DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2016112203

沈佳裕,罗先香,郑浩,等.小清河口及邻近海域表层沉积物重金属污染及生态风险特征[J].环境化学,2017,36(7):1516-1524. SHEN Jiayu, LUO Xianxiang, ZHENG Hao, et al. Pollution and ecological risk characteristics of heavy metals in surface sediments in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea areas[J].Environmental Chemistry,2017,36(7):1516-1524.

小清河口及邻近海域表层沉积物 重金属污染及生态风险特征*

沈佳裕1 罗先香1*** 郑 浩1 杨建强2 林 颂1 张 娟1 张珊珊1

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室,中国海洋大学,青岛, 266100; 2. 国家海洋局北海海洋工程勘察研究院,青岛, 266061)

摘 要 本文基于 6 个航次的生态调查,研究了莱州湾小清河口及邻近海域表层沉积物 5 种重金属的含量分 布及生态风险特征.结果表明,沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 和 Hg 的平均含量分别为 17.95、22.08、63.99、0.15、 0.08 mg·kg⁻¹,均小于国家海洋沉积物质量一类标准.其中 Hg 的含量高于渤海典型河口,甚至大部分海湾表层 沉积物 Hg 含量.重金属 Cu 和 Pb 含量随时间整体呈先升高后降低趋势,区域间差异不显著;重金属 Zn、Cd 和 Hg 含量在 2010 年后呈下降趋势,且河口区域含量明显高于近海区域(P<0.05).地累积指数(I_{ge})评价结果表 明,沉积物重金属污染累积程度依次为:Hg>Pb>Zn>Cd>Cu,整体污染较轻,重金属 Hg 在河道和河口区域污染 累积程度较高.沉积物质量基准(SQGs)评价结果表明,重金属 Pb 和 Cd 基本不产生生物不利效应,Cu、Zn 和 Hg 偶尔产生生物不利效应.平均沉积物质量基准商(m-ERM-Q)评价结果显示,总体上研究区沉积物重金属产 生潜在生态毒性的可能性较低,河道与河口区域产生重金属生态毒性可能性为 21%,其中 Hg 对重金属复合 污染风险贡献较大,生态污染隐患较重.

关键词 小清河口,沉积物,重金属污染,潜在生态风险,莱州湾.

Pollution and ecological risk characteristics of heavy metals in surface sediments in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea areas

 SHEN Jiayu¹
 LUO Xianxiang^{1**}
 ZHENG Hao¹
 YANG Jianqiang²

 LIN Song¹
 ZHANG Juan¹
 ZHANG Shanshan¹

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China;

2. Beihai Offshore Engineering Survey Institute of the State Oceanic Administration, Qingdao, 266061, China)

Abstract: Based on the ecological survey of six cruises, the distribution and ecological risk characteristics of 5 heavy metals in the surface sediments of the Xiaoqing River Estuary and adjacent sea areas were investigated. The results showed that the mean concentrations of Cu, Pb, Zn, Cd and Hg in the sediments were 17.95,22.08,63.99,0.15 and 0.08 mg·kg⁻¹, respectively, which were all lower than the national marine sediment quality standards I. The concentrations of Cu and Pb increased firstly and then decreased with time, with no significant difference among the regions. The

* *通讯联系人:Tel: 0532-66782032,Email: lxx81875@ ouc.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0532-66782032, Email: lxx81875@ ouc.edu.cn

²⁰¹⁶年11月22日收稿(Received: November 22, 2016).

^{*}国家自然科学基金委-山东省人民政府联合资助海洋科学研究中心项目(U1406404)和国家重点基础研究发展计划(973计划) (2015CB453301)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China—Shandong Joint Fund for Marine Science Research Centers Under Contract (U1406404) and the National Program on Key Basic Research Project (973 Program, 2015CB453301).

concentrations of Zn,Cd and Hg showed a downward trend after 2010, and the concentrations in the estuaries were significantly higher than the adjacent sea areas (P < 0.05). The results of geoaccumulation index (I_{geo}) showed that the cumulative degree of heavy metal pollution in the sediments followed the order: Hg>Pb>Zn>Cd>Cu. The overall pollution was lighters. While the cumulative pollution of Hg was higher in stream channel and estuary regions. The results of sediment quality guidelines(SQGs) showed that Pb and Cd did not produce bio-adverse effects, and Cu,Zn and Hg produced bio-adverse effects occasionally. The M-ERM-Q values indicated that the sediment heavy metals had low potential of ecological toxicity in the whole study area. However, the possibility of heavy metal ecological toxicity was 21% in stream channel and estuary, and Hg contributed significanting to combined pollution risk.

