

# 灌河口海域表层沉积物中重金属的污染变化及潜在生态危害

宋晓娟<sup>2</sup>, 贺心然<sup>1, 2</sup>, 陈斌林<sup>3</sup>, 曹广林<sup>4</sup>, 曹雷<sup>2</sup>, 马玉琴<sup>2</sup>

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001; 3. 连云港市环境保护局, 江苏 连云港 222001; 4. 连云港市环境保护科学研究所, 江苏 连云港 222001)

**摘要:** 采用 ICP-MS 和 AFS 对灌河口海域表层沉积物中重金属进行了分析。研究表明: 近年来该海域重金属污染不断加重, 尤其是 Hg、Zn 等浓度上升显著; 同国内部分海域相比, Zn 浓度最高、Hg 浓度较高, 其他 5 种重金属处于中等以上水平; Hg 的富集系数达 3.44, 可能存在新的污染源; 浓度分布受灌河口沙咀的影响, 基本以 H07 等站位为高浓度中心向四周逐渐降低。Häkanson 生态危害指数法表明灌河口海域总体处于“轻微”生态危害水平; SQGs 法表明, 不同重金属在不同站位的潜在生物毒性效应均会偶尔发生, 个别站位 Zn 的毒性效应会频繁发生; 加拿大沉积物质量标准法表明 Zn、Cu、As 对生物产生不良影响的可能性较高, Zn 的不良效应可能发生甚至频繁发生。

**关键词:** 灌河口; 表层沉积物; 重金属; 潜在生态危害

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)05-0025-08

重金属是具有潜在危害的重要污染物, 它不能被微生物分解, 可在生物体内富集, 并通过食物链危害人类健康。研究表明, 通过各种途径进入水环境中的重金属, 绝大部分迅速转移到悬浮物和沉积物中<sup>[1-2]</sup>, 因此, 无论是追踪重金属的污染源, 还是了解金属污染物的扩散, 主要依赖于对沉积物的研究。河口海域是陆地与海洋的交接地带, 具有多种环境功能和生态价值, 同时也是受人类活动影响较明显的地带。研究河口沉积物中重金属的污染状况, 可深入了解污染物在不同介质中的分布特征和迁移转化, 明确污染来源, 对河口海域的良性发展具有重要意义<sup>[3-5]</sup>。

灌河地处海州湾南部, 在江苏省燕尾港注入南黄海, 灌河口具有优良的建港条件, 对邻近地区的经济发展起到重要作用<sup>[6-7]</sup>。近几年, 随着江苏沿海大开发政策的落实, 临海工业获得了飞速发展, 该海域沿岸新建了多个工业园区。经济的迅速发展, 必将对生态环境构成严重威胁<sup>[8]</sup>, 该海域的环境污染也日益受到关注<sup>[9-12]</sup>。为及时跟踪重金属的污染状况, 本研究对灌河口海域及其入海河段以及邻近的埭子河口海域表层沉积物进行了采集, 分析了重金属含量, 并进行生态风险评估, 确定可能存在生态危害的区域, 为灌河口海域及沿岸的污染治理、环境管理以及经济的可持续发展提供基础数据和决策依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2011 年 4 月在灌河口海域布设 13 个站位 (H01-13), 为便于比较分析, 同时对其入海河段和邻近的埭子河口海域进行了采样分析。用抓斗式采样器采集了表层沉积物样品(0~20 cm)。样品编号后放入预处理的聚乙烯袋中, 密封运回实验室, 阴暗处 0~4 保存。

### 1.2 样品分析

样品在洁净室内冷冻干燥(FDS5512 型冷冻干燥机, ILSHIN 公司)后研磨过 60 目筛, 采用标准方法测定。Cu、Pb、Zn、Cd 和 Cr 用盐酸-硝酸-高氯酸消解, 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, 美国 ThermoFisher X Series 型)测定<sup>[13]</sup>。Hg 和 As 用浓盐酸、浓硝酸(3+1)混合溶液水浴消解, 采用原子荧光光谱(9230 型 AFS, 北京吉天仪器公司)测定<sup>[14]</sup>。

收稿日期: 2012-06-20; 修回日期: 2012-11-03

资助项目: 连云港市科技发展计划项目(SH1113); 江苏省环保科技项目(2010043); 国家自然科学基金项目(40906054)

作者简介: 宋晓娟(1984-), 女, 山东即墨人, 硕士研究生, 主要从事环境化学研究, 电话: 0518-85521763, E-mail: songxiaojuan0282@163.com; 贺心然, 通信作者, 电话: 0518-85521756, E-mail: xinranhejs@163.com

