

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2016010606

刘晓梦, 张磊, 王艳, 等. 胶州湾贝类养殖区沉积物中汞分布与无机汞不同结合态的初步探究[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1584-1591

LIU Xiaomeng, ZHANG Lei, WANG Yan, et al. Distribution and speciations of mercury in sediments from shellfish culture areas in Jiaozhou Bay, China[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1584-1591

胶州湾贝类养殖区沉积物中汞分布与 无机汞不同结合态的初步探究*

刘晓梦¹ 张磊¹ 王艳² 张磊^{1**}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109; 2. 中国海洋大学, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100)

摘 要 为了研究贝类养殖对沉积物中汞的分布与不同结合态的影响, 2012 年 5 月至 2013 年 5 月在胶州湾的红岛、黄岛、胶南以及营海贝类养殖区采集 55 份沉积物样品, 分别用冷原子吸收法和连续提取法测定其总汞及不同结合态汞的含量. 研究结果表明, 胶州湾贝类养殖区沉积物中总汞含量范围为 0.037—0.228 mg·kg⁻¹, 其中红岛养殖区汞含量最高, 超过环境背景值 3.2 倍. 总汞含量在垂直方向上呈从底部到表层增加的趋势, 且在沉积物表层富集. 通过对比不同区域及不同年代胶州湾表层沉积物总汞含量, 发现贝类养殖使得胶州湾养殖区沉积物汞污染程度加重. 此外, 沉积物中汞主要以残渣态为主, 占总汞含量的 31.46%, 交换态与可溶态所占比例最少, 仅占总汞含量的 9.06%. 几个养殖区域的汞污染程度依次为: 红岛>营海>黄岛>胶南, 汞的潜在生态风险因子计算结果表明, 胶州湾养殖区沉积物存在中等以上的生态风险.

关键词 胶州湾, 贝类养殖区, 沉积物, 汞.

Distribution and speciations of mercury in sediments from shellfish culture areas in Jiaozhou Bay, China

LIU Xiaomeng¹ ZHANG Lei¹ WANG Yan² ZHANG Lei^{1**}

(1. Qingdao Agricultural University, College of Resources and Environment, Qingdao, 266109, China;

2. Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: To understand the influence of shellfish culture on the distribution and speciations of mercury in surface sediments in Jiaozhou Bay, a total of 55 sediment samples in four culture places, including Hongdao, Huangdao, Jiaonan and Yinghai were collected from May 2012 to May 2013. The mercury content of sediment samples was measured by cold atomic absorption spectrometry, and the mercury speciation was measured by the method of the continuous chemical extraction. Results showed that the range of mercury concentrations in the sediment samples in Jiaozhou Bay was 0.037—0.228 mg·kg⁻¹, and the sediments from Hongdao had the highest average mercury content in all samples, with 3.2 times higher than the environment background values of the local sediment. The vertical distribution of mercury in sediment section showed an increasing trend from the bottom to the top, indicating mercury enrichment in the surface sediments. By analyzing the data of mercury contents in the sediments from different areas and periods in Jiaozhou Bay, it was suggested that the shellfish culture could aggravate the mercury pollution in sediments. Moreover, mercury in sediments

2016 年 1 月 6 日收稿 (Received: January 6, 2016).

* 国家自然科学基金 (41101094, 41101472) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41101094, 41101472).

** 通讯联系人, Tel: 0532-88030461, E-mail: zhanglei200402@sina.com

Corresponding author, Tel: 0532-88030461, E-mail: zhanglei200402@sina.com

existed mainly in the residual fraction, accounting for 31.46%, and the proportion of exchangeable and soluble fraction had the lowest value, only accounting for 9.06%. The order of risk level of mercury contamination in sediments from this several target regions in Jiaozhou Bay was Hongdao > Yinghai > Huangdao > Jiaonan. The evaluation results of the potentially ecological risk index for mercury pollution in the sediments indicated that there was a higher ecological risk to the sediments from shellfish culture regions in Jiaozhou Bay.

Keywords: Jiaozhou Bay, shellfish culture areas, sediment, mercury.

汞是一种剧毒的重金属元素,环境介质中的汞以单质、无机态和有机态存在,其中毒性较低的无机汞可以转化为毒性更强的甲基汞.事实上,沉积物是汞在环境中的主要分布相,全球范围内 98% 的汞分布在海洋沉积物中^[1].沉积物作为重金属的源和汇,在汞的输运和存储过程中都起着重要作用^[2].深入研究沉积物中汞的含量、形态与分布,对于理解水生生态系统中汞的环境地球化学过程具有重要意义.

