东海近海沉积物铜和锌的活性形态 对潜在污染风险的影响

徐亚岩1, 柏育材2, 尹艳娥1, 平仙隐1, 王云龙1*

(1.中国水产科学研究院东海水产研究所,农业部东海与远洋渔业资源开发利用重点实验室,上海 200090;2.上海船舶运输科学 研究所,环境工程分所,上海 200135)

摘 要:根据 2011 年 8 月对东海近海海域的调查,通过对沉积物分级萃取的实验方法,结合环境因子的分析,采用总量和分形态 风险评价的手段,重点研究了沉积物中 Cu 和 Zn 的活性形态、影响因素和潜在污染风险。结果表明,沉积物中 Cu 和 Zn 在细粒度的 南部外海泥质区富集,且 Cu 和 Zn 的含量与粒径明显负相关,和粘土、粉砂等细粒度含量强烈正相关,说明自然来源是控制 Cu 和 Zn 含量和分布的主要因素。Cu 和 Zn 活性形态高值区在长江口和杭州湾近岸,Cu 的优势活性形态是碳酸盐结合态,Zn 碳酸盐结合 态和铁锰氧化物结合态相差不大,是其活性形态的主要部分。水化学环境对各形态 Cu 和 Zn 没有明显影响,自然沉积环境是影响 Cu 和 Zn 活性形态和总量的主要因素。富集因子研究表明,富集因子 Zn>Cu,Cu 和 Zn 的富集高值区在南部外海。Cu 富集因子小于 1,属于陆源,受外界污染影响不大;Zn 富集因子接近于 1,属于轻度污染。从形态角度评价,Zn 和 Cu 平均都属轻度污染,但各站位 污染程度相差较大,长江口和杭州湾海域污染较重,Zn 在 C5(P=369.14%)甚至出现重度污染。综合评价得出,Cu 和 Zn 在外海总量 高、活性形态低,说明具有较高的本底值;在长江口和杭州湾海域容易受人为污染影响,存在相对较大的污染风险。 关键词:铜;锊:形态;影响因素;沉积物;东海

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)03-0546-10 doi:10.11654/jaes.2015.03.018

Labile Fractions and Potential Pollution Risk of Cu and Zn in Sediments in Coastal Waters of East China Sea

XU Ya-yan¹, BAI Yu-cai², YIN Yan-e¹, PING Xian-yin¹, WANG Yun-long^{1*}

(1.East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of East China Sea & Oceanic Fishery Resources Exploitation and Utilization, Ministry of Agriculture, Shanghai 200090, China; 2.Shanghai Ship & Shipping Research Institute, Department of Environmental Engineering, Shanghai 200135, China)

Abstract: Sequential extractions were used to study the geochemical characteristics, influencing factors and potential pollution risks of Cu and Zn in sediments collected from the coastal waters of East China Sea in August 2011. Copper and Zn were mainly associated with fine particles of sediments in the southern area, and were significantly negatively correlated with particle sizes but positively with clay and silt contents, indicating that the natural source was a main factor controlling the contents and distributions of Cu and Zn. Higher labile fractions of Cu and Zn were observed at the Changjiang River estuary and Hangzhou Bay. The labile Cu was dominated by Cu fraction bound to carbonates, while the labile Zn was the fractions bound to carbonates and Fe/Mn–oxides. The natural sedimentary conditions had significant impacts on the labile and total contents of Cu and Zn, whereas hydrochemical conditions showed little influence on the labile fractions of Cu and Zn. The enrichment factor(EF) was Zn>Cu, with higher EF appeared in the southern area. The EF of Cu was less than 1, suggesting its terrestrial sources with little exterior inputs, while that of Zn was close to 1, indicating slight Zn pollution in the studied area. Based on their fractions, Zn and Cu were generally at slight pollution levels. However, the pollution degree was different among locations. Copper and Zn were more polluted in the Changjiang River estuary and Hangzhou Bay than in other sites, with heavy Zn pollution at C5(P=369.14%). In

收稿日期:2014-10-24

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(中国水产科学研究院东海水产研究所)资助项目(2011T07);国家公益性行业(农业) 科研专项经费项目(201303047)

作者简介:徐亚岩(1982—),女,博士,主要研究方向为海洋环境化学。E-mail:hz_xyy@163.com

^{*}通信作者:王云龙 E-mail:yunlong_wang@hotmail.com

summary, Cu and Zn had higher total contents but lower labile fractions in the southern area, suggesting their high background values, whereas in the Changjiang River estuary and Hangzhou Bay Cu and Zn were greatly impacted by anthropogenic activities, thus having high potential pollution risks.

