, 超标率达 100%。Zn 是第 2 大污染物, 质量比为 74.26~147.64 mg/kg, 平均值为 98.92 mg/kg, 最高值位于 A5 站位, 最低值位于 A10 站位, 超标率达 75%。Cu 再次之, 质量比为 24.70~32.04 mg/kg, 平均值为 27.21 mg/kg, 最高值位于 A15 点, 最低值位于 A20 点, 超标率达 12.5%。Pb 的质量比为 15.21~19.41 mg/kg, 平均值为 17.34 mg/kg, 未超过背景标准值, 最高值位于 A5 点, 最低值位于 A20 点。Cd 的质量比为 0.07~0.20 mg/kg, 平均值为 0.12 mg/kg, 未超过背景标准值, 最高值位于 A5 点, 最低值位于 A11 点。As 的质量比为 5.46~7.52 mg/kg 之间, 平均值为 6.67 mg/kg, 未超过背景标准值, 最高值位于 A21 点, 最低值位于 A20 点。

表 1 渤海湾表层沉积物中重金属含量与分布

Tab. 1 The contents and distribution of heavy metals in surface sediments from Bohai Bay

元素	质量比 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	最高点	最低点	背景值 ^[3]	标准值	超标数	超标率 (%)
Cu	24.70~32.04	27.21	A15	A20	22.1	30	1	12.50
Zn	74.26~147.6	98.92	A5	A10	65.15	80	6	75
Pb	15.21~19.41	17.34	A5	A20	13.96	25	0	-
Cd	0.07~0.20	0.12	A5	A11	0.088	0.5	0	-
Hg	0.25~0.97	0.57	A21	A11	0.05 ^[5]	0.2	8	100
As	5.46~7.52	6.66	A21	A20	2	15	0	-

注: 评价标准值采用《全国海岸带和海涂资源综合调查简明规程》^[6]

与国内沿岸其他几个海湾的重金属含量比较 (表 2), 可知渤海湾表层沉积物中重金属 Cu 含量与威海湾、长江口含量相当, 明显高于其他海湾, 但低于湄洲湾; Zn 含量与湄洲湾、珠江口含量相当, 明显低于大亚湾和长江口, 高于其他海湾; Pb 含量与辽河口、黄河口含量相当, 明显低于其他海湾; Cd 含量与红海湾、辽河口含量相当, 明显低于威海湾、长江口和珠江口, 高于大亚湾。

将 20 世纪 80、90 年代的渤海湾表层沉积物重金属含量与本文数据进行比较 (表 3), 结果表明渤海湾表层沉积物中 Hg 含量增幅最大, 从 80 年代的 0.065 mg/kg 增加到现在的 0.57 mg/kg, 增加近 8 倍。80 到 90 年代, 渤海湾表层沉积物中 Hg 含量变化不大, 只是从 90 年代之后, 沉积物中 Hg 含量激增。此外, Zn 含量也有一定增加, 而 As 则有大幅度减少, 其余

几类金属变化不大。说明, 从 80 年代以来大多数重金属排放量都得到了有效控制, 但 Hg、Zn 没有得到有效控制。

表 2 渤海湾与国内其他海域重金属含量比较

Tab. 2 Comparison between contents of heavy metals in Bohai Bay and those in other sea areas mg/kg

海湾或河口	Cu	Zn	Pb	Cd	文献
渤海湾	27.21	98.92	17.34	0.12	本文
红海湾	14.1	69.8	41.5	0.16	[7]
大亚湾	18.0	124.4	40.4	0.04	[8]
湄洲湾	42.0	89.0	-	-	[9]
长江口	31.9	105.6	27.0	0.27	[4]
威海湾	24.0	54.0	46.0	0.30	[10]
辽河口	14.6	48.4	18.1	0.18	[11]
珠江口	22.4	89.7	23.7	0.21	[12]
黄河口	21.5	71.3	21.6	-	[13]

表 3 渤海湾表层沉积物重金属含量与历史数据的比较

Tab. 3 Comparison between the content of heavy metals from Bohai Bay and historical data