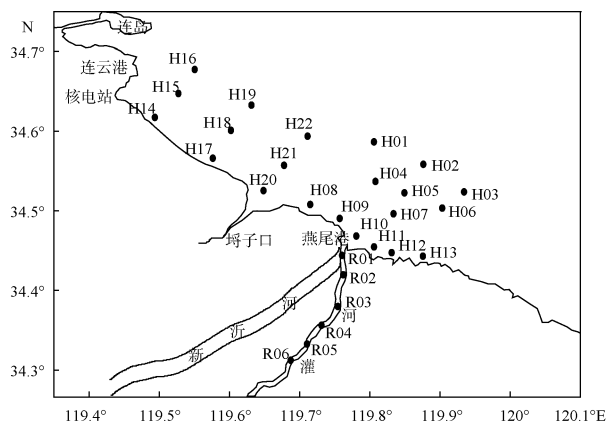


图 1 采样位置图

Fig. 1 Map of sampling sites

### 1.3 质量控制

聚乙烯袋预先用硝酸溶液(1+2)浸泡 2~3 d, 用超纯水淋洗干净、晾干<sup>[15]</sup>备用。采样和分析过程中所用采样器及玻璃器皿均用硝酸溶液浸泡, 并用超纯水冲洗干净后低温烘干。实验所用试剂均为优级纯, 实验用水为超纯水。分析过程中采用平行样、密码样和标样监控精密度和准确度, 相对误差分别小于 10%、10%和 5%。

### 1.4 生态风险评价方法

#### 1.4.1 Håkanson 潜在生态危害指数法<sup>[2]</sup>:

$$C_i = C/C_n, E_i = T_i \times C_i, R_i = \sum E_i$$

式中:  $C_i$  是单个重金属的污染系数;  $C$  是表层沉积物重金属浓度值;  $C_n$  为背景值。  $E_i$  是重金属的潜在生态危害系数;  $T_i$  是重金属的毒性响应系数。  $R_i$  是多种重金属的潜在生态危害指数。 Hg、Cr、Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 的  $T_i$  值<sup>[16]</sup>分别为: 40、2、5、1、5、30、10; 为便于同其他海域的研究结果相比较, 本研究仍采用未受污染(即工业化前与现代文明前)沉积物中重金属含量为背景值<sup>[2]</sup>, 分别为: 0.25、90、50、175、70、1.0 和 15 mg/kg。  $E_i$ 、 $R_i$  与污染程度的关系如表 1 所示<sup>[2]</sup>。

#### 1.4.2 沉积物质量基准法(Sediment Quality Guidelines, SQGs)

SQGs 的基础是沉积物的生物效应数据库(biological effect database for sediments, BEDS), BEDS 通过现场研究、毒性测试和平衡分配模型建立沉积物中目标污染物与生物效应的定量关系。 SQGs 已被证明是评估淡水、港湾和海洋沉积物质量的有用工具, 常用的评价形式为: 当沉积物中某种重金

属的浓度低于效应范围低值(ERL), 表明生物毒性效应很少发生; 高于效应范围中值(ERM)时, 表明生物毒性效应将频繁发生; 如果介于二者之间, 生物毒性效应会偶尔发生<sup>[17-19]</sup>。

表 1  $E_i$ 、 $R_i$  与污染程度的关系

Tab. 1 The potential ecological risk factors ( $E_i$ ) and potential ecological risk indexes ( $R_i$ ) for different pollution levels

指数 类型	生态危害程度				
	轻微	中等	强	很强	极强
$E_i$	<40	40 $E_i$ <80	80 $E_i$ <160	160 $E_i$ <320	320
$R_i$	<150	150 $R_i$ <300	300 $R_i$ <600	600	

#### 1.4.3 加拿大沉积物质量标准法

本研究采用加拿大魁北克省 2006 年颁布的沉积物质量标准<sup>[20]</sup>对表层沉积物的重金属污染开展评价, 该标准包含 5 个阈值, 分别为生物毒性影响的罕见效应浓度值(the rare effect level, REL)、临界效应浓度值(the threshold effect level, TEL)、偶然效应浓度值(the occasional effect level, OEL)、可能效应浓度值(the probable effect level, PEL)和频繁效应浓度值(the frequent effect level, FEL), 7 种重金属的上述 5 个阈值见表 2。

表 2 加拿大魁北克省海洋沉积物重金属的质量评价标准 (mg/kg)

Tab. 2 Criteria for the assessment of marine sediment quality of heavy metals in Quebec of Canada (mg/kg)

重金属	REL	TEL	OEL	PEL	FEL
汞	0.051	0.13	0.29	0.70	1.4
总铬	30	52	96	160	290
铜	11	19	42	110	230
锌	70	120	180	270	430
铅	18	30	54	110	180
镉	0.32	0.67	2.1	4.2	7.2
砷	4.3	7.2	19	42	150

