

# 胶州湾沉积物柱状样重金属垂向分布特征及其控制因素

张栋华<sup>1</sup>, 吕钊臻<sup>2,3</sup>, 邵主峰<sup>2,3</sup>, 孔祥淮<sup>4</sup>,  
高会旺<sup>1</sup>, 李雁宾<sup>2,3</sup>

(1.中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 3.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 4.中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:**于 2011 年在胶州湾采集一根沉积物柱状样, 分析了 0~1 m 不同层次沉积物样品中 8 种重金属: 汞 (Hg)、砷 (As)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、镍 (Ni)、铅 (Pb) 和 锌 (Zn) 的含量, 并计算了其富集因子指数 (enrichment factors, *EF*, 代表元素富集程度)。结果表明, 对于多数重金属在次表层 20 cm 左右浓度和 *EF* 值都达到峰值或有一个高值区, 结合文献报道沉积速率结果分析表明胶州湾沉积物重金属污染程度显著受上世纪八九十年代高强度人为排污的影响。进一步通过 Pearson 相关分析和多元线性回归分析探讨了控制胶州湾沉积物重金属垂向分布的关键因素, 结果发现 8 种重金属的关键控制因素不同。采用沉积物潜在生态风险指数法评估了胶州湾重金属的生态风险及历史变化趋势, 发现 8 种重金属中 Hg 风险较高, 整体处于中等风险水平, 且近年来风险还呈一定增加趋势, 应列为胶州湾优先控制重金属。

**关键词:** 重金属; 胶州湾; 沉积物柱; 控制因素; 生态风险

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(\$article\_year)00-0001-07

## The vertical distribution patterns of heavy metals in a sediment core of the Jiaozhou bay and their controlling factors

ZHANG Dong-hua<sup>1</sup>, LV Zhao-zhen<sup>2,3</sup>, SHAO Zhu-feng<sup>2,3</sup>, KONG Xiang-huai<sup>4</sup>,  
GAO Hui-wang<sup>1</sup>, LI Yan-bin<sup>2,3</sup>

(1.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 4.Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** A sediment core was collected in the Jiaozhou bay in 2011. The concentrations of eight heavy metals (mercury (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn)) in the sediment core from 0 m to 1 m were measured. These raw data were then utilized to calculate the enrichment factors (enrichment factors, *EFs*, represents the enrichment status of elements) of these metals. The results showed that both concentrations and *EFs* of these heavy metals presented a peak or had the highest value in the subsurface layer (at around 20 cm) of the sediment core. The age of sediment at such depth was estimated to be around 20 years using the reported sediment settlement rate. This indicates that the contamination of heavy metals in Jiaozhou bay sediment may be significantly affected by the high-intensity anthropogenic

收稿日期: 2019-04-15, 修订日期: 2019-06-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项项目 (201762031, 201841008); 国家自然科学基金 (21577134)

作者简介: 张栋华 (1980-), 男, 山东寿光人, 博士研究生, 主要从事近海污染物生态风险相关研究, E-mail: [zdh@ouc.edu.cn](mailto:zdh@ouc.edu.cn)

通讯作者: 李雁宾, 教授, E-mail: [liyanbin@ouc.edu.cn](mailto:liyanbin@ouc.edu.cn)



公司 ICAP-6300 型)测定消解液中重金属浓度。沉积物总 Hg 测定参照 EPA 7474<sup>[12]</sup> 方法,称取 0.2 g 样品于 10 mL 安瓿瓶中。分别加入 1 mL 纯水和 2 mL HNO<sub>3</sub> 后,105 °C(灭菌锅中)消解 1 h。消解液中总 Hg 浓度测定采用总汞自动分析仪(BROOKS RAND 公司 MERX)。沉积物粒径和 <sup>210</sup>Pb 测定见毕世普等已发表文章<sup>[9]</sup>。

为保证数据质量,每批样品(最多 20 个)同时测定两个方法空白和两个沉积物标准物质(总汞标准物质,ERM-CC580;As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 标准物质为 PACS-3)。As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 空白皆满足低于样品浓度 10% 的要求。As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 回收率分别为 79%~90%、95%~112%、88%~99%、90%~95%、83%~111%、78%~94%、85%~110% 和 90%~116%,满足 EPA 方法测定要求(回收率为 70%~130%)。