胶州湾是我国北方重要的贝类养殖海域,高密度的贝类养殖已经对沉积物物理、化学和生物学特性产生深刻影响.水产养殖会增加养殖区域表层沉积物中包括汞在内重金属的含量和有效性,同时也影响有机物、碳、氮和硫以及沙粒的含量^[3].据估算,整个海湾中,水体中 $467 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的氧气被贝类所消耗,有大约 $12000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的悬浮物通过贝类滤食和排泄作用沉积到海底,同时向水中释放 $16.4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的氨氮和 $7.2 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的无机磷^[4].水产养殖活动引起的沉积物中环境因素的改变,必然会影响汞在沉积物中的赋存形态和迁移转化过程.有限的关于水产养殖对沉积物汞含量影响的研究显示,鱼类养殖活动产生的生物残留饵料及生物排泄物不仅使沉积物中总汞的浓度增加,而且还降低了甲基汞占总汞含量的比例^[5].同时,养殖的鱼、贝类体内总汞含量与沉积物中的总汞含量显著相关,而鱼塘的养殖年限是影响表层沉积物甲基汞含量的重要因素^[6-7].可见,当养殖种类和养殖环境及地理区位等发生变化时,汞在沉积物中的分布及形态转化过程也是不同的.关于胶州湾沉积物的研究表明,汞在重金属元素中具有最高的生态风险指数^[8].受汞污染的影响,胶州湾产出的贝类产品也呈现出一定的汞污染趋势^[9].

本研究以贝类集中养殖的胶州湾为研究区域,采集海湾沉积物样品,初步分析了贝类养殖底泥中汞的空间分布规律和赋存形态,对于了解贝类养殖沉积环境中汞的环境过程具有重要意义,能够为贝类安全养殖和人群食用贝类健康风险的防范提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 研究区概况

胶州湾位于山东半岛南部 ($120^{\circ}04' - 120^{\circ}23'E$, $35^{\circ}58' - 36^{\circ}18'N$), 是典型半封闭型海湾, 湾内宽阔开敞, 具有相对独立的自然环境.胶州湾主要的注入河流有大沽河、李村河、白沙河、墨水河等, 其中大沽河最大.贝类养殖是胶州湾的主导产业, 养殖品种主要有菲律宾蛤仔、扇贝、牡蛎、缢蛏等.菲律宾蛤仔养殖总面积最大, 达 20 多万亩, 占贝类养殖面积的 93.2%.红岛、黄岛、胶南以及营海是胶州湾典型的贝类养殖区, 其中红岛养殖规模相对较大, 品种较多.而营海以养殖菲律宾蛤仔为主, 胶南和黄岛地区主养扇贝、菲律宾蛤仔, 养殖规模相对较小.

1.2 样品的采集与处理

2012 年 5 月至 2013 年 5 月, 使用抓斗式表层沉积物采样器在胶州湾红岛、胶南、黄岛及营海贝类养殖区分别采集 16、6、2、20 份 0—10 cm 表层沉积物样品, 同时在红岛 2 个地点 (A、B) 使用沉积物柱状取样器采集了 11 份剖面样品, 剖面深度分别为 50 cm 和 60 cm, 分段深度为 10 cm.将采集的底泥样品装入聚乙烯塑料袋中, 排除空气, 运回实验室.将样品置于阴凉处, 去除其中的贝壳、植物残体、沙粒等杂物, 自然风干后, 用玛瑙研钵研磨, 再过 80 目尼龙筛保存于聚乙烯自封袋中, 标号待测.

1.3 指标测定

沉积物总汞测定前采用硝酸-硫酸-五氧化二钒进行消解, 并利用 F732-V 冷原子吸收测汞仪测定总汞含量.采用连续化学提取法^[10]提取交换与可溶态 (Hg-EX)、碳酸盐结合态 (Hg-CAR)、腐殖酸结合态

(Hg-HA)、易氧化有机结合态(Hg-EORG)、难氧化有机结合态(Hg-DORG)以及残渣态(Hg-RES)的汞. 沉积物有机质含量以邻菲罗啉作指示剂,采用重铬酸钾容量法进行测定.总氮的测定采用凯氏定氮法,以浓硫酸-高氯酸作为消解体系.总磷的测定采用硫酸-高氯酸消煮和钼锑抗显色剂法.阳离子交换量(CEC)的测定采用 EDTA-铵盐快速法,利用 EDTA-醋酸铵混合液做交换剂.硫酸根离子的测定采用 EDTA 间接络合滴定法.采用玻璃电极法测定沉积物 pH 值(固液比为 1:5).