## 2 结果与讨论

### 2.1 表层沉积物中重金属浓度及分布

28 个站位分析统计数据详见表 3。灌河口海域表层沉积物不同重金属浓度由高至低依次为:

表 3 表层沉积物重金属的分析统计数据

Tab. 3 Statistical characteristics of heavy metal concentrations in surface sediments from different areas

断面名称		监测项目(mg/kg)						
		汞	总铬	铜	锌	铅	镉	砷
灌河口 海域	平均值	0.11	70.1	34.4	161	29.7	0.32	17.8
	最小值	0.09	38.4	16.0	49.0	17.5	0.12	13.9
	最大值	0.14	96.1	71.9	439	41.0	1.57	22.6
	中位数	0.11	76.1	35.0	131	28.1	0.18	17.1
	标准偏差	0.01	18.6	15.7	110	6.80	0.39	2.69
	变异系数	0.13	0.27	0.46	0.68	0.23	1.20	0.15
灌河 入海河段	平均值	0.10	75.4	31.1	127	27.0	0.18	16.6
	最小值	0.08	68.7	27.8	112	24.1	0.17	11.4
	最大值	0.11	82.9	33.4	140	30.1	0.20	23.5
	中位数	0.10	75.2	31.1	128	26.8	0.18	16.1
	标准偏差	0.01	4.8	1.9	11.9	2.0	0.01	4.3
	变异系数	0.13	0.06	0.06	0.09	0.07	0.06	0.26
埭子河口 海域	平均值	0.04	242	20.1	47.6	16.8	0.06	10.8
	最小值	0.01	94.0	4.7	12.9	4.9	0.02	5.2
	最大值	0.10	817	40.4	74.4	25.6	0.09	16.6
	中位数	0.04	179	21.5	59.8	17.5	0.06	10.4
	标准偏差	0.03	220	12.1	26.6	5.9	0.03	3.2
	变异系数	0.81	0.91	0.60	0.56	0.35	0.46	0.30

Zn>Cr>Cu>Pb>As>Cd>Hg。其中 Zn 和 Cd 的浓度明显高于其入海河段, Hg、Cu、Pb 和 As 的浓度略高于入海河段, 但 Cr 相反在入海河段略高。当污染物通过河流径流进入河口区域后, 由于水流平面扩散和海水顶托作用, 流速迅速减慢, 大量泥沙迅速沉积, 重金属被沉积物吸附后也随之沉积<sup>[21]</sup>, 因此河口海域重金属等污染物的浓度一般要高于其入海河段。从变异系数看, 灌河口海域 Cd 的变异系数较大, 说明 Cd 受外界污染和人为扰动的影响可能性较大。埭子河口海域重金属 Cr 的浓度是灌河口海域的 3.5 倍, 是夏曾禄等<sup>[22]</sup> 1987 年调查江苏沿海滨海土壤背景值的 4 倍, 其余 6 种重金属的浓度都明显低于灌河口海域及其入海河段。埭子河口海域沿岸目前尚无较大的污染源, 监测数据也表明该海域表层沉积物重金属污染程度总体低于灌河口海域, 但 Cr 的污染来源尚需查明。

灌河口海域表层沉积物 Hg 的浓度变化不大, 分布规律不明显。Cr 等其余六种重金属的分布特征基本一致, 高浓度值均出现在 H07、H05 和 H04 等站位, 并以此为中心向四周逐渐降低。张东生等<sup>[23]</sup> 研究指出, 灌河口门处有沙咀, 根基在口门左岸, 并向西北

延伸, 而沙咀形成的重要原因是泥沙自东南向西北的不断输运。因此, 重金属吸附在易沉降的颗粒中排放入海后, 也会受到东南向西北潮流的影响, 在 H07、H05 和 H04 等站位沉降较多, 并随潮流的扩散向四周逐渐降低。其中, Cr 和 Cd 的分布特征如图 2 所示。

黄家祥等<sup>[10]</sup>2005 年对灌河口海域表层沉积物重金属的累积特征进行了研究, 陈斌林等<sup>[11]</sup>2005 年也对连云港近岸海域 5 种重金属的污染进行了评价, 陈秀开等<sup>[12]</sup>2008 年对海洲湾近海沉积物 6 种重金属的分布特征进行了分析, 结果表明(表 4): 2005~2008 年间, 灌河口海域表层沉积物重金属浓度变化不大, 但本次调查重金属的浓度均有升高, 特别是 Hg、Zn 和 Cd 的浓度升高明显; 与国内其他几个海域(表 4)比较可知, 灌河口海域表层沉积物中 Cu 和 Pb 的浓度处于中等水平, 低于长江口、厦门湾和珠江狮子洋等海域, 高于小窑湾、渤海湾、胶州湾、钦州湾等海域。其余五种重金属的浓度都相对较高: Zn 的浓度在表 4 所列海域中处于最高水平, Hg 的浓度仅低于珠江狮子洋海域; Cr、Cd 和 As 的浓度也仅低于约两个海域, 而高于其余大部分海域的浓度。

