

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

人类活动影响下的胶州湾近百年来环境演变的沉积记录

戴纪翠^{1,2)}, 宋金明¹⁾, 李学刚¹⁾, 袁华茂¹⁾, 郑国侠^{1,2)}, 李宁^{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, 100039

内容提要: 本文报道了胶州湾柱状沉积物中各生源要素(C、N、P、BSi)以及重金属(Cd、Cr、Pb、Cu、Ni、Co、Zn等)的地球化学特征, 在²¹⁰Pb精确定年的基础上计算了各项地球化学参数的埋藏通量, 并结合元素间的比值(OC/TN、OC/OP、BSi/N、BSi/P; 其中OC为有机碳, TN为总氮, OP为有机磷, BSi为生物源硅)和重金属的某些污染指数, 给出了胶州湾环境演变的沉积记录以及人类活动影响因子。结果表明: 胶州湾近百年的环境演变大致可以分为三个阶段: 1980年以前、1980年到2000年左右和2000年至今, 经历了环境的未受污染期→污染期→治理好转期。这些变化除与自然因素有关外, 大部分应该归因于人类活动作用的加强。

关键词: 胶州湾沉积物; 环境演变; 地球化学参数; 重金属; 生源要素

沉积物不仅是环境演变的产物, 也是承载环境演变丰富的信息载体, 不同时间和空间尺度上的环境变化都会在沉积物中留下烙印, 所以通过研究沉积物中元素的组成、含量、分布以及元素间的比值等, 可以获得保存在沉积物中的环境和物源信息。环境演变不仅是自然因素作用的结果, 并且也受到人类活动的驱动和影响。近年来, 在人类活动的干预下, 近岸海域海水的富营养化程度不断加剧, 污染状况不断恶化。胶州湾是位于山东半岛南岸一个半封闭海域, 与黄海仅以一宽3.1km的出口相连, 平均水深7m, 最大水深64m(沈志良, 2002)。环胶州湾地区约有10余条河流注入胶州湾, 其中大沽河最大, 年径流量为 $6.61 \times 10^8 \text{m}^3$, 这些河流已成为青岛市工农业和生活废水重要的排污渠道。在人类活动的影响下, 近年来胶州湾海水的富营养化水平显著提高, 赤潮频繁发生、重金属和有机污染日益严重等。胶州湾内中度污染和轻度污染海域一度占到胶州湾总面积的近3/5。因此如何判别在环境演化过程中人为活动的影响, 建立人类活动的指标, 已经成为学者们研究的重点和热点。本文根据胶州湾沉积物中多环境指标分析, 在精确定年的基础上, 试图演绎该地区近百年来环境演变过程, 给出人类活动的起始时间及主要方式, 探讨了人类活动对环境响应。

1 样品采集与分析

1.1 样品的采集

2003年9月乘“金星二号”科考船用重力活塞式取样器在胶州湾湾内取得沉积物柱状样B3, 取样站位如图1所示。取得的样品以2cm的间隔分样, 样品立即密封冷冻, 带回实验室待测。

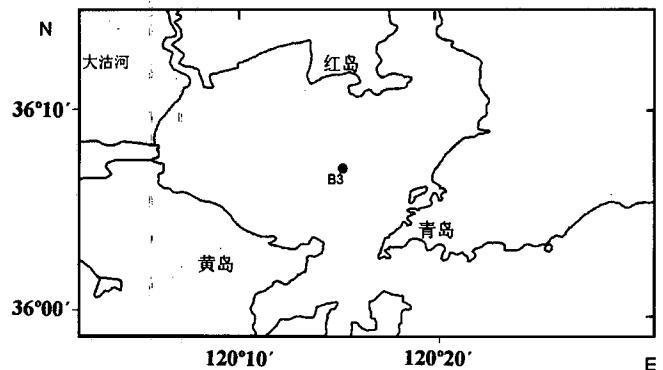


图1 取样站位图

Fig. 1 Geography of the study area and sampling site

岩心B3(36°07.113'N, 120°15.061'E)位于胶州湾中央水道以南, 该海域水深16m。沉积物多为粉砂类物质。柱状样表层0~2cm是黄灰色砂质泥,

注: 本文为国家重点基础研究发展计划课题(编号: 2007CB407305)、中国科学院“百人计划”(编号: 科人 2003-202)、青岛市科技专项计划(编号: 04-3-JJ-03, 05-2-JC-90)和中国科学院创新重大项目(编号: KZCX3-SW-214)的成果。

收稿日期: 2006-04-26; 改回日期: 2006-06-05; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 戴纪翠, 女, 1977年生。现为博士研究生。主要从事海洋生物地球化学研究。通讯作者: 宋金明, Email: jmsong@ms.qdio.ac.cn。

50cm 以下、尤其是 70cm 以下，贝壳和砂含量明显增多。

1.2 实验方法

总氮(TN)、总磷(TP)、有机磷(OP)、有机碳(OC)和生源硅(BSi)测定方法见文献(李学刚, 2005a, 2005b)。

重金属含量的测定：沉积物样品在 60~70℃ 下烘干磨细，过 160~180 目尼龙筛。称取经 110℃ 烘干的样品 0.1g 并置于聚四氟乙烯坩锅中，加入 HF—HNO₃—HClO₄ 溶解样品，然后利用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定元素含量。样品的分析在国土资源部青岛海洋地质研究所实验测试中心完成，分析的项目主要包括 Cu、Zn、Pb、Co、Ni、Cr、Cd、Li 等 8 种金属元素。

本文采用²¹⁰Pb测年法测定沉积物的年龄，利用浸取法对样品进行化学处理，用²⁰⁸Po作为示踪剂，BH1124 型 α 多道能谱仪测定²¹⁰Pb活度，计算平均沉积速率和每一层的沉积速率。

2 结果与讨论

2.1 沉积岩心年代分析与沉积速率

B3 岩心的²¹⁰Pb活度和过剩的²¹⁰Pb活度的分布模式如图 2 所示，呈典型的两区分布模式(李凤业等, 2003)，其特点是表层没有混合层，只有²¹⁰Pb的衰变区和平衡区。²¹⁰Pb剖面以 59cm 为界分为两部分。

