

渤海湾某些重金属及其他 元素的分布与转移*

黄 华 瑞 (执笔)

(中国科学院海洋研究所)

渤海湾是北京和天津工业废水与生活污水排放的海区, 这些废水与污水主要通过永定新河和蓟运河从北塘口入海, 天津南部的污水还通过南排污河从大沽口入海。为了研究渤海湾的污染状况, 在 1978—1981 年对其海水、悬浮体、生物体、沉积物以及沉积物间隙水中 Hg, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, As, Co, U, Ni 等元素的含量分布特征进行了调查。本文是调查研究结果的综述。

一、采样与分析方法

1. 采样方法

海水样品用塑料桶和 2L 有机玻璃采水器取样, 底质样品用 50 型大洋采泥器取样, 柱样用重力取样管取样。采样站位见图 1。

2. 分析方法

海水经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行溶解态的测定。过滤后滤膜上的悬浮物进行颗粒态的测定。

(1) Zn, Cu, Pb, Cd 的测定: 海水直接用单池示差反向极谱法测定。生物样品经干燥、粉碎后在 450°C 下灰化, 加盐酸溶解测定。

(2) Hg 的测定: 总汞经 KMnO_4 室温消化, SnCl_2 还原后用冷原子吸收法测定。颗粒汞经 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 消化后用冷原子吸收法测定。生物样品经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--KMnO}_4$ 消化后用冷原子吸收法测定。甲基汞经盐酸浸提, 巯基棉浓缩, 苯萃取后用气相色谱法测定。

(3) Cr 的测定: 经氢氧化铁共沉淀后, 用二苯胺基脲分光光度法测定, 或经 Aliquat-336 萃取后用无焰原子吸收分光光度法测定。

(4) Co 的测定: 经 8-羟基喹啉共沉淀后, 用 5-Cl-PADAB 法测定。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1227 号。

本课题是由中国科学院海洋研究所、南开大学和中国科学院动物研究所承担完成的, 参加者有黄华瑞、郑舜琴、刘明星、马锡年、李延、廖先贵、吴景阳、熊孝先、谭燕翔、陈叙龙、陈甫华、游道新等, 执笔人根据调查研究结果写成报告, 曾在 1982 年召开的鉴定会上宣读, 现整理成文发表。

收稿日期: 1985 年 7 月 1 日。

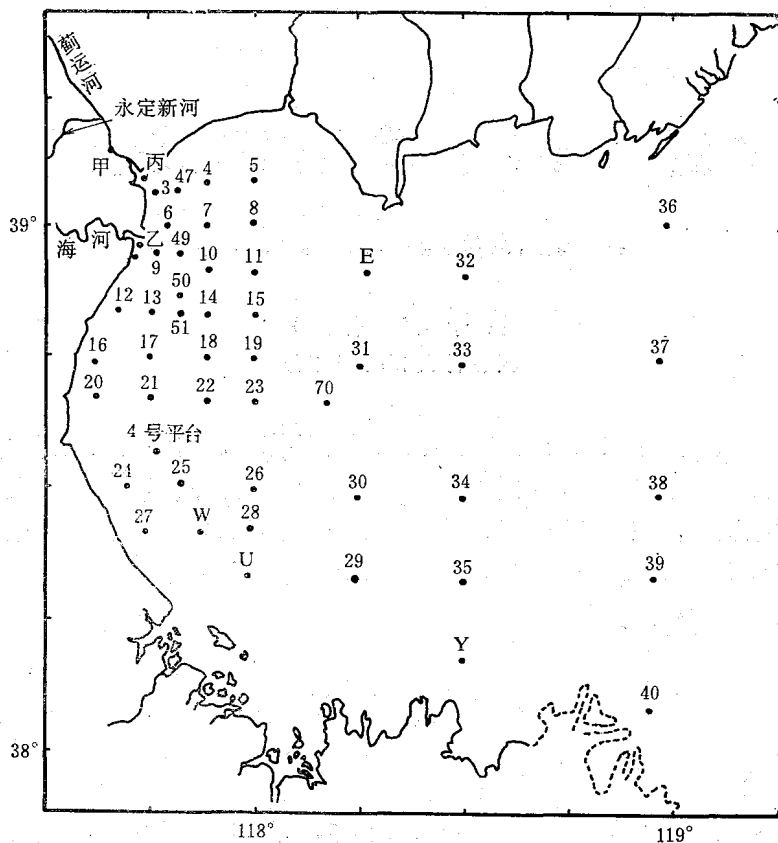


图1 渤海湾调查站位图

(5) As 的测定: 经氢氧化铁共沉淀后, 用 DDC-Ag 法测定。

(6) U 的测定: 用偶氮氯磷 III 法测定。

(7) 间隙水中的 Zn, Cu, Pb, Cd 用阳极溶出极谱法测定。

(8) 底质中 Hg 的测定: 样品经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 及 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 消化后, 用冷原子吸收法测定。

(9) 底质中 As 的测定: 样品经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消化后, 用 DDC-Ag 法测定。

(10) 底质中 Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Mn 的测定: 样品经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消化后, 用火焰原子吸收法测定。

二、渤海湾不同介质中 Hg, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, As 等元素的分布特征

(一) 渤海湾海水中几种化学元素的分布

1. 汞

渤海湾海水中总汞含量在痕量至 $0.049\mu\text{g/L}$ 范围内变动, 平均为 $0.017\mu\text{g/L}$ 。近岸河

表 1 渤海湾海水中几种元素的含量 ($\mu\text{g/L}$)

元素名称	含量范围	平均值
总汞	痕量—0.049	0.017
Cd	0.02—0.40	0.18
Pb	0.02—0.18	0.068
Cu	0.28—1.55	0.88
Zn	1.3—30	7.66
Cr	痕量—1.63	0.40
Co	0.03—0.39	0.16
As	1.0—4.5	1.88
U	1.6—5.5	3.3

注：表中元素除总汞外均为溶解态。

口区含量较高，并随离岸距离的增加而降低，至海湾中部含量降至检测限 ($0.001\mu\text{g/L}$) 以下。从季节变化看，河口区 6 月份含量比 8 月份高。湾内以北塘口含量最高，如 1979 年 6 月和 1980 年 6 月含量分别为 0.036 和 $0.049\mu\text{g/L}$ 。在蓟运河与永定新河汇合处的甲站含量最高，如 1979 年 8 月和 1980 年 6 月含量分别为 0.148 和 $0.214\mu\text{g/L}$ ；河水流到北塘口的 3 站，汞含量急速下降至原来的 $1/4$ 。

表 2 海水中汞含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
太平洋东北部	$0.012—0.030\mu\text{g/kg}$	Williams, 1974
大西洋东北部	$0.013—0.018\mu\text{g/kg}$	Leathland, 1971
开阔海域	$0.01—0.05\mu\text{g/L}$	Brewer, 1975
开阔海域	$2—10\text{Pmol/kg}$	Bruland, 1983
开阔海域	$5.8\pm 2.1\text{ng/L}$	西村雅吉, 1979
白令海、南太平洋、日本海、南海和印度洋	$3—6\text{ng/kg}$ 平均值 5.3ng/kg	Nishimura, 1983
西北大西洋开阔海域	$6—11\text{ng/kg}$	Fitzgerald, 1976
西北大西洋大陆架	122ng/L	

渤海湾海水中汞含量除河口区略高外与表 2 报道相近，说明渤海湾海水中汞含量仍处于通常浓度范围内，与近岸海水相似，没有明显的污染。

2. 锌

渤海湾海水中溶解锌含量在 $1.3—30\mu\text{g/L}$ 之间变化，平均为 $7.66\mu\text{g/L}$ ，分布比较均匀，仅 1980 年 8 月在海湾中部出现高值区。