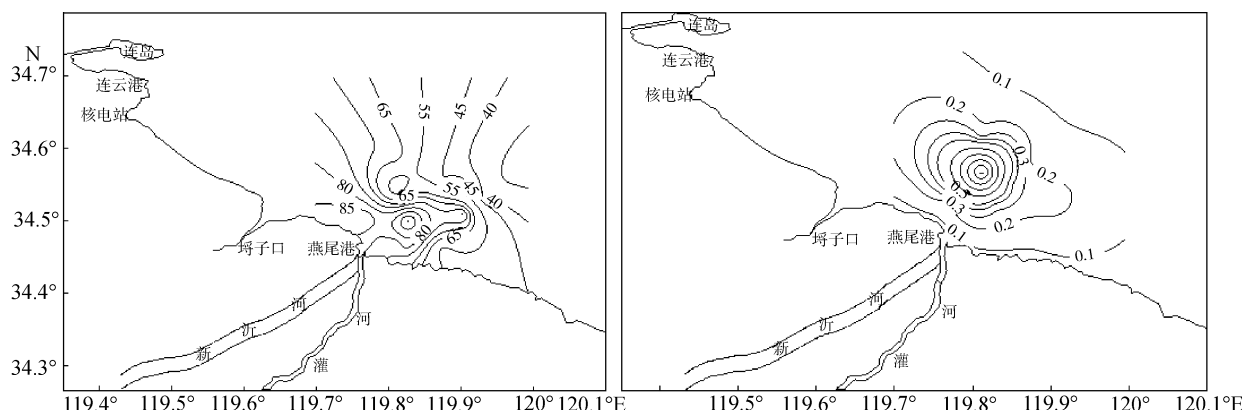


图2 灌河口海域表层沉积物 Cr 和 Cd 的浓度分布

Fig. 2 Spatial distributions of Cr and Cd in surface sediments from Guan River Estuary

表4 国内部分海域表层沉积物重金属含量及海洋沉积物质量标准<sup>[24]</sup>

Tab. 4 Concentrations of heavy metals in surface sediments from different estuaries in China and the standard levels

海域名称	重金属含量(mg/kg)							数据来源	
	汞	总铬	铜	锌	铅	镉	砷		
灌河口海域	0.11	70.1	34.4	161	29.7	0.32	17.8	本研究	
灌河口海域	0.076	65.5	25.3	60.4	21.8	0.114	13.40	2005年 <sup>[10]</sup>	
连云港近岸海域	0.028	—	30.34	—	16.95	0.187	15.42	2005年 <sup>[11]</sup>	
海州湾海域	0.020~0.040	—	9.0~31.0	28.0~85.0	14.0~29.0	0.08~0.210	2.5~12.0	2008年 <sup>[12]</sup>	
江苏沿海滨海土壤背景值	0.032	60.28	15.84	64.68	24.7	0.365	8.59	1987年 <sup>[22]</sup>	
大连小窑湾海域	0.063	44.2	16.5	49.6	17.4	0.20	—	2009年 <sup>[25]</sup>	
渤海湾海域	—	49.66	26.35	81.54	23.82	0.27	31.66	2010年 <sup>[5]</sup>	
胶州湾海域	0.031	—	19.05	51.14	12.7	0.055	—	2009年 <sup>[26]</sup>	
长江口及邻近海域	0.043	72.91	37.43	93.48	36.85	0.17	10.60	2007 <sup>[4]</sup> 、2009年 <sup>[4]</sup>	
舟山附近海域	0.055	—	18.77	33.60	8.11	0.522	6.48	2009年 <sup>[27]</sup>	
厦门湾海域	0.07	33.92	39.21	145.17	51.56	0.43	10.79	2007年 <sup>[28]</sup>	
湛江湾	—	84.84	29.51	110.02	56.49	0.205	—	2010年 <sup>[29]</sup>	
珠江狮子洋海域	0.151	—	65.2	—	55.7	0.29	25.71	2008年 <sup>[30]</sup>	
广西钦州湾	0.030	28.350	13.370	34.290	14.910	0.050	5.710	2010年 <sup>[31]</sup>	
海洋沉积物	类标准	0.20	80.0	35.0	150.0	60.0	0.50	20.0	
质量	类标准	0.50	150.0	100.0	350.0	130.0	1.50	65.0	2002年 <sup>[24]</sup>
	类标准	1.00	270.0	200.0	600.0	250.0	5.00	93.0	

