

渤海中部海域水体中 Hg、As 的时空分布特征*

杨茜 夏斌 孙耀 陈聚法 张艳
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 本研究分析了 2013 年 5 月(春季)、7 月(夏季)、11 月(秋季)、12 月(冬季)渤海中部海域表、中、底层海水中汞(Hg)、砷(As)两种元素的时空分布特征。结果显示, Hg 的含量范围为 0.0029–0.3926 $\mu\text{g/L}$, 平均含量为 0.0676 $\mu\text{g/L}$ 。从垂直分布来看, 水体中 Hg 的含量呈现底层>中层>表层的分布特点; 从四季的变化特点看, 水体中 Hg 的含量呈现春季>冬季>秋季>夏季的变化规律, 其中, 仅有夏季表层水体达到国家海水水质标准(GB3097–1997), 其余水体中 Hg 的含量均有超标现象发生。As 的含量范围为 0.65–10.83 $\mu\text{g/L}$, 平均含量为 1.50 $\mu\text{g/L}$, 除夏季表层水体中的 As 含量较高外, 水体中的 As 均呈现均匀的分布模式。从垂直分布来看, As 在四季的平均含量均表现为表层>中层>底层, 且均未超出国家海水水质标准。研究表明, 渤海中部海域水体中, As 的含量均达到 I 类水质标准(20 $\mu\text{g/L}$), 而 Hg 含量却频频超出 I 类水质标准(0.05 $\mu\text{g/L}$)或 II 类水质标准(0.20 $\mu\text{g/L}$)。渤海中部海域水质已经受到了重金属的污染, 推测该现象主要源于人类活动的影响。

关键词 渤海中部; 汞; 砷; 影响因素

中图分类号 X824 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2016)04-0054-06

近年来, 随着工农业的发展, 重金属对海洋环境带来的污染也日益加重, 汞(Hg)元素和砷(As)元素因具有累积性效应(Bing *et al*, 2013), 能够通过食物链的富集作用危害人类健康。柴松芳(1998)对胶州湾海水中的总 Hg 含量进行分析, 发现 Hg 的含量无明显季节性差异, 且各个站位及表、底层含 Hg 量基本一致; 贺志鹏等(2008)对南黄海表层海水中 Hg、As 等重金属的变化特征及影响因素进行了分析, 认为重金属在水体中的分布与人类输入有着密切的关系, 呈现近岸高、离岸低的特点; 杨东方等(2008)对胶州湾水体重金属 Hg 进行分析, 发现四季中 Hg 含量呈现春季>冬季>秋季>夏季的变化规律。通过以上研究发现, 水体中 Hg、As 等重金属元素在水体中的分布时效性较强, 即使在相同的研究海域, 因调查时间的差异, 也会表现出不同的分布规律。而渤海作为我国海上油气开发

的重要海区, 曾发生过多次溢油事故。由于石油中含有大量的 Hg、As, 能通过物理、化学或生物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。为了保护渤海渔业生态系统和确保食物安全, 必须对水体中 Hg、As 的空间变化进行系统的研究(Fang *et al*, 2009; 郭福星等, 2011; Sun *et al*, 2012; Sheng *et al*, 2013)。本研究于 2013 年分 4 个季节对渤海中部海区进行调查, 分析了 Hg、As 在海水表、中、底层的分布特点, 为了解和掌握周边海域实时渔业水域生态环境变动情况提供重要数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

调查海域为整个渤海中部海区(118.61°–

* 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

120.83°E, 38.20°–39.21°N), 调查站位见图1。采集时间为2013年春季(5月13–15日)、夏季(7月31日–8月2日)、秋季(11月1–6日)、冬季(11月30日–12月5日), 采用的调查船为海监船只, 利用采水器

取水。0–10 m的水样为表层水体, 10–25 m的水样为中层水体, 大于25 m水深的为底层水体。所取站位为41个, 总样品数为123个。将水体封装于聚乙烯瓶中, 低温保存并带回实验室进行分析。

