

渤海湾各形态重金属的地球化学特征及其环境意义

徐亚岩¹, 宋金明^{2*}, 李学刚², 袁华茂², 李 宁², 柏育材³

(1.中国水产科学研究院东海水产研究所, 农业部海洋与河口渔业重点开放实验室, 上海 200090; 2.中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 3.上海船舶运输科学研究所, 环境影响评价事业部, 上海 200135)

摘 要:根据 2008 年对渤海湾的调查, 重点研究了渤海湾湾内和湾口柱状沉积物重金属的生物地球化学特征, 通过剖析不同形态重金属的特征, 结合渤海湾生态环境信息的综合分析, 系统探讨了渤海湾沉积物重金属的演变趋势、影响控制因素以及潜在生态风险。结果表明, 湾内海河口附近沉积柱重金属含量有几次突变, 20~22 cm 段极小值可对应 1939 年海河北系的洪水, 10~12 cm 段极小值可对应 1963 年海河南系的洪水, 1963 年至今重金属含量有逐渐增加的趋势。不同形态重金属百分含量从大到小为: 残渣态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>有机结合态>可交换态, 且重金属在海河口附近都表现出较高的可浸取态百分含量。风险评价结果表明, 重金属总量富集因子由大到小为: Pb>Cd>Zn>Cr>V>Co>Cu>Ni, 其中 Pb、Cd 和 Zn 的富集因子均大于 1, 说明其有污染, 但渤海湾沉积物总体质量良好, 潜在生态风险较低。从重金属形态角度评价, V 和 Cr 无污染, Zn、Co、Cu、Ni 和 Pb 在湾内及湾外均有不同程度的污染, 而 Pb 的污染最为严重。

关键词:重金属; 形态; 地球化学特征; 环境意义; 沉积物; 渤海湾

中图分类号: X834 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)12-2560-11

Geochemical Characteristics of Heavy Metals in Different Fraction and Their Environmental Significance in Bohai Bay Sediment Cores, China

XU Ya-yan¹, SONG Jin-ming^{2*}, LI Xue-gang², YUAN Hua-mao², LI Ning², BAI Yu-cai³

(1. Key Laboratory of Marine and Estuary Fisheries, Ministry of Agriculture, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Shanghai 200090, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Department of Environment Impact Assessment, Shanghai Ship & Shipping Research Institute, Shanghai 200135, China)

Abstract: The geochemical characteristics of eight heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) in two sediment cores from Bohai bay, North China, were studied. The samples were collected in 2008. A sequential extraction procedure was used to gain their fractionation information. Five operationally defined fractions were obtained by this protocol, i.e. exchangeable (L1), bound to carbonates (L2), bound to Fe/Mn-oxides (L3), bound to organic matter and sulphides (L4), and residual fraction (R5). According to sedimentary data and vertical distribution of heavy metal in the core from the relatively nearshore site, there were several breaks which could be corresponding to the following: the lowest concentration level which occurred in 1939 could be ascribed to the flood of Haihe basin; another flood event in 1963 might be the reason for the other concentration decline in the layer of 10~12 cm depth; the contents of heavy metals kept increasing after 1963. The relative metal concentrations in different fractions took on the order of R5>L3>L2>L4>L1. The heavy metals in extractable fractions were rich near the estuary of Haihe River. The order of enrichment factors (EFs) for studied heavy metals was Pb>Cd>Zn>Cr>V>Co>Cu>Ni. Although the EFs for Pb, Cd and Zn above 1 suggested that they could be polluted by exterior input, but the whole ecological risk of Bohai Bay was low and indicated that the sediment quality was relatively good in general. The ratios of heavy metals in total extractable and residual fractions showed that V and Cr were clean, while Zn, Co, Cu, Ni and Pb were polluted in different levels at different cores, among which Pb was the most polluted one.

Keywords: heavy metals; fraction; geochemical characteristics; environmental significance; sediment; Bohai bay

收稿日期: 2011-04-21

基金项目: 国家重点基础研究发展项目(2007CB407305); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2011T07)

作者简介: 徐亚岩(1982—), 女, 博士, 主要研究方向为海洋环境化学。E-mail: xuyayan05@mails.gucas.ac.cn

* 通讯作者: 宋金明 E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

重金属可以通过河流、大气、倾废等许多途径进入海洋,之后经历的主要生物地球化学行为是悬浮颗粒物的吸附沉降和脱附溶解以及生物摄取重金属并在生物链中传递,部分重金属可随生物的排泄或分解而排出。作为污染物的载体,沉积物相对水体更加稳定,能够更准确地记录长期的环境变化过程^[1-7]。重金属大多具有较强的地球化学活性,容易在水体、悬浮颗粒物及沉积物中迁移转化,同时还有很强的生物活性,能够在生物链内富集迁移^[8-11]。另外,在对重金属在生物地球化学循环的研究中,为了更精确地研究其反应过程,确定影响重金属分布的主要因素,必须考虑其物理形态(溶液、胶体、悬浮颗粒物等)和其存在形式及其与无机物和有机物的反应等^[12-14]。全球经济的快速发展,使得重金属越来越多地用于各行各业,重金属的污染现状也越来越严峻,尤其是入海口及近海沿岸附近尤为严重。而在环境可持续发展备受关注的今天,沉积物中重金属的存在形态、迁移转化等科学问题引起了研究者和各国政府部门的高度重视^[15-17]。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2008年4月利用“中国海监11号”科学调查船在渤海湾(117.5°~119.5°N, 37.5°~39.5°E)设站考察,采样站位如图1所示,重力管采样器采集位于海河口附近A2站(长度72 cm)和渤海湾中央A6站(长度

82 cm)的柱状沉积物,柱状样在海上采取后,即现场锯去衬管的空余部分,并及时加端盖、用胶带密封。再利用干净的聚乙烯刀,按照2 cm一层将柱状沉积物切割并装入自封袋中,驱尽空气后在4℃冷藏保存。

1.2 样品分析

1.2.1 总量分析

准确称取40.00 mg烘干的样品于Teflon罐,用1 mL高纯HNO₃和3 mL高纯HF密封加热,充分溶解样品,冷却后用高纯HClO₄开盖加热至白烟冒尽,用1 mL高纯HNO₃和1 mL二次去离子水加热回溶,冷却,用二次去离子水稀释至40.00 mL,低温保存待分析。

1.2.2 形态分析

可交换态(L1):准确称取0.100 g烘干的样品于Teflon罐中,二次去离子水室温下浸取16 h,离心分离,上清液低温保存待分析。

碳酸盐结合态(L2):L1残渣中加入8.00 mL 0.1 mol·L⁻¹的醋酸室温浸取16 h,离心分离。上清液和洗涤液用1 mL高纯硝酸提纯,再加入0.5 mL高纯硝酸和2 mL二次去离子水,回溶12 h,冷却后用二次去离子水稀释至20.00 mL,低温保存待分析。

