

渤海中部海域沉积物中 Hg 的校正 及其空间分布特征*

杨 茜 夏 斌 杨 庶 孙 耀 周明莹 朱建新
过 锋 刘传霞 曲克明 赵 俊 崔正国^①

(农业部海洋渔业可持续发展重点实验室 山东省渔业资源与生态环境重点实验室
中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071)

摘要 以 2013 年 5 月从渤海采集到的表层沉积物及水样为研究对象,对渤海中部海域汞(Hg)的空间分布规律进行分析。结果显示,沉积物中, Hg 的含量为 $(1.058-9.256) \times 10^{-3}$ mg/kg, 平均值为 4.781×10^{-3} mg/kg; 水体中, Hg 的含量为 0.005-0.240 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.090 $\mu\text{g/L}$ 。由于沉积物的粒度组成是影响重金属元素沉积中最显著的影响因素之一,故本研究采用归一化法对 Hg 的“粒度效应”进行校正,并以水体中的 Hg 作为参照与校正结果进行对比,来分析沉积物中的 Hg 对周边环境造成的影响。将校正后沉积物与水体中的 Hg 进行相关性分析,二者相关性显著($R=0.634, P<0.001, n=29$)。推测,水体中的 Hg 主要来自于沉积物中 Hg 的释放。由此可见,这种“二次污染”会对周边环境造成长期的危害,在治理的过程中需要引起重视。

关键词 渤海; 沉积物; 水体; 汞; 二次污染

中图分类号 X824 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2016)04-0049-05

渤海是我国唯一的半封闭型内海,该海域的产卵场、育幼场和渔场集中,素有“黄渤海渔业资源摇篮”之称。自“环渤海经济圈发展战略”确立以来,环渤海经济的高速发展和渤海海洋开发活动的持续加强,导致渤海所承受的环境压力不断加重(高之国, 2011; 李永琪, 2012)。重金属元素作为近海主要的污染物,其污染水平的变化是衡量环境变化的一项重要指标。汞(Hg)作为一种持久性污染物,具有累积性效应(Bing *et al*, 2013),能通过物理、化学或生物的途径在水相和固相中相互运移,并通过食物链的富集作用危害人类健康。为了保护近岸生态系统和确保食品安全,对我国近岸陆架海域 Hg 的空间变化进行系统的研究非常重要(Fang *et al*, 2009; Sun *et al*, 2012; 郭福星等, 2011; Sheng *et al*, 2013)。沉积物常被看作

是海洋环境中 Hg 的主要储库(Udayakumar *et al*, 2014),其中的 Hg 受粒度影响较大(张志锋等, 2013)。Ackermann 等(1983)研究显示,多数重金属污染物主要富集于 20 μm 以下的沉积物中。本研究利用粒度指标对表层沉积物中的 Hg 进行校正,并讨论 Hg 在沉积物中的分布特点及对周边环境造成的影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2013 年 5 月 13-15 日在渤海中部海区(118.61°-120.83°E, 38.20°-39.21°N)进行表层沉积物和水样采集,调查站位见图 1。调查船为海监船只。利用抓斗式采泥器采集沉积物样品,沉积物样品数量为 33 个;

* 农业部溢油专项“渤海生态环境监测与评估”(农办渔[2012]117号)和“应对溢油关键技术专项研究”(2012-NZ-5739)共同资助。杨 茜, E-mail: yangqian@ysfri.ac.cn

^① 通讯作者: 崔正国, 副研究员, E-mail: cuizg@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2015-06-02, 收修改稿日期: 2015-07-02