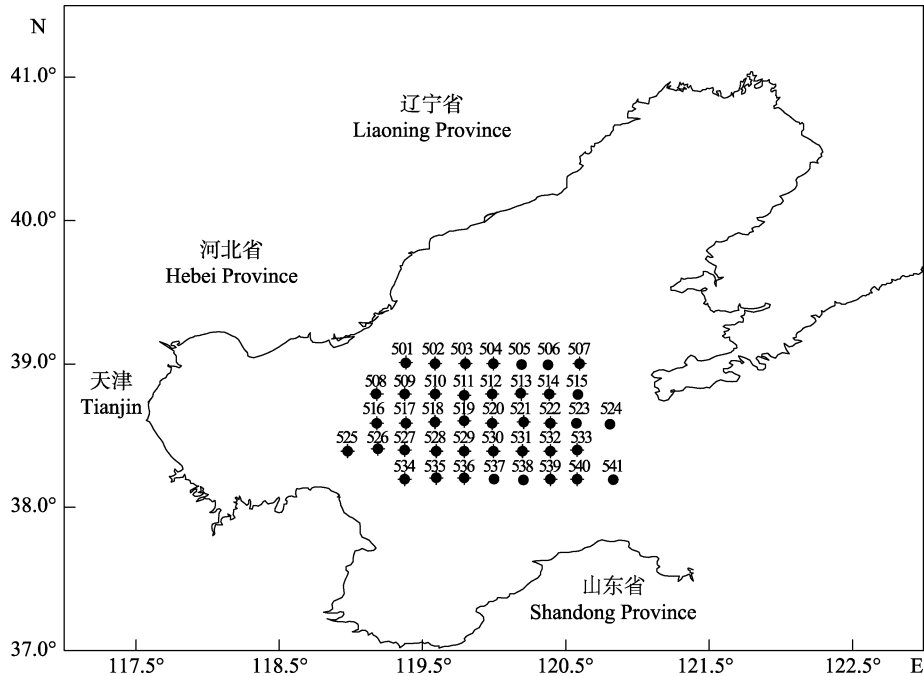


图1 渤海调查站位

Fig.1 Investigated stations in the Bohai Sea

1.2 实验方法

1.2.1 Hg的分析方法 本研究参照海洋监测规范(GB17378.4–2007)(2007), 采用原子荧光法, 在硼氢化钾的作用下将水样还原, Hg离子被还原成单质Hg, 以氩气为载气将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 μg/L, 准确度为5.5%。

1.2.2 As的分析方法 本研究参照海洋监测规范(GB17378.4–2007)(2007), 采用原子荧光法, 在酸性介质中, As⁵⁺被硫脲抗坏血酸还原成As³⁺, 用KBH₄将As³⁺转化为AsH₃气体, 由氩气做载气将其导入原子荧光光度计的原子化器, 进行原子化, 测定As原子的荧光强度, 检出限为0.5 μg/L。

1.3 评价方法

采用单因子污染指数法, 依据《海水水质标准》(GB3097–1997)(1997), 对溢油区域生态环境质量进行评价。其中, 第一类标准适用于海洋渔业水域, 海上自然保护区和珍稀濒危海洋生物保护区, 标准分别为0.05 μg/L (Hg)、20 μg/L (As); 第二类标准适用于海水

养殖区, 海水浴场, 人体直接接触的海上运动或娱乐区, 标准分别为0.20 μg/L (Hg)和30 μg/L (As)。

2 结果与讨论

2.1 Hg的水平变化特征及影响因素

春季, 调查水域表层水体中的Hg含量为0.005–0.240 μg/L, 平均值为0.090 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%, 表层530站位的Hg含量超过II类海水水质标准; 中层的Hg含量为0.006–0.190 μg/L, 平均值为0.100 μg/L, 有35个站位的Hg含量超过国家I类海水水质标准, 超标率为85.37%; 底层的Hg含量为0.012–0.390 μg/L, 平均值为0.100 μg/L, 有35个站位的Hg含量超过国家I类海水水质标准, 超标率为85.37%, 底层529站位的Hg含量超过II类海水水质标准。

