

南黄海表层海水重金属的变化特征及影响因素

贺志鹏^{1,2}, 宋金明^{1*}, 张乃星^{1,2}, 徐亚岩^{1,2}, 郑国侠^{1,2}, 张蓬^{1,2}

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 根据 1997~2004 年每年 1 次的南黄海表层海水重金属 (As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn) 及有关环境因子的调查数据, 重点研究了 2003-10 南黄海表层海水重金属的分布特征、控制其分布的生物地球化学机制以及 8 a 的年际变化趋势. 结果表明, 2003-10 南黄海表层海水中 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 的平均浓度分别为 2.33、0.078、1.41、0.003 6、0.37、6.21 $\mu\text{g/L}$. 8 a 中重金属除 Zn 有明显的上升趋势外, 其它元素变化较小. 重金属的分布模式与离岸距离有关, 即除 Pb 外, 在离岸较远的南黄海中部地区含量较低, 而近岸海区则普遍较高, 这种分布模式典型地体现了人类活动对近海的影响. 对于重金属在局部海区的分布, 亦存在其它控制因子, 如 Pb 受大气沉降影响较大, Cd 与海水盐度和 pH 密切相关, Hg 受海水中有有机碳浓度影响较大, 沉积物再悬浮影响着 As 的浓度与分布, Cu、Zn 则典型地受到了径流和排污的影响. 8 a 海水重金属浓度的均值皆符合国家一类海水水质标准, 采用潜在生态危害指数法 (ERI) 分析 2003 年 6 种重金属的叠加生态效应, 结果显示海水总的重金属生态危害指数较可发生重金属生态危害的 ERI 值小一个数量级, 这从重金属的角度说明南黄海海水质量良好.

关键词: 重金属; 分布特征; 年际变化; 影响因素; 南黄海; 表层海水

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1153-10

Variation Characteristics and Controlling Factors of Heavy Metals in the South Yellow Sea Surface Seawaters

HE Zhi-peng^{1,2}, SONG Jin-ming¹, ZHANG Nai-xing^{1,2}, XU Ya-yan^{1,2}, ZHENG Guo-xia^{1,2}, ZHANG Peng^{1,2}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on the 8 cruises data of surface seawater heavy metals and other related environmental factors from 1997 to 2004 of the South Yellow Sea (SYS), distribution patterns, mechanisms controlling the distributions and pollution levels of heavy metals (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) were studied with the data of 2003-10, and 8-year-fluctuation trends of heavy metals were also discussed. The average concentrations of heavy metals in surface seawater were 2.33, 0.078, 1.41, 0.003 6, 0.37, 6.21 $\mu\text{g/L}$ respectively. The average concentrations showed a relatively stable trend in 8 years, except Zn's distinct upward tendency. The distribution patterns corresponded to the distance away from the coastline, that was, the content of heavy metals (except Pb) was low in central area while high inshore. Those were responses of human activity in the marginal sea, however, in some local areas, Pb was controlled by atmospheric deposition, Cd was relative to pH and salinity, Hg was related to organic carbon. Cu and Zn were influenced by runoff and drainage, and the resuspending of sediments played important roles on the content and distribution of As. Compared to the Marine Water Quality Standard of China, heavy metals indicated that SYS was a first class sea, and Ecological Risk Index analysis showed that SYS was a low ecological risk sea. In conclusion, seawater quality of heavy metals in SYS surface seawater is relatively good in general.

Key words: heavy metals; distribution characteristics; annual variation; controlling factors; South Yellow Sea; surface seawater

重金属可在海水、沉积物、固体悬浮颗粒和海洋生命物质中循环迁移, 一般输入海洋中的重金属在海水中的稀释并可被悬浮物质吸附而沉降至海底沉积物中, 而沉积物中的重金属也可通过物理化学以及生物过程再次进入水体, 使得海水中重金属浓度保持在某一水平. 同时, 海水又是人为影响施加在海洋环境中的第一层受体, 进入海水中的重金属可通过食物链在人体内蓄积, 因而, 在食品安全和环境可持续发展倍受关注的今天^[1], 海水中重金属的归趋、转化及其与沉积物和生物的关系等科学问题越来越引起国内外研究者的重视^[2~7].

作为典型受人类活动影响的南黄海, 海水更新

较慢, 周期约为 5 a^[8]. 从 20 世纪 60 年代开始, 南黄海两岸的中韩两国工农业和经济迅速发展, 特别是形成了长江三角洲、环渤海经济圈的山东半岛以及大汉城区等都市圈, 它们的工业化和城市化对黄海环境产生了一定的压力, 人为排放的重金属通过城市污水、大气沉降、径流输入等方式进入黄海并对海洋环境产生影响. 但过去对该海区的调查数据缺乏

收稿日期: 2007-06-07; 修订日期: 2007-07-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2007CB407305); 中国科学院“百人计划”项目 (2003-202); 青岛市科技英才专项计划项目 (05-2-JC-90)

作者简介: 贺志鹏 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: hezhipeng@ms.qdio.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

系统性及连续性,因此对南黄海的相关研究多为某一航次的报道,很少涉及海水环境年际变化研究.为了全面地了解南黄海生态环境并探讨其生态环境演变趋势,自 1997 年开始,每年定期对南黄海环境进行综合调查,监测了相关环境和生态参数 34 个.本研究基于对南黄海 8 a 调查的数据资料,重点分析了 2003 年南黄海海水中重金属的分布模式,阐述了南黄海秋末冬初海水重金属的地球化学特征和年际变化趋势,并讨论了其生物地球化学调控机制,以期为基础,同时也为黄海沿岸的中韩两国制定环境和排污标准提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

连续 8 a 来对南黄海调查,每年在秋末冬初季节的 10~11 月间进行取样,其中 1997~2002 设置 3 个断面 24 个站,2003 年起新增了 D 断面 9 个站位后设 33 个站(图 1).