表 3 海水中锌含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
东北太平洋	平均值 $1.6\mu\text{g/L}$	Zirino, 1971
东北大西洋	$2.5\text{--}22.0\mu\text{g/L}$	Riley, 1972
开阔海域	$1\text{--}50\mu\text{g/L}$ 平均值 $3\mu\text{g/L}$	Brewer, 1975
挪威海	130ng/L	Danielsson, 1985
大西洋表层水	400ng/L	Danielsson, 1985
开阔海域	$0.05\text{--}9\text{nmol/kg}$	Bruland, 1983

从表 3 可知,渤海湾海水中锌含量接近大洋海水中锌含量,未发现锌污染。

3. 铜

渤海湾海水中溶解铜的含量在 $0.28\text{--}1.55\mu\text{g/L}$ 范围内,平均为 $0.88\mu\text{g/L}$ 。近河口区含量略高,其他区域分布较为均匀,反映出少量陆源污染。

表 4 海水中铜含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
巴芬湾	$0.18\text{--}0.30\mu\text{g/L}$	Campbell, 1980
北太平洋	$0.10\text{--}0.40\mu\text{g/L}$	Boyle, 1977
北大西洋	$0.10\text{--}0.30\mu\text{g/L}$	Moore, 1978
圣劳伦斯湾	$0.61\mu\text{g/L}$	Yeats, 1976
地中海	1.43nmol/kg	Spivack, 1983
开阔海域	$0.5\text{--}6\text{nmol/kg}$	Bruland, 1983
开阔海域	$0.5\text{--}1.4\text{nmol/kg}$	Boyle, 1981
巴拿马湾	$3\text{--}4\text{nmol/kg}$	Boyle, 1981
马尾藻海	1.2nmol/kg	Bruland, 1983
挪威海	90ng/L	Danielsson, 1985

与表 4 比较可知,渤海湾铜含量基本上仍属正常,仅河口区有少量陆源污染。

4. 铅

渤海湾海水中溶解铅的含量在 $0.02\text{--}0.18\mu\text{g/L}$ 范围内;平均为 $0.068\mu\text{g/L}$ 。在整个海湾内分布较均匀,仅河口区略高;含量也较稳定,季节变化不大。

与表 5 比较,渤海湾海水中铅含量较低,接近大洋海水中的浓度,未发现铅污染。

5. 镉

渤海湾海水中溶解镉的含量变化幅度不大,在 $0.02\text{--}0.40\mu\text{g/L}$ 范围内,平均在 0.18

表 5 海水中铅含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
开阔海域	0.02—0.1 $\mu\text{g/L}$	Brewer, 1975
开阔海域	5—175 pmol/kg	Bruland, 1983
波罗的海	0.05—0.2 $\mu\text{g/L}$	Magnusson, 1980
近岸表层海水	0.1—3.3 $\mu\text{g/L}$	Patterson, 1976
北极海	0.021—26 ng/kg	Mart, 1983
大西洋	0.02—0.11 $\mu\text{g/L}$	Tatsumoto, 1963
地中海	0.02—0.20 $\mu\text{g/L}$	Tatsumoto, 1963

$\mu\text{g/L}$ 左右。季节变化幅度不大。大面分布比较均匀,仅河口含量较高,如北塘口的 3 站和海河口的乙站。镉含量在河口呈现高值,并随离河口距离之增加而降低。

表 6 海水中镉含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
开阔海域	0.01—0.6 $\mu\text{g/L}$	Brewer, 1975
北大西洋	0.07—0.71 $\mu\text{g/L}$	Riley, 1972
太平洋东北部	0.005—0.125 $\mu\text{g/L}$	Bruland, 1978
利古里亚海	0.1—0.8 $\mu\text{g/L}$	Fukai, 1974
波罗的海	0.03—0.06 $\mu\text{g/L}$	Magnusson, 1980
地中海	48 pmol/kg	Spirack, 1983
挪威海	平均值 22 ng/L	Danielsson, 1985
太平洋赤道区	80 pmol/kg	Boyle, 1981

由表 6 可知,渤海湾海水中镉含量与其他海域的含量相近,可认为仍属正常,陆源污染对海湾影响不大。

6. 铬

渤海湾海水中溶解铬的含量在痕量至 1.63 $\mu\text{g/L}$ 之间变化,平均为 0.40 $\mu\text{g/L}$ 。大沽口和北塘口含量较高,并随离岸距离的增加而降低。大沽口的乙站 1980 年 6 月含量最高,达 1.63 $\mu\text{g/L}$ 。蓟运河和永定新河汇合处的甲站 1979 年 8 月溶解铬含量也高达 0.89 $\mu\text{g/L}$,而到河口的 3 站则降为 0.51 $\mu\text{g/L}$ 。从年变化看,1981 年铬含量较低,1979 年较高;从季节变化看,6 月份含量比 8 月份高,这可能与夏季雨量及河水径流量增加有关。渤海湾颗粒铬含量较高,河口最高,如 1980 年 6 月在永定新河与蓟运河交汇处的甲站高达 26 $\mu\text{g/L}$ 。颗粒铬含量比溶解铬高几倍至几十倍,所以颗粒铬是渤海湾铬污染的主要形态。

与表 7 比较可知,渤海湾海水中溶解铬含量除河口外,均不甚高,与国外有关报道相

近,但颗粒铬含量较高。

表 7 海水中铬含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
开阔海域	0.16—0.26 $\mu\text{g/L}$	Bruland, 1983
英国沿岸	0.31—0.65 $\mu\text{g/L}$	Elderfield, 1970
地中海	0.25—0.95 $\mu\text{g/L}$	Fukai, 1967
圣劳伦斯湾	0.23—0.25 $\mu\text{g/L}$	Campbell, 1984

7. 砷

渤海湾海水中溶解砷的含量在 1.0—4.5 $\mu\text{g/L}$ 范围变化,近岸高,海湾中部和黄河口附近低,北塘口和大沽口最高,尤其在河口闸外的乙站,高达 4.5 $\mu\text{g/L}$,而大部分海域含量在 1—3 $\mu\text{g/L}$ 之间。其垂直分布较均匀。1981 年永定新河溶解砷含量为 7.6 $\mu\text{g/L}$,蓟运河口为 6.2 $\mu\text{g/L}$,海河口闸内为 5.4 $\mu\text{g/L}$,而海湾中部在 1 $\mu\text{g/L}$ 左右(李全生等,1982)。海湾西北部河口区砷浓度高于大洋海水的浓度,这说明与陆源污染和河流排污有关。河口区砷的分布具有明显的浓度梯度。其他区域分布比较均匀,与表 8 比较,接近大洋海水中的浓度。

在盐度 27—32‰ 范围内,溶解砷含量与盐度呈负相关关系,说明渤海湾海水中溶解砷具有保守性,主要由大陆径流和海水物理混合过程所控制。从年变化看,1980 年溶解砷平均浓度为 1.71 $\mu\text{g/L}$,而 1981 年略有上升,平均浓度为 2.05 $\mu\text{g/L}$ 。

表 8 海水中砷含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
开阔海域	15—25nmol/kg	Bruland, 1983
美国东南部大陆架	1.0—1.6 $\mu\text{g/L}$	Waslenchuk, 1978
太平洋	1.17—1.60 $\mu\text{g/L}$	Andreac, 1978
大阪湾	1.56—2.45 $\mu\text{g/L}$	Gohda, 1975
大西洋	17—23nmol/L 平均值 19.9nmol/L	Burton, 1983

8. 钴和铀

渤海湾海水中钴的含量在 0.03—0.39 $\mu\text{g/L}$ 之间,平均为 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。河口较高,舌状高区从河口向海湾中部延伸,其他海域变化不大。