夏季, 调查水域表层海水中的Hg浓度为0.029–0.030 μg/L, 平均值为0.030 μg/L, 所有站位的Hg含量均符合国家I类海水水质标准; 中层的Hg浓度为0.010–0.14 μg/L, 平均值为0, 有14个站位的Hg含量超过国家I类海水水质标准, 超标率为34.15%;

底层的 Hg 浓度 0.010–0.130 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0, 有 18 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 43.90%。

秋季, 调查水域表层水体中的 Hg 含量为 0.014–0.096 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.052 $\mu\text{g/L}$, 有 19 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 47.50%; 中层的 Hg 含量为 0.014–0.101 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.054 $\mu\text{g/L}$, 有 22 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 55%; 底层的 Hg 含量为 0.019–0.118 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.055 $\mu\text{g/L}$, 有 21 个站位的 Hg 含量超过国

家 I 类海水水质标准, 超标率为 52.50%。

冬季, 调查水域表层水体中的 Hg 含量为 0.054–0.153 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.075 $\mu\text{g/L}$, 有 23 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 57.50%; 中层的 Hg 含量为 0.003–0.153 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.075 $\mu\text{g/L}$, 有 23 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 57.5%; 底层的 Hg 含量为 0.004–0.155 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.077 $\mu\text{g/L}$, 有 24 个站位的 Hg 含量超过国家 I 类海水水质标准, 超标率为 60.00%。