#### 1.4 富集因子 (EF) 计算

富集因子 (EF) 计算公式如公式 (1) 所示<sup>[13]</sup>,本研究选用 Mg 作为参考元素。根据 EF 值的大小可以将重金属人为污染程度分为 7 级:EF<1 为不富集;1≤EF<3 为轻度富集;3≤EF<5 为中度富集;5≤EF<10 为重度富集;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。

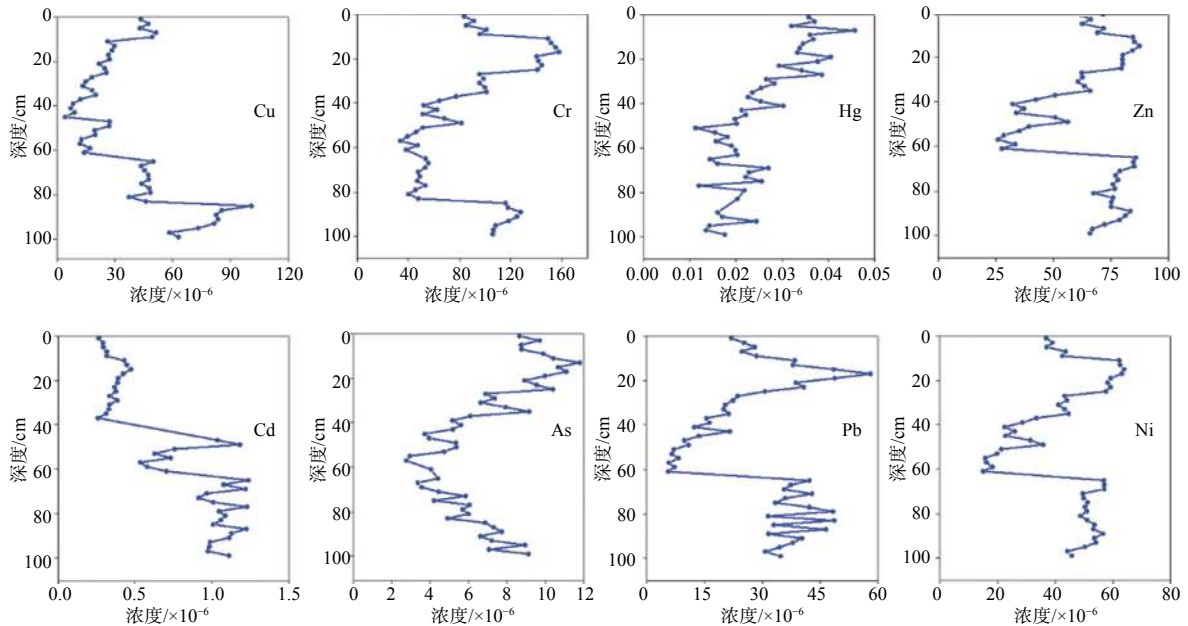


图 2 胶州湾沉积物柱状样重金属含量垂向变化特征

Fig. 2 Vertical distribution of heavy metal concentrations in a sediment core of the Jiaozhou bay

$$EF = (C_i / C_{Mg}) / (B_i / B_{Mg}) \quad (1)$$

式中:  $C_i$  和  $C_{Mg}$  分别为重金属  $i$  和 Mg 在沉积物中的实测浓度 ( $\times 10^{-6}$ );  $B_i$  和  $B_{Mg}$  分别为重金属  $i$  和 Mg 在研究海域沉积物中的背景值 ( $\times 10^{-6}$ )<sup>[13-14]</sup> ( $B_{As}$ 、 $B_{Cd}$ 、 $B_{Cr}$ 、 $B_{Cu}$ 、 $B_{Ni}$ 、 $B_{Pb}$ 、 $B_{Zn}$ 、 $B_{Hg}$  和  $B_{Mg}$  分别为  $6.26 \times 10^{-6}$ 、 $0.42 \times 10^{-6}$ 、 $57.77 \times 10^{-6}$ 、 $15.34 \times 10^{-6}$ 、 $31.48 \times 10^{-6}$ 、 $13.43 \times 10^{-6}$ 、 $69.12 \times 10^{-6}$ 、 $0.019 \times 10^{-6}$  和  $13327 \times 10^{-6}$ )。