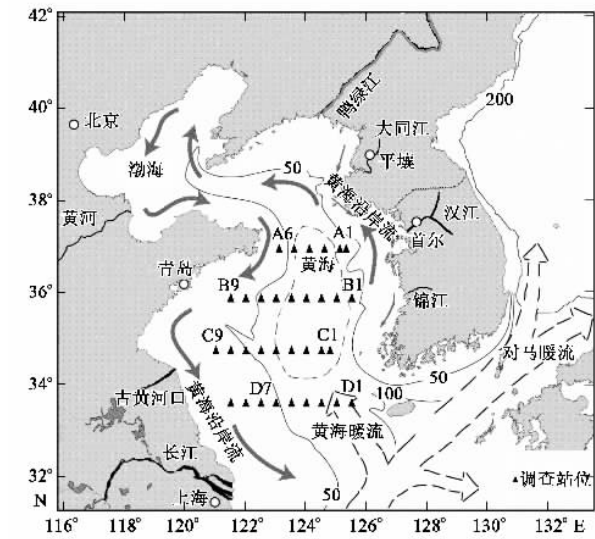


图 1 南黄海表层海水重金属研究的站位布设
Fig.1 Location of 33 stations in the South Yellow Sea (SYS) for heavy metals study

1.2 样品分析

表层海水用 HNO_3 调节 pH 值在 1.5~2.0 范围内,测定 Cu、Cd、Pb 和 Zn 时,把样品与二硫代氨基甲酸胺(APDC)和二乙基二硫代氨基甲酸二乙基胺(DDDC)混合溶剂整合,然后用 CHCl_3 萃取,萃取液用原子吸收法(ICP-MS, VG elemental PQII)测定其中的 4 种元素含量.测定 As 先用盐酸、硫脲和抗坏血酸对样

品进行预处理,然后与 KBH_4 反应,最后用原子荧光光谱法或者原子吸收法分析.测定 Hg 先用过硫酸将其氧化,再用 SnCl_2 还原,最后用汞分析仪测定,检出限为 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$.在样品的处理和测定的操作细节上遵照《海洋监测规范》GB 17378.1-1998.

1.3 数据处理方法

本研究的平面分布图系使用 Golden Software 公司的 Surfer8.00 软件绘制,鉴于 33 个调查站位分布的不均匀性,笔者应用克里格法(Kriging)网格化来反映数据的变化趋势,即通过线性加权法处理变量生成网格.

$$V = \sum_{j=1}^n W_j \cdot v$$
$$\sum_{i=1}^n W_i = 1$$

式中, V 为所得网格的内插值变量, W_j 为权重, v 为各站位数据.

另外,本研究采用生态危害指数法(ERI)^[9]评价每个站位的重金属生态风险.

$$\text{ERI}_i = \frac{1}{m} \sum_1^m P_i = \frac{1}{m} \sum_1^m \frac{C_i}{S_i}$$

式中: P_i 、 C_i 和 S_i 分别为某重金属 i 项指数、实测数据和评价标准(本研究采用国家一类海水水质标准), m 为金属 i 参与评价样品的总数, ERI_i 为各站位生态危害指数.

2 结果与讨论

2.1 表层海水中重金属的地球化学分布分区特征

综合 8 a 来的南黄海表层海水重金属(As 的性质类似重金属,本研究中与重金属一并分析)的基本分布特征,发现其分布大体相似,其差异主要体现在浓度数值大小上,所以,本研究重点分析了 2003 年南黄海海水中 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 的地球化学特征.

2003 年海水中 As 的分布[图 2(a)]各站位差异并不显著,近岸海区略高于中部海区.33 个站位的平均浓度为 $2.326 \mu\text{g/L}$,最高值出现在青岛近岸的 B9 站为 $3.264 \mu\text{g/L}$,最低值出现在 A1 站,为 $0.612 \mu\text{g/L}$,通过格鲁布斯(Grubbs)法对 33 个站位数据进行检验(显著性水平为 0.01),认为 A1 站为异常值,其误差来源可能是分析测试过程,故舍弃 A1 站数值,图 2(a)中 A1 站附近的低值区是舍弃 A1 站做图的结果,并非实测站位的反映.

Hg 和 Cd 的分布较相似,随着离岸距离而变化,

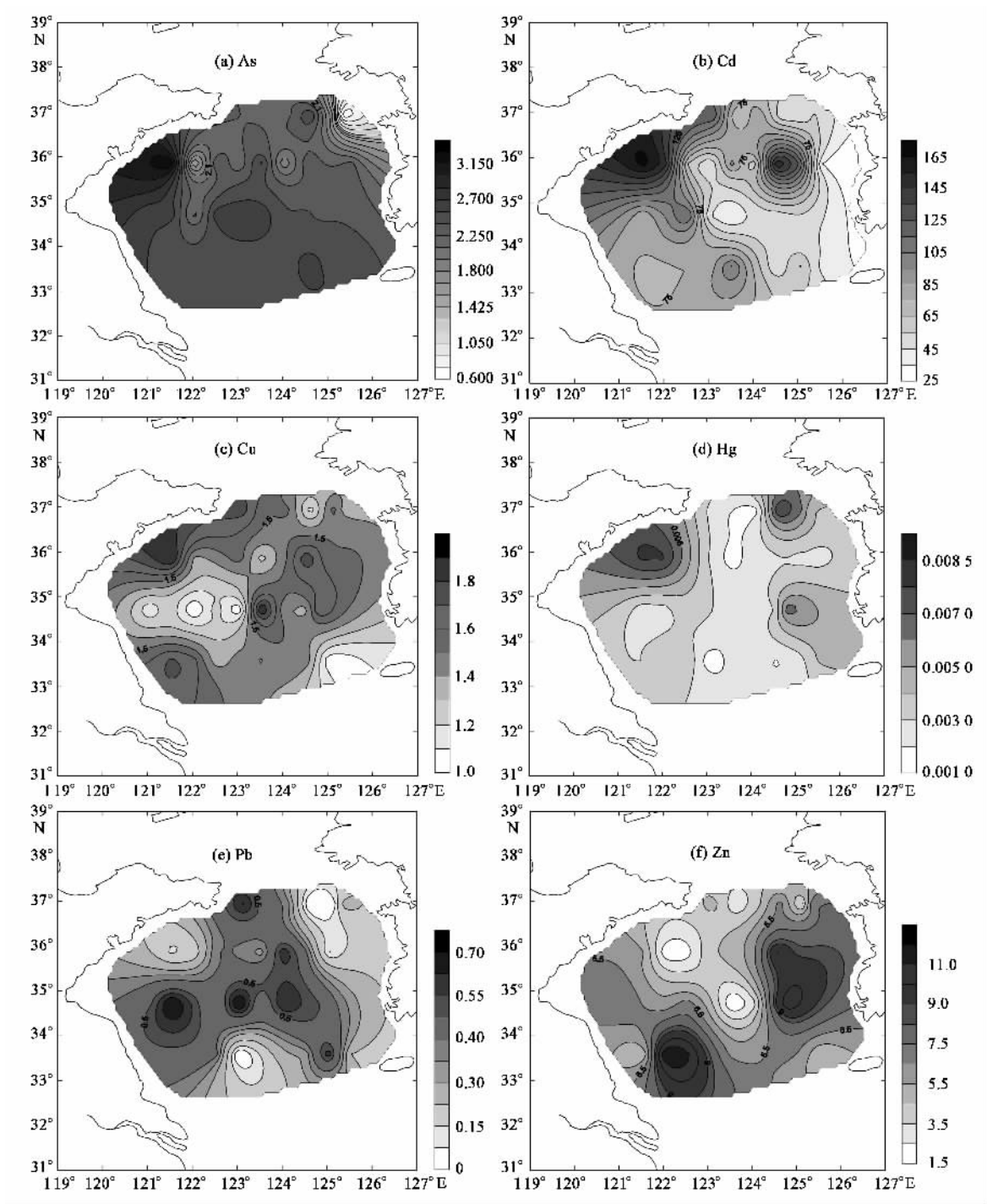


图 2 2003 年表层海水中 6 种重金属(浓度单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)分布示意