Keywords: copper; zinc; fraction; environment factors; sediments; East China Sea

随着全球经济的快速发展,重金属被应用到各行 各业,重金属的污染也越来越严峻,入海口及沿岸附 近尤为突出。其中,铜和锌作为生命必需元素,过量后 很难被降解,在沉积物中可以溶出来进入水体,可以 水解成氢氧化物,或生成硫化物、碳酸盐等,也能与多 种阴离子或有机质配位形成络合物,被吸附进入沉积 物中累积起来。在外界环境条件改变的情况下,沉积 物中这种结合状态的铜和锌都可能被再度释放,引起 环境的二次污染[1-4]。因此,调查海洋沉积物中铜和锌 的富集能力及生态风险具有重要意义。

国内外对海洋沉积物中的铜和锌从含量、分布和 来源等方面进行了大量研究,富集系数、地积累指数 和潜在生态系数等被作为评价重金属污染程度的重 要指标15-71。水体沉积物中重金属的总量分析可以提供 表观受污染状况,但不能真实反应其潜在的危害性。 不同赋存形态的重金属活性和环境行为不同,在不同 的环境条件下会产生不同的生态风险和生物毒性,能 较好地反应潜在污染状况。在环境因子对重金属赋存 形态影响的研究中,粘土、有机碳、pH、氧化还原环 境、温度等参数都曾被作为主要因素[8-10]。

东海是我国的第二大海,长江三角洲在全国的社 会经济发展中具有举足轻重的地位,高速发展带来的 环境问题日益严重,长江三角洲近海沉积物中的重金 属污染研究引起了各方关注[11]。目前的研究多侧重于 重金属总量的分析,有研究结果显示长江三角洲都市 化带来的影响使得重金属污染逐年加剧,有研究证明 该区域主要受地球化学因素影响,污染并不严重,也 有研究论证水动力环境是影响重金属活性形态变化 的重要作用[12-14],对相同区域的论证结果有较大差异。 本研究选择长江口和杭州湾附近的东海海域,重点分 析了铜和锌各赋存形态的环境学特征,并据此进行环 境评价,阐述该区域铜和锌的潜在污染风险,以及不 同活性形态铜和锌对污染风险的贡献,以期为海洋沉 积环境质量评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2011年8月在长江口和杭州湾附近海域(121°~

124°N,28°~32°E)设置7个断面的28个大面站,采样 站位见图 1。根据站位所处的位置设置三个区:位于 长江口的A、B断面为I区,位于杭州湾的C、D、E断 面为Ⅱ区:位于外海域的F、G断面为Ⅲ区。表层海水 用有机玻璃采水器采集,底层海水用多通道采水器采 集(德国 Hydro-bios)。用于测定重金属的水样采集后 立即用优质硝酸浸泡后洗净的 0.45 µm 醋酸纤维膜 过滤,滤液装入干净的500mL聚乙烯瓶中,用超纯硝 酸酸化至 pH<2,置于 4 ℃保存;用于测定营养盐的水 样采集后立即用盐酸浸泡后清洗干净的醋酸纤维膜 过滤,滤液装入干净的500mL聚乙烯瓶中,冷冻保 存。表层沉积物的采集采用抓斗式采样器,选取 0~2 cm 作为表层沉积物,将样品放入洗净的塑料袋中,密 封后,冷藏保存。

1.2 样品分析

1.2.1 沉积物分析

准确称取 50.00 mg 烘干至恒重的样品于 Toflon



图 1 采样站位示意图

Figure 1 Map for sampling locations

罐,用高纯 HNO₃和 HF 加热充分溶解样品,用高纯 HClO₄氧化其中的有机质,最后用 50%的高纯 HNO₃加热回溶,冷却后用二次去离子水稀释至 50.00 mL, 冷藏保存。

根据多年来不同形态重金属的研究进展,参考 Tessier^[15]的五步萃取法,结合本实验的实际状况,沉积 物中的重金属分成五种形态:可交换态(L1)、碳酸盐 结合态(L2)、铁锰氧化物结合态(L3)、有机结合态 (L4)和残渣态(R5)。同时把四种萃取形态的总和称 为活性形态,提取步骤如下:

L1:准确称取 0.100 g烘干的沉积物,二次去离子 水在 25 ℃±5 ℃下浸取 16 h,离心分离,上清液低温保 存。L2:向 L1 残渣中加入 8.00 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的醋酸 在 25 ℃±5 ℃下浸取 16 h,离心分离;上清液和洗涤液 高纯硝酸提纯,二次去离子水稀释至 20.00 mL,上 清液低温保存。L3:向 L2 残渣中加入 10.00 mL 0.04 mol·L⁻¹的盐酸羟氨,96 ℃水浴 6 h,离心分离;上清液 和洗涤液处理方法与 L2 同。L4:向 L3 残渣中加入1.50 mL 0.02 mol·L⁻¹ 硝酸和 4.00 mL 30%的双氧水,85 ℃ 水浴 2 h,如上重复操作一次,冷却后加入 5.00 mL 3.2 mol·L⁻¹ 醋酸铵(20% 硝酸作溶剂)浸取 0.5 h,离心分 离:上清液和洗涤液处理方法与 L2 同。残渣态(R5): 总量减去各浸取相的含量。