铁锰氧化物结合态(L3):L2残渣中加入10.00 mL 0.04 mol·L⁻¹的盐酸羟氨,96℃水浴6 h,离心分离。上清液和洗涤液处理方法与L2同。

有机结合态(L4):L3残渣中加入1.50 mL 0.02 mol·L⁻¹硝酸和4.00 mL 30%的双氧水,85℃水浴2 h,如

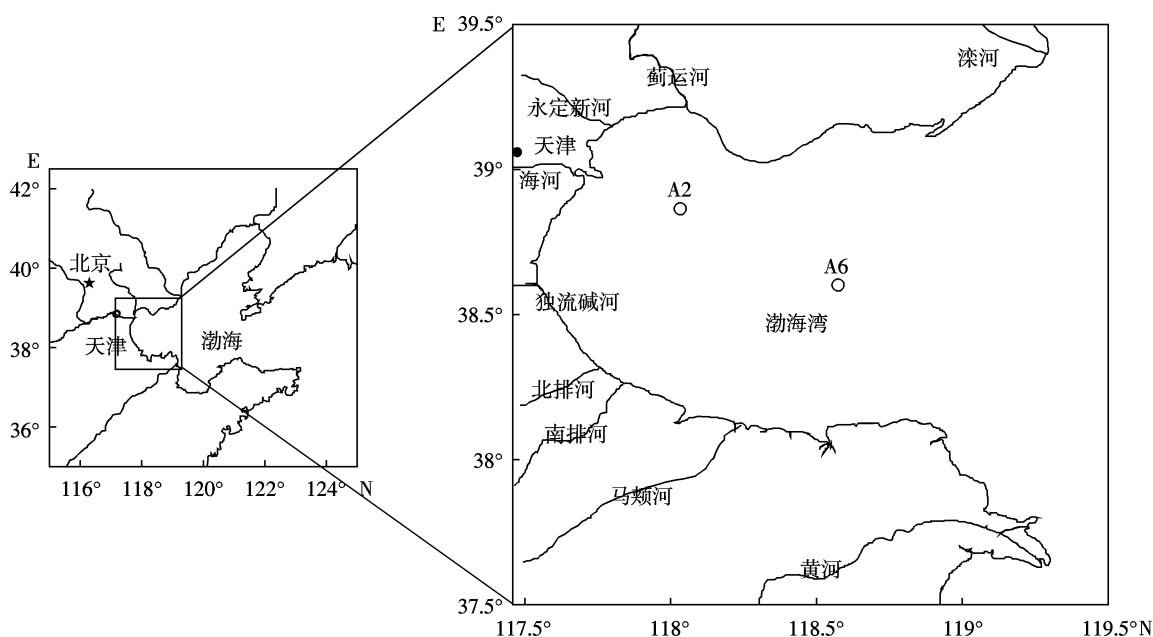


图1 渤海湾采样站位图

Figure 1 The locations of sampling stations in Bohai bay

上重复操作 1 次,冷却后加入 5.00 mL $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵(20 % 硝酸作溶剂)浸取 0.5 h,离心分离。上清液和洗涤液处理方法与 L2 同。

残渣态(R5):总量减去各浸取相的含量。

重金属测定用美国 PerkinElmer 公司电感耦合等离子质谱(ICP-MS),型号 Elan DRCII,所用试剂均为优级纯。在本次研究中,Elan DRCII ICP-MS 的检测器模式(Detector Mode)采用脉冲和模拟双模式(Pulse and Analog)。ICP-MS 测试中采用配制标准溶液的方法,标准溶液的配制采用万分之一天平按质量分数稀释,并采用国际标样 BHVO-2 作为高标,同时测定国内标样沉积物 GBW07315 和 GBW07316 进行测定方法和仪器准确性检验。

1.2.3 ^{210}Pb 分析

取烘干并研磨的样品 5 g 左右,置于先加入 HNO_3 稀释的示踪剂 ^{208}Po 并已蒸干的烧杯中,用 HCl 、 H_2O_2 和柠檬酸三胺浸提,取上清液并低温蒸干。用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 10 mL 溶解,加 10 mL 去离子水,低温溶解,加抗坏血酸还原溶液至浅绿色。放入银片,置于 80°C 水浴中自镀 3 h,用 α 多道能谱仪测定 ^{210}Po 和 ^{208}Po 计数。 ^{210}Pb 总放射性活度可用下式计算^[22]:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} = \frac{N_{^{210}\text{Po}}}{N_{^{208}\text{Po}}} \times I_{^{210}\text{Po}} \times \frac{W_{^{208}\text{Po}}}{W_s} \quad (1)$$

式中: $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ 为总放射性活度($\text{dpm} \cdot \text{g}^{-1}$); $N_{^{210}\text{Po}}$ 为 ^{210}Po 的总计数; $N_{^{208}\text{Po}}$ 为 ^{208}Po 的总计数; $I_{^{210}\text{Po}}$ 为 ^{210}Po 浓度($\text{dpm} \cdot \text{g}^{-1}$); $W_{^{208}\text{Po}}$ 为 ^{208}Po 质量(g); W_s 为样品的重量(g)。

1.3 数据处理

1.3.1 富集因子评价法

选用国家海洋沉积物质量标准(GB 18668—2002),使用单因子污染标准指数评价法,计算方法如下:

$$PI_i = \frac{C_i}{S_{oi}} \quad (2)$$

式中: PI_i 为某站位重金属 i 的污染指数; C_i 为某站位重金属 i 的实测浓度; S_{oi} 为重金属 i 的评价标准。

为了进一步反映沉积物中重金属元素的区域富集和变化特征,通过富集因子的计算对沉积物中重金属元素的富集程度进行定量描述。富集因子定义如下:

$$EF = \frac{(M/\text{Al})_s}{(M/\text{Al})_B} \quad (3)$$

式中: $(M/\text{Al})_s$ 是样品中重金属元素与 Al 的比值; $(M/\text{Al})_B$ 是重金属元素与 Al 的背景比值,这里以大陆地壳中重金属元素与 Al 的比值作为背景比值。

$EF < 1$ 为无富集, $1 < EF < 3$ 为轻度富集, $5 < EF < 10$

为中度富集, $10 < EF < 25$ 为高度富集, $25 < EF < 50$ 为极高度富集, $EF > 50$ 为超高度富集。

1.3.2 次生相与原生相分布比值法

传统地球化学观念,颗粒物中的原生矿物称为原生地球化学相(primary phase),原生矿物的风化产物(如碳酸盐和铁锰氧化物等)和外来次生物质(如有机质等)统称为次生地球化学相(secondary phase)^[18]。由此衍生出沉积物中重金属污染的评价方法(次生相与原生相分布比值法)^[19]:

$$P = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: M_{sec} 为沉积物次生相中的重金属含量; M_{prim} 为沉积物原生相(此时即形态分析中的残渣态)中的重金属含量。

$P < 100\%$ 为无污染, $100\% < P < 200\%$ 为轻度污染, $200\% < P < 300\%$ 为中度污染, $300\% < P$ 为重度污染。

2 结果与讨论

2.1 沉积物 ^{210}Pb 定年

在近代沉积物的测年方法中,放射性测年法,如 ^{14}C 、 ^{210}Pb 、铀系、K-Ar 法等是最常用的^[21]。本文选用近海沉积物最常用的 ^{210}Pb 测年来确定沉积物的年龄^[22]。表 1 给出了渤海湾沉积层所对应的年代。渤海湾中央 A6 沉积柱的沉积速率变化比较均匀,平均沉积速率为 $0.282 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$;海河口附近 A2 沉积柱的沉积速率大于 A6,且整个 A2 沉积柱的沉积速率可分为两段,其