从表 9 可知,渤海湾钴含量与有关海域基本相近,仅河口有少量陆源影响,未发现明显钴污染。

渤海湾海水中铀含量在 1.6—5.5 $\mu\text{g/L}$ 之间,平均为 3.3 $\mu\text{g/L}$;分布比较均匀,与大洋海水的铀含量近似,未发现污染来源。

表 9 海水中钴含量的有关报道

海 域	含 量 范 围	文 献
开阔海域	0.27 $\mu\text{g/L}$	Schutz, 1965
大西洋	0.13—0.25 $\mu\text{g/L}$	
东太平洋	0.18 $\mu\text{g/L}$	
印度洋	0.6 $\mu\text{g/L}$	
墨西哥湾	0.04 $\mu\text{g/L}$	
利古里亚海	多数 $<0.15\mu\text{g/L}$, 平均 0.49 $\mu\text{g/L}$	Frache, 1976
开阔海域	$\leq 0.1\text{nmol/kg}$	Bruland, 1983
北大西洋	25 ng/L	Robertson, 1972

(二) 渤海湾底质间隙水中重金属的分布

渤海湾表层底质间隙水中重金属 (Zn, Cu, Pb, Cd) 的分布受底质环境的影响 (李延等, 1982), 其含量在河口还原区较高 (如北塘口), 向海湾中部递减, 其范围见表 10。

表 10 渤海湾表层底质间隙水中重金属含量 ($\mu\text{g/L}$)

元 素	含 量 范 围	平 均 值
Zn	10—18	13.8
Cu	1.9—5.6	2.9
Pb	0.67—1.2	0.85
Cd	0.067—0.17	0.11

河口还原区重金属含量呈现由高到低的舌状分布, 而在海湾中部又出现不同程度增高的趋势。氧化区域间隙水中 Zn, Cu, Cd 的含量接近海水中的浓度, 而 Pb 的含量比海水约高十倍。河口区重金属含量较高说明存在重金属污染, 尤其是 Pb 的污染。

(三) 渤海湾沉积物中几种化学元素的分布

渤海湾表层沉积物中几种元素的含量见表 11。

1. 汞

渤海湾北塘口在水深小于 3m 的浅水区为总汞含量大于 0.2 mg/kg 的高区, 并向海湾中部递减, 成环带状分布。总汞含量大于 0.05 mg/kg 的近岸较高区, 沿海岸向南延伸至歧口附近, 成带状分布。其它区域含量均小于 0.05 mg/kg (郑舜琴等, 1985; 张湘君等,

1985)。

表 11 渤海湾沉积物中几种元素的含量 (mg/kg)

元 素	含 量 范 围	平 均 值	页岩平均值
Hg	0.005—0.56	0.065	0.4
Zn	35.3—151.2	73.6	95
Cu	7.8—36.2	26	45
Pb	11.6—41.2	22.4	20
Cd	0.04—0.54	0.15	0.3
Cr	26.7—66.7	49*	90
As	8.88—18.1	13.8	13
Co	7.5—16.1	13.3	19
Ni	16.8—45.2	34.4	68
Mn	248—1007	626	850

注: 样品用 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ 消化, 测得结果偏低, 相当于总含量的 60—70%。

2. 锌

沉积物中锌的最高含量区在渤海湾大沽口, 北塘口附近及歧口附近浅海区是含量较高区, 海湾北岸含量最低; 在大部分海域, 其含量在 50—80 mg/kg 之间。

3. 铜

海湾北岸沉积物中铜含量最低, 北塘口北部沿岸、大沽口及唐家河口局部海域为高含量区, 并向海湾中部方向递减。大部分海域铜含量在 24—28mg/kg 范围内变化。

4. 铅

铅的高含量区分布在北塘口和大沽口, 最低含量区在海湾北部近海, 大部分海域含量在 15—25mg/kg 之间, 变化不明显。从渤海湾沉积物“背景区”算出的铅的背景值(25mg/kg) 高于“页岩标准值”, 说明海湾内普遍存在铅积累的趋势。

5. 镉

渤海湾沉积物中镉的含量较低, 大部分海域在 0.12—0.20mg/kg 之间, 在北塘口和大沽口局部海域含量略高。

6. 砷

砷的分布总趋势是南高北低, 在海湾西南部四女寺减河—套尔河口外离岸 20 海里左右形成含量大于 16mg/kg 的最高区, 而北部近岸则为最低区, 西北部北塘口外形成含量大于 14mg/kg 的次高区。

7. 铬、钴、镍

海湾北部近岸其含量均较低,除北塘口和大沽口铬含量略高外,在整个海湾分布比较均匀,变化不大(吴景阳等,1985)。

上述说明,沉积物中重金属的分布受自然沉积环境和底质粒度的控制。如海湾北部近岸底质粒度粗,含粘土和有机质少,重金属含量就低,而以细粒为主的底质,重金属含量就较高。

按背景值评价渤海湾底质的污染状况可知,大沽口和北塘口近岸底质受到汞、铅、锌、铜、镉等不同程度的污染。北塘口附近总汞含量超过 0.05mg/kg 的区域向南延伸,占整个海湾面积的 6% 左右。在海湾西北部河口区沉积物中汞、锌、铅、铜等元素有富集,在南部近岸区砷含量较高。海湾大部分海域除铅外仍维持自然本底的状态。

(四) 渤海湾生物体中几种化学元素的含量

1. 底栖和浮游动物的重金属含量

渤海湾毛蚶中重金属的含量是岸边高,海湾中部低。生长在北塘口和海河口附近的毛蚶,其体内汞、镉、铅、锌、铜的含量较高,离河口较远则含量较低。这与海水和底质中含量的分布趋势相似,反映了环境的影响。毛蚶体内汞含量随海水和底质中的汞含量而变化,两者呈线性关系。由此即可看出毛蚶体内重金属的积累与环境的关系。

表 12 渤海湾毛蚶中重金属的含量 (mg/kg)

元 素	含 量 范 围 (湿重)	平 均 值
Hg	0.003—0.052	0.021
Cd	0.07—0.89	0.26
Pb	0.03—0.65	0.19
Cu	0.05—0.86	0.26
Zn	2.2—15.2	7.7

毛蚶体内重金属含量因季节而异,汞含量是春、秋季较高,夏、冬季较低;锌、铅含量是春、夏高;铜含量是秋、冬高;镉含量是秋季高。这种季节差异可能与毛蚶的生活习性以及对不同重金属的吸收机制有关。

表 13 北海沿岸(挪威、瑞典、荷兰、法国、英国)贻贝中重金属的含量 (mg/kg)

元 素	含 量 范 围 (湿重)
Hg	0.02—0.68
Zn	12—60
Cu	0.7—7.5
Cd	0.1—1.3
bP	0.3—7.2

北海联合研究报告指出,所有生物体的多数样品汞含量少于 0.1mg/kg, 平均含量为 0.13mg/kg, 英国河口沿岸为 0.26 和 0.31 mg/kg; 多数样品锌含量在 14—40 mg/kg 之间, 镉含量在 0.10—0.50mg/kg 之间 (Coop. Res. Rep. ICES, 1974, No. 39)。

渤海湾毛蚶的重金属含量并不高,其汞含量并未超过国家食品卫生标准(0.3mg/kg)。

表 14 渤海湾生物体中重金属含量 (mg/kg, 湿重)(刘明星等,1983; 郑舜琴, 1981)