#### 1.5 沉积物潜在生态风险指数 ( $E_r^i$ ) 计算

本研究中沉积物生态风险评价采用 Hakanson 沉积物潜在生态风险指数法<sup>[15]</sup>。计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i = T_r^i \cdot \frac{C_i}{B_i} \quad (2)$$

式中:  $E_r^i$  为  $i$  种重金属的潜在生态风险指数;  $T_r^i$  为毒性系数 (Hg=40、Cd=30、As=10、Pb=Cu=Ni=5、Cr=2、Zn=1)<sup>[16-17]</sup>;  $C_f^i$  为金属浓度 ( $C_i$ ) 与环境背景值 ( $B_i$ ) 的比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶州湾沉积物柱状样重金属浓度分布特征

胶州湾沉积物柱状样 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 浓度见图 2, 平均值分别为 6.89(未检出 ~  $11.80$ )  $\times 10^{-6}$ 、0.72(未检出 ~  $1.24$ )  $\times 10^{-6}$ 、86.93( $33.70$  ~  $157.69$ )  $\times 10^{-6}$ 、37.00( $4.41$  ~  $100.92$ )  $\times 10^{-6}$ 、43.79( $15.16$  ~  $63.91$ )  $\times 10^{-6}$ 、28.70( $5.64$  ~

$58.02) \times 10^{-6}$ 、 $65.10(26.07 \sim 87.41) \times 10^{-6}$  和  $0.025(0.011 \sim 0.046) \times 10^{-6}$ 。垂直分布上, Cu 含量由表层向深层总体呈先降低后升高的趋势, 在 10 cm 左右出现第一个高值, 最高值位于 90 cm 左右; Cr 含量整体呈先增加后降低的趋势, 峰值位于 20 cm 左右, 此外, 在 90 cm 以深浓度也较高; Hg 含量整体呈波动降低的趋势; Zn、Pb 和 Ni 含量在 60 cm 以浅呈先增加后降低的趋势, 峰值也位于 20 cm 左右, 此外在 60 cm 以深浓度也较高; Cd 浓度整体呈先增加, 后降低, 再增加的趋势, 分别在 20 cm 和 50 cm 有两个高值; As 的峰值也位于 20 cm 左右, 之后逐渐降低到 60 cm 左右, 再呈一定的升高趋势。沉积物重金属含量受人为输入和地质条件共同控制<sup>[18]</sup>, 多数金属并未表现出自上而下一直降低的趋势, 说明除人为污染物输入外, 沉积物理化性质的改变也可能是影响胶州湾沉积物重金属含量的重要因素, 这也与之前一些研究沉积物柱状样的报道一致<sup>[19]</sup>。毕世普等<sup>[9]</sup>的研究也发现我们采用的 Z26 站沉积物类型从上到下有明显变化。

## 2.2 胶州湾沉积物柱状样重金属富集因子分布特征

重金属富集因子常用来表征重金属分布受人为影响程度<sup>[20]</sup>。胶州湾沉积物柱状样 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 富集因子变化图见图 3