表 1 渤海湾沉积物层及其对应年代

Table 1 Age determination results of the two sediment cores from Bohai bay

层次/cm	A2 沉积年份	A6 沉积年份
0~2	2001—2008	2002—2008
2~4	1994—2001	1996—2002
4~6	1988—1994	1990—1996
6~8	1981—1988	1984—1990
8~10	1974—1981	1978—1984
10~12	1967—1974	1972—1978
12~14	1960—1967	1966—1972
14~16	1953—1960	1960—1966
16~18	1946—1953	1954—1960
18~20	1942—1946	1948—1954
20~22	1938—1942	1942—1948
24~26	1930—1934	1930—1936
28~30	1922—1926	1918—1924
32~34	1914—1918	1906—1912
36~38	1906—1910	1900—1906

上段的沉积速率($0.293 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$)小于下段($0.478 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$)。本文结果与其他学者对该区沉积速率的研究基本一致^[23]。

2.2 沉积物重金属的垂直分布

A2 沉积柱重金属的垂直分布如图 2 所示,不同重金属的变化趋势基本一致,均可分为 3 段。表层至 10 cm 段,重金属含量随深度的增加而缓慢下降;在 10~12 cm 达极大值后,12~22 cm 段重金属含量随深度的增加缓慢下降,20~22 cm 对应重金属含量的极小值;20 cm 以下重金属含量保持稳定。

A6 沉积柱重金属随深度的变化趋势基本相同(图 2),也可分为 3 段。表层至 8 cm 段,重金属含量随深度的增加而升高;在 8~10 cm 达极大值后,10~18 cm 段大多数重金属含量随深度的增加缓慢下降,18~20 cm 对应重金属含量的极小值;20 cm 以下,重金属含量保持稳定。

结合表 1 的定年数据,本文对渤海湾柱状沉积物中的重金属含量进行定量分析,以此来研究重金属元

素含量对人类活动的响应。根据重金属的含量变化及对应沉积年代,A2 和 A6 沉积柱均可分为 3 个部分:20 世纪 30 年代末之前,20 世纪 40 年代初至 20 世纪 60 年代末,20 世纪 70 年代初至 2008 年。资料记载,海河流域在 1939 年和 1963 年曾发生了影响很大的洪水,而 A2 沉积柱的 10~12 cm 和 A6 沉积柱的 10~12 cm 均可对应于 1939 年,该时期重金属含量达极小值;A2 沉积柱的 20~22 cm 和 A6 沉积柱的 18~20 cm 可对应于 1963 年,该时期重金属也出现极小值,极小值的出现明显是由洪水的“稀释”作用造成的,使得发洪水当年沉积物的重金属浓度降低。从整个沉积柱来看,渤海湾沉积物重金属的含量水平不高,在 A2 柱中从次表层 2~4 cm 到表层,重金属含量明显升高,即进入 21 世纪以来渤海湾沉积物的重金属含量有升高的趋势,可能近期受到沿岸排污的影响;对 A6 柱来说,从 20 世纪 80 年代以来重金属含量逐渐降低,说明近 20 年来沿岸流并没有使渤海湾海河口高含量的重金属向湾内迁移。

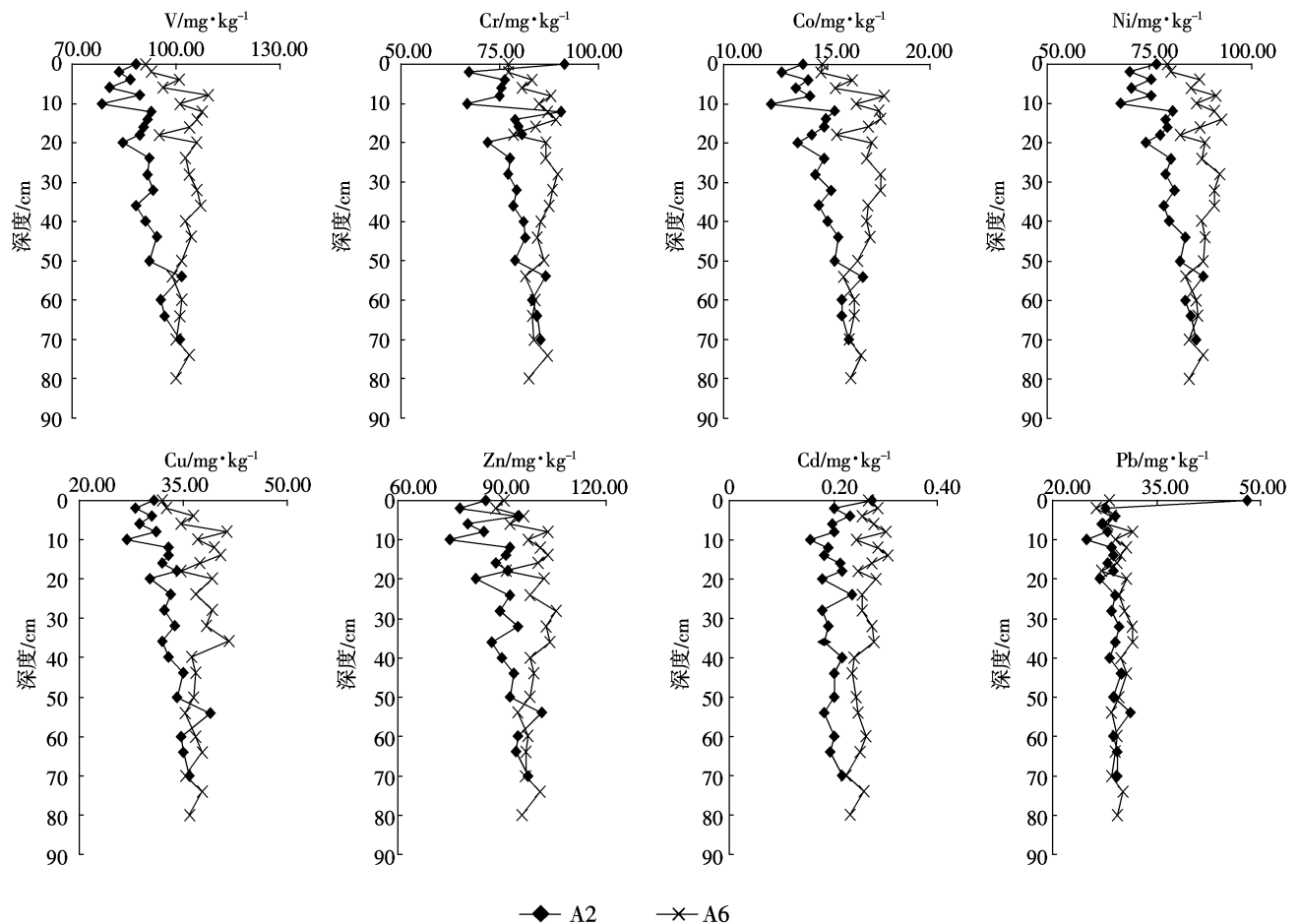


图 2 渤海湾沉积物中重金属元素含量的垂直分布图

Figure 2 The vertical distributions of heavy metal contents in Bohai bay sediment cores