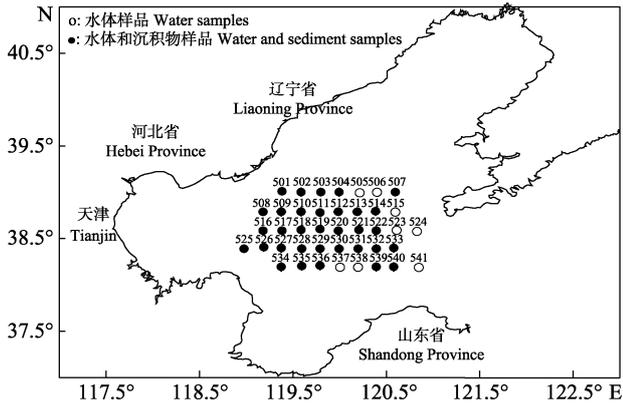


图1 渤海调查站位

Fig.1 Investigated stations in the Bohai Sea

利用采水器取采集水样,水样数量为41个。将沉积物样品和水体样品分别用聚乙烯封口袋和聚乙烯瓶低温保存,随后进行分析。

1.2 实验方法

1.2.1 Hg的分析方法 将沉积物样品经自然风干,研磨过筛后,参照海洋监测规范第5部分(GB17378.5-2007)(2007),于硝酸-盐酸体系中加热消化,Hg以离子态全部进入提取液。

参照海洋监测规范第4部分(GB17378.4-2007)(2007),采用原子荧光法,在 KBH_4 的作用下将水样及沉积物提取液还原,Hg离子被还原成单质Hg。以氩气为载体,将Hg蒸气带入原子荧光光度计的原子

化器中,测定Hg原子荧光强度,检出限为 $0.007 \mu\text{g/L}$ 。

1.2.2 粒度的分析方法 取适量未过筛的沉积物样品,放入50 ml烧杯中,用英国Malvern 2000E型激光粒度仪测定沉积物的粒径分布特征。

1.3 异常值的判别

为最大限度的保证本研究的真实性和可信性,采用Grubbs法来检验测定存在的异常值。

1.4 数据统计与分析

采用Surfer 8.0绘制图片,Excel 2010软件进行相关性分析, $P < 0.001$ 为显著性水平。

2 结果与讨论

2.1 异常值的判别结果

对水样以及沉积物样品中的Hg含量进行Grubbs检验。除沉积物中Hg的测量结果有4个存在异常值外,其他数据的偏差均在允许误差范围内(表1)。

2.2 粒度的平面分布特征

本研究对渤海中部海域沉积物的中值粒度进行分析。如图2所示,研究海域沉积类型复杂,中值粒径为 $7.064\text{--}189.204 \mu\text{m}$ 。从分布趋势看,西北部和东南部海域中值粒径较小,沉积类型以粘土和淤泥为

表1 Hg的浓度异常分析

Tab.1 Analysis of abnormal concentration of Hg element

统计参数 Parametric statistics	分析数据量 Amount of analytical data	异常数据量 Amount of outliers	异常率 Percentage of outliers (%)
Hg-水体 Hg in water column	40	0	0
Hg-沉积物 Hg in the sediment	33	4	12.1

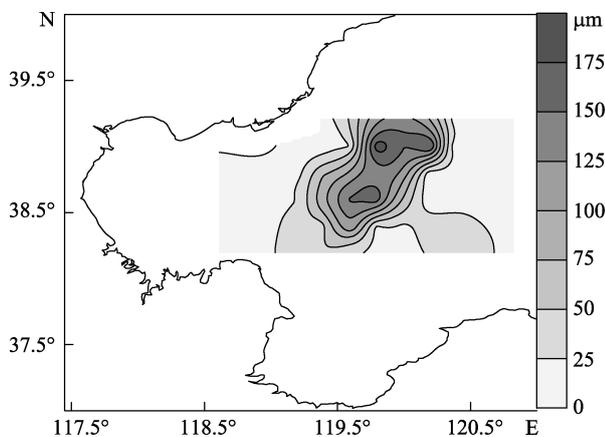


图2 中值粒度的平面分布

Fig.2 Horizontal distribution of the grain size

主;东北部海域中值粒径最大并向西南部沿线过渡,以粗粉砂和细砂为主相贯通,调查区域的东南角,粒度梯度变化明显。

2.3 Hg的平面分布特征

2.3.1 校正前 Hg的平面分布特征及影响因素 渤海中部海域,表层沉积物中Hg的含量为 $(1.058\text{--}9.256) \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$,平均值为 $4.781 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$ 。从分布趋势看(图3),最高值出现在529站位,而粒度较大的东北部海区,Hg的含量普遍偏低。