Fig. 2 Heavy metals distributions of SYS surface seawater in 2003

从西向东呈由高到低再到高的趋势,就整个海区而言北部海区高于南部海区.高值区出现在山东半岛以及朝鲜半岛近海,青岛近海表现尤为明显,而低值区则存在于中部海区. Hg 的含量在 $1.44 \times 10^{-3} \sim 8.16 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ 间,高值站点主要有 A2、A3、B8、B9、C1 站等,在量值上均超过了 $6 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$,其它站点含量普遍较低. Cd 在山东半岛近岸形成 1 个由西北

向东南的高值水舌,同时在中部海域有 1 个由东南向西北的低值水舌,整个海域 Cd 浓度在 $0.023 \sim 0.186 \mu\text{g/L}$ 之间,平均 $0.078 \mu\text{g/L}$,高值站点有 A6、B2、B3、B8、B9 等.结合图 1 中的调查站位可以看出, Hg 和 Cd 的高值站点基本上都分布在近岸站位,而大部分明显低于均值的站点都位于中部海区.

Cu 和 Zn 的分布也与 Hg 和 Cd 相似,差异在于

前二者高值区出现的面积明显多于后二者。Cu 和 Zn 的高值区集中在韩国近岸和与长江口临近的 D 断面, Cu 在山东半岛近岸也有大面积的与海岸线平行的条状高值区,但这个海域的 Zn 含量却是处在中等水平。2003 年 Cu 的平均浓度为 $1.414 \mu\text{g/L}$, 最高值出现在 B9 站, 为 $1.936 \mu\text{g/L}$, 最低站位 C7 站, 为 $0.996 \mu\text{g/L}$ 。Zn 的平均浓度为 $6.206 \mu\text{g/L}$, 分布具有南部海区高于北部海区的特征, 其中 B3、C1、C2、D7、D8 站含量都超过了 $10.00 \mu\text{g/L}$ 。

Pb 的分布明显不同于上述 5 种元素, 中部高于近岸海区, 但是高值区的出现无明显规律可循。Pb 的含量在 $0.023 \sim 0.688 \mu\text{g/L}$ 之间, 高值站主要是 A5、A6、B4、C2、C3、C5、C8 站, 都超过了 $0.500 \mu\text{g/L}$, 明显高于平均值 $0.371 \mu\text{g/L}$ 。

如上所述, 表层海水中的重金属在南黄海的近岸海区, 出现平行于海岸线的高值区, 中部海区多为低值区, 这体现在除 Pb 外的其它 5 种重金属中。这种分布上的相似和相异性形成一定的组合, 构成一定的地球化学分区。各分区与离岸距离、水动力条件等对应, 通过综合对比, 可以分为以下 3 区(由于 As 的分布较均匀, 不予分区讨论)。

(1) 条带状高 Cd-Cu-Hg-Pb-Zn 区 存在于山东半岛($35^\circ \sim 37^\circ\text{N}$, $120^\circ \sim 122^\circ\text{E}$ 之间)、江苏南部近岸、长江口近岸($33^\circ \sim 35^\circ\text{N}$, $120.5^\circ \sim 122.5^\circ\text{E}$) 和韩国近岸($124.5^\circ \sim 126.0^\circ\text{E}$) 与岸平行的宽带状区域, 这 2 个海域临近地区人口稠密, 工业基础很好, 特别是 20 世纪 80 年代后工农业更是有迅猛的发展, 人类活动影响尤其显著。

(2) 点源发散状高 Cd-Cu-Hg-Pb-Zn 区 主要在黄海槽附近($34^\circ \sim 36^\circ\text{N}$, $124.5^\circ \sim 125.5^\circ\text{E}$) 出现, 这里相对远离陆地和半岛, 出现的高值区 5 种金属之间多不重叠, 多是孤立的点源发散状高值区, 这是因为冬季强烈的垂直混合作用容易把底层沉积物中的重金属带至中上层, 由于温密跃层的阻挡作用, 高值区的出现与水动力环境密切相关。

(3) 高 Pb 区 中部海区、济州岛近岸, $33.5^\circ \sim 36.0^\circ\text{N}$, $122.0^\circ \sim 124.5^\circ\text{E}$ 之间的大范围海域, 多为点源发散状高值区。这里远离陆地, 受人为影响较小, 只有受大气沉降影响显著的元素(如 Pb)在此有高值区出现。

另外, 3 个区之间还存在着不同类型的过渡区域。

2.2 控制重金属分布的因素

海水中溶解和颗粒重金属主要来源于陆源输

入、大气飘尘沉降和深海热液活动, 但就南黄海而言, 基本不存在热液活动的影响。从 2003 年重金属的平面分布(图 2)和分区情况可以看出, 这种分布模式是人类活动影响的体现。由于重金属之间的地球化学行为存在很大差异, 所以具体到局部海区的分布, 同其它元素在海洋中的生物地球化学一样^[10], 是很多因素如盐度、温度、pH、水团等共同叠加的综合效应, 只考虑某个因素难以对现场观测结果做出满意的解释, 但在局部海区某个因素可能对重金属起主要控制作用, 这种情况尤其表现在离岸较远的一些高值区和高值站位, 所以区别并分区讨论才能全面理解控制南黄海表层海水重金属分布的因素。

近岸的高值区是因为黄海近岸海域接受了陆源较高浓度的重金属(人为源和本底源), 由于黄海特殊的海流环境, 由北向南的黄海沿岸流和朝鲜沿岸流阻碍了近岸水团和中央海区海水的扩散^[11], 类似将相对高含量的重金属限制于近岸, 因而沿岸流的作用保持了近岸海区的高浓度。

