

连云港近岸海域表层沉积物中 重金属的分布特征及潜在生态危害^①

张 晴，周德山，宋向明，赵冲厚，陈克红

(江苏省连云港市海洋环境监测中心，江苏连云港 222001)

摘 要：采用变异系数、富集系数、潜在生态危害指数分析评价连云港近岸海域表层沉积物中的重金属的相关特性。结果表明：重金属的空间分布离散性及富集程度存在明显差异，重金属元素空间波动程度依次为 $\text{Cu} = \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Pb}$ ，富集程度依次为 $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Hg}$ ；除 Cd 在 5 号站位处于中等污染水平外，其他各重金属的潜在生态危害处于轻微水平，潜在生态危害系数依次为 $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn}$ ，港口区域重金属富集程度较重，潜在生态危害指数相对较高；有机碳和酸可挥发性硫化物影响到重金属的迁移与转化，进而影响其潜在生态危害程度及生物毒性。

关键词：潜在生态危害；分布特征；重金属；表层沉积物；连云港近岸海域

中图分类号：X825

随着全球经济和社会的发展，在生产加工和使用过程中产生大量含重金属及化合物的废弃物排入水体中，造成重金属污染^[1]。收纳水体中重金属污染不易降解，能迅速由水相转入固相（即悬浮物和沉积物），最终进入沉积物中。沉积物是某一地区长期、持续污染物排放量的记录^[2]，同时也积累了人类源重金属输入的时间变化^[3]，具有相对稳定的时间序列，可以较好地记录近期上层水体的污染状况^[4]。不同海域中沉积物微量重金属元素的含量，常能提供自然环境中重金属转移的信息^[5]。重金属是对生态环境造成极大危害的污染物，具有来源广、残毒时间长、易蓄积、污染后不易被发现并且难于恢复等特征，对水生生物和人体健康有较大的负面影响，一般不能被生物降解，而往往参与食物链循环并最终在生物体内积累，破坏生物体正常生理代谢活动，危害人体健康^[6]。

随着我国沿海地区经济的快速发展，港口建设和海洋开发逐步扩大，经济的发展给环境带来压力。连云港市在新一轮的沿海大开发中快速崛起，沿海经济跨越发展，电子信息、生物技术与现代医药产业、制碱产业、化工、食品加工等快速发展，同时也给近岸海洋环境带来冲击和严峻的考验。为了了解连云港市近岸海域沉积物中重金属分布规律及其富集特性，开展了本文所涉及的监测，评价了其潜在生态危害，为

以后合理开发利用和开发海上资源、加强污染防治提供了有利的依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据连云港市近岸海域特点，于 2010 年 8 月，选取 6 个监测站位点（图 1），其中，3 号站位和 5 号站位位于港口区域。采用抓斗式采样器对海域的表层（0 ~ 20 cm）沉积物进行采集，并对样品进行表述记录，取 2 ~ 3 kg 放入洁净的聚乙烯袋中，贴好标签，另外用棕色 250 ml 的磨口广口瓶采集样品（尽量使瓶内不留空间）。

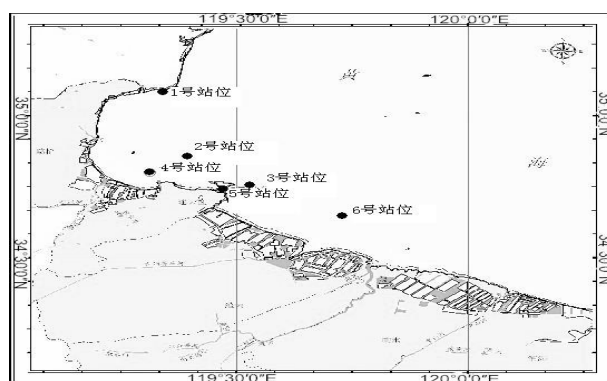


图 1 连云港近岸海域沉积物站位

Fig. 1 Sampling locations of surface sediments in Lianyungang sea area

^①基金项目：连云港市科技局社会发展项目（SH0703）资助。

作者简介：张晴（1985—），男，安徽萧县人，学士，助理工程师，主要从事环境监测与评价。E-mail: zx13212323768@163.com

1.2 样品分析

取聚乙烯袋中部分湿样转到洗净并编号的瓷蒸发皿中,置于 80℃~100℃烘箱内干燥,烘干的样品经研磨后过 160 目尼龙筛,采用四分法缩分分取 10~20 g 样品进行 Zn、Cr、Cd、Cu、As、Pb 等重金属的分析测试。