2.3.2 校正后 Hg的平面分布特征及影响因素 早期研究指出重金属污染物主要富集于中值粒径小于

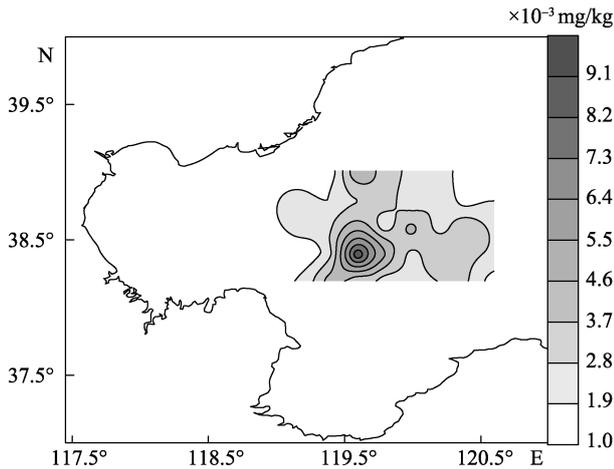


图 3 沉积物中 Hg 的平面分布

Fig.3 Horizontal distribution of Hg in the sediment

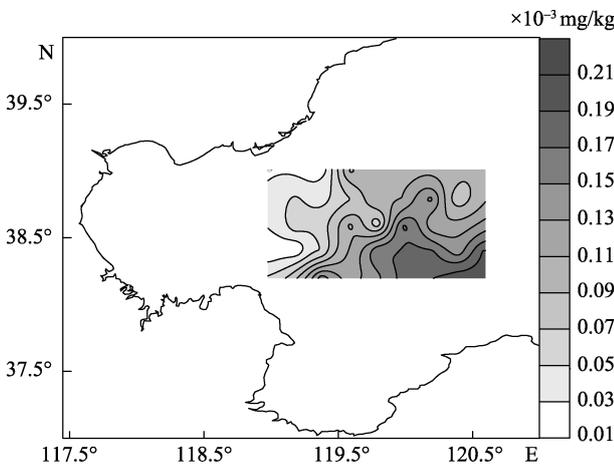


图 4 修正后中值粒径<20 μm 的沉积物中 Hg 的平面分布

Fig.4 Horizontal distribution of normalized Hg concentration in the sediment grains size <20 μm

20 μm 的沉积物中(Ackermann *et al.*, 1983), 所以, 本研究对中值粒径小于 20 μm 的沉积物百分含量进行归一化校正。归一化的目的是为了减小沉积物中值粒径改变引起的沉积物中重金属含量的波动, 以确定沉积物中重金属的污染程度。校正后, 每单位中值粒径小于 20 μm 的沉积物中 Hg 的含量为 $(0.015\text{--}0.266)\times 10^{-3}$ mg/kg, 平均含量为 0.111×10^{-3} mg/kg。分布趋势如图 4 所示, 校正后, Hg 的浓度呈现西北低东南高的特点, 该特点与 2009 年渤海污染监测网资料数据(霍素霞, 2011)¹⁾ 显示分布趋势差异明显, 而最大值为 530 站位与

2011 年于 120.09°E, 38.37°N 附近发生过的重大溢油事故相对应(王欣颖, 2013)²⁾。故推测, 渤海中部表层沉积物中的 Hg 主要来源于溢油事故。在溢油事故中, 富含 Hg 的石油因比重大、难溶于水而沉淀于油田附近, Hg²⁺在迁移过程中被悬浮颗粒物吸收, 进而沉降到水底被埋藏保存(Zhang *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2011), 从而表现出以上的分布趋势。

2.4 沉积物中的 Hg 含量与水体中 Hg 含量的相关性

对渤海中部海域水体中 Hg 的含量进行分析。结果显示, 其含量为 0.0047–0.24 μg/L, 平均值为 0.09 μg/L。有 36 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 87.80%。其中, 位于油田附近的 530 站位 Hg 含量最高(超过 II 类海水水质标准)。Hg 在水体中的分布趋势见图 5。从图 5 可以看出, Hg 的浓度从西北向东南方向呈上升趋势。该分布趋势与修正以后沉积物中 Hg 的浓度分布趋势相近。对水体和沉积物中的 Hg 进行相关性分析, 结果如图 6 所示, 虽然在修正以前二者的相关性不显著($R=0.319$, $P<0.001$, $n=29$), 但是在修正以后二者相关性显著($R=0.634$, $P<0.001$, $n=29$)。由于渤海中部海域水体的平均存留时间为 400–500 d (马倩, 2014)³⁾, 远小于调查时间与溢油事故的间隔, 所以推测水体中的 Hg 并非直接来源于溢油事故。但是, 在溢油事故中赋存于沉积物中的 Hg 可能转化为 Hg²⁺, 并在微生物的作用下转化为 CH₃Hg 和 (CH₃)₂Hg (沈国英等, 2002; Sin *et al.*, 2001)。