与夏曾禄等<sup>[22]</sup>1987年调查的背景值相比较, Hg、Zn、Cu、As等4种重金属的浓度均上升1倍以上, 其中Hg的富集系数已高达3.44, 说明可能存在新的污染来源。通过综合比较说明: 2008年以来, 由于灌河沿岸经济的高速发展, 特别是化工园区的排污, 该海域以Zn、Hg、Cu和As等为主的重金属污染不断加重。

## 2.2 重金属污染评价

### 2.2.1 海洋沉积物质量标准评价法

按照江苏省海域功能区划, 灌河口和埭子河口

海域执行国家《海洋沉积物质量》<sup>[24]</sup>二类标准(表4)。评价表明: 灌河口海域表层沉积物中Cu、Pb、Hg、Cr和As的浓度均低于二类标准限值, 但Zn和Cd分别在H05和H04超过了二类标准限值, 导致灌河口海域沉积物质量不能满足标准的要求。埭子河口海域Cr的浓度较高, 9个站位中仅有3个符合二类标准, 最高浓度出现在H16, 劣于三类标准限值, 其余重金属的浓度均低于二类标准限值, 由于Cr的污染严重导致该海域沉积物质量不能满足标准的要求。

### 2.2.2 潜在生态危害指数法

重金属的潜在生态危害系数( $E_i$ )和潜在生态危害指数( $R_i$ )的计算结果见表 5。所有站位不同重金属的  $E_i$  值均低于 40, 表明表层沉积物中的 7 种重金属均处于“轻微”生态危害水平。灌河口海域不同重金属  $E_i$  平均值由高至低顺序为:  $Hg>As>Cd>Cu>Pb>Cr>Zn$ ,  $Hg$  和  $As$  的  $E_i$  平均值分别为 17.85 和 11.88, 是该海域的主要潜在生态风险因子。灌河入海河段重金属  $E_i$  值排序与灌河口海域一致, 除  $Cr$  的  $E_i$  略高

于灌河口海域, 其余六种重金属的  $E_i$  均低于灌河口海域。埭子河口海域重金属  $E_i$  值顺序为:  $As>Hg>Cr>Cu>Cd>Pb>Zn$ 。  $Cr$  的  $E_i$  值明显高于灌河口海域及其入海河段, 其余六种重金属均低于灌河口海域及其入海河段。  $As$  和  $Hg$  的  $E_i$  值在埭子河口海域最高, 分别为 7.21 和 5.87, 但均低于灌河口海域。从  $R_i$  值可知, 两个海域和入海河段中表层沉积物重金属均属于“轻微”生态危害水平,  $R_i$  值排序为: 灌河口海域>灌河入海河段>埭子河口海域。

表 5 各海域表层沉积物重金属的  $E_i$  和  $R_i$  值

Tab. 5 Potential ecological risk factors and risk indices of heavy metals in surface sediments from different areas

海域	$E_i$							$R_i$	数据来源
	汞	总铬	铜	锌	铅	镉	砷		
灌河口海域	17.85	1.56	3.44	0.92	2.12	9.62	11.88	47.39	本研究
灌河入海河段	15.20	1.68	3.11	0.72	1.93	5.50	11.07	39.21	本研究
埭子河口海域	5.87	5.38	2.01	0.27	1.20	1.73	7.21	23.68	本研究
黄河三角洲滨海湿地	5.40	1.25	1.75	0.34	1.20	8.26	-	-	2008 年 <sup>[21]</sup>
珠江狮子洋海域	24.18	-	6.52	-	3.98	8.58	17.14	-	2008 年 <sup>[30]</sup>
长江口海域	-	1.68	2.42	0.50	1.45	24.26	11.09	-	2006 年 <sup>[32]</sup>
海口湾海域	2.44	0.67	1.21	0.16	1.16	7.68	5.41	18.70	2006 年 <sup>[33]</sup>

虽然国内其他典型海域(表 5)表层沉积物中重金属也均处于“轻微”生态危害水平, 但不同的重金属潜在生态危害系数有所不同。灌河口海域  $Zn$  的  $E_i$  值明显高于比较地四个海域,  $Hg$  的  $E_i$  值也较高, 仅低于珠江狮子洋海域, 生态风险水平相对较高, 其余重金属的  $E_i$  值在不同海域地或高或低, 处于中等风险水平。

### 2.2.3 沉积物质量基准法

表 6 列出 7 种重金属生态风险评价指标和本次监测评价结果。28 个站位中均有不同种类的重金属的浓度大于 ERL, 表明各站位均存在潜在的生物毒性效应。其中灌河口海域:  $Zn$  在 H05 的浓度超过了 ERM, 表明该站位  $Zn$  的生物毒性效应会频繁发生;  $Zn$  在 H04 等 4 个站位、 $As$  在全部 13 个站位、 $Cu$  在 H07 等 7 个站位、 $Cr$  在 H07 等 4 个站位以及  $Cd$  在 H04 站位的浓度均介于 ERL 和 ERM 之间, 即在不同的站位其相应重金属的生物毒性效应会偶尔发生;  $Pb$  和  $Hg$  在 13 个站位的浓度均低于 ERL, 表明该海域目前以  $Pb$  和  $Hg$  为主的生物毒性效应很少发生。灌河入海河段:  $As$  在全部 6 个站位、 $Cr$  在 R02 站位的浓度均在 ERL 和 ERM 之间, 表明灌河入海河段以  $As$  为主的生物毒性效应会偶尔发生; 在 R02 站