离岸高值区的重金属可能来自悬浮体的解析和海底沉积物的释放^[10], 悬浮体解析是指河流携带的吸附态(或相当于 Tessier 等^[12]分级萃取中的交换态)重金属进入河口, 离开海岸一定距离后, 原先被吸附的重金属解吸出来, 使部分颗粒态重金属转换成溶解态, 从而形成离岸带高值区。海底沉积物释放则指离岸高值区是沉积物中重金属释放造成的, 这 2 个因素在南黄海都有可能存在。

2.2.1 海水化学因子——水团、pH、盐度

存在于南黄海中部的黄海冷水团在 2003 年的调查中仍然存在, 中部海区离岸远, 不太可能是源自近岸的悬浮体解析形成高值区, 而是强烈的垂直混合作用使得积聚在沉积物中的重金属再次进入水体, 携带至上层, 最终形成以黄海槽为中心的重金属高值区, 但由于温密跃层(存在于 20 m 水深左右)的存在, 有可能阻挡重金属向表层的进一步输运, 所以表层高值区能否形成, 不同元素不同站位结果会有很大差异。再悬浮对中部海区产生的影响很大, 主要是中部海区受陆源扰动较小, 表层的悬浮颗粒物含量相对低, 对释放出来的重金属吸附作用较小, 易形成高区, 这可以解释图 2 中 As 为何在中部海区普遍含量较高。

溶液 pH 影响到颗粒物的吸附作用, 一般情况下, 颗粒物对重金属的吸附量随 pH 值升高而增大, 但 pH 超过某元素的临界 pH 值时, 该元素在溶液中

的水解和解析起主要作用,溶液中重金属含量开始上升.Zn和Cd的临界pH分别为7.6和8.2,南黄海表层pH在7.98~8.17之间,该范围内海水中Zn的浓度随pH的升高而增加,而Cd则相反,随pH的上升而下降.Cu、Pb等对pH变化不太敏感的元素可以不考虑pH变化的影响^[13],但是对Zn、Cd等来说,虽然南黄海表层海水pH变化范围不大(0.2个单位),在分析中也必须考虑其对局部海域的影响.对2003年调查pH数据分析,较高区集中在离岸较远的海区,而长江口及江苏近海以及韩国近海的pH都较低,但这2个区域的Zn是相对高区,无法用吸附理论对此进行解释,因而pH不太可能成为影响Zn分布的主因子;Cd除了在青岛近海,其它海区的分布与pH存在良好的减函数对应关系,故Cd的分布受控于pH变化.经统计检验,pH和6种重金属并没有线性相关关系,可归结为南黄海表层的pH变化幅度很小,仅对pH有明显过渡的部分海区产生影响.海水中的阳离子竞争吸附和阴离子络合作用(如海水中大量Cl⁻可络合金属Cd到液相中)使得金属向液相中转移,因而在河口混合区水体pH的微小变化也可以对Zn和Cd的溶出行为有很大的贡献^[14],故Zn和Cd出现在可受长江冲淡水影响到的高值区都有一个特点,即最高值站位不是出现在离长江口最近的D9站,而是出现在稍远的D7、D8站.

对河口混合过程的实验模拟显示^[15],Zn和Cd在河口混合过程中,固-液分配系数 K_d 随盐度的增大而减小,即倾向于从颗粒态转移到溶解态中.同样的情况也发生在南黄海韩国近岸Cd、Cu、Zn的离岸高值区,这些高值区贴近朝鲜半岛,与这一区域的盐度分布相对应,研究海区的盐度在29.85‰~31.94‰之间,黄海槽大致对应高温高盐的黄海暖流流经的海域(图1),受从韩国近岸向黄海槽方向盐度升高的影响,3者的高值中心向中部海区偏移.就Cd而言,在2003年的调查中,Cd的含量与盐度的相关系数为0.464($p=0.022$),说明盐度已经成为控制Cd吸附作用的显著因子.其作用机制是,盐度升高,离子间吸附竞争加剧,吸附剂电性也会发生改变,重金属发生解吸作用,部分颗粒态重金属转换成溶解态,因此,Zn、Cd、Cu的高值中心向中部海区偏离.

2.2.2 径流输入和沿岸排污

径流输入和沿岸排污的影响方式是点源的,但是由于南黄海两岸人口稠密,输入河流众多,所以二者有近似“线源”表现,即2条各自与海岸线大致平行的线源,产生了与岸平行的高值带,或近河口的高

值区.南黄海海水重金属明显受到陆地径流输入的影响^[10],如长江口在吴淞口北(长江入海的南支)排入的废弃物多为疏浚物,重金属含量较高,在2003-10国家海洋局公布的吴淞口11个单位排放废弃物中As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn的平均含量分别为8.80、0.329、52.8、0.084、28.5、191 mg/kg,导致其邻近海域海水重金属浓度增高.就中国近海而言,2003年黄海接纳的废水是4个近海中最少的,为5.9亿t,占全国总入海废水量的11.7%,同另外几个海区相比,陆源输入的影响相对小,因而黄海海水中重金属含量处于中国近海中等水平.

重金属通过径流进入海洋之后,将在河口区发生复杂的物理和化学变化,在沿岸流、生物活动等作用下,扩散混合并发生物质形态转化,进行再分布.南黄海重要的径流有从苏北平原入海的淮河、沂河等,韩国入海的汉江等,长江也对南黄海南部有影响^[16].以长江为例,长江每年输入海洋生活污水 $2.4 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$,工业污水 $10.6 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$ ^[17].在河口区控制溶解态重金属分布机制中最主要的是水-颗粒物界面的交换和溶解平衡,长江口的悬浮颗粒物浓度多在30~100 mg/L之间^[18],数倍于南黄海2003-10的调查平均值5.27 mg/L,而溶解态的重金属主要吸附在悬浮颗粒物上,在离开海岸一段距离后才会逐渐解吸出来,故高值区稍远离入海口(图2).然而,黄海两侧的全部排污点数量、污水成分、工业结构等数据目前尚很难准确全面获得,因而,即使可能,也很难就人类活动对海域造成的影响在源上进行一个精确评估.综合6种金属,多数高值区是同近岸和河口相对应的,因而径流和排污不仅决定了南黄海表层海水重金属的含量水平,也很大程度影响了重金属在近岸的分布,这尤其体现在Cu和Hg的分布上.