本实验所用试剂均为优级纯。重金属的测定用美国 PerkinElmer 公司电感耦合等离子质谱(ICP-MS),相对标准偏差小于 3%,用标准物质 GBW07315 和GBW07452 监测整个实验过程的准确度,其回收率在85%~115%之间。Al 测定用热电公司的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)。粒度测定用 LS100Q激光粒度分析仪。

1.2.2 海水分析

海水分析方法采用 GB 17378.4-2007《海洋监测 规范》。

1.3 数据处理

数据处理主要采取数理统计学方法,运用 Surfer8.0、Excel2007、Origin7.0、SPSS15.0进行相关的 作图和分析。

1.3.1 富集因子评价法

依据国家海洋沉积物质量标准(GB 18668—2002),使用单因子污染标准指数评价法,计算方法如下:

$$PI_i = \frac{C_i}{S_{oi}} \tag{1}$$

农业环境科学学报 第 34 卷第 3 期

式中:*PI*_i是某站位重金属 *i* 的污染指数;*C*_i是某站位 重金属 *i* 的实测浓度;*S*_i 是重金属 *i* 的评价标准。

通过富集因子的计算对沉积物中重金属元素的 富集程度定量描述¹¹⁶。富集因子定义如下:

$$EF = \frac{(M/AI)_{S}}{(M/AI)_{R}}$$
(2)

式中:(M/Al)s是样品中重金属元素与Al元素含量的 比值;(M/Al)B是重金属元素与Al元素的背景比值。 本文以大陆地壳中重金属元素与Al的比值作为背景 比值,EF<1为不富集,1<EF<3为轻度富集,5<EF<10 为中度富集,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。

1.3.2 次生相与原生相分布比值法

传统地球化学观念,颗粒物中的原生矿物称为原 生地球化学相(Primary phase),原生矿物的风化产物 (如碳酸盐和铁锰氧化物等)和外来次生物质(如有 机质等)统称为次生地球化学相(Secondary phase)^[17]。 由此衍生出沉积物中重金属污染的评价方法(次生相 与原生相分布比值法)^[18]:

$$P = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} \times 100\% \tag{3}$$

式中:*M*_{sec} 是沉积物次生相中重金属的含量;*M*_{prim} 是沉积物原生相(此时即形态分析中的残渣态)中重金属的含量;*P*<100%为无污染,100%<*P*<200%为轻度污染,200%<*P*<300%为中度污染,300%<*P*为重度污染。

2 结果与讨论

2.1 Cu 和 Zn 含量分布特征

2.1.1 海水

海水中 Cu 和 Zn 的平面分布如图 2 所示。表层 海水 Cu 和 Zn 的分布非常相似,高值区在长江口和 杭州湾近岸,在各分区,Cu 为 I 区> II 区> III 区,Zn 为 II 区> II 区> III 区;底层海水 Cu 和 Zn 比表层有微量 升高,高值区明显南移,呈现南部海域高于北部的特 点,且 Cu 的南移较 Zn 更为明显,Cu 高值区位于杭州 湾外东南方向的外部海域,Zn 的高值区在杭州湾沿 岸,在各分区,Cu 为 III 区> II 区> I 区,Zn 为 II 区> II 区> I 区。表层海水 Cu 和 Zn 的最高值在 B1 (Cu 9.93 µg·L⁻¹,Zn 34.92 µg·L⁻¹),平均含量分别为 3.03、10.37 µg·L⁻¹;底层海水 Cu 的最高值在 F2(9.07 µg·L⁻¹),平均 含量为 3.34 µg·L⁻¹,Zn 最高值在 D1(22.73 µg·L⁻¹),平均 含量为 11.61 µg·L⁻¹。

表层海水 Cu和 Zn的高值区在河口和海湾沿岸,



图 2 海水中 Cu 和 Zn 分布图

Figure 2 Distributions of Cu and Zn in sea water

说明其受人类污染影响较大,而 Cu 和 Zn 在从表层 到底层海水的运移过程中受到东海沿岸流的影响,东 海沿岸流主要由长江、钱塘江和闽江等入海淡水与海 水混合形成的,以长江冲淡水最为显著,且长江径流 量在夏季达到一年中的最大值(约 50 456 m³·s⁻¹)。因 此,东海沿岸流夏季受长江冲淡水影响严重,同时夏 季风对长江冲淡水的向东扩展也具有显著的影响,最 终呈现为底层海水 Cu 和 Zn 高值区相对表层海水向 东南方移动^[19-20]。 2.1.2 表层沉积物

沉积物 Cu 和 Zn 的平面分布如图 3 所示。总体 来说,自北向南 Cu 和 Zn 含量都有明显增加的趋势, Ⅲ区>Ⅱ区>Ⅰ区>Ⅰ区。沉积物中 Cu 和 Zn 的分布特征非 常相似,三个高值区分别在杭州湾北部(金山沿海)、 湾口(岱山县海区)和南部(象山沿海)。由近岸向外 海,A、B、G 断面含量逐渐降低;C 断面除高值点出现