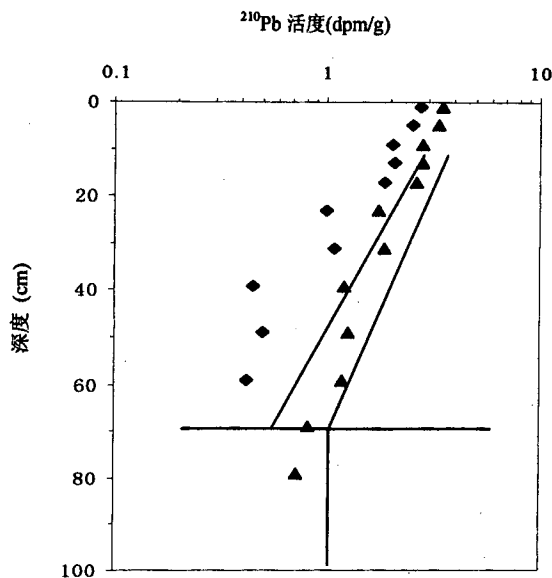


图 2 ²¹⁰Pb活度的垂直分布

Fig. 2 ²¹⁰Pb activity of B3 core sediments in Jiaozhou Bay

▲—²¹⁰Pb总量；■—²¹⁰Pb过剩量
▲—Total ²¹⁰Pb；■—surplus ²¹⁰Pb

在 0~59cm 为²¹⁰Pb的衰变区，²¹⁰Pb的活度在该区间呈指数衰减，在 59cm 以下为该柱状样的²¹⁰Pb本底区，²¹⁰Pb的放射性活度在 0.77dpm/g 左右波动。

本文对所取的岩心进行了²¹⁰Pb的分层测定，由绘图法确定²¹⁰Pb过剩，根据²¹⁰Pb活度垂直分布图，利用最小二乘法计算平均沉积速率(李凤业等, 2003)。公式如下：

$$D_R = \frac{H\lambda}{\ln \frac{I_0}{I_h}} \quad (1)$$

式中， D_R 为平均沉积速率， H 为深度， λ 为²¹⁰Pb的衰变常数， I_0 为沉积岩心表层的²¹⁰Pb放射性活度， I_h 为深度为 H 处的²¹⁰Pb放射性活度。

由于过剩的²¹⁰Pb是总的²¹⁰Pb减去沉积物中与²²⁶Ra平衡的²¹⁰Pb而得，并且过剩的²¹⁰Pb在沉积层中垂直分布也遵循衰变规律，借此可计算沉积物每一层的沉积速率(Othman, 2000)。公式为：

$$T_i = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_i}, S = H/T_i \quad (2)$$

其中 T_i 为上层沉积物与 i 层沉积物的年龄差； S 为沉积物每一层的沉积速率； H 为沉积的深度； λ 为²¹⁰Pb的衰变常数， A_0 为上层过剩的²¹⁰Pb的活度； A_i 是 i 层过剩的²¹⁰Pb活度。根据公式(1)和(2)，对 B3 岩心的平均沉积速率和每一层的沉积速率进行了计算。近百年来胶州湾的沉积速率如表 1 所示。

表 1 胶州湾近百年来沉积速率的变化趋势

Table 1 Sedimentation rates in recent hundred years in Jiaozhou Bay

深度(cm)	年代	沉积速率(cm/a)
0	2000~2003	0.64
4	1999~2000	1.60
8	1992~1996	0.60
12	1985~1989	0.60
16	1972~1975	0.48
22	1962~1966	0.31
38	1910~1915	0.30

从表中可以看出，虽然在某些站位和某些层，其沉积速率的变化较复杂，但总的趋势是随着年代的增加，胶州湾的沉积速率呈明显的上升趋势。如 1999 年左右，B3 站位的沉积速率高达 1.60cm/a，而之前仅为 0.60cm/a 左右，主要是由于八、九十年代是环胶州湾地区工农业迅速发展的时期，各种治理和管理措施较差，但从 2000 年以来由于治理和管理措施的不断加强，这种境况已经有所改善，沉积速率有所减小。

2.2 生源要素与富营养化效应

在人类活动的干预下，近海营养盐的输送量急

剧增加引起了水体的富营养化,并对整个水生系统造成了不利的影响。水体富营养化程度升高可致初级生产力的上升,它必然会在水底沉积物中留下相应的沉积记录,所以沉积物中营养盐(主要包括C、N、P、Si等)的含量水平可反映水体的富营养化程度,并且可作为其有效的指示因子。

从上个世纪80年代开始,人口膨胀、经济发展等人类活动造成了输入胶州湾的营养盐数量不断增加,造成了营养盐的浓度、结构和浮游植物的结构发生了重大变化。水体的富营养化不可避免的会引发赤潮,从1978年胶州湾第一次发生赤潮开始,到90年代赤潮的频率逐年增加。1980年青岛市区工业废水排放量为 $70.2 \times 10^6 \text{t/a}$,生活污水 $13.3 \times 10^6 \text{t/a}$,至1987年废水总量增加到 $145.6 \times 10^6 \text{t}$ (沈志良,2002)。从1980到1997年期间,化肥的使用量增加了3倍。从上述分析可以看出,人类活动的干预是胶州湾的水体富营养化的直接原因,而这些也必然反映在沉积物中各生源要素的组成和分布上。

2.2.1 生源要素

B3岩心的总有机碳(OC)、总氮(TN)、总磷(TP)和生源硅(BSi)的垂向分布如表2和图3所示。由图可以看出,OC、TN、TP和BSi的垂向分布特征类似,即自下而上虽有波动但大致趋势是逐渐增加的,最高值大致在表层和次表层。