2.2.3 大气沉降

大气沉降是面源的,所以受大气沉降影响明显的Pb,其高、低值区的出现不同于其它金属.海洋中最重要的Pb污染来源是大气沉降和降水,黄海秋末冬初的降水很少,所以大气沉降成为影响表层海水Pb分布的最主要因子.通常上层海水中Pb与大气输入量正相关^[19],南黄海中Pb在表层水中有随离岸距离的增大而增大的趋势[图2(e)],这是大气输入Pb的体现.

在冬季,影响黄海的东亚季风主要盛行西北风,从11月份南黄海海域风场中可以发现有2个强风力中心^[20],1个临近济州岛海域,风速>10.0 m/s,1个在南黄海的中部海域,风速约为9.0 m/s.2个低

风力中心则位于临近韩国中部海岸的黄海东部海区和临近江苏近岸的黄海西部海域.在秋季,黄海的平均风速从 9 月的 8.0 级增至 11 月的 9.0 级,同时强风海域从济州岛附近逐渐扩展到黄海中部海域,江苏偏北近岸的低风力区也开始形成.同图 2(e)相比,除了江苏近岸的高值区外,其它几个高值区几乎与冬季强风场的出现位置相符合,其作用机制是风力大,空气流动快,海水波动也大,加速了大气气溶胶向海洋的沉降,一部分转化为溶解态,从而可能在中部海区表层形成高值区.

Hg 也是一种挥发性金属,主要通过大气进入海洋^[21],却显示了与 Pb 截然不同的分布类型,对大气沉降的响应较小,其主要原因是 Hg 的浓度极低,沉降后受海流的冲淡作用强.同样,由于大气沉降与人工制造过程(如金属冶炼)释放的 Cd 占总人为源输入水生生态系统镉的 1/2,且大气源 Cd 输入量贡献小于含 Cd 废水的排放,因而大气沉降对 Cd 的总体影响也不强.

2.2.4 有机碳及重金属之间的相互作用

对表层水中重金属之间进行相关性分析(表 1),除了 As-Cu 和 Zn-Pb 的相关系数分别为 0.817 和 0.646($p < 0.05$),达显著水平外,其余不存在显著的相关性,这表明水体中的重金属元素在南黄海中的地球化学行为是不同的.海水中的 Hg 同总有机碳(TOC,主要为腐殖质、蛋白质、纤维素、淀粉以及其分解物)有着非常好的相关性,由于水相中的大部分 Hg(Ⅱ)和 MeHg 会结合在悬浮态有机质或者溶解态有机质上^[22],如果水相中含有较高浓度的 TOC,会有更多的 Hg(Ⅱ)和 MeHg 滞留在水相中.本研究中测定 Hg 对海水进行过滤但未影响 TOC 含量,测定结果中依然包含了 TOC 吸附的 Hg,因而本研究中可以较好反映出 Hg 与 TOC 之间的相关性.

另外有机质与其它重金属呈负相关或相关关系

不显著,这是由于有机质中的腐殖质属于高分子化合物,具有较高的表面活性,与重金属有较强的络合能力,容易产生吸附、络合和沉淀,使得海水中溶解态重金属含量降低.

2.3 南黄海表层海水重金属的含量水平及与其它海区的比较

表 2 把南黄海表层海水中重金属(As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn)的含量水平与一些重要的水质标准进行了对照.总体上南黄海水体中重金属处于良好水平,皆符合国家一类海水水质标准,且低于一类水质标准的上限 1 个数量级(3~20 倍).

2003 年海水中重金属的平均浓度明显低于国家一类海水水质标准规定的数值,全部调查站位重金属的超标率为 0.但是, Pb 和 Zn 的最大浓度已经接近一类水质标准的下限,这种状况在 8 a 的调查中普遍存在,需要引起重视.下面以 Pb 在海水中的存留时间为例,说明南黄海表层海水重金属显著受到了人为干扰. Pb 在海水中的存留时间可以用下式计算:

$$\tau = I/F$$

式中, τ 是 Pb 的存留时间, I 为环境中 Pb 总储量, F 是 Pb 储库中流入或者流出的通量,在平衡或稳定情况下,出和入的通量是相同的.

南黄海作为陆架浅海,平均深度只有 45.3 m,表层和中下层含量差异不大.本研究中用表层 Pb 浓度来代替各层平均浓度,使用 Lin 等^[19]在东海的研究中所取的大气 Pb 输入通量 $0.295 \text{ ng} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,计算得到 Pb 在黄海中的存留时间为 4.6 a. Pb 在东海中的存留时间为 2.1 a,这反映了黄海作为一个半封闭海区,其水更新周期都要比东海等相对更长.南黄海中 Pb 均值为 0.30 mg/L,而太平洋中的溶解态 Pb 通常 $< 0.02 \text{ mg/L}$,可见黄海 Pb 库显著被人类活动扰动,但鉴于 Pb 的存留时间较长,这个偏高的程度仍然是合理的.

同美国国家海洋与大气管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration)推荐的海水中重金属生物慢性安全浓度基准相比(表 2),南黄海的海水重金属水平远低于 NOAA 生物慢性安全浓度的下限,其中 Cu 的浓度跟 NOAA 的慢性浓度差别最小,且 8 a 中略有上升的趋势,如不控制,未来几年中可能会对生物产生负面影响,需要引起重视.采用潜在生态危害指数法(ERI)对每个站位进行了评价, ERI_i 值均在 0.75~1.68 之间,比发生重金属生态危害的水平小 1 个数量级.若将 ERI_i 与同期调查获得的浮

表 1 南黄海表层海水重金属之间的相关关系($p < 0.05$)

Table 1 Correlation coefficients among heavy metals in surface seawater of SYS ($p < 0.05$)

	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	TOC
As	1.000						
Cd	-0.007	1.000					
Cu	0.817	-0.015	1.000				
Hg	-0.162	0.318	-0.206	1.000			
Pb	-0.145	0.009	0.106	-0.370	1.000		
Zn	0.187	0.002	0.250	-0.339	0.646	1.000	
TOC	-0.323	0.418	-0.313	0.905	-0.537	-0.604	1.000

表 2 南黄海表层海水重金属浓度同部分重要水质标准的比较¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Comparison of surface seawater heavy metal concentrations in SYS and some typical water quality standards/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	来源
2003 年南黄海	2.33	0.078	1.41	0.003 6	0.37	6.21	本研究
8a 南黄海均值	1.66 ± 0.50	0.053 ± 0.19	1.12 ± 0.42	$0.008 6 \pm 0.012$	0.30 ± 0.25	3.44 ± 2.21	本研究
天然表层海水背景值	ND	0.01	0.01 ~ 0.04	ND	0.005 ~ 0.015	0.01	[23]
NOAA 生物慢性安全浓度	> 36	> 9.3	> 3.1	> 0.94	> 8.1	> 81	[24]
国家一类海水水质标准	≤ 20	≤ 1.0	≤ 5.0	≤ 0.05	≤ 1.0	≤ 20	GB 3097-1997

1)ND 为未测定或无相关数据,下同

游植物和浮游动物干重进行相关性检验,都没有达到显著水平,故可认为南黄海的重金属水平对生物量没有明显影响.