对 A2 和 A6 柱状沉积物中重金属用 Al 标准化,如图 3 所示,所有重金属归一化值的波动范围均较归一化前有所减小,可见百年来两个柱状沉积物中的重金属都是主要受物源和沉积环境等自然因素控制。

2.3 不同形态重金属

渤海湾柱状沉积物重金属各形态的百分含量如图 4 和图 5 所示,在海河口附近(A2)和渤海湾中央(A6),V、Co、Ni、Pb 和 Cr 等重金属各形态的百分含量没有大的差别,而 Cu 和 Zn 各形态的百分含量在两个沉积柱差别较大,Cu 和 Zn 在 A2 柱中的铁锰氧化物结合态百分含量明显大于其在 A6 柱中的百分含量,原因可能是一直以来海河输入的 Cu 和 Zn 的铁锰氧化物结合态含量较高,但在运移到湾中央的过程中结合形态发生了改变,或海河口附近的沉积环境有利于 Cu 和 Zn 铁锰氧化物结合态的形成,导致更多 Cu 和 Zn 铁锰氧化物结合态的生成,但究竟是哪种因素起主导作用尚待进一步研究。

渤海湾 A2 和 A6 各重金属形态的平均百分含量如图 6 所示。可以看出,湾内 A6 柱中重金属的残渣

态百分含量均明显较近岸 A2 柱高,说明重金属在河口近岸区域具有较高的活性,对环境的污染效应也较高。A2 柱各元素可交换态含量大小顺序为 $V > Cu > Ni > Cr > Pb > Co > Zn$, 碳酸盐结合态为 $Co > Pb > Ni > Cu > V > Zn > Cr$, 铁锰氧化物结合态为 $Ni > Zn > Pb > Co > Cu > Cr > V$, 有机结合态为 $Cu > Pb > Ni > Cr > Co > Zn > V$, 残渣态为 $V > Cr > Zn > Co > Ni > Cu > Pb$; A6 柱各元素可交换态含量大小顺序为 $V > Cu > Ni > Cr > Pb > Co > Zn$, 碳酸盐结合态为 $Co > Pb > Ni > Cu > V > Zn > Cr$, 铁锰氧化物结合态为 $Ni > Pb > Co > Zn > Cu > Cr > V$, 有机结合态为 $Pb > Cu > Ni > Cr > Zn > V > Co$, 残渣态为 $Cr > V > Zn > Cu > Co > Ni > Pb$ 。本文根据重金属可浸取态或残渣态所占的比例进行分类:

(1)残渣态占绝对比例(>70%)。A2 和 A6 柱中都是 V 和 Cr 在残渣态中的百分含量最高,其在 A2 柱中的平均含量分别为 72.02%和 71.02%,在 A6 柱中的平均含量分别为 72.33%和 75.21%,表明这些元素基本上以残渣态存在。一般而言,残渣态中的元素主要赋存于原生和次生矿物晶格中,其含量主要取决于

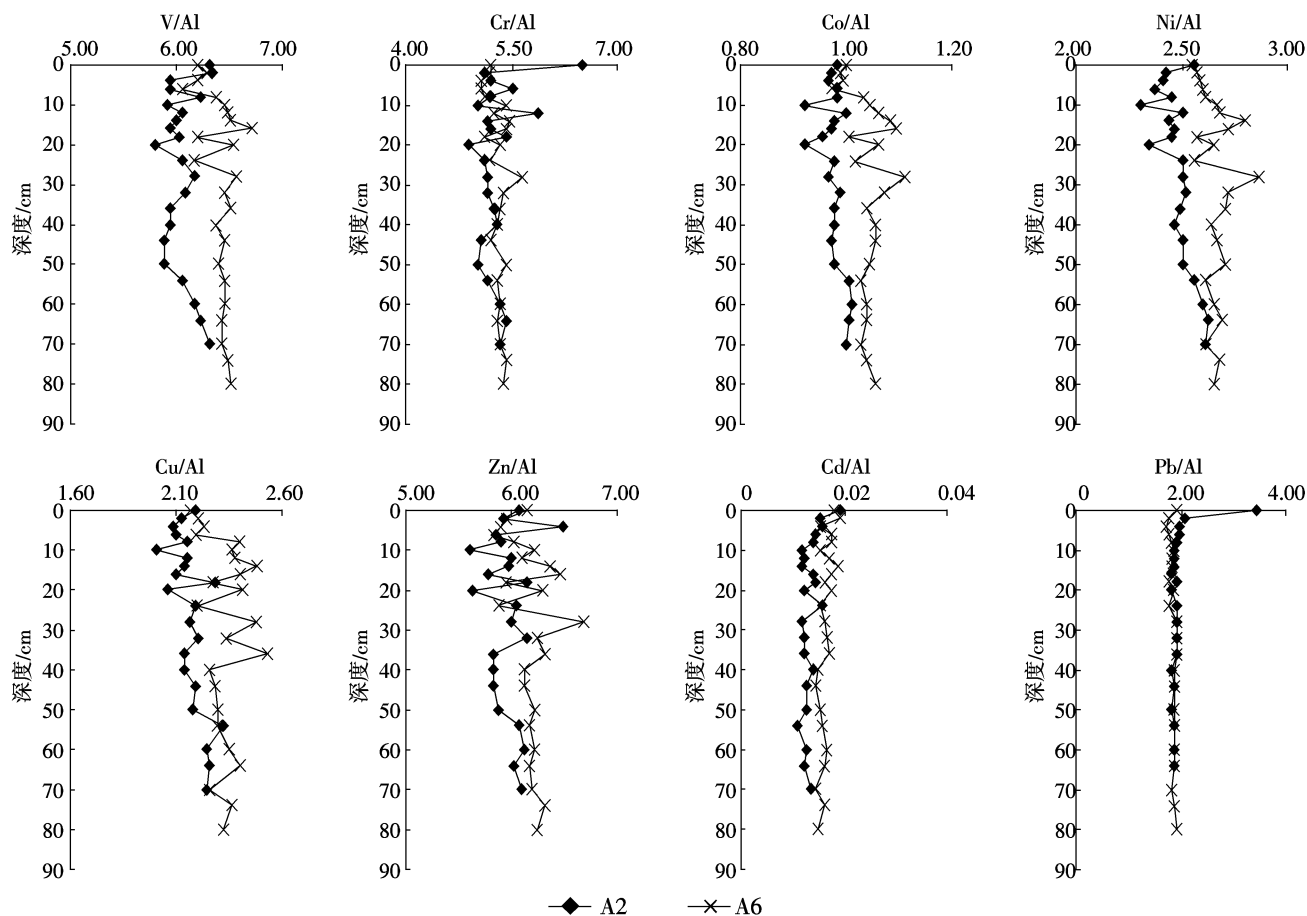


图 3 渤海湾沉积物重金属元素 Al 归一化后的垂直分布图

Figure 3 The vertical distributions of Al-normalized heavy metals in Bohai bay sediment cores