取棕色瓶中鲜样用于酸可挥发性硫化物的测试。

取棕色瓶中部分湿样置于室内阴凉处通风干燥,研磨后过 80 目尼龙筛,采用四分法缩分分取 40~50 g 样品进行有机碳、Hg 的分析测试。

各项目测试方法严格按照《海洋监测规范》(17378.5-2007)。

2 结果与分析

2.1 表层沉积物中重金属的空间分布及富集特征

本文采用变异系数^[7]来表示表层重金属的空间波动程度的大小差异及分布特征,公式如下:

$$CV = S^2/X \quad (1)$$

式中, CV 为变异系数; S^2 表示各重金属含量的标准偏差; X 为各重金属含量的平均值。

由表 1 统计结果可知,重金属 Zn 和 Cr 的含量相对较高,分别为 68.80~131.00、44.10~133.00 mg/kg; 重金属 Hg 和 Cd 含量相对较低,分别为 0.011~0.036、0.03~0.15 mg/kg。从各重金属的变异系数可以看出, Cu 和 Cd 的变异系数较大,均为 0.64,表明其空间分布不均匀,离散性较大,其次为 Hg、Cr、As、Zn、Pb,尤其 Pb 的变异系数较小,仅为 0.15,说明其空间分布均匀,空间离散性较小,表明连云港近岸沉积物中 Cd、Cu 受人为扰动因素及外来污染因素的影响较大,其次是 Hg。

表 1 连云港市近岸海域表层沉积物各重金属含量及变异系数

Table 1 Contents and variation coefficients of heavy metals in surface sediment of offshore marine areas in Lianyungang

特征值	Zn	Cr	Hg	Cu	Cd	Pb	As
平均值(mg/kg)	94.60	98.00	0.023	15.43	0.07	10.11	10.68
最大值(mg/kg)	131.00	133.00	0.036	28.40	0.15	11.80	14.30
最小值(mg/kg)	68.80	44.10	0.011	4.99	0.03	8.05	5.60
标准偏差	24.64	35.33	0.011	9.81	0.05	1.49	3.51
变异系数	0.26	0.36	0.477	0.64	0.64	0.15	0.33

本文采用富集系数^[8]表征沉积物各重金属的富集程度,富集计算公式如下:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (2)$$

式中, C_f^i 为表层沉积物重金属 i 的富集系数; C_s^i 为表层沉积物重金属 i 的实测值; C_n^i 为重金属 i 的参照值。

本文选用黄海表层沉积物参照值^[9]具体见表 2。 Hakanson^[10]用 C_f^i 来表征沉积物中单个污染物污染程度, $C_f^i < 1$ 为低污染; $1 \leq C_f^i < 3$ 为中污染; $3 \leq C_f^i < 6$ 为较高污染; $C_f^i \geq 6$ 为很高污染。

表 3 统计结果表明,重金属 Zn 的富集系数较大,平均值为 1.06,约为 66.7% 的站点点处于中污染范围内;其次是 Cr、Cd、Cu,且部分站点处于中污染范围

内; Hg、Pb、As 富集系数较小,属于低污染水平。3 号站位和 5 号站位重金属富集系数较大。

采用 SPSS17.0 方差分析各站点点之间的重金属富集系数的差异性,结果见表 4。

表 4 方差分析结果表明,3 号站位和 5 号站位的富集系数和其他站位的富集系数具有显著差异性,但二者的富集系数没有差异性,说明 3 号站位和 5 号站位对重金属的富集程度和其他站位不同,且较高于其他站点点。1 号站位和 2 号站位,2 号站位和 4 号站位,4 号站位和 6 号站位间的富集程度没有明显差异,且 2 号站位和 4 号站位位于临洪河入海口处,说明连云港市邻近海域沉积物对重金属的富集效应可能受临洪河的影响,需进一步的验证。

表 2 重金属的背景参考值和毒性系数

Table 2 Background reference values and toxicity coefficients of heavy metals

元素	Hg	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As
$C_n^i/10^{-6}$	0.179	20.54	26.44	89.01	0.08	103.61	25.12
T_r^i	40	5	5	1	30	2	10