有机质(OC)在沉积物中的聚集速率常被用作

指示过去生物生产力的一个有效的指示因子。B3岩心的OC含量随着深度的增加而呈明显的下降趋势,并且变化范围较大,在 $0.07\% \sim 0.45\%$ 之间,平均值为 0.38% ,最高值在次表层内,在表层有机碳的含量稍有下降,表明了有机质的输入稍有下降。

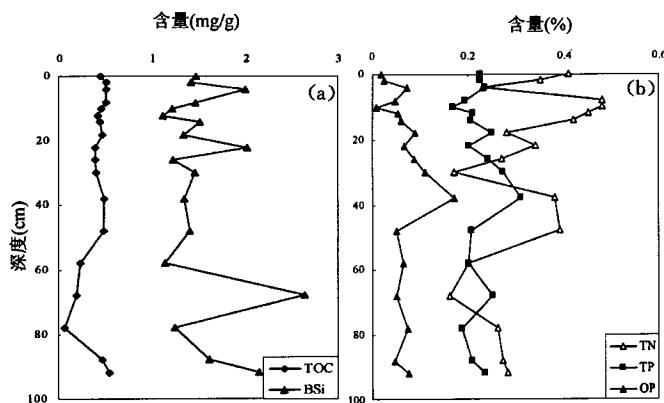


图3 胶州湾B3岩心沉积物中TN、TP、OC、OP和BSi的垂向分布

Fig. 3 The vertical distributions of TN, TP, OC, OP and BSi in Jiaozhou Bay B3 sediments

总氮(TN)是沉积物中所有形态氮的总和,是沉积物中可能参与循环的氮的最大量值(Lüet al., 2005)。由此可见,TN也是衡量初级生产力的一个较为有效的尺度。B3岩心沉积物中TN的垂直分布

表2 胶州湾B3柱状沉积物中各地球化学参数

Table 2 The geochemical parameters in B3 core sediment of Jiaozhou Bay

深度 (cm)	TN	TP	OP	OC	BSi	OC/OP	OC/TN	Si/N	Si/P	Cr Cu Zn Cd Pb Co Ni						
	‰			%												
0	0.41	0.29	0.12	0.44	1.46	213	11	36	50	66.5	87.8	89.3	0.613	28.8	12.1	28.0
2	0.35	0.26	0.11	0.50	1.41	186	14	40	54	60.9	70.3	83.1	0.476	29.3	12.5	28.8
4	0.23	0.26	0.10	0.50	1.99	202	22	86	76	63.9	63.0	76.9	1.79	27.7	12.1	26.9
8	0.48	0.29	0.14	0.50	1.45	357	10	30	50	74.6	62.6	88.8	0.854	28.4	14.7	33.9
10	0.48	0.29	0.12	0.45	1.21	132	9	25	42	82.6	82.9	112	0.643	36.3	18.7	42.7
12	0.45	0.29	0.12	0.41	1.11	100	9	25	38	80.1	68.7	109	0.919	32.2	17.6	40.2
14	0.42	0.23	0.08	0.44	1.51	86	10	36	65	80.2	60.5	96.8	0.485	32.2	17.3	39.3
18	0.28	0.23	0.08	0.46	1.33	128	16	47	58	78.7	68.0	110	0.905	32.4	16.8	36.3
22	0.34	0.18	0.04	0.39	2.02	87	11	59	112	69.1	54.2	94.8	0.493	30.7	15.2	33.2
26	0.27	0.29	0.15	0.38	1.22	92	14	45	42	58.3	63.3	74.6	0.576	27.0	12.7	26.7
30	0.17	0.26	0.11	0.40	1.46	95	24	86	56	47.6	57.6	62.4	0.701	23.0	10.6	21.6
38	0.33	0.32	0.13	0.48	1.35	116	15	41	42	37.1	58.6	49.6	0.622	18.2	8.41	18.9
48	0.33	0.31	0.15	0.49	1.41	124	15	43	45							
58	0.20	0.34	0.16	0.24	1.15	64	12	57	34							
68	0.16	0.30	0.12	0.20	2.65	34	13	166	88							
78	0.20	0.19	0.04	0.07	1.25	39	4	63	66							
88	0.27	0.27	0.11	0.48	1.64	103	18	61	61							
92	0.20	0.26	0.05	0.56	2.17	218	28	108	83							

波动较大,但总的趋势还是自下而上逐渐增大,并且最大值在表层。TN 的含量在 0.16‰~0.48‰之间,平均值为 0.32‰。

沉积磷一般很少用来指示水体富营养化程度,因为在海洋系统中聚集的磷大部分最终将通过硫还原被矿化。与总氮相比,TP 的变化幅度较小,范围在 0.17‰~0.31‰,平均值为 0.22‰。而 OP 的垂向变化虽然波动较大,但自上而下逐渐减小的趋势较为明显,其含量范围在 0.01‰到 0.18‰之间。有机磷可以直接影响初级生产力所需的溶解磷的可利用水平,并且沉积物中的有机磷可以用来粗略衡量有机质的生产力水平,而且其分解相对较慢,所以常被用作指示富营养化的一个较为有效的指示因子。有机磷的垂向变化恰好就说明胶州湾近百年来富营养化的演变大致趋势。

生源硅(BSi)在沉积物中的富集可反映水体的初级生产力的根本模式,并且在古生产力的研究中常作为指示因子。胶州湾沉积物 B3 岩心中 BSi 的含量在 1.11%~2.17%。与 TN、TP 不同的是,BSi 的垂向分布波动较大,在 4~6cm、22~24cm、68~70cm 和 92~94cm 均出现了峰值,这可能与胶州湾的藻华现象有关(李学刚等, 2005b)。

从某种意义上说,生源要素埋藏通量的变化可以反映一段历史时期内环境的变化特点和趋势。生源要素的埋藏通量主要由其在沉积物中的埋藏和保存来决定,并受到沉积速率、沉积物的孔隙度、微生物活性、生物扰动及底层水含氧量等因素的影响(Song et al., 2003)。沉积物中生源要素的埋藏通量的公式为:

$$BF = C_i S \rho_d = \frac{C_i S (1 - \phi)}{\frac{1 - \phi}{\rho_s} + \frac{\phi}{\rho_w}} \quad (3)$$