Figure 3 Distributions of Cu and Zn in surface sediments

在金山区的 C2 外,其他站位含量差别不大;D、E 断面含量先降低后升高;F 断面先升高后降低。Cu 和 Zn 的最高值都在金山区的 C2(Cu 57.18 mg·kg⁻¹,Zn 111.81 mg·kg⁻¹),最低值在长江口外 A2(Cu 17.23 mg·kg⁻¹,Zn 42.48 mg·kg⁻¹),平均含量分别为 36.55、82.61 mg·kg⁻¹。

与历史数据相比,该时期 Cu 和 Zn 的含量并没 有明显升高,但不同站位间的差异性明显降低^[21]。本 研究与在冬季和春季时期的形态分析结果相比^[22-23], 沉积物中 Cu 和 Zn 的含量略高,可能是海水和悬浮 物中的重金属在夏季更容易沉积吸附所致。重金属 Cu 的平均含量比南海、黄海、渤海高,Zn 的平均含量 比南海高,比黄海、渤海低,但 Cu 和 Zn 相对其他海 区变化范围较小^[24-26]。和排人东海的河流相比,Cu 和 Zn 的含量低于沿岸河流中的含量^[27],说明流入海洋的 重金属受到明显的吸附或者络合作用,使其表观含量 有所降低。相对海水的高值区,沉积物 Cu 和 Zn 的高 值区和底层海水一致,都在长江口外的东南方外海 区,可能由于长江冲淡水带来大量泥沙,再加上北部 水动力作用大于沿岸流作用,使得长江径流带来的大 量 Cu 和 Zn 在咸淡水混合区发生沉降^[20]。

2.2 沉积物中 Cu 和 Zn 的形态变化规律

沉积物中 Cu 和 Zn 的形态分布如图 4 所示,活性形态 Cu 的平均百分含量略小于残渣态,活性形态

Zn 的平均百分含量略大于残渣态,Cu 和 Zn 活性形态的含量顺序为 L2>L3>L4>L1。和其他形态分析结果相比^[22-23],本研究重金属活性形态的百分含量明显较高。这可能与夏季近海海域较高的温度和较活跃的环境因子有关,符合温度越高布朗运动越剧烈的规律。 Cu 的活性形态中碳酸盐结合态占据明显优势,Zn 的铁锰氧化物结合态有一定程度的提升,与碳酸盐结合态含量相当。这种形态分布特征主要受到长江水体带来悬浮物和泥沙的影响,调查显示,长江水带来的固体物质主要由粘土矿物、碎屑硅酸盐矿物和碳酸盐矿物组成,只含少量氢氧化铁和有机物^[20],造成大量有活性的 Cu 和 Zn 与碳酸盐结合并吸附于粘土矿物上,并说明活性形态 Zn 与铁锰氧化物的结合力远远大于 Cu。

Cu和Zn各活性形态的最高和最低点分布较为 一致,总活性形态由北向南百分含量逐渐降低,即 I区>Ⅱ区>Ⅲ区。A、B、C断面活性形态的百分含量 明显比其他断面高,离岸较远的站位活性形态百分含 量较低,说明活性形态含量和大陆来源息息相关。对 于可交换态,从北向南百分含量逐渐增加,最高点出 现在A1,最低点出现在C2;对于碳酸盐结合态,在长 江口和杭州湾附近海域含量较高,最高点出现在E3, 最低点出现在C2;对于铁锰氧化物结合态,由北向南 含量均逐渐增加,最高点出现在E3,最低点出现在

2015年3月

徐亚岩,等:东海近海沉积物铜和锌的活性形态对潜在污染风险的影响



Figure 4 Percent of Cu and Zn in different fractions in sediments

D1;对于有机结合态,在长江口附近站位含量最高, 最高点出现在 C5,最低点出现在 E4。从其分布规律 来看,碳酸盐结合态和可交换态都表现出强烈的陆源 属性,即距离岸边越近百分含量越高,铁锰氧化物结 合态和有机结合态则属于外源属性,即外海海域百分 含量相对较高。

综合沉积物中 Cu 和 Zn 不同形态的变化规律以 及海水中的分布特征,底层海水和沉积物中 Cu 和 Zn 总量在南部外海 G、F 断面和杭州湾北部沿岸 C 断面 含量较高,而表层海水和活性形态 Cu 和 Zn 却在长 江口和杭州湾沿岸含量较高,活性形态百分含量的高 值区和总量的高值区存在较大差异。原因可能是杭州 湾北部沿岸受到人类活动的影响最大,致使 Cu 和 Zn 总量和活性形态都较高,而长江口和杭州湾南部海域 也在一定程度受到人类活动的影响,虽然 Cu 和 Zn 的实际含量在此处较南部外海低,但其活性形态含量 却较南部外海高。因此,Cu 和 Zn 在长江口和杭州湾 更易有生态危害的可能。