生物名称	锌	镉	铅	铜	汞
蛭	6.1—27	0.06—0.39	0.05—0.77	0.4—1.6	—
红螺	5.8—27.3	0.36—1.77	0.23—0.41	0.08—1.05	—
梭蟹	4.9—42.9	0.12—1.75	0.09—0.54	0.22—0.74	0.023—0.066
对虾	5.7—6.8	0.13—0.18	0.19—0.24	0.14—0.21	—
虾蛄	8.6—12.3	0.38—2.82	0.23—0.73	0.21—1.52	0.060—0.120
牡蛎	17.6—19.6	0.24—0.54	0.23—0.43	0.14—1.38	—
浮游动物	0.76—1.51	0.04—0.22	0.006—0.04	0.05—0.65	—

比较表 14 中几种生物的重金属含量得知,梭蟹、红螺、牡蛎体内锌含量较高;红螺、虾蛄和梭蟹体内镉含量较高;红螺、虾蛄,牡蛎体内铅含量较高;而蛭、虾蛄、牡蛎体内铜含量较高;汞含量则虾蛄体内最高,毛蚶最低。

表 15 北塘口区浮游动物体内重金属含量 (mg/kg, 湿重)

站号	Zn	Cd	Pb	C
甲	10.1	0.057	0.018	0.36
3	1.51	0.04	0.014	0.12
4	0.79	0.099	0.006	0.046

从地理分布看,近河口生物体中重金属含量较高。如表 15 所示,河口区浮游动物体内重金属含量明显增高,并随离河口距离的增加而迅速降低。北海近岸蟹中重金属含量(湿重)为: 锌 23—32mg/kg, 铜 11—30mg/kg, 镉 0.02—0.14mg/kg, 铅 0.3—0.5mg/kg (Coop. Res. Rep. ICES, 1974, No. 39)——铜、锌、铅的含量均较渤海湾梭蟹的含量高,仅镉含量较低。Phillips (1979) 报道,香港沿岸牡蛎 (*Saccostrea glomorater*) 含镉 0.31—5.5 μ g/g, 铜 35—286 μ g/g, 锌 199—725 μ g/g, 其含量均较渤海湾蛭、牡蛎等体内重金属的含量为高。未发现渤海湾底栖动物体内有严重的重金属积累。

2. 底栖动物的砷含量

从表 16 看出,渤海湾底栖动物中日本蛭的砷含量最高,为 4.48mg/kg, 但与有关海域比较其含量仍较低。如 LeBland (1973) 报道加拿大西岸未污染海域蟹类砷含量最高,达 37.8mg/kg。在渤海湾,毛蚶中砷的含量有自西向东升高的趋势,同环境砷含量没有明显的相关性;生物本身特性对砷含量的影响可能比环境影响更大。

3. 鱼类的汞含量

渤海湾各种鱼体中总汞含量在 2—880 μ g/kg 范围内,平均为 40.9 μ g/kg。底栖肉食

表 16 渤海湾底栖动物的砷含量 (mg/kg, 湿重)(谭燕翔等, 1982)

生物名称	含量范围	平均值
毛蚶	0.88—3.39	1.96
栉孔扇贝	1.07—2.02	1.58
密鳞牡蛎	1.40—2.05	1.72
红螺	1.32—5.62	3.51
紫口玉螺	2—54	2.54
三疣梭蟹	0.79—6.17	2.70
日本蟳	3.12—5.84	4.48
半滑舌鲷	0.78—1.15	1.00

性鱼类——鲷含汞量最高, 平均为 $185.3\mu\text{g/kg}$; 矛尾刺鰕虎鱼次之, 平均汞含量为 $143.6\mu\text{g/kg}$; 再次是中层肉食性鱼类——黄姑鱼, 平均汞含量为 $107.1\mu\text{g/kg}$; 鲈鱼平均汞含量为 $75.2\mu\text{g/kg}$; 食浮游植物的鳎鱼汞含量最低, 为 $3.8\mu\text{g/kg}$ 。渤海湾各种鱼体内总汞含量超过我国规定标准 ($300\mu\text{g/kg}$) 者, 占测定总数的 1.6%, 表明渤海湾鱼类仅少量受汞污染。

表 17 渤海湾各种鱼体中总汞含量 ($\mu\text{g/kg}$, 湿重)(陈叙龙等, 1982)

鱼类名称	含量范围	平均值
青鳞鱼	21—49	37.1
鲈	4—30	17.8
长颌鲳	31—91	50.2
黄鲫	30—93	61.5
鲚	24—28	26.0
鲟针鱼	19—70	35.2
油鲳	8.5—12.5	10.5
鳎鱼	2—6.5	3.8
梭鱼	6.5—60	23.7
鲈鱼	14—540	75.2
棘头梅童鱼	2.2—23	7.5
小黄鱼	6.4—8.8	7.6
鲢	17—31.6	21.9
黄姑鱼	6—315	107.1
带鱼	22—35	28.5
蓝点鲷	2—56	9.5
银鲳	2—34	8.5
矛尾刺鰕虎鱼	33—353	143.6
狼鰕虎鱼	25—86	48.0
鲷	9.4—880	185.3
牙鲆	12.6—16	14.3
半滑舌鲷	11.2—128	51.1

4. 渤海湾毛蚶和鱼类各组织中重金属的分布

表 18 说明, 不同元素在各组织中的积累有所不同, 大多数富集在鳃、肝和闭缩肌内,

表 18 渤海湾毛蚶各组织中重金属的含量 ($\mu\text{g/g}$, 干重)

平均含量 元 素	部 位	体 液	闭缩肌	足	外套缘	鳃	肝	其它部位
Zn		7.9	12.6	8.8	7.0	21.5	11.6	13.3
Cd		0.36	1.96	0.52	0.64	1.78	1.01	1.21
Pb		0.68	1.11	0.86	0.70	0.99	0.79	1.23
Cu		1.48	2.34	2.54	2.50	2.19	2.17	3.04

而在体液中含量较低。

表 19 渤海湾鱼体各器官组织中的汞含量 ($\mu\text{g/kg}$)

平均值 鱼 种	器 官	肌肉	肝	肾	胃	心	性腺	脑	鳃
梭鱼		17.2	74.6	23.5	13.9	6.9	—	10.4	3.7
鲈鱼		91.1	80.2	29.7	27.4	14.9	—	5.8	10.2
黄姑鱼		203.0	98.6	—	—	36.8	21.5	17.6	35.9

从表 19 看出,渤海湾鱼体各器官组织中汞含量的分布因鱼种类的不同而有所差异。梭鱼肝的汞含量最高,比肌肉高 3 倍多,其次是肾和肌肉。鲈鱼则以肌肉汞含量最高,其次是肝和肾。黄姑鱼也是肌肉汞含量最高,比肝高 2 倍多,其次是肝(陈叙龙等, 1982)。

总之,渤海湾各种生物,尤其是底栖生物,它们体内富集的重金属与所处海域环境中海水和底质的重金属含量密切相关,同时还与生物种类的食性和个体大小有关。各种重金属在不同生物体内各器官组织中的含量各有差异,大多数在肝、肾或鳃中含量较高。渤海湾生物体中重金属的含量与有关海域比较,基本上仍属正常,大多数未超过规定标准,未发现严重积累。仅发现几种鱼类体内汞含量超过国家规定标准,受到了轻度污染。但是临时性的事故或突然大量排污对生物的影响仍不可忽视。它能导致鱼类及贝类急性中毒而死亡或形成局部海域的赤潮现象。如 1981 年 8 月蓟运河开闸,短期内大量排污而使大批鱼类死亡;又如 1980 年渤海湾局部海域出现大批毛蚶死亡的现象。

综上所述,渤海湾的污染物迁移以物理、化学迁移为主,生物迁移居次,但生物吸收是污染物迁移的途径之一。

三、渤海湾不同介质中几种化学元素的存在形态

1. 渤海湾海水中几种化学元素的存在形态

近年来,尤其在 1981 年,对渤海湾海水中汞、铬、砷、锌、铜、铅、镉等的化学形态进行了研究,取得初步结果如下:

(1) 颗粒铬的平均含量为 $1.00\mu\text{g/L}$, 占总铬的 76.9%, 溶解铬的平均含量为 $0.30\mu\text{g/L}$, 占总铬的 23.1%。其中六价铬的平均含量为 $0.046\mu\text{g/L}$, 占总溶解铬的 15.2%, 三价铬的平均含量为 $0.257\mu\text{g/L}$, 占总溶解铬的 84.8%。河口区颗粒铬达 80% 以上, 近河口

甚至高达 90% 以上(黄华瑞等, 1985)。故颗粒铬是渤海湾铬的主要存在形态, 而六价铬则是最次要形态。渤海湾近河口区虽有一定的铬污染, 但毒性较强的六价铬含量较少, 所以它们对生物不会产生严重的影响。

(2) 颗粒汞平均含量为 $0.0065 \mu\text{g/L}$, 占总汞的 33.8%, 溶解汞的平均含量为 $0.0127 \mu\text{g/L}$, 占总汞的 66.2% (郑舜琴等, 1985)。无机汞含量占总汞的 70.4%, 它是渤海湾海水中汞的主要存在形态。

(3) 溶解砷的平均含量为 $2.05 \mu\text{g/L}$, 占总砷的 81.0%, 而颗粒砷平均含量为 $0.48 \mu\text{g/L}$, 占总砷的 19.0%, 故溶解无机砷是砷的主要存在形态。

(4) 颗粒锌平均含量为 $9.9 \mu\text{g/L}$, 占总锌的 40.6%。总溶解锌平均含量为 $14.5 \mu\text{g/L}$, 占总锌的 59.4%; 其中不稳定态锌平均含量为 $2.5 \mu\text{g/L}$, 占总溶解锌的 17.2%; 无机结合态锌平均含量为 $8.8 \mu\text{g/L}$, 占总溶解锌的 60.7%; 有机结合态锌平均含量为 $3.2 \mu\text{g/L}$, 占总溶解锌的 22.1%。故总溶解锌是渤海湾海水中锌的主要存在形态, 而无机结合态又是其主要成分, 不稳定态锌仅占较小的比例。

(5) 颗粒态铜平均含量为 $2.80 \mu\text{g/L}$, 占总铜的 54.2%。总溶解铜平均含量为 $2.37 \mu\text{g/L}$, 占总铜的 45.8%; 其中不稳定态铜平均含量为 $0.84 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铜的 35.4%; 无机结合态铜平均含量为 $0.53 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铜的 22.4%; 有机结合态铜平均含量为 $1.00 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铜的 42.2%。故颗粒态铜是主要的存在形态, 而有机结合态铜是溶解态铜中的主要成分。

(6) 颗粒态铅平均含量为 $0.28 \mu\text{g/L}$, 占总铅的 29.8%。总溶解态铅平均含量为 $0.66 \mu\text{g/L}$, 占总铅的 70.2%; 其中不稳定态铅平均含量为 $0.12 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铅的 18.2%; 无机结合态铅平均含量为 $0.42 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铅的 63.6%; 有机结合态铅平均含量为 $0.12 \mu\text{g/L}$, 占总溶解铅的 18.2%。故总溶解态铅是最主要的存在形态, 而无机结合态铅又是其最主要的成分, 不稳定态铅仅占少量。

(7) 颗粒态镉平均含量为 $0.04 \mu\text{g/L}$, 占总镉的 36.4%。总溶解态镉平均含量为 $0.07 \mu\text{g/L}$, 占总镉的 63.6%; 其中不稳定态镉平均含量为 $0.03 \mu\text{g/L}$, 占总溶解镉的 42.9%; 无机结合态镉平均含量为 $0.03 \mu\text{g/L}$, 占总溶解镉的 42.9%; 有机结合态镉平均含量为 $0.01 \mu\text{g/L}$, 占总溶解镉的 14.3%。故溶解态镉是主要形态, 有机结合态镉仅是次要形态(刘明星等, 1983)。

2. 渤海湾鱼体中汞的存在形态

渤海湾不同鱼体内汞含量有所不同。鱼体中有机汞占 80% 以上, 而无机汞只占百分之十几; 有机汞中绝大部分是甲基汞。鱼体中总汞平均含量为 $85.7 \mu\text{g/kg}$, 无机汞平均含量为 $11.2 \mu\text{g/kg}$, 占总汞的 13.1%; 有机汞平均含量为 $74.5 \mu\text{g/kg}$, 占总汞的 86.9%; 甲基汞的平均含量为 $68.0 \mu\text{g/kg}$, 占总汞的 79.4%, 而占有有机汞的 91.3% (陈叙龙等, 1982)。

植物食性的鱼类体内无机汞含量高, 而在动物食性的鱼类体内则低。与之相反, 动物食性鱼类体内有机汞含量高, 而在植物食性鱼类体内则低。这两种食性鱼类体内的甲基汞含量相差不大。不同形态的汞的毒性差异甚大, 甲基汞的毒性比无机汞大百倍, 而鱼体中主要含甲基汞, 故对人类的影响较大, 应引起重视。

表 20 渤海湾鱼体内不同形态汞的含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$, 湿重)

鱼种名称	总汞	无 机 汞		有 机 汞		甲 基 汞	
		含量	占总汞的百分比(%)	含量	占总汞的百分比(%)	含量	占总汞的百分比(%)
梭鱼	17.2	3.58	20.8	13.6	79.1	13.8	80.2
银鲳	12.4	2.4	19.4	10.0	80.6	10.3	83.1
黄姑鱼	203.0	23.5	11.6	179.5	88.4	153.7	75.7
鲈鱼	91.1	14.6	16.0	76.5	84.0	77.5	85.1
鲷	134.0	13.1	9.8	120.9	90.2	109.9	82.1

四、渤海湾几种化学元素的转移

1. 水体与底质间的迁移

(1) 渤海湾几种元素的分布特征表明, 近岸河口区含量高, 随离岸距离的增加而降低。这反映了化学元素在河口的转移过程, 重金属的转移尤为明显。如 1980 年 6 月在蓟运河和永定新河交汇处的甲站海水中总汞含量最高, 到了北塘口的 3 站则急速降低了 77%, 在远离河口的 7, 8 站含量明显下降。表层底质也是在甲站汞含量最高, 达 $0.45\text{mg}/\text{kg}$, 到了北塘口则降为 $0.210\text{mg}/\text{kg}$, 在 3 站则降至 $0.108\text{mg}/\text{kg}$, 也降低了 76%, 离河口较远的 7, 8 站则急速降至 $0.061\text{mg}/\text{kg}$ 和 $0.026\text{mg}/\text{kg}$ 。所以海水中汞含量的变化与表层底质的汞含量具有一定的相关性。这可能是由于在含汞河水的运移过程中, 吸附汞的许多无机和有机胶体以及悬浮物, 在河口各种条件的影响下逐步沉降到底质中。又如 1980 年 8 月北塘口丙站溶解汞占总汞的 79%, 而到了 6 站降至 44%, 8 站又降为 38%。1981 年 8 月, 在南排污河口颗粒汞占总汞的 77%, 到了 9 站就降至 42%; 在北塘口的 3 站颗粒汞占总汞的 52%, 而到 8 站则降至 20% 左右。这也说明河口悬浮物吸附水体中的汞, 在物理、化学要素作用下沉降到底质中, 从而使水体中的汞起自净作用。由实测得知, 沉积物中的平均汞含量比海水中的平均汞含量高 570 倍, 如河口区 6 站沉积物中的汞比海水中高 870 倍, 这也证明海水中的汞转入了底质。