从图 2 可以看出, Hg 的最大值位于 120.09°E,

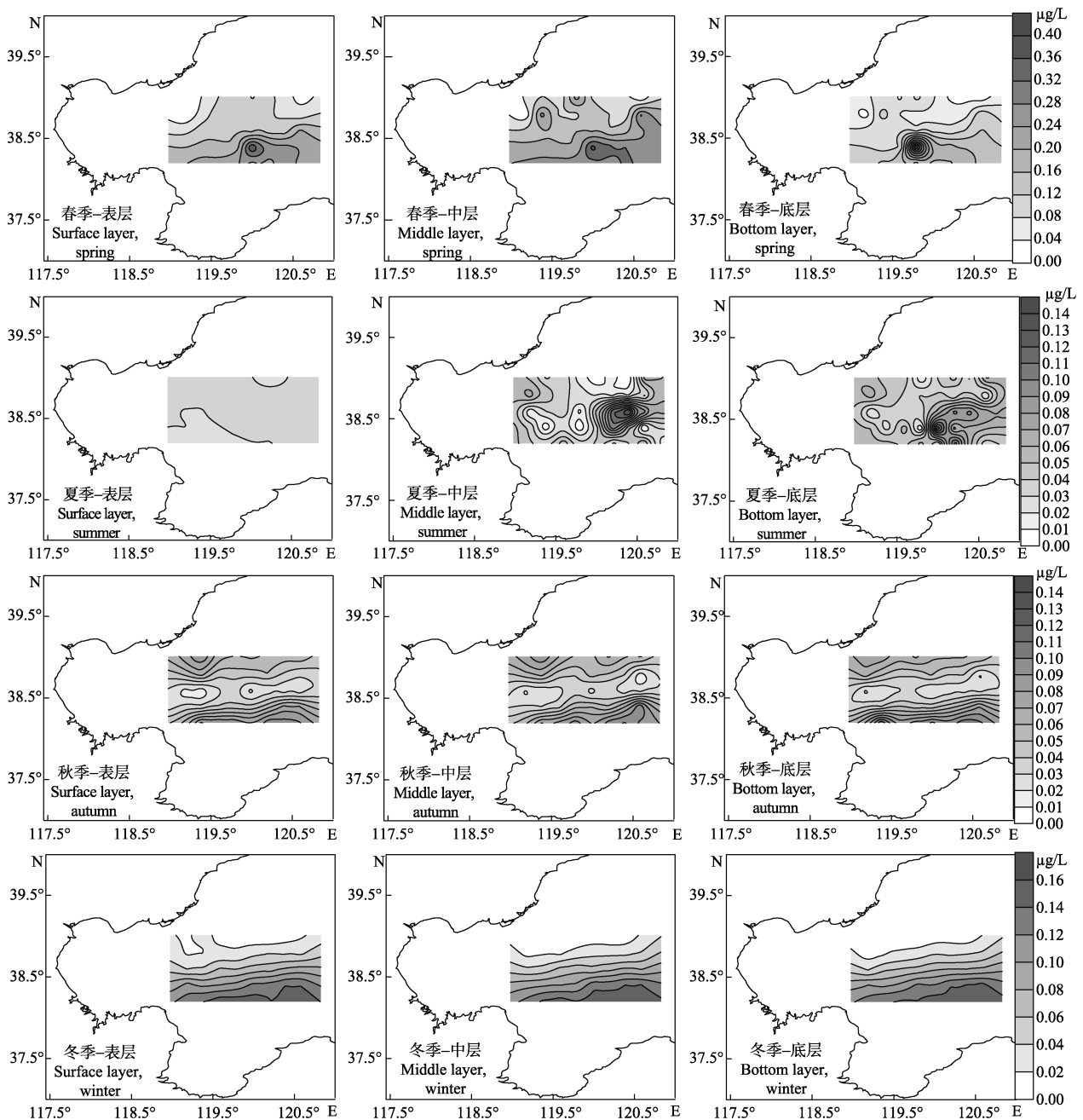


图 2 Hg 的四季平面分布

Fig.2 Horizontal distribution of Hg in four seasons

38.37°N 附近, 推测该海域由于曾发生过重大溢油事故, 事故中富含 Hg 的石油污染物, 因比重大、难溶于水而沉淀于油田附近。Hg²⁺在迁移过程中也能被底泥和悬浮物中的微粒所吸附沉淀下来, 从水相进入沉积相(胡宁静等, 2010)。赋存于沉积物中的各种形态的 Hg 可能转化为 Hg²⁺, 其在微生物的作用下可转化为 CH₃Hg 和(CH₃)₂Hg(沈国英等, 2002; Sin *et al.*, 2001)。CH₃Hg 可以溶于水中, 借助风场的混匀作用, 将 Hg 离子带入水体中, 并随着水流扩散向上输送。Hg 在四季的平均含量均呈现底层>中层>表层的特点(图 3), 推断 Hg 污染主要来源于沉积物中 Hg 的释放(廖永志等, 2014)。

比较四季 Hg 的平均含量(图 3)发现, 春季>冬季>秋季>夏季, 该趋势与杨东方等(2008)及张正斌(2004)对周边海域的研究结果相似。这可能与四季降水量有关(李月等, 2010), 春季为枯水期, 海水中 Hg 的浓度较高。夏季为丰水期, 故海水中 Hg 的浓度受到稀释, 含量相对较低; 再者夏季由于温度跃层的存在(马倩, 2014)¹⁾, 底层污染物无法向表层输送故夏季表层水体中 Hg 含量未见超标。而秋季温度跃层逐渐消失, 底层的污染物质持续向上输送, 故秋季表层水体的超标现象较夏季严重。