2.3 影响因素

2.3.1 相关性

各形态 Cu 和 Zn 的相关分析如表 1 所示, Cu 和 Zn 之间呈现非常好的正相关(R>0.90), 由于 Cu 和Zn

在元素周期表中相邻,化学性质相似,来源相同,造成 了二者在影响分布的因素上相似。残渣态仍然是和 Cu、Zn 相关性最好的形态,说明对 Cu 和 Zn 的来源起 决定作用的仍然是岩石风化因素。Cu 的各活性形态 中碳酸盐结合态和总量 Cu 相关性最好,Zn 的各活性 形态中铁锰氧化物结合态和总量 Zn 最相关,说明 Cu 的碳酸盐结合态和 Zn 的铁锰氧化物结合态是受物源 影响最大的活性形态。

2.3.2 粒度

该海域沉积物颗粒较细,主要以粘土和粉砂为 主,由近岸到外海、由北部海域到南部海域,沉积物粒 度逐渐减小。Cu和Zn都在离岸稍远的湾外出现高值 区,与该海域的粉砂及粘土分布基本一致,此规律性变 化符合"元素的粒度控制律",来源及细颗粒的吸附絮 凝作用是影响Cu和Zn富集的主要因素^[29],合理地解 释了Cu和Zn含量分布和细颗粒分布一致的特征。

为了分析 Cu 和 Zn 各形态和不同粒级之间的制 约关系,把粒度以 4、16、63 μm 为界,分为粘土、粉 砂、细砂、砂。从各形态 Cu、Zn 和粒径之间的相关关 系看(表 2),除可交换态外,Cu 和 Zn 的其他形态基 本与平均粒径负相关。总 Cu 以及其碳酸盐结合态和 有机结合态与粘土和粉砂有很好的正相关,与细砂和 552

农业环境科学学报 第34卷第3期

Table 1 Correlation coefficients between Cu and Zn in fractions in surface sediments													
	Cu	Zn	CuL1	ZnL1	CuL2	ZnL2	CuL3	ZnL3	CuL4	ZnL4	CuR5	ZnR5	
Cu	1.00												
Zn	0.94**	1.00											
Cu-L1	0.16	0.20	1.00										
Zn-L1	-0.15	-0.21	0.73**	1.00									
Cu-L2	0.67**	0.58**	0.34	0.13	1.00								
Zn-L2	0.45	0.48*	0.20	-0.15	0.66**	1.00							
Cu-L3	0.34	0.30	0.04	-0.14	0.18	0.19	1.00						
Zn-L3	0.51	0.61**	0.40	-0.09	0.57**	0.64**	0.48*	1.00					
Cu-L4	0.40	0.46	0.45	-0.03	0.50**	0.61**	0.22	0.66**	1.00				
Zn-L4	0.10	0.08	0.51**	0.44	0.21	0.19	0.05	0.26	0.45	1.00			
Cu-R5	0.92**	0.88**	-0.02	-0.26	0.35	0.22	0.23	0.29	0.18	-0.03	1.00		
Zn-R5	0.83**	0.87**	-0.04	-0.29	0.29	0.04	0.18	0.24	0.11	-0.22	0.91**	1.00	

表1 表层沉积物各形态铜和锌之间的相关系数

注:* 表示双边检验 P<0.05;** 表示双边检验 P<0.01。

表 2 表层沉积物粒度和铜、锌之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between Cu and Zn and particle size of surface sediments

二丰	武士	粒径/µm						
儿系	形态	0~4	4~16	16~63	>63	平均粒径		
Cu	L1	0.36	0.43*	-0.39*	-0.28	-0.31		
	L2	0.62**	0.72**	-0.57**	-0.71**	-0.75**		
	L3	0.32	0.35	-0.29	-0.34	-0.39*		
	L4	0.61**	0.71**	-0.68**	-0.44*	-0.52**		
	R5	0.63**	0.59**	-0.56**	-0.55**	-0.59**		
	总量	0.77**	0.78**	-0.71**	-0.73**	-0.78**		
Zn	L1	-0.09	0.01	0.08	-0.06	-0.03		
	L2	0.56**	0.58**	-0.59**	-0.36	-0.45*		
	L3	0.71**	0.76**	-0.77**	-0.46*	-0.57**		
	L4	0.20	0.36	-0.23	-0.32	-0.34		
	R5	0.55**	0.52**	-0.48**	-0.51**	-0.51**		
	总量	0.79**	0.80**	-0.76**	-0.67**	-0.72**		

注:* 表示双边检验 P<0.05;** 表示双边检验 P<0.01。

砂负相关;总 Zn 以及其碳酸盐结合态和铁锰氧化物 结合态与粘土和粉砂有较好的正相关,与细砂和砂负 相关(除碳酸盐结合态和大于 63 μm 的砂不相关)。 Cu 的活性形态中碳酸盐结合态和粒度相关性最好, Zn 则是铁锰氧化物结合态和粒度相关性最好。这印 证了碳酸盐结合态的 Cu 和铁锰氧化物结合态的Zn 是受物源影响最大的活性形态。