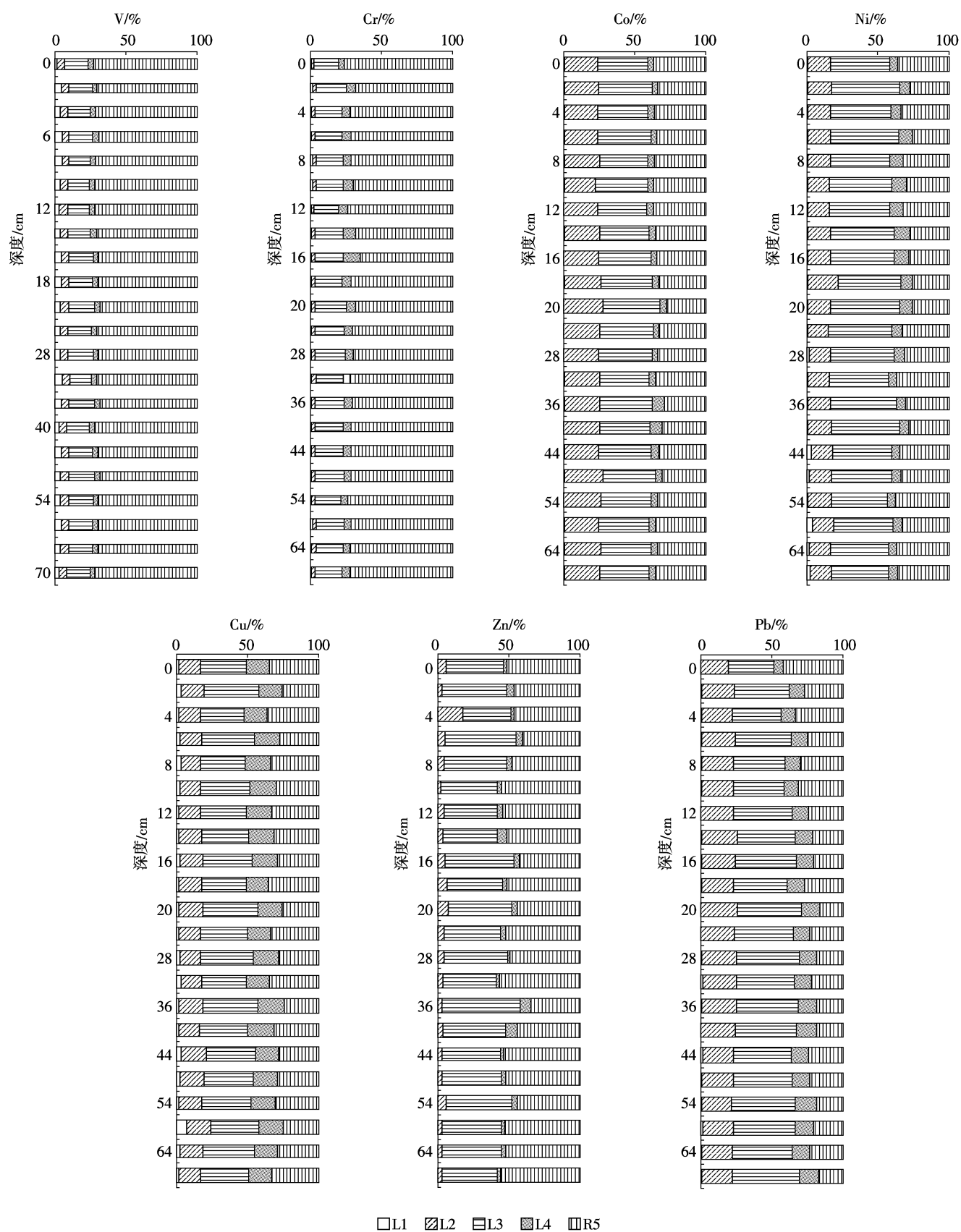


图4 渤海湾沉积物中重金属元素在A2站的各形态的百分含量图

Figure 4 The percentages of heavy metals in different fractions in core A2

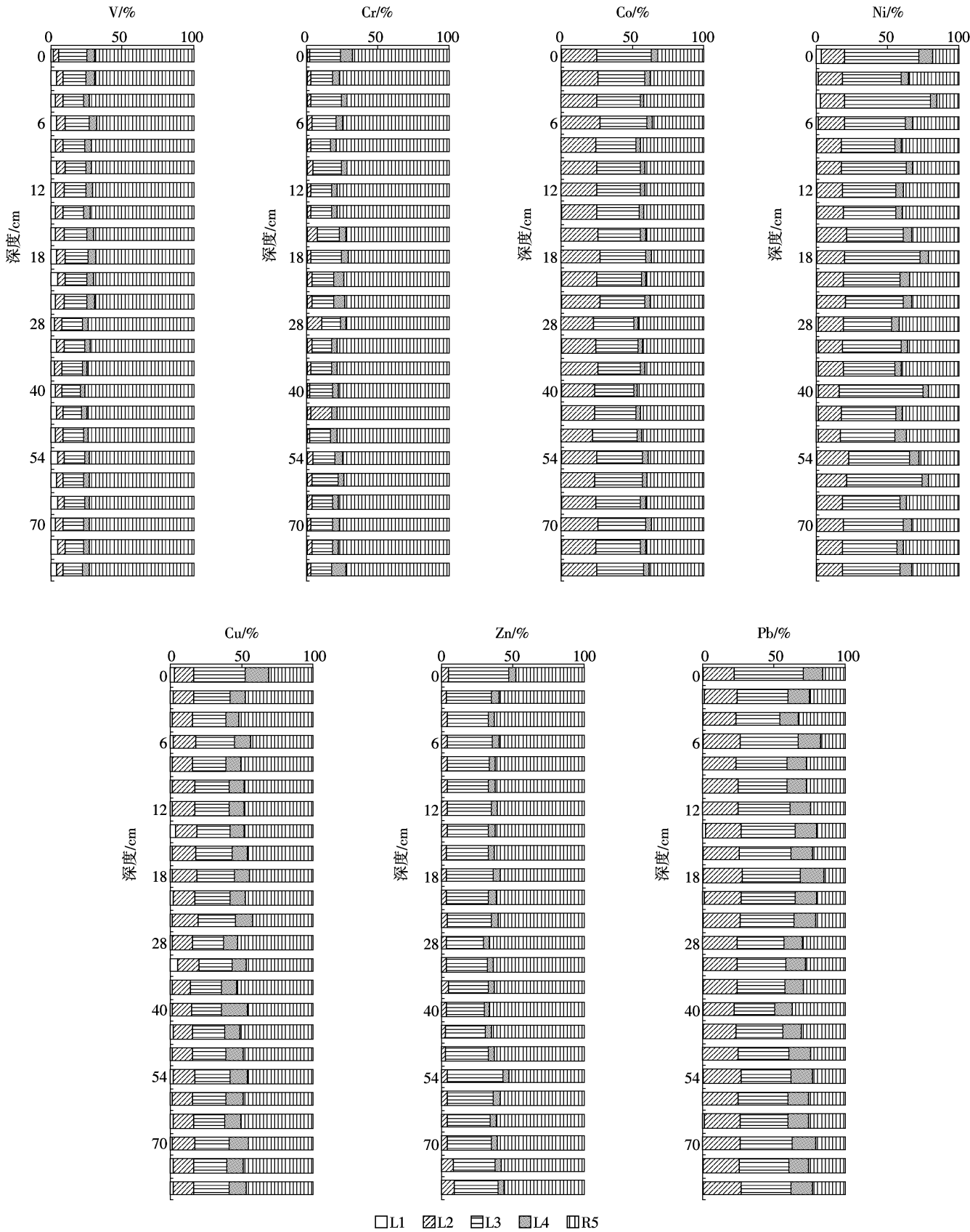


图 5 渤海湾沉积物中重金属元素在 A6 站的各形态的百分含量图

Figure 5 The percentages of heavy metals in different fractions in core A6

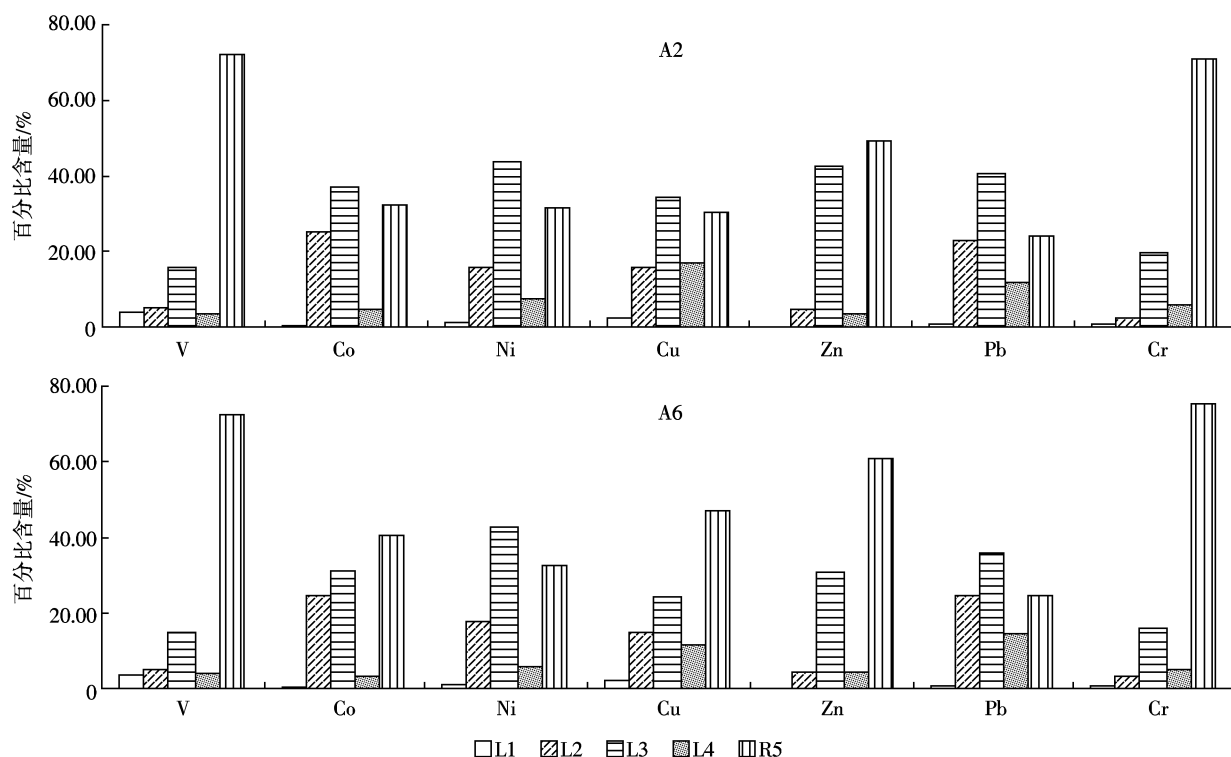


图6 渤海湾沉积物重金属各形态的百分含量

Figure 6 The average percent of heavy metals in different fractions in Bohai bay sediment cores

流域的地质环境,难以随环境的变化而发生改变,所以元素的残渣态可以代表元素天然源岩的性质。这证明渤海湾沉积物中V和Cr元素主要是天然陆地来源。

(2)残渣态为主要赋存形态(40%~70%)。A2柱中只有Zn元素,A6柱中有Zn、Cu、Co等元素。这些元素在沉积物中也主要以残渣态存在。但与V和Cr相比,它们在可浸取态中所占比例较高,说明这几种元素能受环境的影响而发生形态的改变。可浸取态中百分含量最高是铁锰氧化物态,说明这几种元素都容易受氧化还原环境影响而产生变化。

(3)残渣态不占优势(<40%)。A2柱中有Co、Ni、Cu和Pb,A6柱中有Ni和Pb。与上述以残渣态为主要赋存形态的元素不同,Ni和Pb等元素的残渣态所占百分比最低,均在40%以下。其中,元素Pb残渣态所占的百分含量小于25%,而铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态在近75%的可提取态中所占比例最大。

2.4 渤海湾生态环境评估

2.4.1 富集因子评价法

渤海湾沉积物重金属的富集因子如表2所示。可以看出,大部分重金属元素的EF在1附近或小于1,表现出强烈的陆源属性。各重金属元素的富集因子平均值顺序为Pb>Cd>Zn>Cr>V>Co>Cu>Ni,其中Pb、Cd