(2) 渤海湾海水中溶解铬的分布也表明了铬的迁移过程。溶解铬在甲站高达 $0.89\mu\text{g}/\text{L}$, 而到北塘口 3 站则降为 $0.51\mu\text{g}/\text{L}$, 离河口较远的 6 站含量降到 $0.26\mu\text{g}/\text{L}$ 。表层底质的铬含量在甲站为 $46\text{mg}/\text{kg}$, 到 3 站则降至 $65\text{mg}/\text{kg}$, 这反映了海水与底质间的相关性。1980 年观测到颗粒铬在甲站高达 $26\mu\text{g}/\text{L}$, 到 3 站降低了 94%。由此可见, 悬浮物对水中铬有很强的吸附、络合作用, 在河口物理化学作用下, 它们迅速沉降到底质中, 产生了铬的转移。研究表明, 颗粒铬和 COD 呈线性关系, 海水有机物对铬有较强的作用, 当海水增加 $1\text{mg}/\text{L}$ COD 时, 海水颗粒铬要增加 $4.33\mu\text{g}/\text{L}$ (黄华瑞等, 1983)。山崎秀夫 (1980) 也认为天然水中溶解三价铬强烈地依赖于现场存在的有机物, 并认为天然水中三价铬易与悬浮物结合, 并沉降到底质中。上述说明, 海水中的铬主要以颗粒态向底质转移。

(3) 间隙水中重金属的分布也反映出河口区重金属的转移。河口附近还原区间隙水

中的重金属离子与间隙水中的硅酸盐有正相关关系。间隙水中的硅酸盐与氯度呈负相关线性关系。故河口区表层沉积物间隙水中的溶解硅有类似河口水体的稀释作用。而渤海湾河口还原区间隙水中的硅酸盐含量大多在理论稀释线以上,说明底质中有大量硅藻残骸和硅酸盐矿物等沉积物,它们的溶解作用使间隙水中硅酸盐含量增高(李延等, 1982)。河口区间隙水中大量硅酸盐的存在,也说明永定新河、蓟运河和海河中的大量硅酸盐等胶体物质被搬运到河口后,受海水物理化学条件和生物的作用而沉降,并吸附重金属到海底底质之中。除胶体物质对重金属的吸附作用外,水体中的溶解硅酸盐含有硅烷醇基,对重金属也有较强的离子交换作用,起了净化水体中重金属的作用。河口区 pH 逐渐增高,有利于对重金属的交换作用,并使其转入海底底质中,这也是重金属在河口区迁移的原因之一。

(4) 进行了表层沉积物与海水间的汞、铅静态交换模拟试验。试验时充氮,使海水溶解氧为 0.4mg/L, 体系温度保持在 7—12℃ 之下(陈甫华等, 1984)。

试验结果表明,海水与沉积物在 40 天的接触交换中汞只有极微弱的迁移,沉积物中的汞较难溶出。这可能是因为渤海湾河口区沉积物处在弱还原环境,汞是以硫化物形态存在于沉积物中。铅在海水与沉积物之间存在一定的迁移作用。12 天内海水中的铅有 55.7% 迁移到沉积物中;随着接触时间的增加,沉积物中的铅又向海水迁移,13—40 天,海水中铅含量增加 23.1%, 41—64 天增加 36.6%。这可能是因为间隙水中的重金属形成氯化络合物、羟基络合物以及有机络合物,从而使间隙水中重金属浓度增高,并由扩散作用和水动力作用,使重金属重新返回水体。渤海湾北塘口区间隙水中铅含量较高,这是产生二次污染的潜在因素。

2. 水圈和生物圈间的迁移

污染物由于生物的吸收而从水圈转入生物圈。海洋生物对某些污染物,尤其是重金属,有很强的富集能力,甚至富集毒物达数千倍至数万倍。如渤海湾毛蚶对汞的浓缩系数约为 2000,对镉平均为 600,对铅平均为 5000,这表明渤海湾毛蚶对重金属有较强的富集能力。

表 21 渤海湾海洋生物对重金属的浓缩系数

生物名称	K_{Cd}	K_{Pb}	K_{Cu}	K_{Zn}
毛蚶	250—1000	1000—9500	65—1100	340—2500
蛭	260—1300	1000—20000	500—2200	350—4400
红螺	118—2800	900—2800	370—1500	300—3000
对虾	330—500	500—700	250	900
虾姑	950—3600	900	300—2400	1200
梭蟹	300—1700	800—1500	450—1800	2000—6500
浮游动物	100—700	400—1300	65—3400	150—1800

从表 21 看出,渤海湾毛蚶、蛭、虾姑、红螺对镉、铅的富集能力较强,而对虾、浮游动物则较差。蛭和梭蟹对铜和锌的富集能力均较强。

渤海湾生态系中汞的含量随食物链等级的升高而增加,而且甲基汞在生物体中富集

的程度比总汞要高1—2个数量级。如初级生产者浮游植物的总汞含量为 $9\mu\text{g/kg}$,富集200多倍;浮游动物总汞含量为 $13\mu\text{g/kg}$,富集了300多倍。其他生物体内总汞含量:底栖动物为 $13.8\mu\text{g/kg}$,富集350多倍;食植物性的鱼类为 $17.2\mu\text{g/kg}$,富集400多倍;食浮游动物的鱼类为 $25.8\mu\text{g/kg}$,富集660多倍,食鱼的鱼类为 $112.4\mu\text{g/kg}$,富集2800多倍。食鱼的鸥类富集近4000倍,而在鸥类的羽毛中更高达12万多倍。

渤海湾海水中甲基汞的平均含量虽然只有 $0.0014\mu\text{g/L}$,但海洋生物对甲基汞的富集能力很强,甲基汞随食物链而逐级积累十分显著,这是值得重视的问题。如浮游植物的甲基汞含量为 $6\mu\text{g/kg}$,富集4000多倍;浮游动物的甲基汞含量为 $9\mu\text{g/kg}$,富集6000多倍。其他生物体内的甲基汞含量:底栖动物为 $9.1\mu\text{g/kg}$,富集6500多倍;食植物性的鱼类为 $14.3\mu\text{g/kg}$,富集1万倍;食浮游动物的鱼类为 $21.9\mu\text{g/kg}$,富集1.5万倍;食鱼的鱼类为 $94.3\mu\text{g/kg}$,富集6.5万倍。食鱼的鸥类富集7.7万倍,而在鸥类的羽毛中更高达150多万倍。

甲基汞含量随食物链等级的升高而显著提高,而且在生物体中排出较慢,半衰期较长,因此对人类的影响和危害也较大。

上述表明,许多海洋生物,尤其海鸟,对重金属均有较强的富集能力,尤其是对汞的富集能力很强,在食物链中逐级显著提高,并可发生汞形态的改变,从而增强了毒性,危害性较大。然而它们转移污染物的总量与水体和底质相比,还是不大。不过生物迁移仍是渤海湾污染物转移的重要途径之一。

五、结 论

(1) 渤海湾上述污染物在水体、悬浮体、生物体、沉积物及其间隙水中的分布表明,在近岸河口区(北塘口和大沽口)含量较高,随离岸距离的增加而降低。在北塘口和大沽口海域近岸浅水区沉积物中汞、铅等有一定的积累,说明了陆源排污的影响,从而使河口区在不同程度上受到污染,但范围较小,整个海湾所受影响不大,基本上处于良好状态。这些污染物在海水中的含量接近其他类似海域的浓度,甚至接近大洋海水的浓度,所受陆源影响不大。

(2) 渤海湾河口区生物体中某些污染物含量较高,也反映了陆源排污的影响,但未发现有严重的积累。如汞含量在生物体中绝大多数未超过食品卫生标准,仅极少数鱼类受到轻度污染。