所示, 几种金属 *EF* 平均值分别为 2.13(0.66~4.10)、3.24(0.35~7.07)、2.97(1.06~6.74)、4.05(1.12~9.26)、2.63(1.10~5.09)、3.89(1.53~9.33)、1.78(0.85~3.18) 和 2.72(0.89~5.45)。结果表明, 胶州湾 As 和 Zn 为轻度富集, 为弱污染; 而其他金属的 *EF* 值均有大于 5 的情况出现, 为高度富集甚至极高度富集, 表明胶州湾沉积物重金属受人为影响明显。垂直分布上, Cr、Zn、As、Pb、Ni 五种金属分布趋势基本类似, 呈“单峰形”分布, 峰值基本都位于 20 cm 左右; Cu 的富集因子除在 20 cm 左右有一峰值外, 在 90 cm 左右也有一峰值存在; 汞整体也呈先升高后降低的趋势, 在 20 cm、40 cm 和 60 cm 各有一个峰值; Cd 富集因子呈“双峰形”分布, 峰值分别位于 20 cm 左右和 60 cm 左右。总结可知, 胶州湾多数重金属 *EF* 值都在次表层 20 cm 左右达到峰值或有一个高值。该柱子 <sup>210</sup>Pb 测定数据呈典型的“三段模式”, 在 0~56 cm 有明显衰变规律, 而在 56~100 cm 无明显变化<sup>[9]</sup>, 无法通过 <sup>210</sup>Pb 数据测定结果确定 20 cm 处沉积物的具体年代。根据文献报道, 胶州湾百年尺度沉积速率在 1 cm/年量级<sup>[21]</sup>, 我们粗略估算 20 cm 沉积物大约可以反映 80 年代末 90 年代初的重金属污染状况, 显示沉积物重金属污染状况受人为排污强度增大影响明显。而在表层浓度的降低也显示近年来随着对工业排

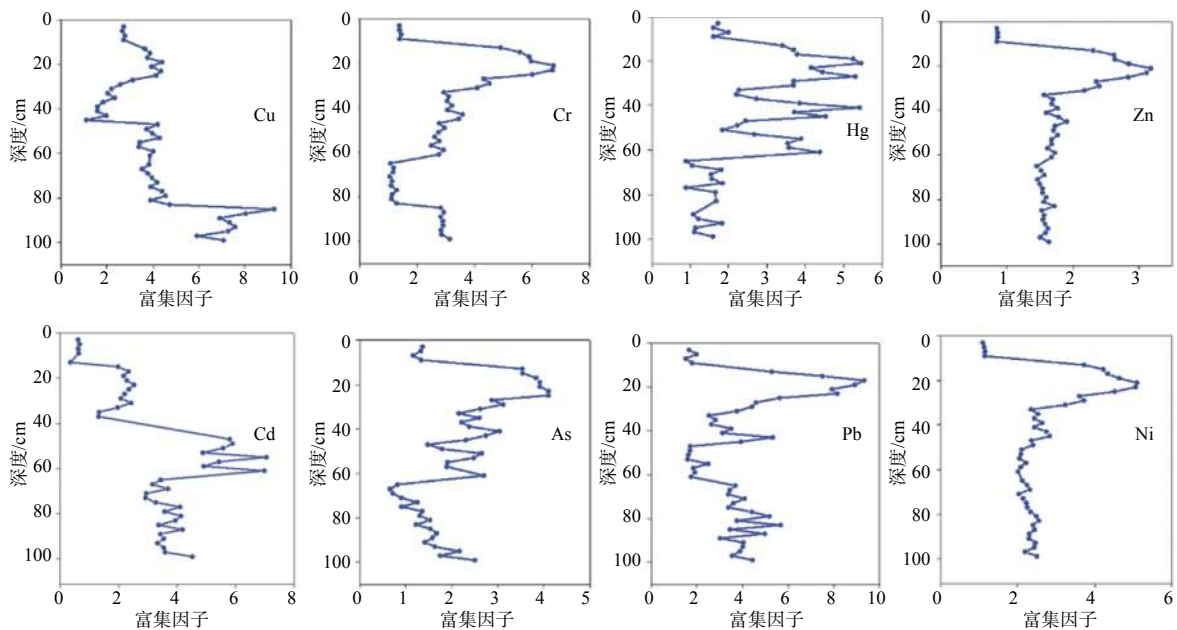


图 3 胶州湾沉积物柱状样重金属富集因子(*EF*)垂向变化特征

Fig. 3 Vertical distribution of heavy metal enrichment factors in a sediment core of the Jiaozhou bay



污等的控制, 青岛市重金属等污染物排放有降低的趋势<sup>[22]</sup>。

### 2.3 影响胶州湾沉积物柱重金属垂向分布的控制因素

进一步分析了影响胶州湾沉积物重金属垂向分布的关键因素, 首先采用 Pearson 相关性分析得到与 8 种重金属浓度显著相关的环境因子 (表 1), 然后进一步通过多元线性回归分析这些