和Zn的富集因子均大于1,说明了其除受到陆源物质的影响之外,也受到人为污染的影响。

渤海湾柱状沉积物中具有人为污染的Pb、Cd和Zn的富集因子变化如图7所示。可以看出,Zn在柱状沉积物不同层面,富集因子都保持稳定,EF接近于1,属于轻度污染;而Cd和Pb的富集程度相对较高,变化较大,是受人为污染影响较大的重金属元素。

柱状沉积物10 cm以下,随着沉积深度的变化A2和A6中各重金属的富集因子都没有明显的改变。A2沉积柱10 cm以上沉积层,Cd和Pb的富集因子均随着深度的增加而降低,尤其是从6~8 cm至表层表现得更为明显,结合定年数据(表1)表明,近年来尤其是20世纪80年代以后,Cd和Pb的污染有加重的趋势。而A6沉积柱中,仅有Cd的富集因子在表层出现升高的趋势,其他重金属的富集因子都保持稳定,说明相对其他重金属,Cd较容易迁移,从而使得Cd在离岸较远的渤海湾中央海域有污染程度增高的趋势。

以上分析可知,根据富集情况,重金属元素可分为2类:(1)无富集类,V、Cr、Co、Ni和Cu,其富集因子小于1,在柱状沉积物的各沉积层变化不大;(2)轻度富集,Pb和Cd。由于渤海湾沿岸工农业的发展,废

表 2 渤海湾沉积物各重金属的富集因子 EF

Table 2 The brief summary of heavy metal EFs in Bohai bay sediment cores

站位	EF	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
A2 沉积柱	最小值	0.76	0.86	0.72	0.51	0.58	1.04	1.22	2.20
	最大值	0.83	1.13	0.79	0.58	0.68	1.20	2.19	4.13
	平均值	0.79	0.92	0.77	0.55	0.63	1.10	1.51	2.38
	SD	0.02	0.06	0.02	0.02	0.02	0.03	0.21	0.40
A6 沉积柱	最小值	0.79	0.88	0.76	0.56	0.63	1.07	1.61	2.10
	最大值	0.88	0.99	0.87	0.63	0.74	1.23	2.17	2.32
	平均值	0.84	0.92	0.82	0.59	0.68	1.14	1.85	2.24
	SD	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.14	0.07