表 3 将南黄海同一些典型海区的重金属进行了对比,并尽量选取了取样季节同本研究接近的相关报道.可以看出,南黄海表层海水重金属的含量整体上处于中国近海中等水平,但是比天然表层海水背景值^[23]要高出 1~2 个数量级.与处在中國大陸沿岸的一些海湾如胶州湾相比(表 3),南黄海要明显低,这是因为海湾相对封闭,受人类活动影响集中,加上水交换缓慢,水体自净能力差,因而重金属富集程度更高.

南黄海表层水明显高于南海中重金属的含量(表 3),这是由于南海海域开阔,海水深度大,自净能力强,且于涛^[25]的研究中所取的多数站位在南海中部,受人为影响较小,所以其重金属含量会显著低于南黄海.长江口的重金属含量明显高于本研究中的南黄海,这说明在大河汇入的海区,重金属含量会出现高值区,前面的“点源散发状高 Cd-Cu-Hg-Pb-Zn 区”即是多受此影响.

表 3 典型海区表层海水中重金属含量的比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Comparison of heavy metals in surface sweater of typical seas/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

海区	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	参考文献
南黄海	1.66	0.053	1.12	0.009	0.30	3.44	本研究
胶州湾	ND	1.13	3.48	ND	22.72	48.93	[26]
东海黑潮	ND	0.034	0.69	ND	0.25	3.14	[27]
长江口	ND	0.076	3.10	0.026	2.150	ND	[28]
长江吴淞口	ND	0.5	142	ND	22.7	61.5	[29]
南海表层	ND	0.007	0.100	ND	0.058	0.086	[25]

东海黑潮中重金属的浓度要略低于南黄海,而黑潮的余脉会经过黄海中部海区,对黄海造成显著的影响.由于黑潮海水有相对较低重金属的含量水平,进入黄海后对对中央海区有稀释冲淡作用,使得人为影响对中部海区的作用进一步降低,故陆源输入为主的重金属常在中部出现较低值区,而大气源为主的 Pb 在南黄海中部海区表层就可能有高值区

形成,如前面所述的第(3)区.

2.4 年际变化趋势

8 a 间南黄海海域 6 种重金属的年均值并没有显示出明显的分布规律.一般而言,边缘海海水中微量元素分布与水团有关^[2,30],通过对 8a 所获取表底层盐度和温度的资料,应用 Hur 等^[31]和 Zuo 等^[32]的研究方法,对 33 个站位进行分区(图 3),分为近岸水团区域(包括黄海表层水团和沿岸流影响的)、中央水团区域(黄海冷水团影响)和黄东海混合区(黄海和东海混合水团影响).其中近岸水团区域包括 A1、A2、A6、B8、B9、C7~C9、D6~D9 站,受表层水团的影响区域盐度在 31.0‰~32.5‰之间,受沿岸流影响的区域盐度通常 <31.0‰;中央水团区域站位包括 A3~A5、B1~B7、C1~C6 站,冷水团影响的这些站位其底层温度很低,一般 <11℃,盐度中等,一般在 32‰~33‰;混合区站位包括 D1~D5 站,其盐度和温度相对较高,分别为 32.5‰~33.7‰和 18.5~21.5℃.需要说明的是,虽然水团之间的温盐状态差异较大,但是区分各个水团的边界并不总是

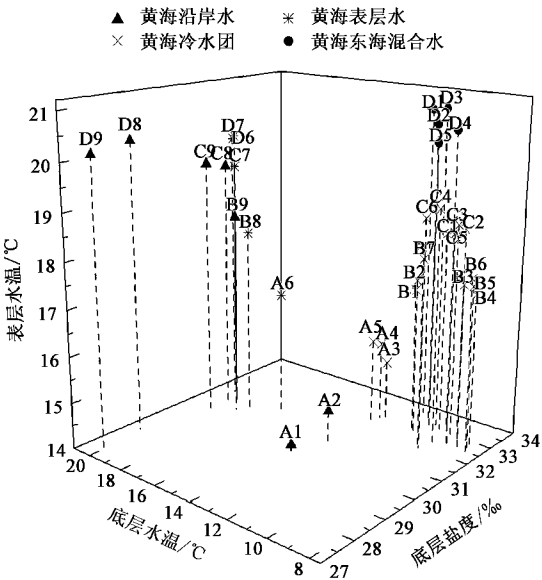


图 3 南黄海研究站位的温盐分区

Fig.3 Station partitions of SYS according to temperature and salinity

清晰的体现出来。

由于混合站位都在 D 断面上,且 D 断面只有 2 a 样品,所以仅对近岸和中央水团站位分别讨论海水中重金属 8 a 的演化规律,如图 4 所示。8 a 中 Zn 一直呈稳步上升的趋势,浓度在 1.80 ~ 6.08 $\mu\text{g/L}$ 之间,近岸站平均 4.52 $\mu\text{g/L}$,中央水团站位 3.91 $\mu\text{g/L}$,最高值和最低值都出现在近岸水团,分别为 2000 年的 6.80 $\mu\text{g/L}$ 和 1997 年的 1.08 $\mu\text{g/L}$ 。Zn 的线性上升趋势明显,在近岸水团和中央水团中其线性渐变分别为 $y = 0.9524x + 0.0034$ ($R^2 = 0.94$) 和 $y = 0.8622x + 0.0299$ ($R^2 = 0.93$),其中 x 为公元年,取 1997 ~ 2004, y 为 Zn 的浓度, R 为相关系数。由其斜率可以看出,Zn 年际增长速率较大,这与从 20 世纪 90 年代至今中韩两国的工农业高速增长有关,尤其是电镀行业的发展和海洋防腐技术的应用,进入近海的重金属通量增大,这其中锌增加的量最明显。根据国家海洋局发布的《中国海洋环境质量公报》,以长江为例,2002 年入海重金属 15 066 t (Zn 约为 9 000 t),而 2003 年则为 36 340 t (Zn 约为 21 000 t),2004 年为 20 222 t (Zn 约为 12 000 t),从趋势上说,锌的入海量逐年增加。同时由于河流淡水资源的利用量增加,真正汇入近海的淡水量在逐年减少,汇入近海后的溶解锌 Zn 主要通过 Fe-Mn 氧化物的共沉淀或发生 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+$ 形成针铁矿型的双氧化物^[33],转移到沉积物中,由于汇入近海的淡水量的减少,致使主要来自于陆源的 Fe-Mn 氧化物的量减少,使得 Zn 较少地被凝聚沉淀到沉积物中,存留在海水中的量明显增加,上述 2 种情况的叠加使得海水中的 Zn 有较明显的增加,这 2 个原因均来源于人为因素,所以,人为影响可能是 Zn 逐年增加的主要原因。