Keywords: Xiaoqing River Estuary, sediment, heavy metal pollution, potential ecological risk, Laizhou Bay.

随着沿海地区工业化和城镇化的快速发展,河口及邻近海域重金属污染日趋严重^[1,2].沉积物作为 水体重金属污染的重要汇和潜在次生污染源^[3]是水环境重金属污染的有效"指示剂"^[4],研究重金属污 染物在河口及近海区域沉积物中污染及生态风险特征有利于反映海域的污染状况,对海洋生态环境保 护有重要意义.

小清河口位于中国莱州湾西部,是除黄河外流入莱州湾最主要的河流.小清河流经区域沿途工业以造纸、酿造、化工、医药、冶金为主,受到工业和生活污水污染严重^[5].马绍赛等研究了小清河污染物化学需氧量(COD)、氨氮(NH₄-N)、硝酸盐(NO₃-N)、亚硝酸盐(NO₂-N)及挥发酚(Phenol)的入海通量,发现小清河的年径流流量不到黄河的5%,但入海污染物通量相当于黄河入海污染物的55%左右^[6].国家海洋局质量公报显示在2008年有33t重金属通过小清河口输入莱州湾^[7],到2011年重金属输入量增加到384^{t^[8]}.同时由于小清河河口喇叭状河口,潮间浅滩宽广、坡度平缓等特殊的水文地貌特征^[9],污水在潮流的作用下,随水流回荡渐进向海推移,在河口区停留时间较长^[10],进一步加重了该海域的污染状况.小清河入海污染物的不断输入,势必对水体交换能力弱的半封闭性海湾莱州湾的生态环境带来负面影响.2012年秋季庄文等对小清河河道及口门附近表层沉积物重金属(Cd、Cu、Ni、Pb和Zn)进行的效应浓度低中值法和提取态重金属与酸可挥发性硫化物比值评价发现除 Cd 外,研究区其它重金属均存在不同程度生态毒性影响^[11].

本文通过 2008 年至 2011 年 6 个航次小清河河道、河口及近海区域的调查,重点研究了表层沉积物 重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 和 Hg 的累积污染特征,特别是近年来在该区域受到关注的重金属 Hg 的污染及生 态风险问题.河口是咸淡水交界区域,处于复杂和动态的水环境下,是陆源污染物的入海通道,在重金属 的输运和积累中起到重要作用^[12].本研究旨在通过多年航次数据分析莱州湾小清河口及邻近海域表层 沉积物重金属的污染变化特征,对重金属污染程度及潜在生态风险评估,以期对该区域的生态治理提供 基础数据,为莱州湾的渔业资源保护和水产养殖提供生态预警.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 站位布设及样品采集

莱州湾小清河口及邻近海域表层沉积物样品来自 2008 年 5 月、2009 年 8 月、2010 年 5 月和 9 月、 2011 年 5 月和 8 月共 6 个航次的野外调查.样品的采集使用 Van Veen 0.05 m²抓泥斗,用塑料刀从采泥 器耳盖中取上层 0—2 cm 的沉积物,每个站位重复 3 次合为 1 个样品,采样站位的布设见图 1,水体盐度 低于 5 的河道布设 1—3 号站位,水体盐度范围为 5—20 的河口区布设 4—7 号站位,水体盐度大于 24 的近海区布设 8—15 号站位.其中 2008 年 5 月和 2009 年 8 月两个航次采集的站位为 1、3—6、8—11 号; 2010 年两个航次为 1、3、5、6、8、9、12 号;2011 年两个航次为 1、3—9、12—15 号.6 个航次在河道内共采 集样品 12 个,河口区采集样品 18 个,近海区采集样品 26 个.沉积物样品的采集、贮存、预处理均按照中

118.85°E 118.90°E 118.95°E 119.00°E 119.05°E 119.10°E 119.15°E 119.20°E 126°E 118°E 120°E 122°E 124°E 41°N 37.35°N 40°N 渤海 Boahi Sea 39°N 37.30°N 38°N 莱州溪 aizhon Bay 37°N 小清河 黄海 Xiaoqing River 37.25°N Yellow Sea 36°N 35°N

华人民共和国《海洋调查规范》(GB12763—2007)和《海洋监测规范》(GB17378—2007)中的相关规定 执行.