其中 ρ_d (g/cm^3) 为干密度,可表达为: $\rho_d = \frac{1 - \phi}{\frac{1 - \phi}{\rho_s} + \frac{\phi}{\rho_w}}$; BF [$\mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$] 是沉积物中生源要素的埋藏通量; C_i ($\mu\text{mol}/\text{g}$) 是沉积物中生源要素的含量; S (cm/a) 为沉积速率; ϕ (%) 是沉积物的含水率; ρ_s (g/cm^3) 是沉积物的密度,本文中定为 $2.56 \text{g}/\text{cm}^3$; ρ_w (g/cm^3) 是水的密度,取 $1.027 \text{g}/\text{cm}^3$ 。图 4 给出的就是近百年来胶州湾沉积物中各生源要素的埋藏通量。

从图 4 可以看出,所研究的胶州湾 B3 柱状样沉积物各生源要素的埋藏通量随不同的年代而呈明显且相似分布特征。在上世纪初 70 年代以前,埋藏

通量大致在一个比较低的水平上,说明在这期间几乎没有什么大的环境改变。从 80 年代开始,由于沿岸工农业的迅猛发展,在人类活动的影响和干预下,胶州湾海水的富营养化程度不断加重,作为与富营养化密切相关的生源要素,其埋藏通量不断增大,这种影响在 90 年代中后期表现得尤为严重。在这期间沉积物中生源要素的埋藏通量达到了近百年来最高值。如总氮的埋藏通量在这个时期也从 $3.93 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$ 增加到 $4.94 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,有机磷的埋藏通量从 80 年代初的 $0.46 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$ 在 90 年代中末期激增到 $1.57 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,总磷的埋藏通量在这个时期也从 $1.83 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$ 增加到 $5.05 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,而到了本世纪初,由于加大了沿岸治污措施,胶州湾的富营养化程度有所减轻,表现在各生源要素的埋藏通量显著下降,总氮的埋藏通量已经下降到了 $3.31 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,有机磷以及总磷的埋藏通量已经分别降至 0.15 和 $1.82 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,大致都恢复到了上世纪 80 年代的水平,说明了近年来城市生活污水、工业废水以及农用化肥农药的排放等陆源输入对胶州湾的影响已经得到了有效的遏制,胶州湾的整个生态环境有了较大的改善。

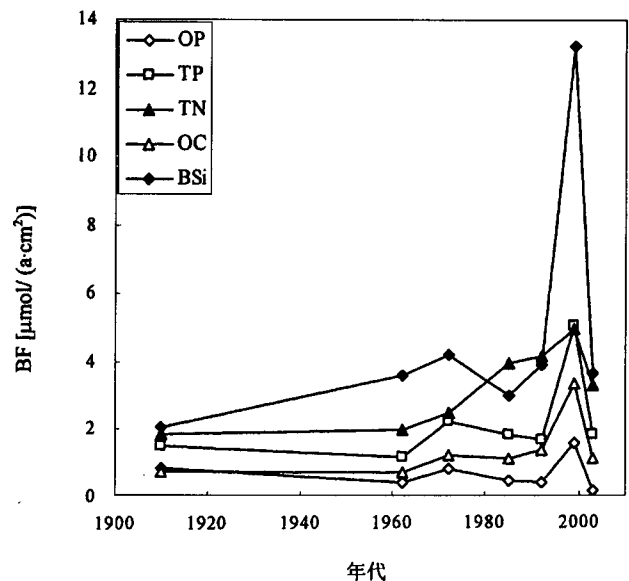


图 4 胶州湾 B3 岩心沉积物中各生源要素的埋藏通量
Fig. 4 The burial fluxes of biogenic elements of the B3 core sediments in the Jiaozhou Bay

2.2.2 生源要素间的比值

元素间的比值常被用来指示沉积物的来源和成岩变化。海洋沉积物中有机质主要有两个来源:陆源

输入和海洋自生,并且有较为明显的 C : N : P 比值,尤其是 OC/OP、OC/TN 比值已经被广泛用于有机质的来源追溯问题上。海洋浮游植物的 OC/OP、OC/TN 的比值分别为 106 : 1 和 6.6 : 1 (Redfield, 1963),藻类植物的 C/N 比在 4~10 之间,而陆源物质的 C/N 比值则要大于 20,因此元素间的比值可以用来指示有机质的物源 (Ruttenberg et al., 1997)。胶州湾 B3 岩心沉积物的 OC/OP、OC/TN、Si/N 以及 Si/P 值的垂向分布模式如图 5 所示。B3 岩心的 OC/OP 和 OC/TN 值均大于 Redfield 值,其中 OC/TN 值在 34~357 之间,OC/OP 在 6~55 之间,并且随着深度的增加而呈减小的趋势,OC/OP 和 OC/TN 值在大约 12cm 处有所倾斜,增加的趋势较为明显,说明这段时期沉积物主要是来源于陆源输入的趋势更加明显。该段时期恰好对应于大约是上世纪的 80 年代初,而这个阶段是青岛市工农业快速发展的一个阶段。虽然从上世纪 50 年代以来,尤其是 1979 年河流上游修建水库和筑坝,河流的输沙量急剧减少,甚至这些河流一度出现断流现象,但这些河流已经成为许多工厂、污水处理厂等重要的排污口。

Si/DIN 和 Si/P 比常用来判别浮游植物生长所需营养盐的限制性因子。一般来说,当 Si/P < 10 和 Si/DIN < 1 时,硅是胶州湾浮游植物的限制性因子,据研究 (Yang et al., 2003),胶州湾水体的 Si/P < 16 和 Si/DIN < 1,所以硅是胶州湾浮游植物生长的限制性因子。据沈志良 (2002) 的研究,胶州湾的高 DIN : PO₄-P (37.8 ± 22.9) 和较低的 SiO₃-Si : PO₄-P (7.6 ± 8.9) 和 SiO₃-Si : DIN (0.19 ± 0.15) 显示,在过去的 40 年里,胶州湾的营养盐结构已经从平衡到不平衡,造成这种现象的原因是多方面的,可能是由于浮游植物消耗了大量的硅并通过生物泵向下转