1.4 质量保证

为保证测定结果的准确性,减小误差,在测定总汞和不同结合态汞时,每组数据都设置至少 3 个空白实验,并在每组实验中随机选取两个样品做双平行测定,使误差范围小于 5%.实验中所用药品均为优级纯,为消除背景汞离子的干扰,所用玻璃器皿均在 1:3 的稀硝酸中浸泡过夜.F732-V 型测汞仪的测量范围为 0—10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,检出限为 0.003 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,灵敏度不小于 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.采用国家沉积物标准物质(GB W07433)进行质量控制,其中空白值的吸光度为 0.003—0.008,加标回收率范围为 96.5%—102.1%.

1.5 数据处理

将所得数据采用 SPSS18.0 软件进行数理统计分析,并利用 Excel2003 进行图形处理.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 胶州湾养殖区沉积物的理化性质

根据样品测定分析结果(表 1),胶州湾养殖区沉积物呈弱碱性,均值为 7.93,其中黄岛养殖区沉积物 pH 值最高.沉积物中 TN 的最高值出现在位于胶州湾北部的营海养殖区($1.12\pm0.26\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最低值出现在位于湾口的黄岛养殖区($0.12\pm0.024\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),这可能与当地养殖贝类的种类、养殖年限的长短及湾内和湾口的水文条件不同有关,这也与贾瑞霞^[11]的研究结果一致.胶州湾养殖区沉积物中有机质含量均值为 $6.94\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,最大值达到 $12.80\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.其中红岛、胶南和营海养殖区沉积物中有机质含量分别高出平均水平 17.3%、35.2%和 12.4%.这可能由于贝类养殖区的养殖活动使水中的生物残体、代谢产物等有机质沉降于沉积物表层.有研究表明,由于生态阻滞作用,滩涂生态系统结构和功能失调,贝类代谢产物输入大于输出,导致有机质逐年积累,滩涂贝类生存条件恶化^[12].

表 1 胶州湾表层沉积物的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the surface sediments in Jiaozhou Bay

研究区域 Study areas		全氮质量比 TN/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全磷质量比 TP/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CEC/ ($\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$)	硫酸根 Sulfate radical/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
红岛	均值±标准差	0.19±0.09	0.46±0.19	8.39±0.18	8.14±2.31	17.06±5.70	1.07±0.63
	范围	0.05—0.35	0.10—0.76	8.09—8.73	3.62—12.79	5.96—30.89	0.23—3.08
胶南	均值±标准差	0.33±0.24	0.81±0.44	8.30±0.16	9.38±3.05	20.24±8.03	1.55±0.84
	范围	0.17—0.75	0.56—1.69	8.14—8.58	6.71—14.61	14.99—34.24	0.63—2.54
黄岛	均值±标准差	0.12±0.024	0.48±0.04	8.51±0.36	6.71±0.23	12.20±4.74	1.01±0.12
	范围	0.10—0.14	0.45—0.52	8.26—8.77	8.20—8.30	8.85—15.56	0.92—1.09
营海	均值±标准差	1.12±0.26	0.53±0.10	7.60±0.18	7.80±2.77	9.56±2.97	1.77±2.76
	范围	0.59—1.66	0.37—0.75	7.30—7.98	1.04—11.97	3.97—17.69	0.22—7.15
胶州湾养殖区	最大值	1.66	1.69	8.77	12.80	34.24	7.15
	最小值	0.10	0.10	7.30	1.04	3.97	0.22
	均值	0.70	0.56	7.93	6.94	13.09	1.94

2.2 胶州湾贝类养殖区沉积物中汞的含量与分布

2.2.1 表层沉积物中总汞的水平分布

本研究以黄海沉积物的化学元素丰富度^[13]作为胶州湾沉积物汞元素的背景值.汞在生态系统中具有生物累积性,当生物中的汞累积量超过背景值时,会对生态系统产生一定的生态危害.自 70 年代以

来,胶州湾周围出现大量中小企业,其工厂排污和生活排污,导致胶州湾底泥汞污染严重.如表 2 所示,胶州湾养殖区沉积物中汞含量范围在 0.037—0.228 mg·kg⁻¹之间,均值为 0.085 mg·kg⁻¹,超过其环境背景值 2.5 倍.红岛、胶南、黄岛和营海沉积物中汞含量分别为 0.101、0.059、0.066、0.082 mg·kg⁻¹,红岛养殖区汞含量最高,超过其环境背景值 3.2 倍.根据《海洋沉积物质量标准》(GB 18668—2002),发现胶州湾养殖区沉积物中的汞超标点位均在红岛地区,超标率达到 20%,而其他 3 个地区汞含量未超标.