图 1 小清河口及邻近海域采样站位分布图 Fig.1 Distribution of sampling sites in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea

1.2 样品分析

酸挥发-碘量法测定沉积物硫化物,结果以 S²⁻平均干重计;样品经 10%的盐酸浸泡去除无机碳, 105 ℃烘 24 h,使用德国 EA2000 元素分析仪测定有机碳(TOC).样品经 HNO₃-HClO₄消解,使用美国热 电 M6 型火焰原子吸收分光光度法测定重金属 Cu、Zn 和 Pb,Cd 采用无火焰原子吸收分光光度法测定. 样品经 HCl-HNO₃水浴消解,AFS-920 型冷原子吸收仪测定重金属 Hg.使用近海沉积物标准样品 GBW07314 作内控样进行质量控制,重金属质量分数的回收率均在 90%—110%,平行样的标准偏差均 小于 10%.

1.3 沉积物重金属评价方法

1.3.1 地累积指数

1969 年 Müller 建立了指示重金属富集程度的地累积指数(*I*_{geo})^[13],该指数能直观地评价沉积物重 金属的富集污染程度.计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_n/1.5 B_n)$$

式中, C_n 为重金属的实测值, B_n 为该元素地球化学背景值,常数1.5为消除沉积物自然成岩作用引起背景值变动的矩阵校正系数.背景值的选取一般是基于平均页岩值或平均地壳丰度数据得到,无统一标准^[14].本研究采用1990年国家环境保护局和中国环境监测总站对山东省黄河下游流域多目标地球化学调查项目得到的小清河沿岸土壤重金属元素背景值作为重金属评价的参比值, Cu_{Xn} , Pb_{Cd} 和 Hg 的土壤背景值分别为24.0、68.0、23.6、0.150、0.030 mg·kg^{-1[15]}.重金属富集污染程度等级如下: $I_{geo} \leq 0$ 为无污染、 $0 < I_{geo} \leq 1$ 为轻微污染、 $1 < I_{geo} \leq 2$ 为中度污染、 $2 < I_{geo} \leq 3$ 为较重污染、 $3 < I_{geo} \leq 4$ 为重污染、 $4 < I_{geo} \leq 5$ 为严重污染和 $I_{geo} > 5$ 为极严重污染共7个等级^[13].

1.3.2 沉积物质量基准法

为讨论沉积物重金属的潜在生态风险特征,本文采用美国国家海洋和大气管理局(NOAA)和佛罗 里达环保局(FDEP)制定的沉积物质量基准(SQGs)中的效应浓度低值 ERLs 和效应浓度中值 ERMs^[16] 对小清河口表层沉积物重金属的潜在生态毒性进行评估.沉积物中重金属浓度低于 ERLs,表示不利的 生物效应很少发生;其浓度介于 ERLs 和 ERMs 之间表示不利的生物效应偶尔发生;高于 ERMs 表示不 利的生物效应经常发生^[16].

采用平均沉积物质量基准商(m-ERM-Q)^[17]评估了多种重金属对底栖生物的复合污染毒性效应, 计算公式如下:

m-ERM-Q =
$$\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{C_i}{\text{ERM}_i}\right)}{n}$$



式中,m-ERM-Q 为平均沉积物质量基准商, C_i 为第i种重金属在沉积物中含量, ERM_i为第i种重金属的效应浓度中值,n为重金属的种类.

生物毒性概率分级如下:m-ERM-Q<0.1,9%毒性可能性;0.11<m-ERM-Q<0.5,21%毒性可能性; 0.51<m-ERM-Q<1.5,49%毒性可能性;m-ERM-Q>1.51,76%毒性可能性^[17].