位以  $Cr$  为主的生物毒性效应会偶尔发生。埭子河口海域: 首先是重金属  $Cr$ , 在 H16 站位的浓度大于 ERM, 表明在 H16 站位以  $Cr$  为主生物毒性效应会频繁发生, 其余 8 个站位的浓度介于 ERL 和 ERM 之间, 其生物毒性效应会偶尔发生; 其次是重金属  $As$ , 除 H22 外 8 个站位的浓度介于 ERL 和 ERM 之间, 表明埭子河口海域以  $As$  为主的生物毒性效应会偶尔发生; 另外,  $Cu$  在 H20 站位的生物毒性效应会偶尔发生。

### 2.2.4 加拿大沉积物质量标准法

根据加拿大沉积物质量标准<sup>[20]</sup>设定的 5 个阈值对灌河口等海域表层沉积物中的重金属污染进行评价, 把 7 种重金属中至少有一种是超过低值标准的站位编号列于表 7 中, 从而将各站位的污染程度区分在各阈值之间。结果表明在灌河口海域, H01 等 7 个站位(54%)的重金属浓度介于 TEL 和 OEL 之间, 即这 7 个站位所在区域对生物产生不良影响概率较低; H03 等 4 个站位的重金属浓度介于 OEL 和 PEL 之间, 其中  $Zn$ 、 $Cu$  和  $As$  对生物产生不良影响的概率较高。H04 和 H05 则由于  $Zn$  的污染较重, 以  $Zn$  为主的不良生物效应可能发生甚至频繁发生, 因此需开展  $Zn$  的污染来源调查和底质生态修复研究工作。在灌河入海河段, R01 等 5 个站位(83%)的重金

表 6 表层沉积物中重金属的质量基准评价表 (mg/kg)

Tab. 6 Quality assessment guidelines to heavy metals in different sites (mg/kg)

元素	ERL <sup>[17]</sup>	ERM <sup>[17]</sup>	含量 范围	ERL>1 的站位			ERM>1 的站位		
				灌河口海域	灌河入海河段	埭子河口海域	灌河口海域	灌河入海河段	埭子河口海域
汞	0.15	0.71	0.01 ~ 0.14	-	-	-	-	-	-
总铬	81	370	38.4 ~ 817	H07、H08、 H09、H12	R02	除 H16 外 8 个 站位	-	-	H16
铜	34	270	4.7 ~ 71.9	H01、H05、H06、 H07、H08、H09、 H12	-	H20	-	-	-
锌	150	410	12.9 ~ 439	H03、H04、 H08、H09	-	-	H05	-	-
铅	46.7	218	4.9 ~ 41.0	-	-	-	-	-	-
镉	1.2	9.6	0.02 ~ 1.57	H04	-	-	-	-	-
砷	8.2	70	5.2 ~ 23.5	全部 13 个站位	全部 6 个站位	除 H22 外 8 个 站位	-	-	-

表 7 各海域表层沉积物重金属的污染程度分析

Tab. 7 Analysis of pollution degree of heavy metals in surface sediments of different areas

生物毒性效应范围	采样站位		
	灌河口海域	灌河入海河段	埭子河口海域
大于 FEL	H05	-	H16
介于 PEL 和 FEL 之间	H04	-	H14、H15、H18、H19、H21
介于 OEL 和 PEL 之间	H03、H06、H07、H09	R06	H17、H20
介于 TEL 和 OEL 之间	H01、H02、H08、H10、H12、 H13	R01、R02、R03、R04、 R05	H22
介于 REL 和 TEL 之间	-	-	-
小于 REL	-	-	-

属浓度介于 TEL 和 OEL 之间, 即这 5 个站位所在区域对生物产生不良影响的概率较低; R06 站位 As 的不良生物影响会偶然发生。在埭子河口海域, 仅 H22 一个站位的重金属浓度介于 TEL 和 OEL 之间; 其余站位均由于 Cr 的污染较重, 在不同的站位生物毒性效应会偶然发生、甚至频繁发生, 说明埭子河口海域需要开展 Cr 的底质生态修复研究工作。