(3) 对渤海湾几种元素形态的研究表明,有些元素虽在河口含量较高,但由于毒性强的形态不占主要成分,因此对生物的影响还不甚严重。汞在鱼体中主要以甲基汞的形态存在,其含量在食物链中逐级提高明显,而且毒性较强。

(4) 渤海湾近岸河口区海水中某些元素有明显的转移。某些重金属与胶体、悬浮物和有机物有吸附、络合作用,在河口物理、化学条件下,沉降到底质中,对水体起自净作用。

(5) 沉积物和海水间污染物交换模拟实验表明,海水中的汞与含汞较高的沉积物之间只有极微弱的迁移,而沉积物中高含量的铅则可能迁移到水体中。河口间隙水中铅含量较高,这是产生二次污染的潜在因素。

(6) 物理、化学迁移是渤海湾海水中污染物迁移的主要因素。海洋生物能对污染物

起转移作用,尤其对重金属有较强的富集能力,这是污染物迁移的途径之一,但对渤海湾来说,仅是次要的因素。

参 考 文 献

- 李全生、沈万仁、马锡年, 1982. 渤海湾水中的总溶解无机砷. 海洋科学 2: 27—29。
李全生、沈万仁、马锡年, 1984. 渤海湾砷的研究. 山东海洋学院学报 14(2): 27—39。
李延、朱效斌、胡兆彬, 1982. 渤海湾底质间隙水的地球化学特征及其污染状况. 海洋与湖沼 13(5): 414—423。
刘明星等, 1983. 渤海湾西北部水体中 Zn、Cd、Pb 和 Cu 的形态分布. 海洋学报 5(3): 292—305。
刘明星、包万友、张首临, 1981. 渤海湾毛蚶等海洋动物的痕量金属含量. 中国环境科学 5: 29—36。
吴景阳、李云飞, 1985. 渤海湾沉积物中若干重金属的环境地球化学 I. 沉积物中重金属的分布模式及其背景值. 海洋与湖沼 16(2): 92。
陈甫华等, 1984. 汞在渤海湾近海表层海水和底质中的含量分布及其在两者间迁移的初步探讨. 海洋环境科学 3(2): 1—7。
陈叙龙等, 1982. 汞在渤海湾鱼体内的化学形态积累和各器官组织内的分布. 海洋环境科学 1(1): 66—74。
郑舜琴、张淑美, 1985. 渤海湾沉积物中的汞. 海洋与湖沼 6(2): 121—126。
郑舜琴、张淑美, 1981. 渤海湾毛蚶体内的汞含量. 海洋湖沼通报 4: 29—33。
张毓琪、陈叙龙, 1984. 渤海湾生态系中汞的富集与迁移. 环境科学, 1: 27—29。
张湘君、廖先贵, 1985. 渤海湾沉积物中总汞的分布及本底值. 海洋科学 9(1): 32—37。
游道新等, 1982. 渤海湾表层海水中汞的分布. 环境科学 1(5): 369—371。
黄华瑞、庞学忠, 1983. 渤海湾海水中铬的分布与迁移. 海洋学报 5(2): 187—196。
黄华瑞、庞学忠, 1985. 渤海湾海水中铬的形态. 海洋学报 7(4): 442—452。
廖先贵, 1985. 渤海湾底质中砷的地球化学特征. 海洋学报 7(4): 453—459。
谭燕翔等, 1982. 利用毛蚶作为海湾汞污染的指示生物. 环境科学 3(1): 21—23。
谭燕翔等, 1983. 砷在渤海湾海水底质和底栖动物中的分布. 海洋科学 4: 28—30。
西村雅吉等, 太平洋および、その隣接海域の水銀濃度. 1979 年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集 201: 107。
Andreae, M. O., 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep-Sea Res.* 25: 391—402。
Andreae, M. O. and D. K. Klumpp, 1979. Biosynthesis and release of organo- arsenic compounds by marine algae. *Environ. sci. Technol.* 13(6): 738—740。
Bewers, J. M., B. Sundby and P. A. Yeats, 1976. The distribution of trace metals in the Western North Atlantic off Nova Scotia. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 40: 687—696。
Bewers, J. M. and P. A. Yeats, 1978. Trace metals in the waters of a partially mixed estuary. *Estuarine and Coast. Mar. Sci.* 7(2): 147—162。
Bender, M. L. and C. Gagner, 1976. Dissolved copper, nickel and cadmium in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.* 34: 327—339。
Boyle, E. A. and J. M. Edmon, 1975. Copper in surface waters south of New Zealand. *Nature* 253 (5487): 107—109。
Boyle, E. A., F. R. Schater and J. M. Edmond, 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34: 38—54。
Boyle, E. A., S. S. Husteded and S. P. Jones, 1981. On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 86(C9): 8048—8066。
Brewer, G., 1975. Minor elements in sea water. In Chem. Oceanogr. (Riley, J. P. Ed.), Academic Press (London), Vol. 1, pp. 415—491。
Bruland, K. W., G. A. Knauer and J. H. Martin, 1978. Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.* 23: 618—625。
Bruland, K. W., 1980. Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet. sci. Lett.* 47(2): 176—198。
Bruland, K. W., 1983. Trace elements in sea water. In Chem. Oceanogr. (Riley, J. P. Ed.), Academic Press (London), Vol. 8, pp. 157—220。
Bruland, K. W. and R. P. Franks, 1983. Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd in the Western North Atlantic. In Trace Metals in Sea Water (Wong, C. S. Ed.), Plenum Press, N. Y., pp. 395—414。
Burton, J. D., W. A. Mater and D. J. Statham, 1983. Some recent measurements of trace metals in Atlantic Ocean waters. In Trace Metals in Sea Water (Wong, C. S. Ed.) Plenum Press, N. Y., pp. 415—426。