移,至最终沉积,造成了硅在沉积物中的高度富集使水体中的硅就相对缺乏,使浮游植物的生长成为硅限制 (李学刚等, 2005b)。如图 5 所示, B3 岩心的 Si/N 在 12~83 之间, Si/P 在 37~124 之间,其垂向分布的模式大致类似,波动较大,这与生源硅的分布模式变化复杂有关,但总的趋势是自下而上稍有增加。Si/N 和 Si/P 的分布模式及大小证明了硅是胶州湾浮游植物生长的限制因子。

2.3 重金属元素分析

近海沉积物中的重金属元素不仅蕴含着许多海洋地质和环境信息,而且能较好地显示该地区的污染情况,是开展地球化学研究和进行环境评价的基础资料 (Zwolsman, 1996; Widdows et al., 1997)。研究沉积物柱状样的重金属在不同沉积层的含量分布,可重建该区域的重金属污染历史。沉积物重金属剖面结合同位素测年技术应用为定量评价人类历史每个发展时期的环境质量,为自然环境演变提供了有用的工具。近年来,这种方法已经被广泛的用于近海沉积物中的研究中来 (Spencer et al., 1995; Ferrand et al., 1999)。

对胶州湾沉积物重金属的研究结果表明, Cr 的浓度在 37.1~82.6 μg/g 之间,平均值为 66.6 μg/g; Cu 的浓度在 54.2~87.8 μg/g 之间,平均值为 66.5 μg/g; Zn 的浓度在 49.6~112 μg/g 之间,平均值为 87.2 μg/g; Cd 的浓度在 0.48~1.79 μg/g 之间,平均值为 0.76 μg/g; Pb 的浓度在 18.2~36.3 μg/g 之间,平均值为 28.9 μg/g; Co 的浓度在 8.41~18.7 μg/g 之间,平均值为 14.1 μg/g; Ni 的浓度在 18.9~42.7 μg/g 之间,平均值为 31.4 μg/g,其垂向分布如图 6 所示。根据国家沉积物的质量标准 (GB18668-2002), Cu、Cd 属于二类沉积物,污染相对严重,其他的重金属污染如 Pb、Zn 和 Cr 的污染

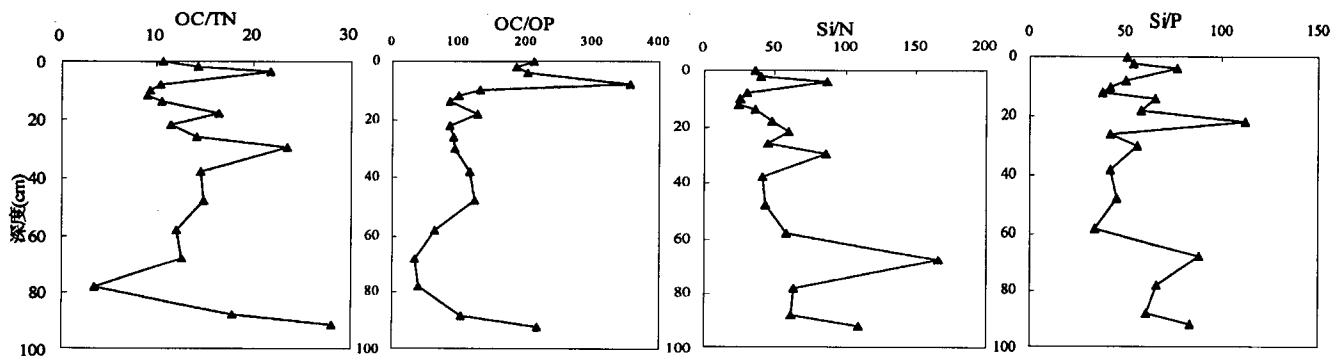


图 5 胶州湾 B3 沉积物的元素间比值

Fig. 5 The elemental ratios of the B3 sediments in the Jiaozhou Bay

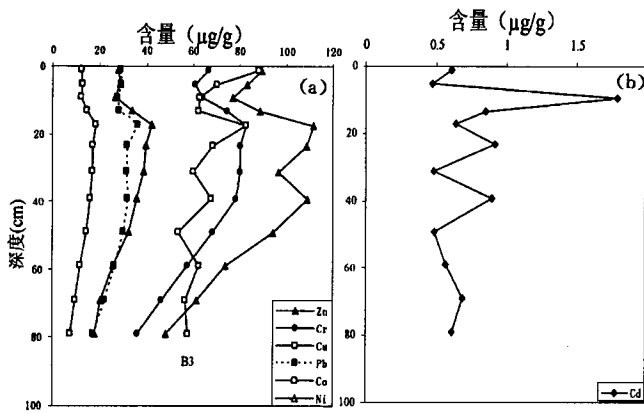


图 6 胶州湾沉积物重金属含量的垂直分布
Fig. 6 Vertical profiles of heavy metal contents of the sediments in the Jiaozhou Bay

相对较轻,均属一类沉积物。

从图中可以看出,大部分重金属的含量自下而上呈逐渐增大的趋势,但 Cd、Cu 和 Zn 的含量波动较大。所研究的重金属含量最小值在沉积层的底部,最高值除 Cu 表层外,其余的都在次表层,这种分布模式从一定程度上说明了该段时期内胶州湾的重金属的污染历史。对应于上世纪 70、80 年代是环胶州湾地区工农业的迅猛发展时期,重金属污染状况较严重,而由于采用了较为得力的管理和治污措施,从 90 年代末到本世纪初重金属的污染程度已经大大减轻。为评价胶州湾重金属的污染程度,本文从重金属的富集因子(EF)和地质累积指数(I_{geo})的角度进行了研究。

2.3.1 富集因子(EF)