2.4 生态环境评估

2.4.1 水环境

在符合检验条件的情况下,对 2011 年 8 月东海 近海水环境参数及各形态 Cu 和 Zn 的含量进行主成 分分析(表 3),可以提取出三个主因子:第一个主因 子反映自然沉积环境,包含粒度,总量 Cu 和 Zn、碳酸 盐结合态 Cu 和 Zn、铁锰氧化物结合态 Cu 和 Zn 以及 有机结合态 Cu 等;第二个主因子反映水化学环境, 包含生源要素氮磷硅、盐度、pH 等;第三个主因子反 映水体物理海洋环境,包含温度、可交换态 Cu 和 Zn、 有机结合态 Zn 等。各形态 Cu 和 Zn 都与反映水化学 环境的参数不在一个主因子中被提取,说明水化学环 境对各形态 Cu 和 Zn 没有明显影响;物理海洋环境

表 3 有关铜和锌的主成分分析

Table 3 Principal component analysis of Cu and Zn

而日	Component						
坝日	1	2	3				
Cu	0.721	0.360	-0.369				
Zn	0.776	0.246	-0.355				
Cu-L1	0.388	0.296	0.757				
Zn-L1	-0.044	0.188	0.854				
Cu-L2	0.650	0.575	-0.050				
Zn-L2	0.695	0.215	-0.050				
Cu-L3	0.485	-0.086	-0.147				
Zn-L3	0.856	0.076	0.009				
Cu–L4	0.662	0.375	0.179				
Zn-L4	0.377	0.149	0.597				
粒度	-0.806	-0.282	0.094				
Т	-0.111	0.417	-0.531				
Salt	0.510	-0.798	0.080				
$_{\rm pH}$	0.268	-0.549	-0.120				
PO_4^{3-}	-0.379	0.681	0.218				
TIN	-0.560	0.693	-0.205				
SiO_3^{2-}	-0.602	0.645	-0.084				

的温度、水团等可影响可交换态 Cu 和 Zn 以及有机 结合态 Zn 的含量;对 Cu 和 Zn 含量起决定作用的是 自然沉积环境,无论是岩石风化还是沉积物形成后的 迁移转化,都是决定 Cu 和 Zn 含量的主要因素。

2.4.2 富集因子评价法

选用国家海洋沉积物质量标准(GB 18668—2002) 进行单因子污染指数评价,结果表明 Zn 符合一类沉 积物标准,Cu 符合二类沉积物标准。

通过富集因子(EF)的计算对沉积物中 Cu 和 Zn 的富集程度进行定量描述,如图 5 所示。富集因子 Zn>Cu,富集因子的高值区多在南部外海,依次为Ⅲ 区>Ⅱ 区>Ⅰ 区。Cu 和 Zn 的富集因子在不同站位的分 布趋势相似,且接近于 1,表现出强烈的陆源属性。Cu 各断面差别不大,基本无富集,Zn 在 D、E、F、G 断面 轻微富集,其他基本无富集,说明 Cu 和 Zn 性质相似, 在沉积物中富集所受的环境影响因素也相似;在相同 的自然条件下,Zn 相对于 Cu 更加容易在沉积物中富 集;在人为影响相对较小,沉积物粒度较小的南部外 海富集因子较大,说明 Cu 和 Zn 在沉积物中的富集 主要受自然沉积环境的影响,径流带入的泥沙对沉积 物中的 Cu 和 Zn 可能会有一定的稀释作用。

以上研究了 Cu 和 Zn 活性形态的百分含量及环 境影响因素,探讨了 Cu 和 Zn 总量的富集因子变化, 但是二者的关系还未见报道。本研究首次从不同活性 形态的角度分析富集因子的作用效果,对 Cu 和Zn 各 活性形态含量和富集因子进行多元线性回归。Cu 和 Zn 各活性形态的含量独立于富集因子 EF,且均满足 正态分布和方差齐性等多元线性回归的假设条件,其 线性回归方程如下:

 $EF_{Cu} = 0.062 - 0.012L1 + 0.030L2 + 0.064L3 + 0.042L4$ (P < 0.05, R = 0.631)

 $\mathrm{EF}_{\mathrm{Zn}} = 0.045 - 0.072 \mathrm{L1} - 0.002 \mathrm{L2} + 0.054 \mathrm{L3} + 0.007 \mathrm{L4}$

(*P*<0.01,*R*=0.660)

其中,P值为结果可信程度的一个递减指标,R² 是整个方程的多重可决系数。经过 t 检验、F 检验等验 证,本实验数据符合多元性回归的条件上列方程式能 较好地反映 Cu 和 Zn 各活性形态含量对生态富集因 子的关系。可以看出,除可交换态 Cu 和 Zn 以及碳酸 盐结合态 Zn 外,其他活性形态对富集因子都有增益 作用。