1.4 数据处理

数据处理和绘图采用统计分析软件 SPSS 20.0 和 origin 9.1.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 表层沉积物硫化物和有机碳(TOC)含量分布特征

图 2 为小清河口及邻近海域表层沉积物硫化物和 TOC 的年季和区域分布特征.2008 年至 2011 年 表层沉积物硫化物含量整体呈下降趋势.区域分布上,河道以及河口区域硫化物含量平均值分别为 576.03 mg·kg⁻¹和 541.37 mg·kg⁻¹,显著高于近海区域的硫化物含量的平均值 78.03 mg·kg⁻¹(*P*<0.05). 表层沉积物 TOC 含量整体也表现为逐年降低的趋势.2008 年 5 月沉积物 TOC 含量显著高于其它航次的 (*P*<0.05).河口区域 TOC 含量显著高于近海区域(*P*<0.05),其平均值达到了 5.47 mg·g⁻¹.表层沉积物硫 化物和 TOC 年季和区域分布特征较相似,二者呈现极显著的正相关关系(*r*=0.568,*P*<0.01,*n*=56).



 图 2 小清河口及邻近海域表层沉积物硫化物和有机碳(TOC)含量分布特征 (箱形图最下方横线和最上方横线分别表示最小值和最大值;箱体部分下端和上端分别表示 25%和 75% 值; 箱体中实线表示平均值;箱形图上方字母完全不相同表示相互间有显著性差异,有一个字母相同无显著性差异.)
 Fig.2 Distribution of sulifide and TOC in surface sediment in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea
 (The bottom and top horizontal line of box plot indicate the minimal and maximal values; the box part indicates the 25th and 75th percentiles; the middle solid line indicates mean value; the completely different letters above the box plot indicate significant difference between each other, as well as no significant difference with the same letter)

2.2 表层沉积物重金属含量分布特征

小清河口及邻近海域表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 和 Hg 的平均含量分别为 17.95、22.08、63.99、0.15、0.08 mg·kg⁻¹(表 1),均小于中华人民共和国国家海洋沉积物质量一类标准(Cu、Pb、Zn、Cd 和 Hg 的一类标准值分别为 35、60、150、0.5、0.2 mg·kg⁻¹)^[26].与中国渤海的其它典型河口相比,小清河口及邻 近海域除了重金属 Cu、Pb 含量低于滦河口和 Cd 含量低于双台子河口外,研究区重金属含量普遍高于 其它河口,表明小清河口是渤海沉积物重金属含量相对较高的河口.这与小清河每年重金属的直接输入 关系密切^[7-8],同时,可能与莱州湾西南沿岸的水产养殖、畜禽养殖等人类活动有关,仅位于小清河入海 口处的羊口镇就有 4000 hm²虾池^[27-28].与渤海的典型海湾相比,锦州湾沉积物重金属的污染程度远远高

于小清河口及邻近海域.除了重金属 Cd 外,小清河口及邻近海域沉积物重金属含量均高于莱州湾,但重金属 Cu、Pb、Zn 平均含量低于其它海湾和渤海的平均值.但值得关注的是,小清河口及邻近海域沉积物 重金属 Hg 的平均含量明显高于渤海的其它河口及海湾(无数据除外),污染累积水平较高.

表1	小清河口与	渤海其它典型	河口及海湾表	長层沉积物	重金属省	含量比较(mg∙kg ⁻¹))
Table 1 Ca	monomicon of th	o hoory motol r	noon concent	ations in a	mfaaa aa	limonto in	Dahai (n	

Table 1 Comparison of the neavy metal mean concentrations in surface securitients in Donar (ing kg)							
区域 Region	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	参考文献 Reference	
小清河口(Xiaoqing River Estuary)	17.95	22.08	63.99	0.15	0.08	本研究	
黄河口(Yellow River Estuary))	16.50	16.00	21.00	_	0.04	[18]	
滦河口(Luan River Estuary))	18.76	30.98	44.63	0.09	0.02	[19]	
双台子河口(Shuangtaizi River Estuary)	6.50	6.89	58.65	0.50	0.01	[20]	
莱州湾(Laizhou Bay)	10.99	13.37	50.63	0.19	0.04	[21]	
渤海湾(Bohai Bay)	24.00	25.60	73.00	0.12	—	[22]	
锦州湾(Jinzhou Bay)	74.10	124.00	689.40	26.81	-	[23]	
辽东湾(Liaodong Bay)	19.40	31.80	71.70	_	0.04	[25]	
渤海(Bohai Sea)	24.34	30.69	79.91	0.14	-	[25]	

注一:无数据. -: No data.