相关因子的相对重要性 (表 1)。其中  $EF$  可以代表人为源输入影响, Fe、Mn 含量和不同类型沉积物占比代表沉积物理化性质影响。Pearson 相关性分析结果表明, As 和 Hg 与 Fe/Mn 含量、沉积物类型和人为源输入有明显的相关性; Cd 和 Cr 与沉积物类型和人为源输入有明显的相关性; Cu 和 Pb 主要受 Fe/Mn 含量和人为源输入控制; Ni 和 Zn 与 Fe/Mn 含量有明显的相关性。

表 1 胶州湾沉积物柱重金属含量与环境因子 Pearson 相关性 & 多元线性回归分析

Tab.1 Pearson correlation and multiple linear regression analyses of heavy metals in a sediment core of the Jiaozhou bay with various environmental factors

	Pearson 相关分析(R)								多元线性回归( $\beta$ )							
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
Fe	0.22	0.01	0.19	<b>0.69</b>	<b>0.56</b>	<b>0.53</b>	<b>0.71</b>	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.33	-0.33	0.22	<b>0.45</b>	<b>0.52</b>	<b>0.49</b>	<b>0.63</b>	<b>0.54</b>	0.89	-	-	0.54	0.66	0.53	0.69	0.83
砾/(%)	<b>-0.56</b>	<b>0.67</b>	<b>-0.52</b>	0.34	0.14	0.19	0.23	<b>-0.64</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
砂/(%)	-0.40	<b>0.74</b>	-0.33	0.27	-0.20	-0.07	-0.29	<b>-0.69</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
粉砂/(%)	<b>0.66</b>	<b>-0.69</b>	<b>0.60</b>	-0.25	0.02	-0.07	-0.05	<b>0.72</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
粘土/(%)	<b>0.64</b>	<b>-0.67</b>	<b>0.60</b>	-0.32	-0.01	-0.14	-0.09	<b>0.65</b>	0.42	0.79	0.29	-	-	-	-	-
$EF$	<b>0.56</b>	<b>0.70</b>	<b>0.67</b>	<b>0.68</b>	0.38	<b>0.75</b>	-0.18	<b>0.56</b>	1.05	0.10	0.49	0.84	-	0.66	-	0.75
								$r^2$	0.81	0.73	0.50	0.87	0.43	0.74	0.48	0.90
								$p$	<0.001	<0.001	<0.05	<0.001	<0.05	<0.001	<0.001	<0.001

注: 加粗代表  $p < 0.05$

进一步通过多元线性回归分析识别了控制胶州湾重金属垂向分布的关键控制因素。首先判定各自变量间是否有共线性, 结果表明 Fe 与 Mn 存在共线性, 为避免共线性影响结果, 仅选取 Mn, 粘土和  $EF$  作为自变量进行多元回归分析。结果如表 1 所示。结果表明, 胶州湾 8 种常见重金属的年际变化控制因素不同, 其中, Ni 和 Zn 主要受 Fe/Mn 含量控制; Cr 和 Cu 主要受人为输入控制; Pb 和 Hg 受 Fe/Mn 含量和人为源输入共同控制; 沉积物类型是控制 Cd 的主要因素; As 含量受 Fe/Mn 含量、人为源输入和沉积物类型共同控制。之前的一些研究也表明人为源输入和沉积物理化性质是控制沉积物重金属水平的关键因素, 且不同金属的控制因素不同<sup>[13,18]</sup>。其中, 重金属含量与 Fe/Mn 含量呈正相关, 原因在于 Fe、Mn 的水合氧化物是沉积物中重要的无机胶体, 它们通过吸附、共沉淀等作用影响沉积物中重金属的含量<sup>[19]</sup>。沉积物粒度越小, 颗粒越

细, 其比表面积越大, 越容易吸附重金属离子。粘土相较其他颗粒物更易吸附重金属, 因此多数重金属含量与粘土占比呈正相关关系 (表 1)。分析结果也表明人为输入是影响胶州湾重金属年际变化的最关键因素, 河流监测结果<sup>[22]</sup> 也表明, 自 1981 到 1990 年青岛市净河流输入胶州湾的 As、Hg、Cr、Pb、Cd 和 Cu 的等金属分别增加了 41、21680、7878、487、687 和 159 倍。