2.4.3 次生相与原生相分布比值法

根据重金属的总量进行富集情况的评价可以了 解不同种类重金属的污染程度,为了更好地反映沉积 物中各重金属的活性以及可能对生物造成的危害,本 研究以次生相与原生相的比值法对该海域沉积物中 Cu和Zn的活性污染进行评价,结果如图6所示。评 价结果为 Zn>Cu,和富集因子评价法顺序一致,说明 沉积物中 Zn 污染相对 Cu 严重。自北向南 Cu 和 Zn 的污染都逐渐降低, Ⅰ区>Ⅲ区>Ⅲ区,说明虽然南部 外海 Cu 和 Zn 的含量较高,但是具有潜在污染的海 域是受人类活动影响较大的长江口和杭州湾附近 海域。也就是说,自然沉积可以改变沉积物中重金 属的总含量,但其污染状况的变化仍然是受人类活动 的影响。Cu总体基本无污染,仅在长江口和杭州湾的 A1、B2、C1、D3 等近岸站位有轻度污染;Zn 大部分轻 度污染,仅在 B2 和 E3 站位有中度污染,在 C5(P= 369.14%)达重度污染。另外,Cu和Zn较为相似的P 分布趋势, 说明 Cu 和 Zn 的存在形态受人为影响因 素也基本一致。

此评价方法确定的污染区域与富集因子法有较 大差异,虽然 Cu 和 Zn 在南部外海的表观含量及富 集因子相对较高,但以无活性的残渣态为主,实质反 映的是该区域较高的本底含量;Cu 和 Zn 在长江口和 杭州湾虽然总量低,但活性形态含量高,反映该区域







图 6 沉积物次生相与原生相分布比值(P)的变化

Figure 6 Percent ratio(P, the ratio of secondary phase to primary phase) in surface sediments

Cu和Zn的活性较大,具有相对较大的污染风险。本研究结果与Fang等^[30]相似:富集因子的高值区在外海区,潜在污染的高值区则在近岸海域。

3 结论

(1)东海近海表层海水 Cu 和 Zn 在长江口和杭 州湾含量较高,底层海水和表层沉积物 Cu 和 Zn 的 高值区在长江口外东南方向的外海区,和细粒径颗粒 的分布一致,符合粒度控制规律。Cu 的活性形态略小 于残渣态,Zn 的活性形态略大于残渣态。活性形态 中,Cu 的碳酸盐结合态占优势,Zn 以碳酸盐结合态 和铁锰氧化物结合态为主,Cu 和 Zn 在长江口和杭州 湾近岸活性形态含量较高。

(2)环境参数影响分析表明,Cu和Zn化学性质 相似,来源相同。水化学环境对各形态Cu和Zn无明 显影响,物理海洋环境主要影响可交换态Cu和Zn 以及有机结合态Zn,自然沉积环境影响碳酸盐结合 态和铁锰氧化物结合态Cu和Zn,是决定Cu和Zn含 量的主要因素。

(3)富集因子分析表明,东海近海沉积物 Cu 几 乎无污染,Zn 基本轻度污染,在长江口外东南方向外 海相对富集;次生相与原生相比值法表明,Zn 和 Cu 平均都属轻度污染,但不同站位污染程度差别较大, 在长江口和杭州湾污染较重。综合两种评价方法,Cu 和 Zn 在长江口外南部外海本底较高、活性较低,在长 江口和杭州湾含量较低、活性较高,说明 Cu 和 Zn 在 长江口和杭州湾有较大的污染风险。Cu 和 Zn 的富集 程度也可用活性形态的多元线性回归方程表示。

参考文献:

 Asensio V, Vega F A, Singh B, et al. Effects of tree vegetation and waste amendments on the fractionation of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in polluted mine soils[J]. Science of the Total Environment, 2013, 443:446-453.

[2] 葛成凤. 铜、镉及磷在海洋沉积物上的吸附/解吸行为研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2012:1-10.

GE Cheng-feng. Sorption and disorption behaviors of copper, cadmium and phosphate on marine sediments[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012:1-10.