图 3 为小清河口及邻近海域表层沉积物重金属的年季和区域分布特征.重金属 Cu、Pb 的年季和区域分布特征较相似,时间变化上整体先升高后降低,除了 2011 年 5 月重金属 Cu 含量显著高于其它航次 (P<0.05),2010 年 9 月、2011 年 5 月重金属 Pb 含量显著高于其它航次外(P<0.05),表层沉积物 Cu、Pb 含量在河道、河口及近海区域差异不显著(P>0.05).重金属 Zn、Cd 和 Hg 的年季和区域分布特征较相似. 相对于 2010 年之前,2010 年后的各航次表层沉积物 3 种重金属的含量总体呈现下降趋势,河口区域表层沉积物 Zn、Cd 和 Hg 含量是显著高于近海(P<0.05),与硫化物和 TOC 分布特征相似.一方面可能是由于河流入海在淡咸水混合的河口区域,水流变缓、pH 和盐度升高等水体理化特性骤然改变,有利于悬浮颗粒携带重金属沉降造成的^[29].另一方面沉积物中 TOC 含量越高,越有利于重金属吸附聚集在沉积物 中上^[30].

表 2 为小清河口及邻近海域表层沉积物 5 种重金属、硫化物和有机碳(TOC)之间的相关系数矩阵. 表层沉积物 Cu 和 Pb 呈现显著的正相关关系(*P*<0.01),这与两元素的年季和区域分布特征较相似是一 致的,说明二者之间可能具有相似的生物地球化学行为.沉积物重金属 Zn、Cd 和 Hg 彼此之间也具有显 著的正相关关系,这 3 种元素与沉积物中的硫化物和有机碳的含量之间也具有显著的正相关关系(*P*<0.01).小清河口有机物的输入、沉降及海水养殖的残饵大量沉积可能是导致河口区域硫化物含量较 高^[11],在有机污染严重、硫化物含量高的还原环境中有利于重金属 Zn、Cd 和 Hg 在河口区沉积形成高浓 度区域,受沉积作用影响呈现较为相似的分布特征.

Tuble 2 Toulson contourion mutual for the seament components in Thuoquig Tuble Lotany and adjacent sea							
	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	硫化物(Sulfide)	有机碳(TOC)
Cu	1	0.643 **	0.072	0.464 **	0.116	-0.057	-0.021
Pb		1	0.154	0.314 *	0.266 *	0.048	-0.092
Zn			1	0.568 **	0.749 **	0.643 **	0.610 **
Cd				1	0.661 **	0.490 **	0.667 **
Hg					1	0.519 **	0.646 **

表 2 小清河口及邻近海域表层沉积物参数的皮尔逊相关系数矩阵 **Table 2** Pearson correlation matrix for the sediment components in Xiaoging Biver Estuary and adjacent sea

注:*在 0.05 水平上显著相关;**在 0.01 水平上显著相关;n=56.*Correlated significantly at P<0.05;**Correlated significantly at P<0.01

2.3 重金属污染与潜在生态风险评价

地累积指数 I_{geo}能直观地反映重金属在沉积物中的污染程度;而沉积物质量标准(SQGs)和平均沉积物质量基准商(m-ERM-Q)能反映出水生生态系统中沉积物重金属潜在生态毒性.将两者结合能较客观地反映重金属的污染累积和生态风险特征.