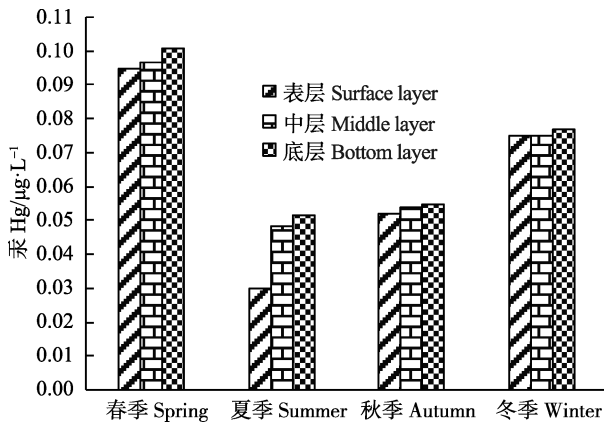


图 3 Hg 的平均值
Fig.3 Average values of Hg concentration

2.2 As 的水平变化特征及影响因素

春季, 调查水域表层水体中的 As 含量为 0.39–2.01 μg/L, 平均值为 0.99 μg/L; 中层水体中的 As 含量为 0.16–2.16 μg/L, 平均值为 0.91 μg/L; 底层的 As 含量为 0.31–1.99 μg/L, 平均值为 0.90 μg/L。

夏季, 调查水域表层海水中的 As 浓度为 4.19–

10.83 μg/L, 平均值为 5.66 μg/L; 中层水体中的 As 浓度为 0.34–3.51 μg/L, 平均值为 1.53 μg/L; 底层的 As 浓度为 0.57–4.06 μg/L, 平均值为 1.38 μg/L。

秋季, 调查水域表层水体中的 As 含量为 0.31–2.49 μg/L, 平均值为 1.19 μg/L; 中层水体中的 As 含量为 0.42–2.06 μg/L, 平均值为 1.13 μg/L; 底层的 As 含量为 0.43–1.50 μg/L, 平均值为 1.06 μg/L。

冬季, 调查水域表层水体中的 As 含量为 0.73–1.73 μg/L, 平均值为 1.05 μg/L; 中层水体中的 As 含量为 0.69–1.68 μg/L, 平均值为 1.09 μg/L; 底层的 As 含量为 0.65–1.65 μg/L, 平均值为 1.04 μg/L。

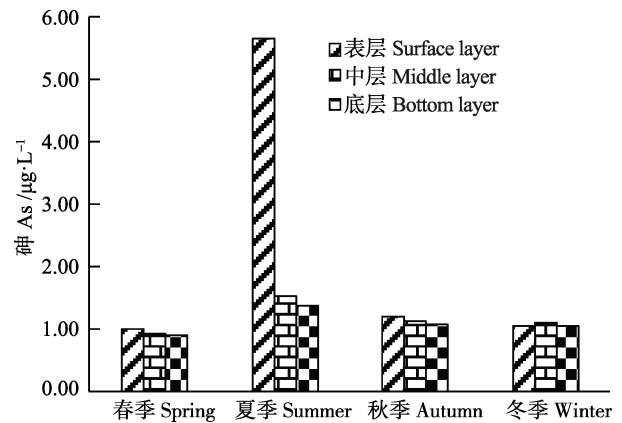


图 4 As 的平均值
Fig.4 Average values of As concentration

比较 As 的平均含量(图 4), 除冬季外, 均表现出表层 > 中层 > 底层的变化规律。其中, 夏季渤海表层水体中 As 的含量最高, 曾一度达到 10.83 μg/L。该现象与第 2 次全国海洋污染基线调查数据一致(陈江麟等, 2004), 这可能与 As 的陆源输入有关。据调查, 环渤海地区每年陆源入海的 As 高达 5.3 万 t(张小林, 2001)。由农村发展起的小城镇基础设施建设较差, 绝大多数没有排污管网, 大多数由农用杀虫剂带来的 As 从污水沟直接排入河道, 或者通过降雨径流进入河道(Sun *et al.*, 2012; 黄现民等, 2008)。从而造成生活垃圾、生产污水在夏季的丰水期大量进入渤海, 并随着水流扩散到渤海中部, 造成污染。整体而言, As 在渤海中部海域水体中分布均匀(图 5), 且该海域各站位及水层均未出现 As 含量超标现象。