元素	2003 年*	90 年代 ^[18]	80 年代 ^[14]	页岩均值 ^[15]
Zn	98.92	-	73.6	95
Cu	27.21	32.5	26	45
Pb	17.34	14.6	22.4	20
Cd	0.12	0.16	0.15	0.3
Hg	0.57	0.068	0.065 ^[16]	0.4
As	6.66	-	15.3 ^[17]	13

* 本文数据

2.2 分布特征

从该海域水文特征有关资料可知,天津新港驴驹河以及独流减河和歧口之间水深、流速、潮水涨落潮、潮流方向不尽相同,因地势而异。在这种极为复杂的水文环境中,且受沿岸不同污染源的污染影响,该海域沉积物中重金属污染物难以形成一定规律的分布状态,不像其他海域沉积物中污染物含量水平与空间变化呈较好的相关性。根据区域内各站位的地理位置,将海域划分为 3 个基本区域:1) 天津新港附近海域,以 A5 站位为代表,简称港口;2) 驴驹河以南的近岸海域,代表站位有 A9、A10、A14、A15、A20、A21,简称近海域;3) 外海域,代表站位有 A11,并对各区域内各重金属总体含量水平进行综合分析比较。从中可反映出该海域表层沉积物中重金属分布如下基本特征:(1) Zn, Pb, Cd 污染物:港口 > 近海域 > 外海域;(2) Cu, Hg, As 污染物:近海域 > 港口 > 外海域。总体上说,该海域重金属污染物浓度是近海 > 外海。

2.3 相关分析

对重金属元素及有机物进行相关分析,获得相关系数矩阵(表 4),从表 4 可见,渤海湾表层沉积物

表 4 渤海湾表层沉积物中各元素的相关分析

Tab. 4 Correlation analysis of elements in the surface sediments from Bohai Bay

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	有机质
Cu	1								
Zn	0.236	1							
Pb	0.459	0.491	1						
Cd	0.544	0.747	0.764	1					
Hg	0.367	-0.181	-0.108	-0.017	1				
As	0.568	-0.110	0.645	0.393	0.300	1			
Fe	-0.934	-0.089	-0.330	-0.370	-0.567	-0.646	1		
Mn	0.650	0.095	-0.073	0.171	0.802	0.169	-0.690	1	
有机质	-0.016	0.510	0.110	0.444	-0.628	-0.287	0.174	-0.455	1

重金属及有机物间有如下相关性:

(1) Cu 与 As, Cd, Fe, Mn 显著相关,与 Pb, Hg 低度相关,而与有机质无相关。

(2) Zn 与 Cd、有机质显著相关,与 Pb 低度相关,而与 Fe, Mn 无相关。

(3) Pb 与 Cd, As 显著相关,与 Fe, Cu, Zn 低度相关,而与 Mn 和有机质无相关。

(4) Cd 与 Cu, Zn, Pb 显著相关,与 As, Fe 和有机物低度相关,而与 Mn 无相关。

(5) Hg 与 Fe, Mn 和有机质显著相关,与 Cu, As 低度相关。

(6) As 与 Cu, Pb, Fe 显著相关,与 Cd, Hg 低度相关,而与 Mn 和有机质无相关。

(7) Fe 与 Cu, Hg, As, Mn 显著相关,与 Cd, Pb 低度相关,而与有机质无相关。

(8) Mn 与 Cu, Hg, Fe 显著相关,与有机质低度相关。Fe, Mn 之间相关性显著,且与 Cu, Hg 相关性均显著,这表明 Fe, Mn 相可能是本海域 Cu, Hg 的主要赋存相。资料表明^[10],沉积物中重金属元素的赋存港口形式主要为硅酸盐态和非硅酸盐态的铁锰氧化态。由于硅酸盐态重金属受人类活动影响小,受污染因子反映在非硅酸盐态中,而铁锰相又是重金属的非硅酸盐态的主要赋存形式,因此铁锰相是污染因子 Cu, Hg 的吸附相。