2.3.1 地累积指数 I geo

图 4 为小清河口及邻近海域表层沉积物重金属地累积指数 *I*geo值在河道、河口及近海的分布情况. 研究区域 5 种重金属的整体污染累积程度由高到低依次为: Hg(0.21)、Pb(-0.78)、Zn(-0.82)、Cd(-0.96)和 Cu(-1.23).重金属 Cu、Pb 分布情况相似,各有 3 个样品的重金属的地累积指数 *I*geo值大于 0,其余样品 *I*geo在整个研究区域均小于 0,无污染累积现象,在 3 个区域也无显著差异(*P*>0.05).重金属 Zn、Cd、Hg 区域分布均表现为河口和河道显著大于近海(*P*<0.05),且相对而言河口区域污染最严重.其中重金属 Zn 在河道内 16.7%的样品及在河口区 27.8%的样品的 *I*geo值在 0—1 之间,为轻度污染,近海区域 *I*geo值均小于 0,为无污染状况.重金属 Cd 在河道、河口及近海区域出现轻度污染样品所占的比例分别为 25.0%、44.4%和 11.5%.重金属 Hg 污染累积程度最大,是唯一一个 *I*geo均值大于 0 的重金属,研究区域整体处于轻度污染状况.在河道内有 16.7%的样品 *I*geo值大于 2,处于较重污染状况,有 33.3%的样品 样品 I_{geo}值大于 1,处于中度污染状况;在近海区域仅有 19.2%的样品处于中度及以上污染状况,表明重 金属 Hg 在河道及河口区域污染程度较高.



Fig.4 Geoaccumulation index of the heavy metals in surface sediment in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea

2.3.2 沉积物质量基准法

表 3 为重金属沉积物质量基准(SQGs)方法评价的结果.研究区沉积物重金属 Pb 和 Cd 的含量均小 于 ERLs 值,这两种重金属产生不利生物效应的几率很少,而 Cu、Zn 和 Hg 在河口区其浓度介于 ERLs 和 ERMs 范围之间会产生偶尔不利生物效应的样品比率分别为 5.6%、11.1%和 38.9%,在河道内的样比率 分别为 8.3%、0%和 25.0%.由重金属 Hg 污染产生的不利生物效应的几率比较高,特别是河道和河口区 域会给水生生物造成一定污染风险.

Table 5 Comparison between neavy metals concentration and setunient quarty guidennes (300s) with percentage of samples							
	沉积物质量基	書准[15]	不利生物效应等级样品的比例 Sample in ERL-ERM rank/%				
重金属	Sediment quality	guidelines					
Heavy metal	ERL	ERM	<erl 河道/河口/近海</erl 	ERL-ERM 河道/河口/近海	>ERM 河道/河口/近海		
Cu	34	270	91.7/94.4/96.2	8.3/5.6/3.8	0/0/0		
Pb	47	218	100/100/100	0/0/0	0/0/0		
Zn	150	410	100/88.9/100	0/11.1/0	0/0/0		
Cd	1.2	9.6	100/100/100	0/0/0	0/0/0		
Hg	0.15	0.71	75.0/61.1/92.3	25.0/38.9/7.7	0/0/0		

表3 重金属沉积物质量基准(SQGs)方法评价结果

注: <ERL 表示很少发生(Rarely); ERL-ERMg 表示偶尔发生(Occasionally); >ERM 表示经常发生(Frequently).

图 5 为小清河口及邻近海域表层沉积物重金属的质量基准商 m-ERM-Q 值的分布,该指数反映了 5 种重金属的复合生态污染毒性效应.在研究区,m-ERM-Q 值变化范围为 0.04—0.20,平均值为 0.09,表 明研究区域整体沉积物重金属处于较低的潜在生态毒性可能性.2008 年 5 月、2009 年 8 月及 2011 年 5 月航次,研究区表层沉积物重金属的 m-ERM-Q 平均值分别为 0.10、0.14 和 0.10,表明这 3 个航次该区域沉积物重金属潜在生态毒性风险可能性达到或接近 21%的,尤其是 2009 年 8 月沉积物重金属风险较大,m-ERM-Q 值显著大于其它航次(P<0.05).空间分布上,河道与河口 m-ERM-Q 值显著大于近海区域(P<0.05),河道和河口分别有 50.0%和 55.5%的样品 m-ERM-Q 值大于 0.11,存在较高生态风险.通过对河道和河口区域底栖生物类群分析发现,该区域大型底栖动物以个体较小的机会多毛类底栖生物为主,而且出现了某单一物种丰度值极高的现象^[31],说明该区域沉积环境已经受到了一定的污染,可能与该区域水体和沉积物的有机污染、重金属污染有有关.