3 结论

通过对渤海中部海域四季的表、中、底层水体中

1) 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

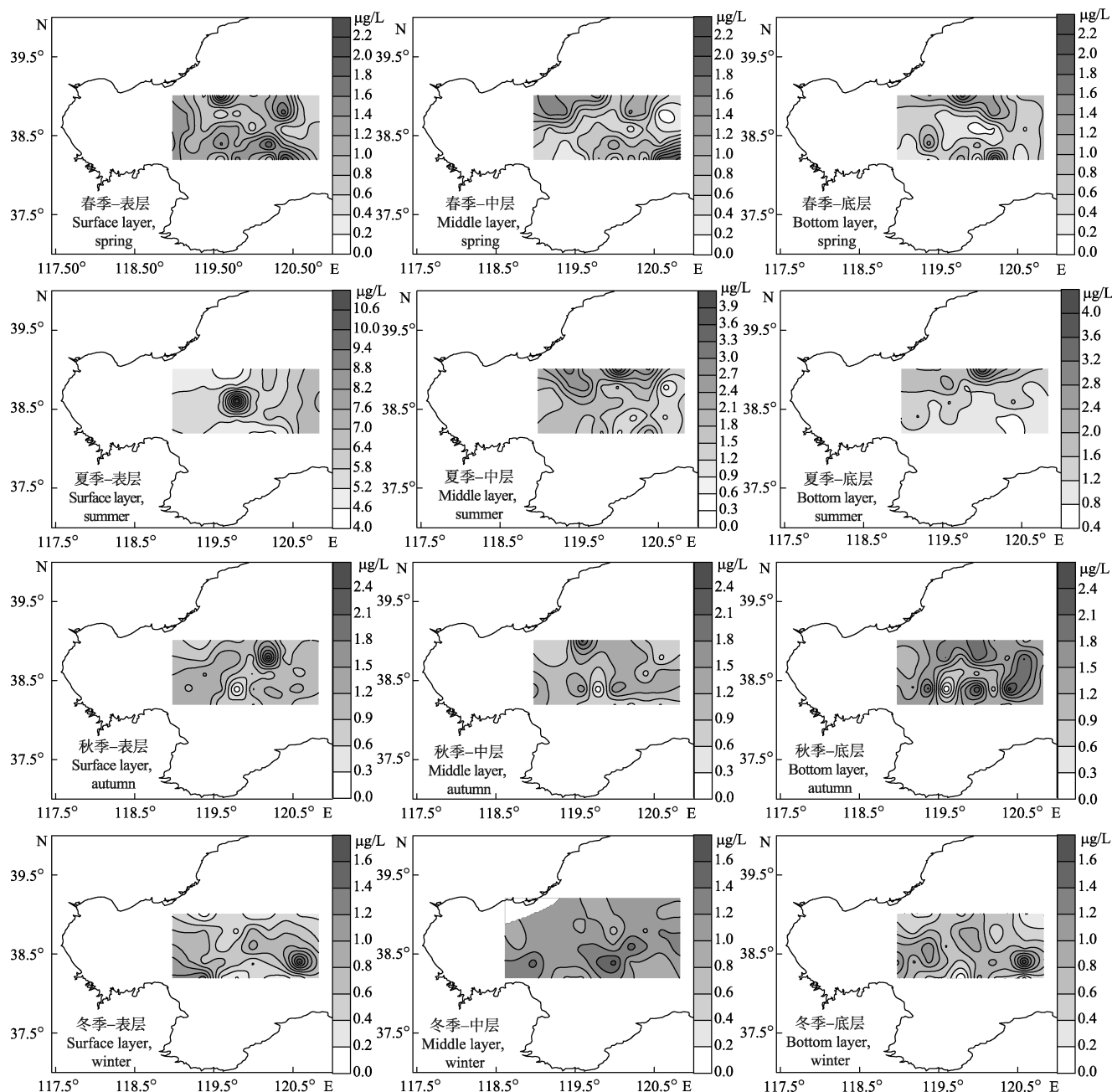


图5 As的四季平面分布

Fig.5 Horizontal distribution of As in four seasons

Hg、As的变化特点的分析发现，Hg的污染较为严重，在水体中的平均含量为底层>中层>表层，除夏季的表层水体外，均超出Ⅰ类或Ⅱ类海水水质标准，整体呈现春季>冬季>秋季>夏季的变化规律；As并未表现出超标现象，除夏季表层水体中含As量较高外，均呈现均匀分布模式，As的平均含量为表层>中层>底层。