注: C_n^i 为重金属的背景参考值; T_r^i 为单个污染物的毒性系数。

表 3 重金属富集系数

Table 3 Accumulation coefficients of heavy metals

站点点	Zn	Cr	Hg	Cu	Cd	Pb	As
1	0.77	0.66	0.084	0.24	0.38	0.43	0.33
2	1.00	0.43	0.201	0.50	0.50	0.33	0.56
3	1.29	1.23	0.084	1.38	1.25	0.41	0.22
4	1.05	0.94	0.196	0.60	0.88	0.37	0.57
5	1.47	1.28	0.061	1.31	1.88	0.45	0.50
6	0.79	1.14	0.134	0.47	0.50	0.30	0.37
平均值	1.06	0.95	0.127	0.75	0.90	0.38	0.43

表 4 重金属富集系数的方差分析

Table 4 Variance analysis of accumulation coefficients of heavy metals

站点点	1	2	3	4	5	6
1	—	0.526	0.001*	0.174	0.001*	0.414
2		—	0.005*	0.458	0.003*	0.853
3			—	0.029	0.997	0.008*
4				—	0.020	0.577
5					—	0.005*
6						—

注: * 表示重金属富集系数各站点点之间在 $P < 0.05$ 水平差异显著。

2.2 重金属潜在生态危害评价

采用瑞典科学家 Hakanson^[10]潜在生态危害指数法对重金属进行污染评价。该方法从重金属的生物毒性角度出发,反应多种污染物的综合影响,并定量地划分出潜在生态危害程度,兼有现时与潜在生态风险评价的研究层次^[10-12];克服了内梅罗指数法在使用污染指数最大的污染物对环境的影响和作用评价时,因最大值对结果的影响很大,有时会因个别离群点而夸大一些因子的影响作用;克服了地质累积指数法单因素评价法在评价时因考虑到由于自然成岩作用可能

会引起背景值变动的因素, k 系数直接取值 1.5, 没有经过进一步的修正和研究^[13]所产生的评价误差。

潜在生态危害指数法具体计算方法如下:

$$RI = \sum E_r^i = \sum T_r^i \times C_r^i = \sum T_r^i \times C_{\text{表层}}^i / C_n^i \quad (3)$$

式中, RI 为多种金属潜在生态危害指数, E_r^i 为单个重金属潜在生态危害系数, T_r^i 为单个污染物的毒性系数(表 2), C_r^i 为某一金属污染系数, $C_{\text{表层}}^i$ 为环境中重金属的实测含量值, C_n^i 为重金属的背景参考值, 本文选用黄海表层沉积物标准的下限^[9](表 2)。结合连云港市 2007—2010 年的质量公报对邻近海域沉积物污染状况的描述, 选取 7 种常见的重金属作为潜在生态危害评价因子, 反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度的各重金属的毒性系数 T_r^i 采用 Hakanson 制定的数值^[10](表 2)。 E_r^i 和 RI 分级标准见表 5。研究区各站点重金属的潜在生态危害系数和危害指数见表 6。

表 5 潜在生态危害评价指标

Table 5 Indexes of potential ecological risk assessment

生态危害	轻微	中等	强	很强	极强
E_r^i	<40	40 ~ 80	80 ~ 160	160 ~ 320	≥320
RI	<150	150 ~ 300	300 ~ 600	>600	

表 6 重金属的潜在生态危害系数和危害指数

Table 6 Single and multiple potential ecological risk coefficients

站点点	E_r^i							RI
	Zn	Cr	Hg	Cu	Cd	Pb	As	
1	0.77	1.32	3.352	1.21	11.25	2.14	3.26	23.31
2	1.00	0.85	8.045	2.48	15.00	1.65	5.61	34.65
3	1.29	2.45	3.352	6.91	37.50	2.06	2.23	55.80
4	1.05	1.88	7.821	3.02	26.25	1.87	5.69	47.58
5	1.47	2.57	2.458	6.57	56.25	2.23	4.98	76.53
6	0.79	2.28	5.363	2.34	15.00	1.52	3.74	31.03
平均值	1.06	1.89	5.065	3.76	26.88	1.91	4.25	44.82