由 4 种评价方法可见: 按国家《海洋沉积物质量》<sup>[24]</sup> 二类标准限值, 灌河口海域个别站位 Zn 和 Cd 超标, 埭子河口海域 Cr 约 70% 的站位超标。但该方法依据功能区划而进行的评价, 是为环境管理服务, 功能区划调整后标准限值随之改变, 和重金属的潜在生态危害不是直接相关的。其他三种方法侧重对生物体的潜在生态危害进行评价。

Häkanson 生态危害指数法表明, 灌河口海域表层沉积物重金属总体均处于“轻微”生态危害水平, 但该评价方法得出的结论与选用何种背景值为参考直接相关。加拿大沉积物质量标准法与 SQGs 法评价结论基本一致, 但略严于 SQGs 法。这是因为加拿大沉积物质量标准法是在 SQGs 法客观评价的基础上, 同时考虑了自然条件、经济状况、技术水平、社会发展、生态保护需求等多方面的因素, 进行综合决策并服务于环境管理的科学评价方法。

### 3 小结

灌河口海域表层沉积物 Zn、Cr、Cu、Pb、As、Cd 和 Hg 的平均浓度依次为: 161、70.1、34.4、29.7、17.8、0.32 和 0.11 mg/kg, 其中 Zn 和 Cd 的浓

度明显高于其入海河段, Hg、Cu、Pb 和 As 的浓度略高于入海河段。同国内部分海域相比, Zn 的浓度最高、Hg 处于较高水平, Cr、Cd 等 5 种重金属处于中等或中等偏上水平。除 Hg 外其他重金属的分布均受到灌河口沙咀的影响, 以 H07 等站位为高浓度中心向四周逐渐降低。Cd 在不同站位浓度的变异系数较大, 表明其受外界污染或人为扰动影响的可能性较大。

与背景值相比, 灌河口海域表层沉积物中 Hg、Zn、Cu、As 等 4 种重金属的浓度均有明显上升, 特别是 Hg 的浓度上升较高, 富集系数为 3.44, 可能存在新的污染源。综合分析表明: 2008 年以来, 以 Hg 为主的重金属浓度持续升高, Zn、Hg、Cu 和 As 等的污染不断加重。埭子河口海域 Cr 的浓度明显高于灌河口海域和江苏沿海滨海土壤背景值, 需查明污染来源。

评价表明: 灌河口海域因 Zn 和 Cd 超标, 埭子河口海域因 Cr 超标, 均不能满足《海洋沉积物质量》<sup>[24]</sup>的要求; Hakanson 生态危害指数法表明, 灌河口海域表层沉积物重金属均处于“轻微”生态危害水平,  $E_i$  值由高到低为:  $Hg > As > Cd > Cu > Pb > Cr > Zn$ ; SQGs 法表明: 灌河口海域依次以 As、Cu、Zn 和 Cr 为主的潜在生物毒性效应会偶尔发生, Zn 在 H05 站位的生物毒性效应会频繁发生; 加拿大沉积物质量标准法表明: Zn、Cu、As 对生物产生不良影响的概率较高, 其中 Zn 的不良生物效应可能发生甚至频繁发生。埭子河口海域以 Cr 为主的潜在生物毒性效应显著, Cr 在不同站位的生物毒性效应会偶然发生、甚至频繁发生。

研究表明灌河口海域需开展 Zn、Cu、As、Hg 的污染来源调查, 及时减少其源排放, 防止污染事件发生。H05 等站位需开展 Zn 污染的底质生态修复研究工作。埭子河口海域需开展 Cr 的底质生态修复研究工作。