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: 中国标准出版社, 2007
- 李月, 谭丽菊, 王江涛. 山东半岛南部近海表层海水中镉、铅、汞、砷的时空变化. 中国海洋大学学报, 2010, 40(Sup.): 179-184
- 杨东方, 曹海荣, 高振会, 等. 胶州湾水体重金属 Hg I. 分布和迁移. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 37-39
- 沈国英, 施并章. 海洋生态学. 北京: 科学出版社, 2002, 387
- 张小林. 渤海海域海水、沉积物中铅、镉、汞、砷污染调查. 黑

- 龙江环境通报, 2001, 25(3): 87-90
- 张正斌. 海洋化学. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2004, 164
- 陈江麟, 刘文新, 刘书臻, 等. 渤海表层沉积物重金属污染评价. 海洋科学, 2004, 28(12): 16-21
- 国家环境保护局. 海水水质标准(GB3097-1997). 北京: 中国环境科学出版社, 1997
- 胡宁静, 石学法, 黄朋, 等. 渤海辽东湾表层沉积物中金属元素分布特征. 中国环境科学, 2010, 30(3): 380-388
- 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. 环境科学, 2008, 29(5): 1153-1162
- 柴松芳. 胶州湾海水总汞含量及其分布特征. 黄渤海海洋学报, 1998, 16(4): 60-63
- 郭福星, 吕颂辉, 腾德强, 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
- 黄现民, 王洪涛. 山东省环渤海地区农业面源污染防治对策研究. 安徽农业科学, 2008, 36(15): 6300-6303
- 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
- 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
- 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: 297-301
- Sun Q, Liu D, 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

(编辑 马瑾艳)

The Temporal and Spatial Distribution of Mercury and Arsenic in the Central Bohai Sea

YANG Qian, XIA Bin, SUN Yao, CHEN Jufa, ZHANG Yan,
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 temporal and spatial distribution of Mercury (Hg) and Arsenic (As) in the central Bohai Sea, we collected water samples of the surface, middle, and bottom layers in four survey cruises in May (spring), July (summer), November (autumn) and December (winter) in 2013. The results showed that the content of Hg was in the range of 0.0029-0.3926 $\mu\text{g/L}$ with an average of 0.0676 $\mu\text{g/L}$. The vertical distribution of Hg concentration followed the order: bottom layer > middle layer > surface layer; the seasonal distribution showed the pattern: spring > winter > autumn > summer. Except for the surface layer in summer, Hg concentration in all water samples failed to meet the national water quality standard (GB3097-1997). The concentration of As ranged from 0.65 to 10.83 $\mu\text{g/L}$ with the mean value of 1.50 $\mu\text{g/L}$, which met the requirement for the national water quality standard (GB3097-1997). The vertical distribution of As followed the order: surface layer > middle layer > bottom layer, and the seasonal distribution displayed an even pattern. The limit of As concentration is 20 $\mu\text{g/L}$ according to the national water quality standards, thus the As level met the first water quality standard. However, the Hg level was readily higher than the first (0.05 $\mu\text{g/L}$) or second water quality national water quality standard (0.20 $\mu\text{g/L}$). These data suggested that the overall water quality of the central Bohai Sea was unsatisfying, and there was obvious pollution probably caused by human activities. Therefore the environmental risks in the Bohai Sea should be carefully evaluated in the future economic activities.

Key words The central Bohai sea; Mercury; Arsenic; Influence factor

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