总汞含量受多种环境因素的影响,贝类养殖活动能改变沉积物的理化性质,也能影响总汞含量的水平分布.腐殖质是有机质的主要成分,其特殊的物理化学性质在一定程度上影响汞的迁移^[14].水体中贝类的排泄物和尸体残渣对重金属具有一定的吸附作用,可促使汞絮凝、沉降到沉积物中.刘阳等^[15]的研究表明,添加菲律宾蛤仔(胶州湾贝类养殖的主要品种)和海带两种 DOM 能显著提高汞在沉积物样品中的吸附量.在本研究中,总汞与有机质的数理统计结果表明,两者不存在显著相关性.同时也有研究^[16]指出,生活污水和工业废水是胶州湾重金属汞的主要污染源,陆源污染物通过排污河入海是胶州湾汞元素的主要来源.因此胶州湾养殖区沉积物总汞含量可能受外源污染物输入、海湾养殖和水文交换等因素的综合影响,而有机质并不是影响胶州湾养殖区沉积物总汞含量的主要因素.

表 2 养殖区沉积物总汞含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 Total mercury content in the tested sediments of shellfish culture(mg·kg⁻¹)

研究区域 Study areas	最大值 Maximum values	最小值 Minimum values	均值 Average values	标准差 SD	超标率% Over-limit ratio
红岛	0.228	0.059	0.101	0.053	20.0
胶南	0.089	0.046	0.059	0.015	0
黄岛	0.095	0.037	0.066	0.041	0
营海	0.128	0.042	0.082	0.028	0
胶州湾养殖区	0.228	0.037	0.085	0.040	—
胶州湾环境背景值	—	—	0.024	—	—

注:重金属汞的超标率以《海洋沉积物质量标准》(GB 18668—2002)一类标准进行评价,其标准为 0.15 mg·kg⁻¹.

Note: The over-limit ratio of mercury was evaluated according to the first standard request which is 0.15 mg·kg⁻¹ of the National Marine Sediment Quality (GB 18668—2002).

2.2.2 胶州湾养殖区沉积物总汞含量的剖面分布

红岛是我国北方典型的滩涂贝类养殖区,为研究不同深度沉积物汞含量的变化特征,选取了 A(121°20′38.5″E,37°11′19.1″N)、B(121°18′52.8″E,37°12′39.9″N)两个典型养殖点位进行汞含量的剖面特征分析.结果如图 1 所示,A、B 采样点表层(0—10 cm)沉积物中汞含量分别为 0.103 mg·kg⁻¹和 0.096 mg·kg⁻¹,汞含量从深层沉积物到表层呈逐渐增加的趋势,且富集在沉积物表层,这种富集趋势与汞的重新分配有关^[17].养殖区内,在贝类的物理和生物扰动作用下,埋藏在沉积物底层的汞重新转化或迁移进入水体中^[18],而后由于物理沉降和化学吸附等作用滞留在沉积物的表层.贝类养殖活动使养殖区形成的贫氧还原条件也会在一定程度上影响汞的重新分配^[19].陈怀满等的研究^[20]表明,由于表层底泥中的有机物质和一些黏土矿物颗粒胶体对汞的较强吸附和累积作用,使进入底泥中的绝大部分汞能迅速被其吸持或固定,导致底泥中的汞向下迁移能力减弱,使汞富集在表层.