#### 参考文献:

- [1] Livete E A. Geochemical monitoring of atmospheric heavy metal pollution: theory application [J]. *Advances in Ecological Research*, 1988, 18: 65-177.
- [2] 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[J]. *环境科技*, 1989, 9(1): 16-25.
- [3] 蓝先洪. 中国主要河口沉积物的重金属地球化学研究[J]. *海洋地质动态*, 2004, 20(12): 1-4.
- [4] 白有成, 高生泉, 金海燕, 等. 长江口及邻近海域沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. *海洋学研究*, 2011, 29(4): 32-42.
- [5] 安立会, 郑丙辉, 张雷, 等. 渤海湾河口沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 666-670.
- [6] 刘玮祎, 楼飞, 虞志英. 灌河口河道冲淤演变及航道自然条件分析[J]. *海岸工程*, 2006, 25(9): 14-21.
- [7] 陈君, 王义刚, 林祥. 江苏灌河口海域现代沉积特征研究[J]. *资源调查与环境*, 2006, 27(1): 39-45.
- [8] 马洪瑞, 陈聚法, 崔毅, 等. 灌河和射阳河水质状况分析及主要污染物入海量估算[J]. *渔业科学进展*, 2010, 31(3): 92-99.
- [9] 张宪军, 蓝先洪, 赵广涛, 等. 苏北浅滩表层沉积物中重金属元素 Cd、As、Hg、Se 分布及污染评价[J]. *海洋地质动态*, 2007, 23(2): 9-13.
- [10] 黄家祥, 殷勇. 灌河口潮滩重金属累积特征及其对环境意义[J]. *环境保护科学*, 2007, 33(6): 35-37.
- [11] 陈斌林, 贺心然, 王童远, 等. 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[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(3): 246-249.
- [12] 陈秀开, 田慧娟, 刘吉堂, 等. 海州湾近海海水、沉积物及贝类体内重金属的含量和分布特征[J]. *检验检疫学刊*, 2009, 19(5): 6-11.
- [13] 中华人民共和国水利部. SL 394.2-2007 铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定-电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2007.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 308, 364.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.3-2007 海洋监测规范-第 3 部分: 样品采集、贮存与运输[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control - A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1979, 14(8): 975-1001.
- [17] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81-97.
- [18] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(4): 714-727.
- [19] MacDonald D D, Carr R S, Calder F D, et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters [J]. *Ecotoxicology*, 1996, 5(4): 253-278.
- [20] Environment Canada and Ministère du développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. Criteria for the assessment of sediment quality in Québec and application frameworks: prevention, dredging and remediation [S]. Québec: Library and Archives Canada Cataloguing in Publication, 2007: 1-39.

- [21] 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 等. 黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1182-1188.
- [22] 夏曾禄, 李森照, 李延芳. 土壤元素背景值及其研究方法[M]. 北京: 气象出版社, 1987: 314.
- [23] 张东生, 张长宽. 灌河口沙咀成因分析及治理研究[J]. 河海大学学报, 1993, 21(4): 29-37.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18668-2002 海洋沉积物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [25] 孙钦帮, 王阳, 李德鹏, 等. 大连小窑湾海域表层沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 333-336.
- [26] 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.
- [27] 李磊, 袁骥, 平先隐, 等. 舟山附近海域表层沉积物中重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(5): 677-680.
- [28] 李庆召, 李国新, 罗专溪, 等. 厦门湾海域表层沉积物重金属和多环芳烃污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 869-875.
- [29] 张际标, 刘加飞, 张才学, 等. 湛江湾表层沉积物重金属分布及污染评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(5): 644-648.
- [30] 张汉霞, 卢伟华, 李希国, 等. 珠江口狮子洋海域表层沉积物重金属污染及其生态风险评价[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(6): 156-159.
- [31] 黎清华, 万世明, 李安春, 等. 广西钦州湾-防城港潮间带表层沉积物重金属生态风险评价[J]. 海洋科学进展, 2012, 30(1): 141-154.
- [32] 董爱国, 翟世奎, 于增慧, 等. 长江口海域表层沉积物重金属元素的潜在生态风险评价[J]. 海洋科学, 2010, 34(3): 69-75.
- [33] 刘建波, 刘洁, 陈春华, 等. 海口湾东部表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(17): 9416-9418.

## Variations and ecological risk assessments of heavy metals in surface sediments from Guan River Estuary

SONG Xiao-juan<sup>2</sup>, HE Xin-ran<sup>1, 2</sup>, CHEN Bin-lin<sup>3</sup>, CAO Guang-lin<sup>4</sup>, CAO Lei<sup>2</sup>, MA Yu-qin<sup>2</sup>

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang 222001, China; 3. Lianyungang Environmental Protection Bureau, Lianyungang 222001, China; 4. Lianyungang Environmental Protection Scientific Research Institution, Lianyungang 222001, China)

Received: Jun., 20, 2012

**Key words:** Guan River Estuary; surface sediment; heavy metal; potential ecological risk

**Abstract:** Heavy metal concentrations in surface sediments from Guan River Estuary were measured with ICP-MS and AFS. The results showed that the pollution of heavy metals has become more and more serious in recent years, especially Hg and Zn. Compared with other estuaries in China, Hg distributed a higher level, Zn the highest and Cr, Cd, Cu, Pb and As above the average level. The enrichment factor of Hg reached 3.44, indicative of potential new sources in this area. The higher concentrations of heavy metals were generally found at site H07 and decreased gradually around, which might be associated with the influence of entrance bar at Guan River Estuary. According to Håkanson ecological risk index method, the average ecological risk of heavy metals in surface sediments from Guan River Estuary is at "slight" level. Assessments based on SQGs indicated that biological toxicity effects of different heavy metals might happen occasionally at different sites, in which, toxic effects of Zn at some sites might happen frequently. Risk assessments based on Sediment Quality Criteria (carried out in Canada) suggested that Zn, Cu and As were more likely to induce adverse biological effects, in which adverse effects of Zn might happen frequently.

(本文编辑: 康亦兼)