重金属在沉积物中的含量分布与沉积物的粒度有很大的关系(Chen et al., 2000),大量的研究表明,随着沉积物颗粒由大变小,重金属的浓度一般会相应的增加,因为沉积物的颗粒越细,接触的面积越大,因而能吸附更多的重金属(Thuy et al., 1999),因此有必要对沉积物中重金属浓度进行归一化校正,以减少矿物组成和粒度分布的差异对重金属含量的影响,以获得环境演变和受人文活动冲击强度的信息(刘素美等, 1998)。常用的归一化元素有 Sr、Fe、Cs、Mn、Al、Li 等(Pilotre et al., 1978; Klinkhammer et al., 1981)。其中 Al 已经被广泛应用于沉积物中重金属的归一化研究,而 Li 是近年来才被用为参考元素的,Loring(1990)的研究表明, Li 不仅适宜做归一化的参考元素,并且部分地弥补了 Al 归一化的不足。为评价胶州湾重金属的污染程

度,对所研究的 B3 柱状样岩心重金属的富集因子(EF)进行了计算,公式如下:

$$EF = \frac{M_s}{\frac{X_s}{\frac{M_b}{X_b}}} \quad (4)$$

其中 M 是指所研究的金属元素; X 代表 Al 或者是 Li,本文采用 Li 作为参考元素; s 指沉积物,而 b 代表重金属的背景值,本文采用该金属元素在地壳中的丰度(Szefer et al., 1998)。当富集因子 EF 为 1 时,认为元素来源于地壳,当 EF 大于 10 时,该元素被认为是非地壳源的(蒋富清等, 2002)。表 3 显示的是重金属元素各沉积层的富集因子。可以看出,大部分重金属元素的富集因子大致在 1 附近或小于 1,表现出强烈的陆源属性。各重金属的富集因子的顺序为: $Cd > Pb > Cu > Zn > Cr > Co > Ni$,其中 Cd、Pb 和 Cu 是受人类活动影响最大的 3 种元素,污染状况较为严重,而 Co 和 Ni 是受人类活动影响较小的两种元素,污染较轻。

表 3 胶州湾沉积物重金属的富集因子(EF)

Table 3 The EF values of heavy metals of the sediments in the Jiaozhou Bay

深度 (cm)	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
1	0.33	0.79	0.63	1.52	1.15	0.25	0.19
5	0.24	0.51	0.47	0.95	0.94	0.21	0.15
9	0.29	0.52	0.50	4.09	1.01	0.23	0.16
13	0.29	0.44	0.49	1.64	0.87	0.23	0.17
17	0.25	0.46	0.48	0.97	0.88	0.24	0.17
23	0.28	0.43	0.54	1.59	0.89	0.25	0.19
31	0.28	0.39	0.49	0.86	0.91	0.25	0.19
39	0.28	0.45	0.56	1.63	0.94	0.25	0.17
49	0.28	0.40	0.54	0.99	0.99	0.25	0.18
59	0.29	0.57	0.53	1.43	1.07	0.26	0.18
69	0.33	0.72	0.61	2.41	1.26	0.30	0.20
79	0.39	1.13	0.75	3.29	1.54	0.37	0.27
平均值	0.29	0.57	0.55	1.78	1.04	0.26	0.18

2.3.2 地质累积指数(I_{geo})

地质累积指数(I_{geo})是由德国科学家 Muller(1969)提出的一种评价水环境沉积物中重金属污染状况的一个定量指标。其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{R \cdot B_n} \quad (5)$$

式中 C_n 是元素 n 在小于 $2\mu m$ 沉积物中的含量; B_n 为黏质沉积岩(即普通页岩)中该元素的地球化学背景值, R 为考虑各地岩石差异可能会引起的背景值的变化而取的系数(一般取值为 1.5)。根据 I_{geo} 值的大小,将沉积物中重金属的污染程度分为 6 个等级,

$I_{geo} < 1$: 未污染; $1 < I_{geo} < 2$: 偏轻度污染; $2 < I_{geo} < 3$, 轻度污染; $3 < I_{geo} < 4$, 中度污染; $4 < I_{geo} < 5$, 重度污染; $I_{geo} > 5$, 严重污染。表4是胶州湾B3柱状样岩心各沉积层的 I_{geo} 值。

从表4可以看出, B3岩心重金属的 I_{geo} 值除 Cr、Cd 和 Pb 外, 其余的都小于 0, 说明 Cr、Cd 和 Pb 的污染较其他重金属元素严重, 其中 Cr 的污染已是轻度污染, Cd 属于偏轻度污染。而 Co 和 Ni 几乎未造成污染。

表4 胶州湾沉积物中重金属的地质累积指数 (I_{geo})

Table 4 The I_{geo} of heavy metals of the sediments in the Jiaozhou Bay

深度 (cm)	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
1	2.15	0.09	-0.23	1.03	0.62	-1.63	-2.01
5	2.02	-0.23	-0.34	0.67	0.64	-1.58	-1.97
9	2.09	-0.39	-0.45	2.58	0.56	-1.63	-2.06
13	2.31	-0.40	-0.24	1.51	0.60	-1.35	-1.73
17	2.46	0.01	0.09	1.10	0.95	-1.00	-1.40
23	2.42	-0.26	0.05	1.62	0.78	-1.09	-1.48
31	2.42	-0.45	-0.12	0.69	0.78	-1.12	-1.52
39	2.39	-0.28	0.06	1.59	0.79	-1.16	-1.63
49	2.20	-0.61	-0.15	0.72	0.71	-1.30	-1.76
59	1.96	-0.38	-0.49	0.94	0.53	-1.56	-2.08
69	1.67	-0.52	-0.75	1.22	0.29	-1.82	-2.38
79	1.31	-0.49	-1.08	1.05	-0.04	-2.16	-2.57
平均值	2.12	-0.33	-0.30	1.23	0.60	-1.45	-1.88