通过地累积指数 I_{geo}、沉积物质量基准(SQGs)和质量基准商 m-ERM-Q 值的评价结果发现,沉积物 重金属 Hg 在研究区河道和河口出现较高的污染累积,且产生的不利生物效应的样品比率在河道和河 口区高达 25.0%和 38.9%,其对沉积物重金属复合污染风险贡献较大.虽然目前重金属 Cd 产生不利生物 效应的几率较低,但河道与河口区域较多样品出现轻度污染累积状况,要警惕它可能带来的生态风险.





3 结论(Conclusion)

(1)小清河口及邻近海域表层沉积物重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Hg 平均含量均小于国家海洋沉积物 质量一类标准,与渤海典型河口海湾相比,Cu、Pb 和 Zn 含量整体高于或接近其它河口,低于海湾区域 (莱州湾除外),Cd 含量低于双台子河口、莱州湾和锦州湾高于其它区域,而 Hg 含量最高.

(2)表层沉积物重金属 Cu 和 Pb 年季和区域分布特征较相似,区域上分布都无显著差异(P>0.05), 两者之间显著正相关(P<0.01),可能具有相似的生物地球化学行为;Zn、Cd 和 Hg 年季和区域分布特征 较相似,含量在河口区域显著高于近海区域(P<0.05),且与硫化物含量、TOC 含量均呈现显著的正相关 关系(P<0.01).

(3) 地累积指数 *I*_{geo}结果表明, 研究区域整体重金属污染程度依次为 Hg(0.21) > Pb(-0.78) > Zn(-0.82) > Cd(-0.96) > Cu(-1.23), Hg 处于轻微污染状态, 其余各重金属污染程度整体为清洁, 河道与河口区域 Hg 污染累积程度较严重.

(4) SQGs 评价结果表明 Pb 和 Cd 很少产生不利的生物效应, Cu、Zn 和 Hg 偶尔产生不利的生物效应;m-ERM-Q 值显示河道与河口区域一半以上样品在重金属共同作用下存在 21% 潜在的生态毒性可能性, Hg 对复合污染风险贡献较大,因此要加强对河道和河口区域重金属污染的整治,尤其是对 Hg 污染的治理.

参考文献(References)

- [1] GAO X L, ZHOU F X, CHEN C T A. Pollution status of the Bohai Sea: An overview of the environmental quality assessment related trace metals[J]. Environment International, 2014, 62: 12-30.
- [2] PAN K, WANG W X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China [J]. Science of the Total Environment, 2012,421: 3-16.
- [3] ROBERTS D A. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments [J]. Environment International, 2012, 40: 230-243.
- [4] BASTAMI K D, BAGHERI H, KHEIRABADI V, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(1): 262-267.
- [5] 马吉刚,郭红欣,梅泽本,等. 山东小清河水质污染原因及治理对策分析[J]. 中国农村水利水电,2003 (8): 53-54.
 MA J G,GUO H X, MEI Z B, et al. Water quality pollution reason and countermeasure analysis in Xiaoqing River in Shandong Province[J]. China Rural Water and Hydropower,2003 (8): 53-54(in Chinese).
- [6] 马绍赛,辛福言,崔毅,等. 黄河和小清河主要污染物入海量的估算[J]. 海洋水产研究,2004,25(5): 47-51.
 MA S S,XIN F Y,CUI Y, et al. Assessment of main pollution matter volume into the sea from Yellow River and Xiaoqing River[J]. Marine Fisheries Research,2004,25(5): 47-51(in Chinese).
- [7] 国家海洋局.中国海洋环境质量公报,2008[EB/OL].[2009-02-17].http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlgb/hyhjzlgbml/ 2008ml/201212/t20121208_21660.html

State Oceanic Administration People's Republic of China. Marine Environment Quality Bulletin of China, 2008 [EB/OL]. [2009-02-17]. http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlgb/hyhjzlgbml/2008ml/201212/t20121208_21660.html(in Chinese)