总而言之,该海域各污染因子总体上讲相关性非常明显,反映了这些重金属元素间共生共存的地球化学特性。

2.4 底质环境质量评价

2.4.1 Hakanson 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数 (I_R) 值的大小受以下几个因素的影响: (1) 表层沉积物的浓度; (2) 重金属的种类; (3) 重金属的毒性水平; (4) 水体对重金属的敏感性。 I_R 的计算公式是:

$$I_R = \sum_{i=1}^n T_r C_s / C_n$$

其中, T_r 为各重金属的毒性响应系数, 毒性响应系数表示两个方面的信息, 即重金属对人体的危害和对水生生态系统的危害。经过一系列基础数据的处理, 重金属的毒性水平顺序为 $Hg > Cd > As > Pb = Cu > Zn$ 。对各元素毒性响应系数做规范化处理后的定值为: $Hg = 40, Cd = 30, As = 10, Pb = Cu = 5, Zn = 1$; C_s 为表层沉积物重金属浓度的实测值; C_n 为计算所用的参比值(本文采用该海域重金属背景值为参比值)。单项重金属 Hakanson 潜在生态危害指数表示为 E_r 。

潜在生态危害指数与污染程度的划分标准如表 5 所示, 根据重金属潜在生态危害指数法公式计算出沉积物中重金属污染的评价结果(表 6)。从表 5 和表 6 可看出, $I_R > 525$ 的站位有 4 个, 分别是 A9,

表 6 渤海湾表层沉积物重金属生态危害指数

Tab. 6 Ecology harm exponent of heavy metals in surface sediment from Bohai Bay

站位	E_r						I_R
	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As	
A9	6.71	1.52	5.95	32.27	530.32	4.38	581.16
A14	5.62	1.52	6.15	32.11	354.00	3.97	403.37
A20	5.59	1.52	5.45	66.44	582.48	3.64	665.11
A5	6.12	2.27	6.95	28.88	240.96	4.44	289.62
A10	5.60	1.14	6.55	59.15	509.44	4.96	586.84
A15	7.25	1.51	6.88	50.45	452.40	4.87	523.36
A21	6.74	1.52	6.21	24.88	775.44	5.01	819.80
A11	5.63	1.15	5.55	29.33	196.08	4.27	242.01

2.4.2 单因子评价和多因子评价法

2.4.2.1 单因子评价

单因子评价依据质量分指数模式进行, 其计算式为: $P_i = C_i / C_{i0}$, 其中 P_i 为 i 污染物的污染指数; C_i 为 i 污染物的实测浓度; C_{i0} 为 i 污染物的标准值。由此计算出各污染因子的污染指数值(表 7)。

2.4.2.2 多因子评价

多因子评价采用加权评价模式, 即把各污染因子的质量分指数乘以各因子的权重值, 再综合成底质的环境质量总指数, 然后进行评价。其计算式为:

$$S_Q = \sum_{i=1}^n W_i P_i$$

式中, S_Q 为底质的环境质量总指数; W_i 为 i 污染因子的权重值, P_i 为 i 污染物的污染指数。

权重值代表着各个污染因子对环境质量影响程度的比重分配。权重值可以根据污染因子的环境容量来确定, 其计算式为:

$$W_i = \frac{1}{\sum \frac{1}{K_i}}, \sum W_i = 1$$

A20, A10, A21 站位, 占全部站位的 50%, 均位于近岸海域, 已达到极强的生态危害; $265 < I_R < 525$ 的站位有 3 个, 分别是 A14, A5, A15 站位, 占全部站位的 37.5%, 位于近海域和港口, 达到强生态危害; $135 < I_R < 265$ 的站位有 1 个, 为 A11 站位, 占全部站位的 12.5%, 位于外海域, 达到中等生态危害。由此可知, 总体上该海域污染强度是近海域 > 外海域; 另外, 从各种金属 E_r 大小可以看出, 该海域的沉积物中主要污染元素是 Hg, 且有 75% 的站位已达到极强的生态危害, 其他元素污染程度的顺序为: $Cd > Pb > Cu > As > Zn$ 。