### 2.4 胶州湾重金属生态风险演变特征

沉积物柱状样重金属潜在生态风险指数结果如图 4 所示, Zn、Cr、Ni、Cu、As 和 Pb 所有层次样品中风险指数均小于 40, 为低风险。Cd 和 Hg 有一定风险, 尤其是 Hg 近年来风险还处于高值区, 需要引起一定关注。联合国环境规划署《关于汞的水俣公约》于 2017 年 8 月正式开始实施, Hg 排放量的减少将有利于汞风险的降低。需要注意的是, 该沉积物柱采自近湾口深水区, 受污染相对较轻, 不能代表胶州湾近岸海域

的污染情况。垂直分布上,各金属生态风险变化趋势与重金属含量变化趋势基本一致,生态风险并未表现出自上而下一致的变化规律,这也主要

是由于除受人为排放影响外,生态风险也受沉积物理化性质控制,表明除外源输入外,海域沉积物本身的类型也是控制重金属风险的关键因素<sup>[19]</sup>。

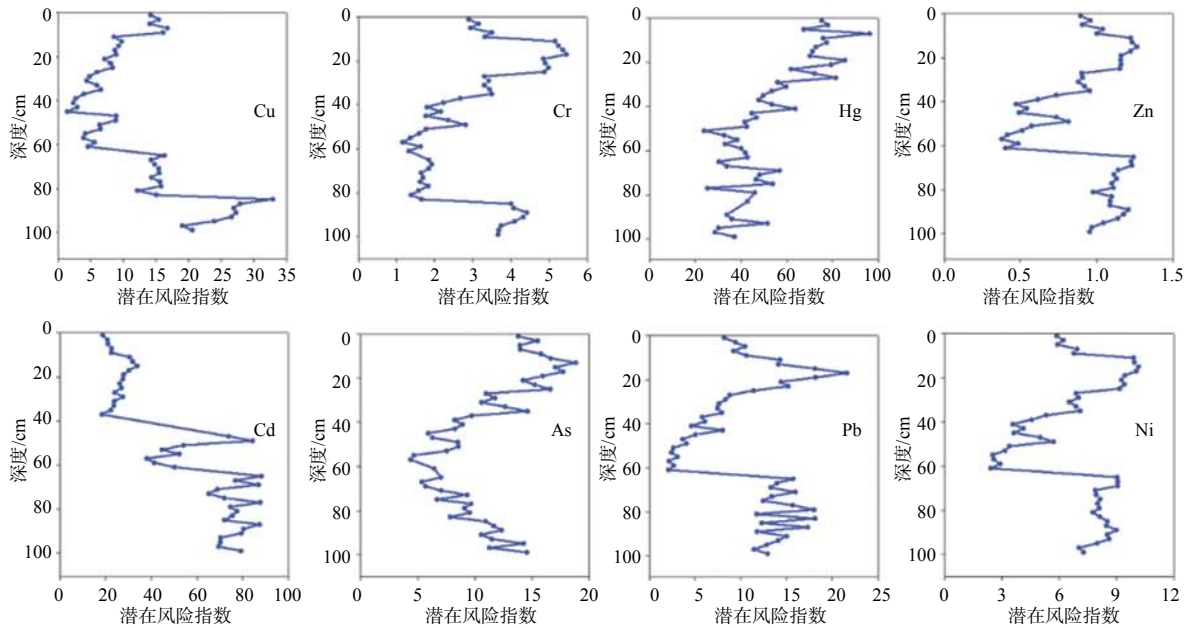


图 4 胶州湾沉积物重金属潜在风险指数垂向变化

Fig. 4 Vertical distribution of heavy metal  $E_r^p$  (potential ecological risk index) in a sediment core of the Jiaozhou bay

### 3 结 论

(1) 本文研究的沉积物柱状样中 8 种重金属 (Hg、As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn) 的含量大都在次表层 20 cm 左右达到峰值或有一个高值,结合文献报道沉积速率结果分析表明胶州湾沉积物重金属污染程度显著受到上世纪八九十年代高强度人为排污的影响。