重金属的富集因子和地质累积指数显示胶州湾沉积物的 Cd、Pb 和 Cu 是受人类活动影响较为严重的三种元素, 并且重金属在沉积层序的分布特征说明重金属的污染在上世纪 70、80 年代开始加重, 但在本世纪初, 这种状况已经得到较大改善。总的来说, 胶州湾重金属污染并不严重, 除了部分河口和近岸水域外, 大部分水域的水质和沉积环境质量较好。

如上所述, 沉积物中重金属的含量受到如沉积物来源、粒度和矿物组成等多种因素的影响, 如沉积物中有机质的含量可显著地影响重金属的含量和赋存形态 (Duzzin et al., 1988; Martincic et al., 1990)。一般来说, 沉积物中重金属的区域分布与沉积物中的有机碳、腐殖酸、硫化物和总磷的含量分布有着较为显著的正相关关系。因此, 重金属对近海污染物的迁移沉积有指示作用。本文对有机碳、总氮以及总磷与重金属之间的 Pearson 相关分析如表 5 所示。

表 5 显示除 Cd 外, 其他各重金属元素之间的相关性较好。类似的, 除了 Cd 之外, 重金属元素与有机碳、总磷的相关性也较好, 有机碳与 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、Co 以及 Ni 的相关系数分别为 0.74、0.35、0.73、0.25、0.79、0.59 和 0.61。总磷和 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、Co 以及 Ni 的相关系数分别为 0.49、0.36、0.60、0.34、0.51、0.60 和 0.55。与有机碳和总磷相比较而言, 重金属元素与总氮的相关性就较差, 除了 Cd 与总氮的相关系数为 0.60 外, Pb、Co 和 Ni 与总氮几乎不相关。上述结果表明, 重金属与有机质在沉积物中的富集密切相关, 除 Cd 外, 重金属元素与有机碳、总磷的相关性也较好, 则说明了 Cr、Cu、Zn、Pb、Co 以及 Ni 的可能来源相同或类似。

表5 重金属之间以及重金属与有机碳、总磷和总氮的 Pearson 相关系数 ($p < 0.05$)

Table 5 The Pearson correlation coefficients between heavy metals and OC, TP and TN ($p < 0.05$)

	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
Cu	0.37	1					
Zn	0.96	0.45	1				
Cd	0.07	-0.06	-0.02	1			
Pb	0.95	0.46	0.96	-0.02	1		
Co	0.95	0.26	0.95	-0.06	0.93	1	
Ni	0.96	0.32	0.95	-0.06	0.93	0.99	1
OC	0.74	0.35	0.73	0.25	0.79	0.59	0.61
TP	0.49	0.36	0.60	0.34	0.51	0.60	0.55
TN	0.38	0.33	0.36	0.60	0.27	0.16	0.22

2.4 人类影响因子

在工业革命给人们带来福祉的同时, 我们不能不看到人类活动在自然界上打下的烙印。近岸海域是最易受人类活动影响的区域, 随着城市人口的迅速膨胀和工农业的飞跃式发展, 工厂的污水和居民生活废水大量倾泻到河口和海湾地区、入海河流所经过的农田施用的肥料和农药有相当的部分被冲刷经河流而流入海湾、日益严重的围海造地和修堤筑坝阻碍了河口区的水流畅通并增加了淤泥沉积, 另外停留在河口湾的船舶所产生的燃料油泄和生活废水倾泻于海。以胶州湾为例, 在湾东部主要受工业废水和居民生活污水的影响; 在湾北部和东北方向主

表6 胶州湾沉积物中生源要素和重金属的人类影响因子

Table 6 The anthropogenic factors of biogenic elements and heavy metals of the sediments in the Jiaozhou Bay

	OC	TN	TP	BSi	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni
AF	2.26	1.06	0.74	3.01	1.34	1.94	1.47	1.7	1.72	1.3	1.34

要受养殖污水的影响;湾北部是大沽河的入海口,主要受河流排放的影响等。因此,如何评价人类活动在沉积环境演变中的作用对于评价环境质量和预测未来变化的趋势具有十分重要的意义。本文根据 Wang 等(2004)的研究,以 1980 年以前的生源要素及重金属的埋藏通量的平均值作为背景值,以 1980 年到 2000 年左右的埋藏通量为人类影响值,计算人类影响因子如表 6 所示。计算公式如下:

$$AF = \frac{F_a - F_b}{F_b} \quad (6)$$

其中 AF 为人类影响因子; F_a 为 1980 年前未受人类活动影响时各环境参数埋藏通量的平均值; F_b 为 1980 年至 2000 年受人类活动影响较大的时期各参数的埋藏通量的平均值。

表 6 显示在人类活动的影响下,生源要素以及重金属向胶州湾沉积物的输送量都有一定程度的增加,大致增加了 0.74~3.01 倍,并且增加的程度不一。以重金属为例,受人类活动影响较明显的重金属有 Cu、Cd 和 Pb,而 Co 和 Ni 受人类活动的影响就相对较小,这与前面关于重金属的富集因子和地质累积指数的研究中的结论是一致的。

3 结论

本文研究了胶州湾沉积物中生源要素(C、N、P、BSi)以及重金属的含量水平,并在结合²¹⁰Pb测年的基础上,评述了近百年来胶州湾在人类活动的干预下其沉积环境演变的历程。据此,可将胶州湾的环境演变过程分为三个阶段:1980 年以前,1980 年至 2000 年左右和 2000 年后。第一阶段可以看作是胶州湾环境演变的一个背景值,该段时期内明显的特征是相对较低的沉积速率,较轻的重金属污染和富营养化状况;第二阶段是青岛地区工农业迅猛发展的阶段,加上各项治污措施和保护措施不当,这段时期胶州湾的环境一度恶化,是人类活动影响最为明显的阶段;第三个阶段是胶州湾环境质量不断改善的阶段,由于各项治污措施的制定和制度的不断完善,到本世纪初,胶州湾的环境质量较 20 世纪的最后 20 年里有了较大的改善。通过研究表明,这一系列变化大致可归因于人类活动的影响,因此这些信息对于治理和保护胶州湾的环境和对胶州湾环境的未来发展趋势具有十分重要的作用。