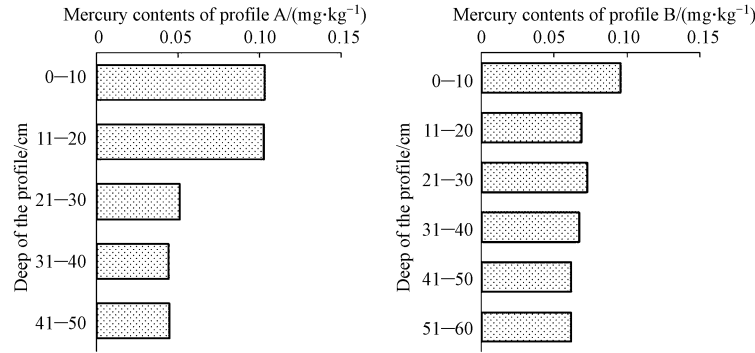


图 1 红岛滩涂剖面汞的变化趋势

Fig.1 Vertical profile of mercury content in the columnar sediments in Hongdao

2.2.3 沉积物总汞含量与其它研究结果的比较

为明确胶州湾养殖区沉积物汞污染状况,将本研究结果与近年来不同区域及胶州湾不同年代表层沉积物总汞含量进行了比较分析(表3).结果显示,本研究胶州湾表层沉积物中总汞含量均值是2003年汞含量的1.5倍左右,增长速度较快.近年来,由于地表径流输入和人类活动,使得重金属污染程度加重.另外,胶州湾因多年海产养殖活动,含汞污染物经胶州湾东部湾口随河水径流进入湾内,部分含有汞的悬浮颗粒物质被大量生物排泄物吸附截留,导致胶州湾东部汞含量高于湾内地区.对比近4年内不同海域沉积物研究结果,山东南四湖沉积物总汞含量虽然低于胶州湾养殖区,但其超出环境背景值3.1倍,东江淡水河流域沉积物超出其环境背景值8.8倍,受汞危害程度高于胶州湾养殖区.渤海湾沉积物汞含量最低且未超出其环境背景值.通过对比不同养殖区研究结果发现,广东养殖海域总汞含量超出其环境背景值0.23倍,厦门和江苏养殖区汞含量未超出背景值,汞污染程度低于胶州湾贝类养殖区.这可能由于养殖区内不同养殖贝类和养殖年限等条件所致.另外,胶州湾为半封闭式海湾,污染物向外海扩散的能力有限,导致湾内污染物聚集和汞污染加剧的现象.

表 3 不同地区沉积物总汞含量对比($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Total mercury content in sediment from different areas($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

地区 Areas	总汞均值 Average contents of mercury	环境背景值 Environmental background values	时间 Time
胶州湾养殖区	0.085	0.024	2012—2013
胶州湾内湾 ^[21]	0.034	—	2003
胶州湾东部 ^[22]	0.080	—	2002
山东南四湖 ^[23]	0.046	—	2015
东江淡水河流域 ^[24]	0.430	0.044	2015
渤海湾 ^[25]	0.030	0.065	2015
广东养殖海域 ^[18]	0.065	0.053	2010
厦门贝类养殖区 ^[26]	0.05	0.105	2007
江苏贝类养殖区 ^[27]	0.124	0.2	2012

2.2.4 胶州湾贝类养殖区表层沉积物中无机汞不同结合态的分布

沉积物中总汞的含量反映该区域污染程度,但其生物有效性却取决于汞的赋存形态^[23].图2反映了胶州湾表层沉积物中汞不同结合态的分布状况.胶州湾表层沉积物中以残渣态汞为主,占总汞含量的31.46%,其次是碳酸盐结合态和腐殖酸结合态,交换态与可溶态所占比例最少,仅占总汞含量的9.06%.贝类通过呼吸、滤食、排泄和生物沉积等作用影响沉积物的物理化学性质,但在胶州湾养殖区内,沉积物理化性质和各不同结合态汞之间无显著相关性,理化性质不是影响汞不同结合态分布的主要因素,这说明不同结合态汞含量的影响因素复杂多样.

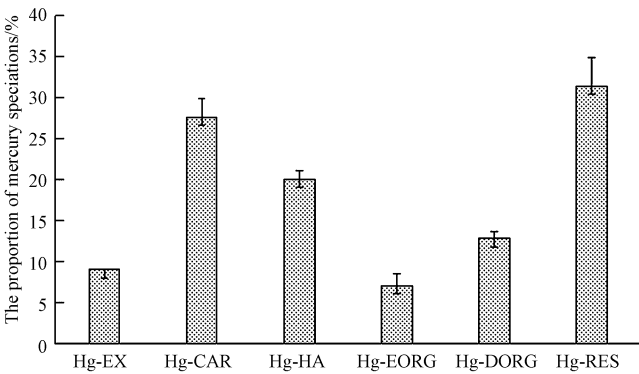


图 2 胶州湾沉积物中不同形态汞的比例
Fig.2 Proportions of different mercury forms in surface sediments in Jiaozhou Bay

不同类型生物栖息湿地沉积物中汞形态的研究^[28]表明,海产养殖区中铁锰氧化物的减少会降低沉积物中还原态汞的含量,并增加了残渣态汞的含量及其稳定性.在红树林湿地,沉积物中汞是以易挥发态为主,约占总汞含量的 44%—95%,只有部分红树林沉积物以残渣态汞为主,这可能与红树林所处的地理位置有关^[29].这说明研究区域的气候、生态和水文等条件均可对无机汞不同结合态的分布产生影响^[30].