- [3] 陈静生. 环境地球化学[M]. 北京:海洋出版社, 1990:10-16.
 CHEN Jing-sheng. Environmental geochemistry[M]. Beijing: China O-cean Press, 1990:10-16.
- [4] 孙玉焕, 骆永明, 滕 应, 等. 长江三角洲地区污水污泥与健康安全风险研究 Ⅲ.苏、杭二城市污水污泥所施土壤中 Cu 和 Zn 的释放动态及其环境风险[J]. 土壤学报, 2009, 46(5):825-832. SUN Yu-huan, LUO Yong-ming, TENG Ying, et al. Sewage sludges and health risk in Yangtze river delta: Ⅲ. Dynamic and environmental risks of Cu and Zn release from sewage sludge-amended soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(5):825-832.
- [5] Wang J W, Liu R M, Zhang P P, et al. Spatial variation environmental assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 87:364–373.
- [6] Jiang X, Teng A, Xu W, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1):366–375.
- [7] Shafie N A, Aris A Z, Haris H. Geoaccumulation and distribution of heavy metals in the urban river sediment[J]. *International Journal of Sediment Research*, 2014, 29(3):368–377.
- [8] Ho H, Swennen R, Cappuyns V, et al. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam Rivermouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2012, 435–436:487–498.
- [9] Fan J, Onal O T, Frigi R D. The synergism of temperature, pH and growth phases on heavy metal biosorption by two environmental isolates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279:236–243.
- [10] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84–91.
- [11] Chen B, Fan D J, Li W R, et al. Enrichment of heavy metals in the inner shelf mud of the East China Sea and its indication to human activity [J]. Continental Shelf Research, 2014, 90:163–169.

2015 年 3 月 徐亚岩,等:东海近海沉积物铜和锌的活性形态对潜在污染风险的影响

- [12] Feng H, Han X F, Zhang W G, et al. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49:910–915.
- [13] Zhang W, Yu L, Hutchinson S M, et al. China's Yangtze Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments[J]. Geomorphology, 2001, 41: 195–205.
- [14] Feng CH, Zhao S, Wang D X, et al. Sedimentary records of metal speciation in the Yangtze Estuary Role of hydrological events[J]. *Chemo-sphere*, 2014, 107:415–422
- [15] 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.
- [16] Yuan H M, Song J M, Li X G, et al. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(10):2151–2159.
- [17] 陈静生. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究:以 鄱阳湖为例[J]. 环境科学学报, 1987, 7(2): 140–145.
 CHEN Jing-sheng. Modeling study on copper partitioning in sedi – ments:A case study of Poyang Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1987, 7(2): 140–145.
- [19] Qi J, Yin B, Zhang Q, et al. Analysis of seasonal variation of water masses in East China Sea[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2014, 32(4):958–971.
- [20] 齐继峰.东海水团特征及黑潮与东海陆架水交换研究[D].青岛:中国科学院研究生院(海洋研究所),2014:25-41.
 QI Ji-feng. The study on the water masses, kuroshio and water ex-

change in the East China Sea[D]. Qingdao:Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2014:25–41.

- [21] Lin S, Hsieh I J, Huang K M, et al. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments[J]. *Chemical Geolo*gy, 2002, 183(2–4):377–394.
- [22] Yu Y, Song J M, Li X G, et al. Fractionation, sources and budgets of potential harmful elements in surface sediments of the East China Sea

[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 68(1-2): 157-167.

- [23] Yuan C G, Shi J B, He B, et al. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction[J]. *Environment International*, 2004, 30(6):769-783.
- [24] Huang L L, Pu X M, Pan J F, et al. Heavy metal pollution status in surface sediments of Swan Lake lagoon and Rongcheng Bay in the northern Yellow Sea[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9):1957–1964.
- [25] 金 路, 初凤友, 赵建如, 等. 南海西北部浅海沉积物重金属污染的综合评价[J]. 海洋学研究, 2011, 29(2):24-34.
 JIN Lu, CHU Feng-you, ZHAO Jian-ru, et al. An evaluation on heavy metal contamination in the surface sediments of northwestern part of South China Sea[J]. Journal of Marine Sciences, 2011, 29(2):24-34.
- [26] 林曼曼,张 勇,薛春汀,等.环渤海海域沉积物重金属分布特征及 生态环境评价[J].海洋地质与第四纪地质,2013,33(6):41-46. LIN Man-man, ZHANG Yong, XUE Chun-ting, et al. Distribution and environmental assessment of heavy metals in sediments from typical areas in the Bohai Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2013, 33(6):41-46.
- [27] 葛敏霞, 袁旭音, 叶宏萌, 等. 长江三角洲农灌区沉积物中重金属的 污染特征及生态评价 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2398-2405.

GE Min-xia, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, et al. Pollution characteristics of heavy metals and their ecological evaluations in sediments from agricultural irrigation area of the Yangtze River delta region, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(12):2398– 2405.

- [28] 丁悌平, 高建飞, 石国钰, 等. 长江水中悬浮物含量与矿物和化学组成及其地质环境意义[J]. 地质学报, 2013, 87(5):634-660. DING Ti-ping, GAO Jian-fei, SHI Guo-yu, et al. The contents and mineral and chemical compositions of suspended particulate materials in the Yangtze river, and their geological and environmental implications[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(5):634-660.
- [29] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1994:10-28.

ZHAO Yi-yang, YAN Ming-cai. Geochemistry of sediments of the China shelf sea[M]. Beijing: Science Press, 1994:10–28.

[30] Fang T H, Li J Y, Feng H M, et al. Distribution and contamination of trace metals in surface sediments of the East China Sea[J]. *Marine En*vironmental Research, 2009, 68(4):178–187.