由表 6 可知, 总体上看, 除 Cd 5 号站位处于中等污染水平外, 其他各重金属的潜在生态危害处于轻微水平。重金属潜在生态危害指数均小于 150, 属于轻微污染水平, 3 号站位和 5 号站位相对其他站位较高。

2.3 重金属生物毒性的影响评价

一系列研究表明游离的水合重金属离子是生物可吸收的形态, 重金属的形态和有机碳、酸性可挥发硫等因素有着密切的关系, 沉积物中重金属的总浓度与其生态效应之间没有相关性, 但当沉积物中重金属的浓度用某一沉积物相 (如厌氧沉积物中 AVS (酸可挥发性硫化物) 和 POC (颗粒有机碳), 以及好氧沉积物中的羟氧化铁和 POC) 标准化后, 重金属浓度与生态效应的相关性会得到改善^[14]。而重金属的生物毒性和生态效应与其赋存的形态密切相关, 重金属的生物毒性直接受酸可挥发性硫含量的影响^[15-16]。

本文采用相关性分析研究重金属含量与可挥发性硫化物和有机碳含量的相关性, 说明重金属形态与毒

性的影响关系。表 7 结果表明, Cr 与 Zn, Cu 与 Zn、Cr, Cd 与 Zn、Cr, Pb 与 Zn、Hg、Cu, As 与 Hg 等呈显著性正相关, 这种关系表明他们具有相似的元素地球化学性质^[17-18], 同时说明重金属的污染来源基本一致。有机碳与 Zn、Cd、As 呈显著正相关, 表明沉积物中的有机质可能主要以有机膜的形式附着在矿物颗粒表面, 可以改变矿物颗粒表面性质, 不同程度上增加了吸附重金属能力, 进一步影响其生物毒性; 这种关系说明酸可挥发性硫化物与有机碳对某些重金属的迁移与转化有着影响作用, 酸可挥发性硫化物通过与重金属形成硫化物减少游离态的重金属影响重金属的毒性。重金属与有机碳及酸可挥发性硫化物的相关性表明其对某些重金属的迁移与转化有着影响。富集指数显示 Zn 的富集程度较大, 但在潜在生态危害系数中却最低, 根据 Zn 含量与有机碳和酸可挥发性硫化物的相关性可知, Zn 的潜在生态危害即生物毒性受到有机碳和酸可挥发性硫化物的影响。

表 7 重金属含量与可挥发性硫化物和有机碳含量相关性

Table 7 Correlation among contents of heavy metals, organic carbon(DOC) and acid volatile sulfide (AVS)

	AVS	Zn	Cr	Hg	Cu	Cd	Pb	As	DOC
AVS	1.000	0.893*	0.288	0.067	0.762*	0.763*	0.324	0.360	0.776*
Zn		1.000	0.555*	-0.376	0.934**	0.956**	0.571*	0.082	0.688*
Cr			1.000	-0.578*	0.725*	0.718*	0.307	-0.359	0.373
Hg				1.000	-0.507*	-0.519*	-0.727*	0.659*	0.175
Cu					1.000	0.910	0.509*	-0.234	0.487
Cd						1.000	0.623*	0.035	0.702*
Pb							1.000	-0.257	0.120
As								1.000	0.690*
DOC									1.000

注: * 表示两个因素之间在 $P < 0.05$ 水平显著相关, ** 表示两个因素之间在 $P < 0.01$ 水平极显著相关。

3 结论

(1) 空间变异系数和富集系数结果表明: 连云港市近岸海域表层沉积物中各重金属的空间分布离散型及富集程度存在明显差异, 各种重金属元素空间波动程度依次为 $Cu = Cd > Hg > Cr > As > Zn > Pb$, 富集程度依次为 $Zn > Cr > Cd > Cu > As > Pb > Hg$, 其中港口区域的 3 号站位和 5 号站位重金属富集程度较重, 且和其他站位点的富集程度有显著性差异。

(2) 潜在生态危害指数评价结果显示: 除 Cd 在 5 号站位处于中等污染水平外其他各重金属的潜在生态危害处于轻微水平, 潜在生态危害系数依次为 $Cd > Hg$