- Campbell J. A. and D. H. Loring, 1980. Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 11(9): 257.
- Campbell J. A. and P. A. Yeats, 1984. Dissolved chromium in the St. Lawrence estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 19(5): 513—522.
- Carmody D. J., 1973. Trace metals in sediments of New York Bight. *Mar. Pollut. Bull.* 4(9): 132—135.
- Church T. M., 1975. Marine Chemistry in the Coastal Environment. Printed in the ACS, Washington. 696pp.
- Crecellus, E. A., M. H. Bothner and R. Carpenter, 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Buget sound. *Environ. Technol.* 9(4): 325—333.
- Culkin, F., 1971. Mercury-concentrations in North-eastern Atlantic Ocean water. *Nature* 232(5306): 112.
- Danielsson, L. G., 1980. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and zinc in Indian water. *Mar. Chem.* 8(3): 199—215.
- Danielsson, L. G., B. Magnusson and S. Westerlund, 1985. Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the North-east Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 17(1): 23—42.
- Davies, I. M. and J. M. Pirie, 1978. The mussel *mytilus edulis* as a Bio-assay organism for mercury in sea water. *Mar. Pollut. Bull.* 9(5): 128.
- Elderfield, H., 1970. Chromium speciation in sea water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9(1): 10—16.
- Frache, R. et al., 1976. The determination of heavy metals in the Ligurian Sea. I. The distribution of Cu, Co, Ni, and Cd in surface waters. *Mar. Chem.* 4: 365—375.
- Fitzgerald, W. F., 1976. Mercury studies of sea water and rain. In "Marine Pollutant Transfer" (Windom, H. L. Ed.), Plenum Press, N. Y., pp. 121—134.
- Fukai, R., 1967. Valency state of chromium in sea water. *Nature* 213 (5079): 901.
- Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc, 1974. Trace metal concentration in water of the Ligurian Sea—Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity. Monaco, Rep. IAEA-163, pp. 126—127.
- Gohda, S., 1975. Valence states of arsenic and antimony in sea water. *Bull. Chem. Soc. Japan* 48: 1213—1216.
- ICES Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its effects on Living Resources and their Exploitation. *Coop. Res. Rep., Inter. Coun. for the Explor. of the Sea*, 1974. No. 39.
- Johnson, D. L. and M. E. Q. Pilson, 1972. Arsenate in the Western North Atlantic and adjacent regions. *J. Mar. Res.* 30(1): 140—149.
- Johnston, R., 1976. Marine Pollution. Academic Press, Lond. 729pp.
- Kharhar, D. P., K. K. Turekian and K. K. Bertine, 1968. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 32(3): 285—298.
- Leatherland, T. M., et al., 1971. Mercury—concentrations in North-eastern Atlantic Ocean water. *Nature* 232 (5306): 112.
- LeBland, R. J. and A. L. Jackson, 1973. Arsenic in marine fish and invertebrates. *Mar. Pollut. Bull.* 4(6): 88—90.
- Loring, D. H., 1976. Distribution and partition of Co, Ni, Cr, and V, in the sediments of the Saguenay Fjord. *Can. J. of Earth Sci.* 13: 961—971.
- Magnusson, B., 1980. The determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn in the Baltic Sea water. *Mar. Chem.* 8 (3): 231—244.
- Mart, L., et al., 1983. Low level determination of trace metals in Arctic Sea water and snow by differential pulse anodic stripping voltammetry. In Trace Metals in Sea Water (Wong, C. S. Ed.), Plenum Press, N. Y., pp. 113—130.
- Moore, R. M., 1978. The distribution of dissolved copper in the Eastern Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 41(4): 461—468.
- Nishimura, M. et al., 1983. Mercury concentration in the Ocean. *J. of Oceanogr. Soc. of Japan*. 39(6): 295—300.
- Patterson, C. C., 1974. Lead in sea water. *Nature*. 183 (4124): 553.
- Patterson, C. C., D. Settle and B. Glover, 1976. Analysis of lead in polluted Coastal sea water. *Mar. Chem.* 4 (4): 305.
- Phillips, D. J. H., 1976. The common mussel *mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead, and copper. II. Relationship of metals in the mussel to those discharged by industry. *Mar. Biolog.* 38 (1): 59—69.
- Phillips, D. J. H., 1979. The rock oyster *saccostrea glomerata* as an indicator of trace metals in Hong Kong. *Mar. Biolog.* 53(4): 353—360.

- Preston, A., 1973. Heavy metals in British waters. *Nature* 242 (5393): 95—97.
- Riley, J. P. and D. Taylor, 1972. The concentrations of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium, and zinc in part of the tropical North-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 19(4): 307—318.
- Robertson, D. E., 1970. The distribution of Cobalt in oceanic waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 35 (5): 553—568.
- Robertson, D. E. et al., 1972. Battelle-Northwest contribution to the IDOE Baseline study. In "Baseline Studies of Pollutants in the Marine Environment", National Science Foundation, Brookhaven National Laboratory, pp. 231—274.
- Ruivo, M., 1972. Marine Pollution and Sea Life. Fishing News Ltd., 624 pp.
- Sanders, J. G. and H. L. Windom, 1980. The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. *Estuarine Coast. Mar. Sci.* 10(5): 555—568.
- Schutz, D. F. and K. K. Turekian, 1965. The investigation of geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 29(4): 259—414.
- Spivack, A. J., S. S. Husted and E. A. Boyle, 1983. Copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In *Trace Metals in Sea Water* (Wong, C. S. Ed.) Plenum Press, N. Y., pp. 505—512.
- Tasumoto, M. and C. C. Patterson, 1963. Concentration of common lead in some Atlantic and Mediterranean waters and in snow. *Nature* 199 (4891): 350—352.
- Waslenchuk, D. G., 1978. The budget and geochemistry of arsenic in a continental shelf environment. *Mar. Chem.* 7(1): 39—52.
- Williams, P. M., et al., 1974. Mercury in the south seas and in the Northeast Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 2(4): 289—299.
- Windom, H. L. et al., 1973. Arsenic, cadmium, copper, mercury, and zinc in some species of North Atlantic Finfish. *J. Fish. Res. Board. Can.* 30(2): 275—279.
- Yamazaki H., S. Gohda and Y. Nishikawa, 1980. Chemical Forms of Chromium in Natural Water—Interaction of Chromium (III) and Humic Substances in Natural Water. *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 35(6): 233.
- Yeats, P. A. and J. M. Bewers., 1976. Trace metals in the waters of the Saguenay Fjord, *Can. J. of Earth Sci.* 13: 1319—1327.
- Zirino, A. and M. L. Healy, 1971. Voltammetric measurement of Zinc in the Northeastern Tropical Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 16(5): 773—778.

DISTRIBUTION AND TRANSFER OF SOME HEAVY METALLIC AND OTHER ELEMENTS IN THE BOHAI BAY*

Huang Huarui

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

Sea water suspended matter, sediment, interstitial water and biological samples in Bohai Bay have been analyzed for Hg, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, As, U, Ni, etc in 1978—1981.

This paper reports the distribution and content of these elements in different mediums in Bohai Bay and their speciation and transference. Owing to different geochemical characters and effect of regional environment, contents of these elements in their respective mediums in Bohai Bay vary characteristically. Hg, Cr, As etc contents in sea water of the Beitang Estuary and the Dagou Estuary are higher than that in other places in the Bohai Bay, and decrease with increasing distances off the estuaries. The distribution of elements in this Bay, except estuarine area, is more homogeneous. Hg, Zn, Cu, Pb, As are remarkably accumulated in sediment in the Beitang Es-

tuary and the Dagu Estuary, but a great part of this Bay is in natural background state. Content of elements and their grain size are in linear relation.

Total mercury content in fish in Bohai Bay is 0.002—0.88 mg/kg, averaging 0.409 mg/kg. Mercury content in Sand gurnard fish is the highest, 185.3 $\mu\text{g/kg}$ in average, and is 143.6, 107.1 and 3.8 $\mu\text{g/kg}$ in Spring Gohy, Roncador and Common mullet fish, respectively. Average content of Hg, Cr, Pb, Cu and Zn in *Arca Subcrenata* is 0.021, 0.26, 0.19, 0.26 and 7.7 mg/kg, respectively.

The result shows that mean ratio of particulate chromium to total chromium in sea water of the Bohai Bay is 76.9%, reaching more than 90% in estuarine zone. therefore particulate chromium is a predominant speciation in sea water of the Bohai Bay, and speciation of hexavalent chromium is very low. Content of total dissolved zinc in sea water accounts for 59.4% of total zinc. Content of particulate copper in sea water accounts for 54.2% of total copper. Content of total dissolved lead in sea water accounts for 70.2% of total lead. Content of total dissolved cadmium in sea water accounts for 63.6% of total cadmium. Content of total dissolved mercury in sea water accounts for 66.2% of total mercury, inorganic mercury accounts for 70.4% of total mercury, so that inorganic mercury in sea water of this Bay is the main form. And inorganic arsenic is the principal form of total dissolved arsenic in sea water.

Content of methylmercury in fish in this Bay accounts for 79.4% of total mercury, and 91.3% of organic mercury. Therefore methylmercury in fish in this Bay is the principal form of mercury. Content of inorganic mercury in fish fed with phytoplankton is high, and content of organic mercury in fish fed with zooplankton is high. Mercury in food chain is increased by degrees.

Our work showed that some elements in estuarine region exhibit remarkable transference. For example, chromium and mercury under estuarine condition transfer from sea water into sediment in the particulate form. Marine organisms in this Bay accumulate some elements strongly, but total transference is low.