(2) 统计分析结果表明胶州湾 8 种常见重金属的年际变化控制因素不同,其中, Ni 和 Zn 主要受 Fe/Mn 含量控制; Cr 和 Cu 主要受人为输入控制; Pb 和 Hg 受 Fe/Mn 含量和人为源输入共同控制; 沉积物类型是控制 Cd 的主要因素; As 含量受 Fe/Mn 含量、人为源输入和沉积物类型共同控制。总体来看,人为输入是影响胶州湾重金属年际变化的最关键因素。

(3) 沉积物潜在生态风险指数法评价结果表明 Zn、Cr、Ni、Cu、As 和 Pb 六种金属为低风险, Cd 和 Hg 有一定风险,尤其是 Hg 整体处于中度污染水平,且近年来风险还呈一定增加趋势,为胶州湾优先控制重金属。

### 参考文献:

- [1] 国家海洋局. 2017年中国海洋生态环境状况公报[R]. 北京: 国家海洋局, 2018.
- [2] 张乃星, 曹丛华, 任荣珠, 等. 胶州湾外海洋倾倒区表层沉积物中的重金属及其潜在生态风险[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1315-1320.
- [3] 郭军辉, 殷月芬, 陈发荣, 等. 胶州湾表层沉积物重金属污染分布特征及其生态风险评价[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3): 13-21.
- [4] 籍宇科. 胶州湾重要渔业水域环境质量状况及评价[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [5] 肖彩玲, 陈路锋, 李雁宾. 胶州湾沉积物重金属分布特征及生态风险评价[J]. 中国科技论文, 2017, 12(9): 1079-1086.
- [6] 王修林, 李国强, 石晓勇, 等. 胶州湾主要化学污染物海洋环境容量: 中国近海海域污染物排海总量控制理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [7] 徐晓达, 林振宏, 李绍全. 胶州湾的重金属污染研究[J]. 海洋科学, 2005, 29(1): 48-53.
- [8] WANG C Y, LIANG S K, LI Y B, et al. The spatial distribution of dissolved and particulate heavy metals and their response to land-based inputs and tides in a semi-enclosed industrial embayment: Jiaozhou Bay, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(14): 10480-10495.
- [9] 毕世普, 孔祥准, 张勇, 等. 胶州湾浅表地层沉积物粒度特征

- 及其环境意义[J]. 海洋地质前沿, 2015, 31(10): 1-7.
- [10] Method 200.2, Sample preparation procedure for spectrochemical analyses of total recoverable elements[S].
- [11] Method 200.7, Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[S].
- [12] Method 7474, Mercury in sediment and tissue samples by atomic fluorescence spectrometry[S].
- [13] XIAO C L, JIAN H M, CHEN L F, et al. Toxic metal pollution in the Yellow Sea and Bohai Sea, China: distribution, controlling factors and potential risk[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 119(1): 381-389.
- [14] TUREKIAN K K, WEDEPOHL K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *GSA Bulletin*, 1961, 72(2): 175-192.
- [15] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [16] WANG Y, YANG Z F, SHEN Z Y, et al. Assessment of heavy metals in sediments from a typical catchment of the Yangtze River, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 172(1/2/3/4): 407-417.
- [17] ZHANG J F, GAO X L. Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: distributions, sources and contamination assessment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1/2): 320-327.
- [18] LI Y B, DUAN Z W, LIU G L, et al. Evaluation of the possible sources and controlling factors of toxic metals/metalloids in the Florida everglades and their potential risk of exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 9714-9723.
- [19] 秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 268-273.
- [20] JAMSHIDI-ZANJANI A, SAEEDI M. Metal pollution assessment and multivariate analysis in sediment of Anzali international wetland[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(4): 1791-1808.
- [21] 汪亚平, 高抒. 胶州湾沉积速率: 多种分析方法的对比[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(5): 787-796.
- [22] WANG C Y, GUO J Q, LIANG S K, et al. Long-term variations of the riverine input of potentially toxic dissolved elements and the impacts on their distribution in Jiaozhou Bay, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 8800-8816.