$> As > Cu > Pb > Cr > Zn$, 其中港口区域的 3 号站位和 5 号站位潜在生态危害指数相对较高。

(3) 富集指数和潜在生态危害指数顺序呈现明显的不一致性, 根据相关性研究结果可知, 有机碳和酸可挥发性硫化物影响到重金属的迁移与转化, 进而影响其潜在生态危害程度及生物毒性。

参考文献:

- [1] 彭士涛, 胡焱弟, 白志鹏. 渤海湾底质重金属污染及其潜在生态风险评价. 水道港口, 2009, 30(1): 57-60
- [2] 林景星, 王绍芳, 翟红, 魏明瑞, 周长生. 生态环境地质学概述. 环境保护, 1999(9): 37-39

- [3] 王绍芳, 魏明瑞, 林景星. 大连湾近 100 年来重金属污染度的演变. 地学前缘, 2002, 9(3): 209-215
- [4] 丘耀文, 王肇鼎. 大亚湾海域重金属潜在生态危害评价. 热带海洋, 1997, 16(4): 49-53
- [5] 陈斌林, 贺心然, 王童远, 刘红. 连云港近岸海域表层沉积物中重金属污染及其潜在生态危害. 海洋环境科学, 2008, 27(3): 246-249
- [6] Tang DG, Kent WW, Peter HS. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. Marine Chemistry, 2002, 78(5): 29-45
- [7] 崔党群. 生物统计学. 北京: 中国科学技术出版社, 1994: 34-35
- [8] 刘芳文, 颜文, 王文质, 古森昌, 陈忠. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价. 海洋环境科学, 2002, 21(3): 34-38
- [9] 郭炳火. 中国近海及邻近海域海洋环境. 北京: 海洋出版社, 2003
- [10] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach. Water Research, 1980, 14: 975-1 001
- [11] 陈静生, 王忠, 刘玉机. 水体金属污染潜在危害应用沉积学方法评价. 环境科技, 1989, 9(1): 16-25
- [12] 陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 168-170
- [13] 陈伯扬. 重金属污染评价及方法对比——以福建浅海沉积物为例. 地质与资源, 2008, 17(3): 213-218
- [14] 张学军, 安军. 沉积物中重金属的生物有效性研究综述. 河北渔业, 2008(172): 9-13
- [15] 贾振邦, 梁涛. 酸可挥发硫对香港河流沉积物中重金属的毒性作用. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2/3): 379-386
- [16] 郑利, 徐小清. 武汉东湖沉积物中酸挥发性硫化物 AVS 的深度分布及其影响因素. 湖泊科学, 2003, 15(3): 245-250
- [17] 方圆, 赵智杰, 李卫玲, 黄兵, 倪晋仁. 深圳湾潮间带湿地沉积物的重金属分布特征. 应用基础与工程科学学报, 2000, 8(4): 343-353
- [18] 曹红英, 梁涛, 王立军, 丁士明, 丁立强, 阎欣. 近海潮间带水体及沉积物中重金属的含量及分布特征. 环境科学, 2006, 27(1): 126-131

Distribution of Heavy Metals and Potential Ecological Risk in Surface Sediment of Offshore Marine Areas in Lianyungang

ZHANG Qing, ZHOU De-shan, SONG Xiang-ming, ZHAO Chong-hou, CHEN Ke-hong
(Lianyungang Marine Environment Monitors Centre, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: This paper analyzed the correlation of heavy metals in sediment of Lianyungang sea area by the methods of variation coefficients, concentration coefficients and potential ecological risk indexes. The results showed that significant differences existed in spatial distribution and accumulation of heavy metals, the extent of spatial fluctuation was in order of $Cu > Cd > Hg > Cr > As > Zn > Pb$, the extent of the accumulation was in order of $Zn > Cr > Cd > Cu > As > Pb > Hg$; The potential ecological risk of heavy metals to ocean ecology system was very slight except for Cd which was at middle pollution level found at 5 stations, the potential ecological risk was in order of $Cd > Hg > As > Cu > Pb > Cr > Zn$, the accumulation of heavy metals was serious and the potential ecological risk was high in port area; Organic carbon (DOC) and acid volatile sulfide (AVS) influenced the transport and transform process of heavy metals and then influenced the potential ecological risk level and biotoxicity.

Key words: Potential ecological risk, Distribution characteristics, Heavy metals, Surface sediment, Offshore marine areas in Lianyungang