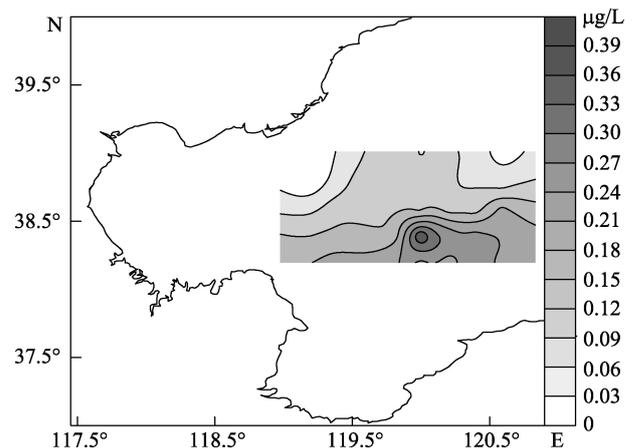


图 5 水体中 Hg 的平面分布

Fig.5 Horizontal distribution of Hg in water column

1) 霍素霞. 渤海沉积物重金属分布特征及生态风险研究. 中国海洋大学硕士研究生学位论文, 2011

2) 王欣颖. 海上石油开发污染损害赔偿法律制度研究——以墨西哥湾溢油事故和渤海湾溢油事故为视角. 内蒙古大学硕士研究生学位论文, 2013

3) 马倩. 大风作用下渤海环流和水交换的数值模拟研究. 中国海洋大学硕士研究生学位论文, 2014

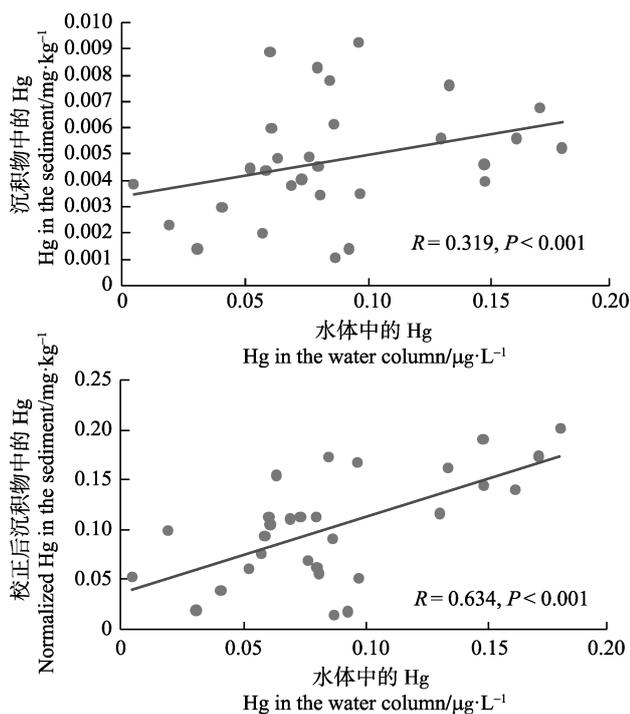


图 6 水体中与沉积物中 Hg 的相关性分析
Fig.6 Linear regression analysis of Hg in water column and sediment

甲基汞可溶于水,并借助春季较为强烈的上升流作用,扩散开来,造成水体“二次污染”(廖永志等,2014)。

3 结论

由于沉积物中 Hg 的含量受粒度影响较大,为得到较为真实的平面分布特征,需要利用粒度数据进行校正。从校正的结果看, Hg 的浓度呈现西北低东南高的特点,最高值附近曾在 2011 年发生过重大溢油事故,推测沉积物中的 Hg 来自于石油污染。将校正后沉积物中 Hg 的平面分布特征与水体中 Hg 的分布特征进行比较,发现二者相关性显著。说明该海域水体中的 Hg 主要来自于沉积物的溶出,即由溢油事故造成的 Hg 污染在短期治理之后仍然会对周边海域造成影响。这种“二次污染”会对周边环境造成长期危害,在治理的过程中需要引起重视。

参 考 文 献

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析 (GB17378.4-2007). 北京: 中国标准出版社, 2007

- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析(GB17378.5-2007). 北京: 中国标准化出版社, 2007
- 李永琪. 中国区域海洋学——海洋生态环境学. 北京: 海洋出版社, 2012, 49
- 沈国英, 施并章. 海洋生态学. 北京: 科学出版社, 2002, 387
- 张志锋, 王燕, 韩庚辰, 等. 北部湾沉积物中重金属元素的地球化学特征及物源初探. 海洋学报, 2013, 35(2): 72-81
- 高之国. 中国海洋发展报告. 北京: 海洋出版社, 2011, 311-315
- 郭福星, 吕颂辉, 滕德强, 等. 黄海表层沉积物中重金属的分布特征与生态风险评价. 安徽农业科学, 2011, 39(15): 9212-9216, 9313
- 廖永志, 冯少波, 冯钊, 等. 广西合浦廉州湾贝类养殖区表层沉积物重金属汞和砷污染评价. 南方农业学报, 2014, 45(2): 305-308
- Ackermann F, Bergmann H, Schleichert U. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments: a question of grain size: <20 μm versus <60 μm . Environ Tech Let, 1983, 4:317-328
- Bing H, Wu Y, Nahm WH, *et al.* Accumulation of heavy metals in the lacustrine sediment of Longgan Lake, middle reaches of Yangtze River, China. Environ Earth Sci, 2013, 69(8): 2679-2689
- Fang TH, Li JY, Feng HM, *et al.* Distribution and contamination of trace metals in surface sediments of the East China Sea. Mar Environ Res, 2009, 68(4), 178-187
- Liu S, Shi X, Liu Y, *et al.* Concentration distribution and assessment of heavy metals in sediments of mud area from inner continental shelf of the East China Sea. Environ Earth Sci, 2011, 64(2): 567-579
- Sheng Y, Sun Q, Bottrell SH, *et al.* Anthropogenic impacts on reduced inorganic sulfur and heavy metals in coastal surface sediments, north Yellow Sea. Environ Earth Sci, 2013, 68(5): 1367-1374
- Sin SN, Chua H, Lo W, *et al.* Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. Environ Int, 2001, 26(5-6): 297-301
- Sun QL, Liu DY, Liu T, *et al.* Temporal and spatial distribution of trace metals in sediments from the northern Yellow Sea coast, China: implications for regional anthropogenic processes. Environ Earth Sci, 2012, 66(3): 697-705
- Udayakumar P, Jose JJ, Krishnan KA, *et al.* Heavy metal accumulation in the surficial sediments along southwest coast of India. Environ Earth Sci, 2014, 72(6): 1887-1900
- Zhang R, Zhang F, Ding Y, *et al.* Historical trends in the anthropogenic heavy metal levels in the tidal flat sediments of Lianyungang, China. J Environ Sci, 2013, 25(7): 1458-1468

(编辑 马瑾艳)

Normalization and Spatial Distribution of Mercury in the Sediments and Seawater of the Central Bohai Sea

YANG Qian, XIA Bin, YANG Shu, SUN Yao, ZHOU Mingying, ZHU Jianxin, GUO Feng, LIU Chuanxia, QU Keming, ZHAO Jun, CUI Zhengguo^①

(Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture;
Shandong Provincial Key Laboratory of Fishery Resources and Eco-Environment;
Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

Abstract To study the spatial distribution of mercury (Hg) in the central Bohai Sea, the surface sediment and the seawater were sampled in the survey in May of 2013. The result showed that the concentration of Hg in the sediment was $(1.058-9.256) \times 10^{-3}$ mg/kg with an average of 4.781×10^{-3} mg/kg. In seawater it varied between 0.005 and 0.240 $\mu\text{g/L}$ with a mean value of 0.090 $\mu\text{g/L}$. According to the national water quality standards (GB3097-1997) the concentration of Hg often failed the first (0.05 $\mu\text{g/L}$) and the second (0.20 $\mu\text{g/L}$) water quality standards, which demonstrated noticeable water pollution in the central Bohai Sea. There was no significant correlation between the Hg concentrations in the sediment and in the seawater at investigation stations ($R=0.319$, $P<0.001$, $n=29$). Grain size of solids was one of the most impactful factors that control the sedimentary variability of heavy metals; hence we normalized Hg concentration by the percentage of grains $<20 \mu\text{m}$. A significant correlation was then observed between the normalized Hg concentrations in the sediment and in the seawater ($R=0.634$, $P<0.001$, $n=29$). This suggested that Hg in the seawater came from the deposit Hg in the sediment. This “secondary pollution” in the sediment may cause long-term harm to the surroundings in the central Bohai Sea. Therefore we suggest policy makers should fully evaluate the environmental risks and bioavailability in the future economic activities in the central Bohai Sea.

Key words Bohai Sea; Sediment; Water column; Mercury (Hg); Secondary pollution

^① Corresponding author: CUI Zhengguo, E-mail: cuizg@ysfri.ac.cn