2.3 胶州湾贝类养殖区表层沉积物汞污染生态风险评价

潜在生态指数法是瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年提出的对沉积物重金属风险程度的评价方法^[31].此方法综合考虑了重金属的毒性和迁移转化规律^[8],反映多种污染物的综合影响,能定量地划分出潜在生态危害程度.由于本研究只探讨汞的潜在生态危害,因此只计算重金属汞的污染系数 C_f 和潜在生态因子 E_r :

$$C_f = \frac{C_d}{C_p}$$
$$E_r = T_r C_f$$

式中, C_d 为测定沉积物中重金属的浓度. C_p 为重金属在沉积物中的背景值. T_r 为重金属的生物毒性系数,汞毒性系数取值为 40.

根据 E_r 值对生态风险进行划分:(1) $E_r < 40$ 为轻微生态风险;(2) $40 < E_r < 80$ 为中等生态风险;(3) $80 < E_r < 160$ 为强生态风险;(4) $160 < E_r < 320$ 为很强的生态风险;(5) $E_r \geq 320$ 为极强的生态风险.

从重金属汞的潜在生态因子 E_r 来看(表 4),研究区域汞污染的危害水平为:红岛>营海>黄岛>胶南,胶州湾贝类养殖区表层沉积物中的汞都具有中等以上的生态危险.尤其是红岛养殖区,潜在生态因子 E_r 最大值为 379.8,属于极强的生态风险范围;最小值出现在黄岛养殖区, E_r 值为 61.8,属于中等生态风险范围.

由于胶州湾特殊的地理位置,带动了工农业经济的迅猛发展,人为活动也不断加剧,致使海洋沉积物中吸附较多的汞,表现出较高的汞污染生态风险.汞很难被降解或消除,并且可以在生物作用下转化为有机汞,如甲基汞,其生物毒性和有效性远远超过无机汞,能在生物体内不断富集产生毒害作用^[32].当人类食用了富含甲基汞的海产品,便会对人体健康产生巨大的危害.在张磊等^[33]对青岛市售贝类总汞含量的调查中,贝类样品的总汞含量低于我国国家标准,但青岛市儿童食用贝类产品却有着较高的汞暴露健康风险.因此必须采取适当措施和科学的贝类养殖方式来降低沉积物中外源汞的输入量,削弱汞污染对人群造成的健康危害.

表 4 胶州湾沉积物中汞的潜在生态风险指数
Table 4 Potentially ecological risk index of mercury in the sediment in Jiaozhou Bay

地区 Areas	潜在生态风险指数(E_r)		
	最大值 Maximum values	最小值 Minimum values	均值 Average value
红岛	379.8	98.9	169.2
胶南	147.7	76.7	97.7
黄岛	158.0	61.8	109.9
营海	213.9	69.6	137.5
胶州湾养殖区	379.8	61.8	141.7

3 结论(Conclusions)

(1)胶州湾贝类养殖区沉积物中总汞含量范围为 0.037—0.228 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 0.085 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;不同养殖区汞含量水平为:红岛>营海>黄岛>胶南.沉积物中汞含量在垂直方向呈底部到顶部增加的趋势,且汞元素富集在沉积物表层.

(2)通过对比其他研究结果发现,多年海产养殖活动使得胶州湾贝类养殖区汞污染程度加重.

(3)胶州湾表层沉积物中以残渣态汞为主,占总汞含量的 31.46%,其次是碳酸盐结合态和腐殖酸结

合态汞,交换态与可溶态汞所占比例最少,仅占总汞含量的 9.06%.

(4) 汞的潜在风险评价结果显示,胶州湾沉积物中汞的潜在生态危害较高,不同养殖区的生态危害水平为:红岛>营海>黄岛>胶南.

参考文献 (References)