水、废气、废渣及农药的排放,造成重金属元素 Pb 和 Cd 等对海河流域的污染, 这些重金属元素易于被细颗粒物吸附,经河水携带进入海洋,沉入海底,造成了沉积物中重金属元素含量的升高。我们发现,Pb 和 Cd 的富集因子及含量变化(图 3 和图 7)均对我国改革开放以来人类活动对自然环境的影响具有极好的响应。此外,Co 和 Ni 等重金属元素含量比较稳定,不容易受外界影响,这些元素的垂直变化可以反映对应年代所发生的重大环境事件,比如大洪水;有富集的污染元素(Pb 和 Cd)可以用来判定人类活动的影响,两者信息的结合则能够用来指示研究区域环境的变化。

2.4.2 次生相与原生相分布比值法

形态分析的污染评判更多的考虑到重金属可以被利用的活性态,可以作为评判重金属污染程度的补充。以次生相与原生相分布比值法对渤海湾沉积物中重金属污染进行评价,结果如图 8 所示。可以看出,V

和 Cr 在 A2 和 A6 沉积柱中都无污染;Zn 在 A6 柱无污染,在 A2 柱呈现轻度污染,说明不同形态的 Zn 在渤海湾沉积物中有一定程度的分异;Co 在 A6 柱基本属于轻度污染,从 10~12 cm 到表层,Co 在 A6 柱中的污染逐渐加重,但 Co 在 A2 柱的 20~22 cm 出现中度污染后,再到表层其污染程度却逐渐减轻,说明除径流输入外还有其他因素影响 Co 的可利用态;Cu 在 A6 柱基本介于轻度污染和无污染之间,但在表层出现中度污染,而 Cu 在 A2 柱基本是中度污染,说明 Cu 来自径流排放,且 Cu 污染发生了迁移,近年来已开始影响渤海湾中央海域;Ni 在 A6 柱中的污染程度波动较大,是轻度污染,而 Ni 在 A2 柱中变化较小,基本属于中度污染;所有重金属元素中 Pb 的污染是最严重的,其在 A6 柱 20 cm 以上的沉积层基本处于重度污染,尤其在 0~2、6~8、18~20 cm 沉积层污染程度最高,而 Pb 在 A2 柱的污染水平却呈现出下层大于上层的特点,尤其是在 20 cm 以上沉积层,随着深

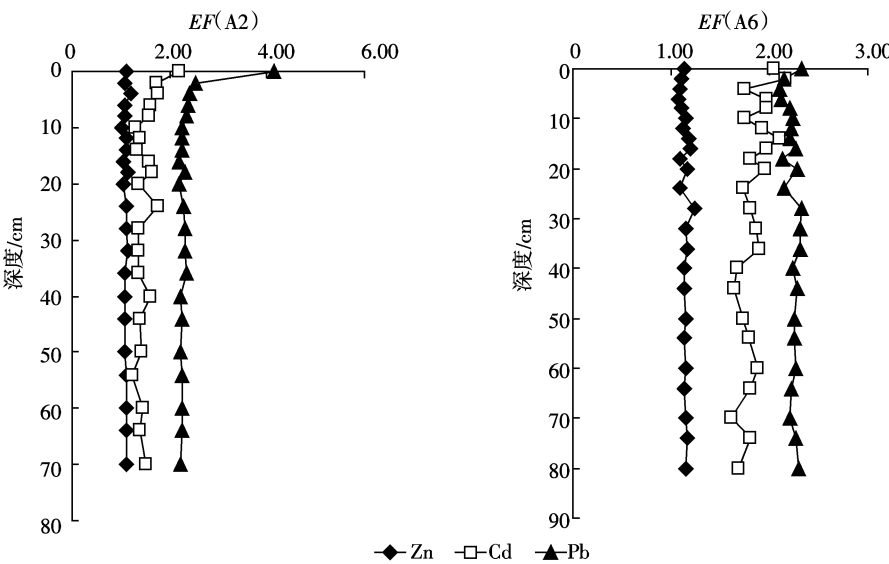


图 7 渤海湾柱状沉积物中 Zn、Cd 和 Pb 的富集因子垂直变化图

Figure 7 The vertical distributions of EFs for Zn, Cd and Pb in Bohai bay sediment cores

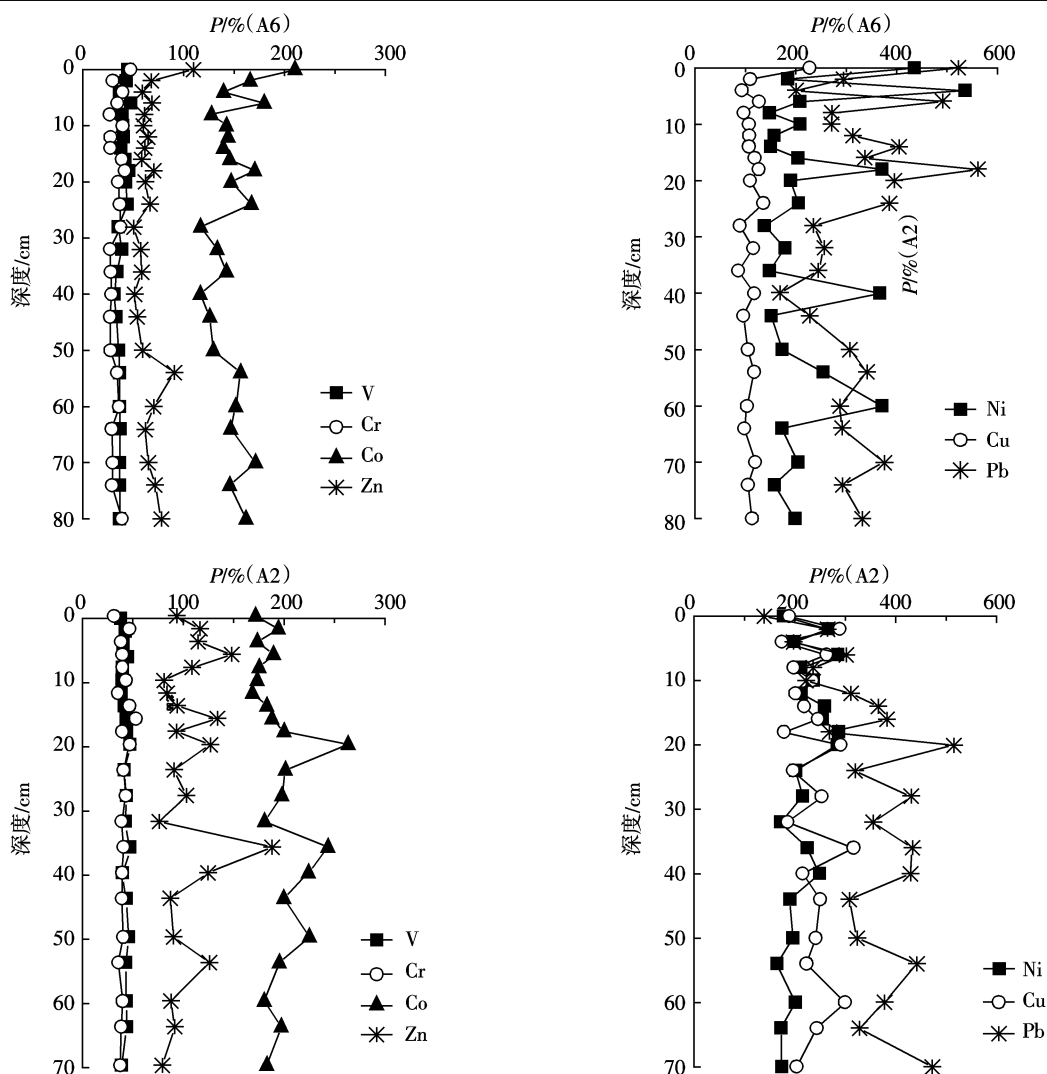


图8 渤海湾柱状沉积物P值的垂直变化图

Figure 8 The vertical variations of P in Bohai bay sediment cores

度的减小 Pb 的污染水平逐渐下降,从重度污染到中度污染,最后在 A2 柱表层变成轻度污染,说明近期海河口附近海域的沉积环境发生了改变,致使 Pb 的赋存状态发生改变。