As、Cd、Cu、Hg、Pb 不管在近岸站位和中央水团站位都没有明显的递增或递减趋势,而是在小幅波动中保持相对稳定,特别是 Hg、Pb 在近岸水团影响站位体现尤为明显,如 Hg 在近岸水团和中央水团中分别为 $y = -0.0013x + 0.0112$, $R^2 = 0.65$ 和 $y = -0.0028x + 0.0212$, $R^2 = 0.33$; Pb 在近岸水团和中央水团中分别为 $y = 0.0908x - 0.0862$, $R^2 = 0.57$ 和 $y = 0.0658x - 0.003$, $R^2 = 0.45$,二者的斜率都很小,8 a 间变化不大。这种相对稳定性与近年来两国政府对黄海环境的重视及采取的一系列污水减排和净化措施有关。Hg 的浓度在 0.011 ~ 0.038 $\mu\text{g/L}$ 之间,最高值出现在 1999 年,它是唯一呈现下降趋势的重金属,但是这种下降趋势并不明显,且有波动,

其中 1997 年 Hg 的异常高值可能来源于样品测试过程。

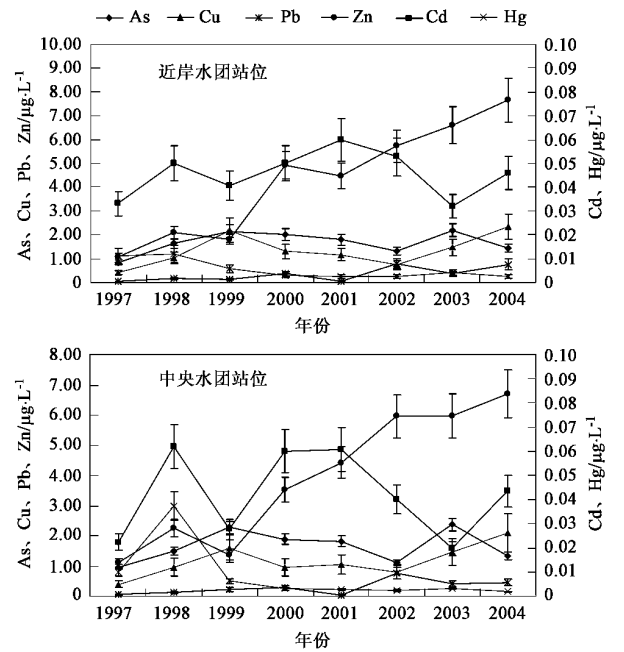


图 4 1997 ~ 2004 年南黄海表层海水分团重金属的浓度变化
Fig. 4 Surface seawater heavy metal concentration changes of the South Yellow Sea waters, 1997 ~ 2004

As 的含量水平波动很小,近岸站位和中央水团站位年度均值的标准偏差仅占 8 a 均值的 27.6% 和 31.2%,是 6 种重金属中分布最为稳定的 1 个。As 含量在 0.84 ~ 2.27 $\mu\text{g/L}$ 之间,最低值出现在 1997 年,最高值出现在 1999 年。虽然从趋势上并无良好的规律性,但由于其在整个海域平面分布中较小的差异,在所研究的重金属中,As 的分布是最为保守的,这可能是 As 作为非金属或准金属其物理化学性质不同于金属的体现。

近岸站位 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 的 8 a 均值分别为 1.67、0.05、1.33、0.011、0.32、4.52 $\mu\text{g/L}$,而中央水团则分别为 1.66、0.04、1.16、0.010、0.29、3.91 $\mu\text{g/L}$,前面已述黄海水动力活跃、水深较浅,因而对污染物的混合扩散较好,故近岸站位和中央水团站位 8 a 中的分布趋势类似,但近岸海区的平均浓度皆比中央海区要明显大,这普遍体现于所研究的 6 种重金属中。

3 结论

(1) 2003 年秋末冬初,南黄海表层海水中重金属 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 的平均浓度分别为 2.33、

0.078、1.41、0.003 6、0.37、6.21 $\mu\text{g/L}$,比临近海湾海水含量低,而高于水交换较好的外海.重金属的分布模式表观上与离岸距离有关,即除 Pb 外在离岸较远南黄海中部地区其含量较低,而近岸海区则普遍含量较高.6 种重金属可以分为“条带状高 Cd-Cu-Hg-Pb-Zn 区”,“点源发散状高 Cd-Cu-Hg-Pb-Zn 区”以及“高 Pb 区”3 个地球化学分区.

(2)人类活动已经显著影响了南黄海表层海水重金属的含量水平.重金属分布是径流、大气沉降、pH、盐度和重金属自身性质等各种影响因子耦合的结果,但在局部海区某个因子可能会居于主导地位,如 Pb 主要受控于大气沉降,Cd 受盐度和 pH 影响,Hg 受海水中有有机碳影响较多,As 在中部海区的高值与沉积物再悬浮有关,Cu、Zn 的分布则典型地体现了径流和沿岸排污的作用.

(3)8 a 中重金属的浓度变化趋势多有不同,其中 Zn 呈上升趋势,As、Cd、Cu、Pb 在波动中稳定,而 Hg 则呈略下降趋势.Zn 的线性上升趋势明显,在近岸水团和中央水团中其线性渐变分别为 $y = 0.952\ 4\ x + 0.003\ 4 (R^2 = 0.94)$ 和 $y = 0.862\ 2\ x + 0.029\ 9 (R^2 = 0.93)$,其中 y 为 Zn 的浓度, x 为公元年,取 1997 ~ 2004.

(4)8 a 海水浓度的均值与国家一类海水水质标准相比,调查海域均为一类海水.2003-10 数据采用潜在生态危害指数法来分析 6 种重金属叠加在一起对环境的效应,均未发现海水重金属与生物量的分布有明显的关系.总体而言,从重金属的角度可以说明目前南黄海水质量良好.