表 5 Hakanson 潜在生态危害指数法对污染程度的划分

Tab. 5 Partition of pollution degree with Hakanson potential ecology harm exponent method

E_r	I_R	污染程度
< 40	< 135	轻微生态危害
40~ 80	135~ 265	中等生态危害
80~ 160	265~ 525	强生态危害
160~ 320	≥ 525	很强生态危害
≥ 320		极强生态危害

式中, K_i 为 i 污染因子的环境可容纳量, 可由评价标准(S_i) 和背景值(C_{oi}) 来确定, 其计算式为:

$$K_i = \frac{S_i - C_{oi}}{C_{oi}}$$

由此计算出各污染因子的权重值(表 8), 根据渤

海湾 8 个采样点表层沉积物重金属的检测数据, 按单因子评价计算式和多因子评价计算式, 得到各采样点各个污染因子的质量分指数及环境质量总指数, 见表 7。

表 7 渤海湾表层沉积物重金属的污染分指数和环境质量总指数

Tab. 7 Quality branch exponent and environmental total exponent of heavy metals in surface sediment from Bohai Bay

站位	P_i						S_Q
	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As	
A9	0.99	1.24	0.66	0.15	3.31	0.44	1.138
A14	0.83	1.24	0.69	0.19	2.21	0.40	1.049
A20	0.82	1.24	0.61	0.19	3.64	0.36	1.090
A5	0.90	1.85	0.78	0.40	1.51	0.44	1.351
A10	0.83	0.93	0.73	0.17	3.18	0.50	0.945
A15	1.07	1.23	0.77	0.35	2.83	0.49	1.160
A21	0.99	1.24	0.69	0.30	4.85	0.50	1.210
A11	0.83	0.93	0.62	0.15	1.23	0.43	0.852

表 8 各污染因子的评价权重值分配

Tab. 8 Distribution of assessment weight value of every pollution factor

项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
权重值	0.306	0.479	0.138	0.023	0.036	0.017

重金属污染程度分级标准见表 9。从表 7 和表 9 可看出, $1.0 < S_Q < 1.5$ 的站位有 6 个, 分别是 A9, A14, A20, A5, A15, A21 站位, 占全部站位的 75%, 位于近海域和港口, 已达到污染程度; $0.5 < S_Q < 1.0$ 的站位有 2 个, 分别是 A10, A11 站位, 占全部站位的 25%, 达到影响程度。由此可知, 总体上该海域污染强度是近海域 > 外海域; 另外, 从各重金属污染指数值大小可以看出, 该海域的沉积物中主要污染元素是 Hg, 且有 75% 的站位已达重污染, 其他元素污染程度顺序为: Zn > Cu > Pb > As > Cd。

表 9 污染物污染程度分级标准

Tab. 9 Classification standard of pollutants' pollution degree

S_Q	< 0.5	0.5~ 1.0	1.0~ 1.5	1.5~ 2.0	> 2.0
污染程度	允许	影响	轻污染	污染	重污染

2.4.3 重金属污染评价方法的比较

单因子评价、多因子评价法对底质评价结果与潜在生态危害指数评价所得的结果比较吻合, 但是前者忽略了生物对不同底质条件下重金属的毒性响应特性和不同重金属毒性的差别, 不能揭示各种重金属的生态危害效应, 没有突出对生物有很强毒性

的汞、镉的作用。而潜在生态危害指数法通过综合考虑重金属毒性、重金属在沉积物中普遍的迁移转化规律, 以及评价区域对重金属污染的敏感性, 并且与区域背景值进行比较, 消除了区域差异及异源污染影响, 适合于大区域范围不同源沉积物之间进行评价比较。

3 结语

(1) 用“全国海岸带背景标准值”参照对比, 渤海湾表层沉积物重金属中汞、锌含量超标, 且汞大部分站位达重污染, 锌大部分站位轻污染; 铜含量在个别站位超标, 其余项目未发现超标。

(2) 各重金属分布趋势不是很规律, 在各站位时有波动, 主要原因可能是受复杂的水文环境和沿岸不同污染源的污染影响, 但总体上该海域重金属污染强度是近海域 > 外海域。