总之,根据形态分析得到的重金属污染水平与根据总量富集得到的污染水平都表明渤海湾沉积物中 V 和 Cr 均无污染,Zn、Co、Cu、Ni 和 Pb 的污染状况在湾内和湾口有较大差异,其中 Pb 是所有重金属污染最严重的,但 Ni、Cu、Zn 和 Co 也有潜在污染的可能。

3 结论

根据沉积年代及重金属的垂直变化,A2 和 A6 均出现两个断点,沉积年代可被分为 3 个部分,即:1939 年之前含量比较稳定;1939 年海河流域发生大洪水,

对应重金属含量出现极小值,1939 年至 1963 年重金属含量变化不大,1963 年又发生了影响很大的洪水,出现重金属含量极小值;1963 年至今重金属含量增加,反映人类活动的影响逐步加大。

富集因子分析表明,渤海湾沉积物重金属可分为 2 类:(1)无富集类,如 V、Cr、Co、Ni、Cu;(2)富集程度相对较高,属于轻度富集,如 Pb 和 Cd。次生相与原生相分布比值法表明,V 和 Cr 无污染;Zn 大部分无污染或有轻微污染,Co 大部分轻度污染,Cu 的污染程度变化较大,由中度污染变到基本无污染,Ni 则是由重度污染变到轻度污染,Pb 是所有重金属污染最严重的。

综合两种评价方法,认为 Pb 是渤海湾污染最严重的重金属,Cu 和 Zn 的污染虽然没有表现出来,但其有潜在污染的可能性,V、Cr 和 Co 基本是清洁的。

参考文献:

- [1] Mannand A, Lintern M. Heavy metal dispersion patterns from tailings dump, Northampton district, Western Australia [J]. *Environmental Pollution*, 1983, 6:33-69.
- [2] Ruler J. Assessment of trace elements geochemistry of Hampton Roads Harbour and lower Chesapeake Bay area sediments[J]. *Environmental Geology*, 1986, 8:209-219.
- [3] Sarmani M, Abdullah L, Babaand A, et al. Inventory of heavy metals and organic micro pollutants in an urban water catchments drainage basin[J]. *Hydrobiologica*, 1992:235.
- [4] Murray K. Statistical comparisons of heavy metal concentrations in river sediments[J]. *Environmental Geology*, 1996, 27:54-58.
- [5] Dave G, Nilsson E. Sediment toxicity and contaminants in the Kattegat and Skagerrak[J]. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1999, 2:347-360.
- [6] Taylor M. Distribution and storage of sediment-associated heavy metals downstream of the remediated Rum Jungle Mine on the East Branch of the Finnis River, Northern Territory, Australia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 92(1):55-72.
- [7] Chatterjee M, Silva F, Sarkar S, et al. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance[J]. *Environment International*, 2007, 33(3):346-356.
- [8] Rainbow P S. 海洋生物对重金属的积累及意义[J]. 海洋环境科学, 1992, 11(1):44-52.
- Rainbow P S. Accumulation and significance of heavy metals on marine organisms[J]. *Marine Environmental Science*, 1992, 11(1):44-52.
- [9] 吴丰昌, 万国江, 蔡玉蓉. 沉积物-水界面的生物地球化学作用[J]. 地球科学进展, 1996, 11(2):191-197.
- WU Feng-chang, WAN Guo-jiang, CAI Yu-rong. Biogeochemical processes at the sediment-water interface[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1996, 11(2):191-197.
- [10] Alsenoy V, Bernard P, Grieken R. Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary[J]. *The Science of the Total Environment*, 1993, 133(1-2):153-181.
- [11] Sarl E, Çağatay M. Distributions of heavy metals in the surface sediments of the Gulf of Saros, NE Aegean Sea[J]. *Environment International*, 2001, 26:169-173.
- [12] 郭明新, 林玉环. 几种化学浸提剂对底泥重金属生物有效部分浸提效果的比较[J]. 环境科学, 1998, 19(1):9-12.
- GUO Ming-xin, LIN Yu-huan. Comparing the extraction results of selected solutions for bioavailable parts of heavy metals in sediment[J]. *Environmental Science*, 1998, 19(1):9-12.
- [13] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [14] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1):89-92.
- LIU Qing, WANG Zi-jian, TANG Hong-xiao. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals [J]. *Environmental Science*, 1996, 17(1):89-92.
- [15] Haas P M. Prospects for effective marine governance in the NW Pacific region[J]. *Marine Policy*, 2000, 24:341-348.
- [16] 贺志鹏, 宋金明, 张乃星, 等. 南黄海表层海水重金属的变化特征及影响因素[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1153-1162.
- HE Zhi-peng, SONG Jin-ming, ZHANG Nai-xing, et al. Variation characteristics and controlling factors of heavy metals in the South Yellow Sea surface seawaters[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5):1153-1162.
- [17] 毕春娟, 陈振楼, 许世远, 等. 河口近岸水体中颗粒态重金属的潮周期变化[J]. 环境科学, 2006, 27(1):132-136.
- BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, XU Shi-yuan, et al. Variation of particulate heavy metals in coastal water over the course of tidal cycle in estuary[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(1):132-136.
- [18] 陈静生. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究:以鄱阳湖为例[J]. 环境科学学报, 1987, 7(2):140-145.
- CHEN Jing-sheng. Modeling study on copper partitioning in sediments: A case study of Poyang lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1987, 7(2):140-145.
- [19] 李桂海. 厦门海域现代沉积环境及重金属元素的环境地球化学研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2007:40-70.
- LI Gui-hai. Environmental geochemistry of heavy metals and depositional environment in Xiamen Seas [D]. Qingdao:Ocean University of China, 2007:40-70.
- [20] Ingall E, Jahnke R. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(11):2571-2575.
- [21] 何起祥. 中国海洋沉积地质学[M]. 北京:海洋出版社, 2006:10-46.
- HE Qi-xiang. Chinese marine sedimentologic geology [M]. Beijing: Ocean Press, 2006:10-46.
- [22] 齐君. 胶州湾现代沉积速率与沉积物中重金属的累积分析[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所, 2005:22-27.
- QI Jun. Modern sedimentation rate and heavy metal accumulation in Jiaozhou bay sediments[D]. Qingdao:Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005:22-27.