- [1] CLARKSON T W, HAMADA R, AMIN-ZAKI L. Mercury changing metal cycles and human health [C]. Springer-Verlag, Berlin, 1984: 285-309.
- [2] 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.
- GUO J H, YIN Y F, CHEN F R, et al. The distribution characteristics of heavy metals in sediments of Jiaozhou Bay and its potential ecological risk evaluation[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(3): 13-21 (in Chinese).
- [3] 祁铭华, 马绍赛, 曲克明, 等. 沉积环境中硫化物的形成及其与贝类养殖的关系[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(1): 85-89.
- QI M H, MA S S, QU K M, et al. The formation of sulfide in the marine sediments and its relationships to cultivation of shellfish[J]. Marine Fisheries Research, 2004, 25(1): 85-89 (in Chinese).
- [4] 周兴. 菲律宾蛤仔 (*Ruditapes philippinarum*) 对胶州湾生态环境影响的现场研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所学位论文, 2006.
- ZHOU X. An *in situ* study on effect of the bottom-cultured clam *Ruditapes philippinarum* on ecological enviroment in Jiaozhou Bay, China [D]. Qingdao: Institute of Oceanography Chinese Academy of Sciences, 2006 (in Chinese).
- [5] SHAO D D, LIANG P, KANG Y, et al. Mercury species of sediment and fish in freshwater fish ponds around the Pearl River Delta, PR China; Human health risk assessment[J]. Chemosphere, 2011, 83(4): 443-448.
- [6] BERTO D, GIANI M, COVELLI S, et al. Mercury in sediments and *Nassarius reticulatus* (Gastropoda Prosobranchia) in the southern Venice Lagoon[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368: 298-305.
- [7] LIANG P, SHAO D D, WU S C, et al. The influence of mariculture on mercury distribution in sediments and fish around Hong Kong and adjacent mainland China waters[J]. Chemosphere, 2011, 82(7): 1038-1043.
- [8] 张珂, 王朝晖, 冯杰, 等. 胶州湾表层沉积物重金属分布特征及污染评价[J]. 分析测试学报, 2011, 30(12): 1406-1411.
- ZHANG K, WANG Z H, FENG J, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of Jiaozhou Bay[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(12): 1406-1411 (in Chinese).
- [9] 张磊, 张磊, 孟湘萍. 青岛市贝类汞污染特征研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(18): 7721-7723.
- ZHANG L, ZHANG L, MENG X P. Characteristics of shellfish mercury pollution in Qingdao City [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(18): 7721-7723 (in Chinese).
- [10] 庞叔薇, 孙晋芳. 连续化学浸提法测定底泥中不同形态汞的探讨[J]. 环境科学学报, 1981, 3(1): 234-241.
- PANG S W, SUN J F. Seouential chemical extraction for speciation of mercury in river sediments[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1981, 3(1): 234-241 (in Chinese).
- [11] 贾瑞霞. 闽江河口湿地沉积物碳、氮、磷含量及储量特征[D]. 福州: 福建师范大学硕士学位论文, 2009.
- JIA R X. Carbon, nitrogen and phosphorous contents and storages in the marsh sediments of the Minjiang River estuary [D]. Fuzhou: Fujian Normal University 2009 (in Chinese).
- [12] 王美珍. 杭州湾南岸滩涂环境状况及与贝类养殖的关系[J]. 农村生态环境, 2005, 21(4): 33-37.
- WANG M Z. Environment and shellfish culturing in shoals along the southern coast of Hangzhou Bay [J]. Rural Ecological Environment, 2005, 21(4): 33-37 (in Chinese).
- [13] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 67-75.
- CHI Q H, YAN M C. Chemical composition and elemental abundance of igneous rocks [M]. Beijing: Geological Press, 2007: 67-75 (in Chinese).
- [14] 李颖. 水体中重金属、腐殖酸和粘土颗粒物之间的相互作用研究[D]. 济南: 山东大学学位论文, 2010.
- LI Y. Interaction between heavy metals, human acid and clay particles in water [D]. Jinan: Shandong University, 2010 (in Chinese).
- [15] 刘阳, 张磊. 两种海源可溶性有机物对汞在沉积物中吸附特性的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 247-253.
- LIU Y, ZHANG L. Influence of two dissolved organic matters from marine products on mercury sorption in sediment samples [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 247-253 (in Chinese).
- [16] 杨东方, 王磊磊, 高振会, 等. 胶州湾水体重金属 Hg II. 分布和污染源[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(5): 501-505.
- YANG D F, WANG L L, GAO Z H, et al. Hg in Jiaozhou Bay II. Distribution and pollution sources [J]. Marne Environmental Science, 2009, 28(5): 501-505 (in Chinese).
- [17] COBELO A, PREGO R. Influence of point sources trace mental contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: The Ferrol Ria (NW Spain) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004, 60(4): 695-703.
- [18] 汪飞, 黄小平, 张景平, 等. 广东柘林湾养殖海域沉积物中汞的分布、累积及其生态风险[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(2):

184-192.

WANG F, HUANG X P, ZHANG J P, et al. Distribution, accumulation and ecological risk of mercury in the sediments of the mariculture zone at Zhelin Bay of Guangdong Province[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010, 5(2): 184-192 (in Chinese).