致谢: 本文还获得中韩黄海环境联合研究项目的支持,浙江省舟山海洋生态环境监测站及“浙海环监”号考察船、韩国西海水产研究所及“探究 8”号考察船承担了外海调查及样品分析工作,特此致谢.

参考文献:

[1] Wu J Y. Assessing surface water quality of the Yangtze Estuary with genotoxicity data [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**: 1661-1667.

[2] Krief M H C, Thomas A J, Martin J M. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) cycling in the upper water column near the shelf edge of the European continental margin (Celtic Sea) [J]. *Marine Chemistry*, 2002, **79**: 1-26.

[3] Zeri C, Taliadouri F V. Processes affecting the distribution of dissolved trace metals in the North Aegean Sea (Eastern Mediterranean) [J]. *Continental Shelf Research*, 2003, **23**: 919-934.

[4] Bruce A F, Rimmon C F, Richard L W, *et al.* Levels of toxic metals in marine organisms collected from Southern California coastal

waters[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1975, **12**: 71-76.

[5] 曹红英,梁涛,王立军,等.近海潮间带水体及沉积物中重金属的含量及分布特征[J].*环境科学*,2006,**27**(1): 126-131.

[6] 赵玲,尹平河,Qiming Y U,等.海洋赤潮生物原甲藻对重金属的富集机理[J].*环境科学*,2001, **22**(4):42-45.

[7] 黄小平,李向东,岳维忠,等.深圳湾沉积物中重金属污染累积过程[J].*环境科学*,2003, **24**(4): 144-149.

[8] Park Y C, Choi J K. Oceanographical consideration on waste disposal in the marine environment [J]. *Journal of the Korean Society of Oceanography*, 1993, **28**: 142-152.

[9] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**: 975-1001.

[10] 宋金明.中国近海生物地球化学[M].济南: 山东科技出版社, 2004. 219-230.

[11] 郑国侠,宋金明,戴纪翠.南黄海秋季叶绿素 a 的分布特征与浮游植物的固碳强度[J].*海洋学报*,2006,**28**(3): 109-118.

[12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.

[13] 汪群慧,王雨泽,姚杰.环境化学[M].哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社,2004. 112-135.

[14] 张恩仁,张经.长江河口悬浮物对几种金属吸附的 pH 效应[J].*海洋与湖沼*, 2003, **34**(3): 267-273.

[15] Turner A. Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration [J]. *Marine Chemistry*, 1982, **54**: 27-39.

[16] 浦泳修.1997 年北方酷暑、1998 年长江特大洪水与东海陆架的温盐度分布[J].*东海海洋*,2002,**20**(3): 32-37.

[17] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. *Environmental Pollution*, 1999, **105**: 143-150.

[18] Wang Z L, Liu C Q. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China [J]. *Chemical Geology*, 2003, **202**: 383-396.

[19] Lin F J, Hsu S C, Jeng W L. Lead in the southern East China Sea [J]. *Marine Environmental Research*, 2000, **49**: 329-342.

[20] 李容吉,秦蕴珊,刘瑞玉. 黄海海洋图集[M].仁川: 仁荷大学海洋科学技术研究所-中国科学院海洋研究所,2003. 38.

[21] Cheung K C, Poon B H T, Lan C Y, *et al.* Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1431-1440.

[22] 戴树桂.环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社,2005. 237.

[23] 吴瑜端,曾继业.河口、港湾和近岸海域重金属的污染程度与背景值[J].*海洋环境科学*,1983,**12**(4): 60-67.

[24] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuary sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, **19**: 81-97.

[25] 于涛.南海海水中溶解态铜、铅、锌、镉环境背景值的初步研究

[J]. 台湾海峡, 2003, **22**(3): 329-333.

[26] 崔毅, 陈碧鹃, 宋云利. 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.

[27] 陈春华. 东海黑潮海域海水的表现铜络合容量[J]. 海洋通报, 1993, **12**(3): 37-43.

[28] 王百顺, 刘阿成, 陈忠阳. 1984-2000 年长江口海域水质重金属浓度分布变化[J]. 海洋通报, 2003, **22**(2): 32-38.

[29] 陈沈良, 周菊珍, 谷国传. 长江河口主要重金属元素的分布和迁移[J]. 广州环境科学, 2001, **16**(1): 9-13.

[30] Huthnance J M. Circulation, exchange and the water masses at the ocean margins: the role of physical processes at the shelf edge [J]. Progress in Oceanography, 1995, **35**: 353-431.

[31] Hur H B, Jacobs G A, Teague W J. Monthly variations of water masses in the Yellow and East China Seas, November 6, 1998 [J]. Journal of Oceanography, 1999, **55**: 171-184.

[32] Zuo T, Wang R, Chen Y Q, *et al.* Autumn net copepod abundance and assemblages in relation to water masses on the continental shelf of the Yellow Sea and East China Sea [J]. Journal of Marine Systems, 2006, **59**: 159-172.

[33] Comber S D W, Gunn, A M, Whalley C. Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **30**: 851-860.

“第 11 届国际大气科学与空气质量会议(ASAAQ)”
第一轮会议通知及摘要征集

由山东大学和清华大学共同举办的“第 11 届国际大气科学与空气质量会议(ASAAQ)”将于 2009 年 4 月 21 ~ 23 号在山东济南举行. 会议主题包括: 空气污染和温室气体的测量和模式, 大气化学, 空气污染气象学和长距离传输, 酸沉降, 气溶胶, 气象模式和应急反应, 大气污染物遥感, 空气污染对人体健康的影响, 气候和生态, 空气污染控制技术和对策等.

论文摘要以英文撰写, 具体格式如下:

- (1) 字体采用 Times New Roman, 页面设置为 A4, 论文标题用 3 号字居中; 作者姓名用 4 号, 单位用 5 号, 正文用小 4 号. 每篇摘要不超过两页, 行距为 1.5 倍.
- (2) 插图宽度一般为 60 mm 左右, 附表为三线表. 图、表中的字符使用 6 号字.
- (3) 参考文献请按照 *Atmospheric Environment* 期刊格式. “References”一词用小 5 号居中, 文献用 6 号字.

会议筹备组通讯地址: 济南市山大南路 27 号山东大学环境研究院 邮编: 250100
电话: 0531-88369787 传真: 0531-88361990
联系人: 张庆竹 电子信箱: sdu.ASAAQ2009@gmail.com

第 11 届国际大气科学与空气质量会议筹备组
2008 年 3 月 18 日