(3) Cu 和 Hg 与 Fe, Mn 之间显著相关, 表明 Fe, Mn 相可能是本海域 Cu, Hg 的主要赋存相。从总体上看, 该海域样品污染因子相关性非常明显, 反映了这些重金属元素间共生共存的地球化学特性。

(4) 采用两种方法对底质环境进行了评价, 结果表明, 两种方法的评价结果基本一致: 该海域底质环境质量总指数已达到污染程度和很强的生态危害, 其中沉积物中主要污染元素是 Hg, 已达重污染和极强的生态危害; 其他重金属元素污染不大, 没有构成生态危害。

参考文献:

[1] 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤, 等. 渤海底质重金属环境背景

- 值初步研究[J]. 海洋学报, 1995, 17(2): 78-85.
- [2] 刘成, 王兆印, 何耘, 等. 环渤海湾诸河口底质现状的调查研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 58-63.
- [3] 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤, 等. 渤海重金属污染历史研究[J]. 环境科学学报, 1996, 15(4): 25-31.
- [4] 王贵, 张丽洁. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究[J]. 海洋地质动态, 2002, 18(12): F5.
- [5] 国家环境保护总局. 渤海天津碧海行动计划报告[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001. 27-61.
- [6] 《全国海岸带和海涂资源综合调查简明规程》编写组. 全国海岸带和海涂资源综合调查简明规程[M]. 北京: 海洋出版社, 1986. 40-49.
- [7] 甘居利, 林钦, 贾晓平, 等. 红海湾底质重金属分布与背景探讨[J]. 热带海洋, 1999, 18(2): 64-71.
- [8] 郑庆华, 梁自强, 何悦强, 等. 大亚湾表层沉积物中污染物质的地球化学行为研究[J]. 热带海洋, 1992, 11(1): 65-71.
- [9] 许金树, 李亮歌. 湄洲湾沉积物地球化学特征[J]. 热带海洋, 1993, 12(2): 38-45.
- [10] 程波. 威海湾表层沉积物地球化学[J]. 海洋科学, 1989, 6(6): 42-46.
- [11] 鲍永恩. 辽河口海区沉积物与重金属环境背景值的关系[J]. 海洋环境科学, 1988, 7(2): 20-27.
- [12] 邱礼生. 珠江口海区表层沉积物中重金属的分布模式[J]. 海洋通报, 1989, 8(1): 36-43.
- [13] 黄薇文, 张经, 刘敏光. 黄河口底质中重金属的存在形式[J]. 山东海洋学院学报, 1985, 15(1): 137-145.
- [14] 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. 206.
- [15] Förstner U, Wittmann G T W. Metal pollution in the aquatic environment [M]. 2nd Edition, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1981.
- [16] 张淑香. 沉积物和土壤中重金属污染评价及地球化学行为特征的研究[R]. 沈阳: 沈阳农业大学, 1996.
- [17] 吴国元. 长江河口南支南岸滩涂底质重金属污染与评价[J]. 海洋环境科学, 1994, 13(2): 45-51.

Heavy metals and pollution assessment in surface sediments of Bohai Bay

QIN Yanwen, SU Yirbing, ZHENG Binghui, ZHANG Lei, WAN Jun

(Estuarine and Coastal Environment Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Received: Oct., 10, 2006

Key words: Bohai Bay; surface sediments; heavy metal; correlation analysis; quality assessment.

Abstract: The contents of heavy metals in the surface sediments from Bohai Bay are determined by atomic absorption spectrum (AAS) and two different methods of assessment of sediment quality are used to evaluate the sediment environment of Bohai Bay. And the results of measurement show that the sediments are mostly polluted by Zn and Hg, but the average values of the other metals are all below the standards compared with "national coastal background standard value". The spatial distributions of heavy metals do not form a certain feature because of the different pollution sources from the coast. And the results of evaluation indicate that the sediment quality is markedly polluted and Hg is the primary element of pollution, which is seriously harmful to ecology.

(本文编辑: 张培新)