- [19] 于萍. 锦州湾重金属污染特征和风险评价[D]. 青岛:中国海洋大学学位论文, 2011.
YU P. Heavy metal pollution in Jiaozhou Bay and risk[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011 (in Chinese).
- [20] 陈怀满. 土壤植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 195-209.
CHEN H M. Heavy metal pollution in the soil plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996: 195-209 (in Chinese).
- [21] 李玉. 胶州湾主要重金属和有机污染物的分布及特征研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所学位论文, 2005: 25-49.
LI Y. Study on the distribution and characteristics of main heavy metals and organic pollutants of Jiaozhou Bay[D]. Qingdao: Institute of Oceanography Chinese Academy of Sciences, 2005: 25-49 (in Chinese).
- [22] 王红晋, 叶思源, 杜远生, 等. 胶州湾东部和青岛前海表层沉积物中重金属分布特征及其对比研究[J]. 海洋湖沼通报, 2007, 4(4): 81-86.
WANG H J, YE S Y, DU Y S, et al. The distribution and compare study of surface sediment in eastern Jiaozhou Bay and Qingdao adjacent coastal sea[J]. Transaction of Oceanology and Limnology, 2007, 4(4): 81-86 (in Chinese).
- [23] 曹菲菲, 杨丽原, 庞绪贵, 等. 山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1615-1621.
CAO F F, YANG L Y, PANG X G, et al. Pollution status and migration of mercury in the sediments of Nansi Lake in Shandong Province[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1615-1621 (in Chinese).
- [24] 王丽, 陈凡, 马千里, 等. 东江淡水河流域地表水和沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1671-1684.
WANG L, CHEN F, MA Q L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in surface water and sediment in Danshui River of Dongjiang[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1671-1684 (in Chinese).
- [25] 周笑白, 梅鹏蔚, 彭露露, 等. 渤海湾表层沉积物重金属含量及潜在生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2015, 24(3): 254-456.
ZHOU X B, MEI P W, PENG L L, et al. Contents and potential ecological risk assessment of selected heavy metals in the surface sediments of Bohai Bay[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(3): 254-456 (in Chinese).
- [26] 阮金山, 钟硕良, 杨妙峰, 等. 厦门贝类养殖区沉积物中重金属的污染水平及其潜在生态危害[J]. 福建水产, 2007(1): 3-8.
RUAN J S, ZHONG S L, YANG M F, et al. The pollution level and potential ecological risk of heavy metals in sediments from shellfish culture areas of Xiamen[J]. Journal of Fujian Fisheries, 2007(1): 3-8 (in Chinese).
- [27] 李磊, 王云龙, 蒋玫, 等. 江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2607-2613.
LI L, WANG Y L, JIANG M, et al. Analysis of the source, potential biological toxicity of heavy metals in the surface sediments from shellfish culture mudflats of Rudong country, Jiangsu Province[J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2607-2613 (in Chinese).
- [28] LIANG P, WU S C, LI Y C, et al. The effects of mariculture activities on the adsorption/desorption and chemical fractionations of mercury on sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(4): 836-843.
- [29] 丁振华, 刘金玲, 李柳强, 等. 中国红树林湿地沉积物中汞的形态特征、生物可利用性和迁移性[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(5): 653-656.
DING Z H, LIU J L, LI L Q, et al. Speciation, bioaccumulation and transportation of mercury in sediments of mangrove wetlands of China[J]. Marine Environmental Science, 2010, 29(5): 653-656 (in Chinese).
- [30] 丁振华, 王文华, 庄敏. 汞的界面地球化学研究进展[J]. 海洋科学, 2005, 29(10): 54-57.
DING Z H, WANG W H, ZHUANG M. Progress of interfacial geochemistry of mercury[J]. Marine Sciences, 2005, 29(10): 54-57 (in Chinese).
- [31] HAKANSON L. An ecology risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach [J]. Water Res, 1980, 14(8): 975-1001.
- [32] 王沛芳, 王文娜, 王蓉, 等. 汞对水生生物的毒性效应研究进展[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(2): 282-288.
WANG P F, WANG W N, WANF R, et al. Research progress of the toxic effect of mercury on aquatic organisms[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(2): 282-288 (in Chinese).
- [33] 张磊, 张磊. 青岛市售贝类中总汞含量分布及人群健康风险[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1326-1332.
ZHANG L, ZHANG L. Mercury contents in shellfish sold in Qingdao city and their health risk; Distribution and health risk assessment[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1326-1332 (in Chinese).