参 考 文 献

- 蒋富清,李安春. 2002. 冲绳海槽南部表层沉积物地球化学特征及其物源和环境指示意义. 沉积学报, 20(4): 680~686.
- 李凤业,宋金明,李学刚,汪亚平,齐君. 2003. 胶州湾现代沉积速率和沉积通量研究. 海洋地质与第四纪地质, 23(4): 29~33.
- 李学刚,宋金明,李宁,袁华茂,高学鲁. 2005a. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征. 海洋与湖沼, 36(6): 82~91.
- 李学刚,宋金明,袁华茂,李凤业,孙松. 2005b. 胶州湾沉积物中高生源硅含量的发现—胶州湾浮游植物生长硅限制的证据. 海洋与湖沼, 36(6): 92~99.
- 刘素美,张经. 1998. 沉积物中重金属的归一化问题——以 Al 为例. 东海海洋, 16(3): 48~55.
- 沈志良. 2002. 胶州湾营养盐结构的长期变化对生态环境的影响. 海洋与湖沼, 33(3): 322~331.
- Chen J S, Wang F Y, Li X D, Song J J. 2000. Geographical variations of trace elements of the major rivers in eastern China. Environmental Geology, 39(2): 1334~1340.
- Duzzin B, Pavoni B, Donazzolo R. 1988. Macroinvertebrate communities and sediments as pollution indicators for heavy metals in the River Adige (Italy). Water Research, 22: 1353~1363.
- Ferrand J L, Hamlin B, Mocano A. 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventors and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). Continental Shelf Res., 20: 2~6.
- Klinkhammer G P, Bender M L. 1981. Trace metal distributions in the Hudson River Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2: 629~643.
- Loring D H. 1990. Lithium—a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Marine Chemistry, 29: 155~68.
- Lü X X, Song J M, Li X G, Yuan H M, Zhan T R, Li N, Gao X L. 2005. Geochemical characteristics of nitrogen in the southern Yellow Sea surface sediments. Journal of Marine System 56: 17~27.
- Martincic D, Kwokal Z, Branica M. 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments. I. The Limski Kanal (North Adriatic Sea). Science of the Total Environment, 95: 201~215.
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geojournal, 2: 108~118.
- Othman I, Al-Masri M S, Al-Rayyes A H. 2000. Sedimentation rates and pollution history of the eastern Mediterranean Sea: Syrian coast. The Science of the Total Environment, 248: 27~35.
- Pilotte J O, Winchester J W, Glassen R C. 1978. Detection of heavy metal pollution in estuarine sediments. Air Soil Poll., 9: 393~398.
- Redfield A C, Ketchum B H, Richard F A. 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill M N, ed. The Sea, vol. 2. New York: Wiley, 26~87.
- Ruttenberg K C, Goni M A. 1997. Phosphorus distribution, C : N : P ratios, and $\delta^{13}C_{org}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. Marine Geology, 139: 123~145.
- Song Jiming, Luo Yanxin, Lü Xiaoxia, Li P C. 2003. Forms of phosphorus and silicon in the natural grain size surface sediments of the southern Bohai Sea. China J. Oceanol. Limnol., 21: 286~292.
- Spencer K J, De Carlo E H, Mcmurtry G M. 1995. Isotopic clues to sources natural and anthropogenic Lead in sediments and soils from O'ahu. Hawaii'i Pac. Sci. 49: 492~510.

- Szefer P, Kusak A, Szefer K. 1998. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Applied Geochemistry*, 13: 293~304.
- Thuy H T, Tobschall H J, An P V. 1999. Trace element distributions in aquatic sediments of Danang—Hoian area, Vietnam. *Environmental Geology*, 39(7): 733~740.
- Wang G P, Liu J S, Tang J. 2004. The long-term nutrient accumulation with respect to anthropogenic impacts in the sediments from freshwater marshes (Xianghai Wetlands, Northeast China). *Water Research*, 38: 4462~4474.
- Widdows J, Nasci C, Fossato V U. 1997. Effects of pollution on the scope for growth of mussels from the Venice Lagoon, Italy. *Marine Environmental Research*, 43: 69~79.
- Yang D F, Zhang J, Gao Z H, Chen Y, Sun P Y. 2003. Examination of silicate limitation of primary production in Jiaozhou Bay, China II: Critical value and time of silicate limitation and satisfaction of the phytoplankton Growth. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 21: 46~63.
- Zwolsman J J. 1996. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from Scheldt Estuary, South-West Netherlands. *Estuary, Coastal and Shelf Science*, 43: 55~79.

Human Impacts on Environmental Changes in the Last One Hundred Years of the Jiaozhou Bay

DAI Jicui^{1,2)}, SONG Jinming¹⁾, LI Xuegang¹⁾, YUAN Huamao¹⁾, ZHENG Guoxia^{1,2)}, LI Ning^{1,2)}

1) *Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*

2) *The Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

Abstract

Geochemical analyses are used to assess how the sediment records reflect the environmental changes of the Jiaozhou Bay. In the Last one hundred years, especially the last two decades, the Jiaozhou Bay has been greatly impacted by the increase of industrial activities and human interventions. A dated core sediment by ²¹⁰Pb chronology was analyzed for concentrations of trace metals such as Li, Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Zn together with C, N, P and BSi. Moreover, the burial fluxes of biogenic elements combined with the sedimentation rates were also calculated. The results showed that the development of the Jiaozhou Bay environment in the last one hundred years can be divided into three stages: (1) before the 1980s characterized by the relatively low sedimentation rate, weak heavy metal pollution and scarce eutrophication; (2) from the 1980s to 2000 or so, accelerating in the 1990s, during which high sedimentation rates, heavily polluted by heavy metals and biogenic elements as well as the frequent occurrence of red tide; (3) after 2000, the period that the improvement of environment, the whole system has been meliorated including the heavy metal pollution and hypereutrophication.

Key words: geochemical records; environmental changes; biogenic elements; heavy metal; sediment; the Jiaozhou Bay