[8] 国家海洋局.中国海洋环境质量公报,2011[EB/OL].[2012-06-29].http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlgb/hyhjzlgbml/ 2011ml/201212/t20121206_21276.html

State Oceanic Administration People's Republic of China. Marine Environment Quality Bulletin of China, 2011 [EB/OL]. [2012-06-29]. http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlgb/hyhjzlgbml/2011ml/201212/t20121206_21276.html(in Chinese)

- [9] 陈斌,黄海军,严立文,等. 小清河口附近海域泥沙运动特征及风场对泥沙输运的影响[J]. 海洋学报,2009,31(2): 104-112. CHEN B,HUANG H J,YAN L W, et al. Sediment movement and the effect of wind to sediment transport near Xiaoqing River Estuary[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2009,31(2): 104-112(in Chinese).
- [10] 慕金波,侯克复.小清河河口段水质模型的研究与应用[J].南京理工大学学报,1994 (1): 70-74.
 MU J B, HOU K F. A study of water quality models of the tidal mouth of xiaoqing river and their application to Xiaoqing River[J]. Journal of Nanjing University of Science And Technology,1994 (1): 70-74(in Chinese).
- [11] ZHUANG W, GAO X L. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Inconsistency between two commonly used criteria [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 83(1): 352-357.
- [12] BAI J H,ZHAO Q Q,LU Q Q,et al. Effects of freshwater input on trace element pollution in salt marsh soils of a typical coastal estuary, China[J]. Journal of Hydrology, 2015, 520: 186-192.
- [13] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J].Geo Journal, 1969, 2:108-118. 🦰
- [14] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]. Blackwell Scientific Pub, 1985.
- [15] 赵西强,王增辉,季顺乐,等. 小清河沿岸土壤环境质量研究[R]. 山东省地质调查院,2009:10. ZHAO X Q,WANG Z H,JI S L, et al. Soil Environment quality research at the Xiaoqing River Bank[R]. Shandong Institute of Geological Survey,2009:10(in Chinese).
- [16] 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.
- [17] LONG E R, MACDONALD D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems
 [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1998, 4(5); 1019-1039.
- [18] 吴斌,宋金明,李学刚. 黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征[J]. 环境科学,2013,34(4):1324-1332.
 WU B,SONG J M,LI X G. Environmental geochemistry characteristics of heavy metals in surface sediment in Yellow River Estuary[J].
 Environmental Science,2013,34(4):1324-1332(in Chinese).
- [19] 段晓勇,印萍,刘金庆,等. 滦河口口表层沉积物中重金属和多环芳烃的分布,来源及风险评估[J]. 中国环境科学,2016,36(4): 1198-1206.

DUAN X Y, YIN P, LIU J Q, et al. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Luan River estuary: Distributions, sources and ecological risk assessments [J]. China Environmental Science, 2016, 36 (4): 1198-1206(in Chinese).

- [20] LI C, SONG C W, YIN Y Y, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 98(1): 358-364.
- [21] ZHANG J F, GAO X L. Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distributions, sources and contamination assessment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 98(1): 320-327.
- [22] GAO X L, LI P M. Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012,64(8): 1529-1536.
- [23] LI X Y, LIU L J, WANG Y G, et al. Integrated assessment of heavy metal contamination in sediments from a coastal industrial basin, NE China[J]. PloS One, 2012, 7(6):1-10.
- [24] HU B Q, LI J, ZHAO J T, et al. Heavy metal in surface sediments of the Liaodong Bay, Bohai Sea: Distribution, contamination, and sources [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(6): 5071-5083.
- [25] LIU M, ZHANG A B, LIAO Y J, et al. The environment quality of heavy metals in sediments from the central Bohai Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 100(1): 534-543.
- [26] 国家技术监督局. GB18668—2002 海洋沉积物质量[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- State Bureau of Technical Supervision.GB18668-2002 Marine Sediment Quality[S]. Beijing: Standards Press of China,2002(in Chinese).
 [27] 王立刚,李虎,王迎春,等.小清河流域畜禽养殖结构变化及其粪便氮素污染负荷特征分析[J].农业环境科学学报,2011,30(5): 986-992.

WANG L G, LI H, WANG Y C, et al. Changes in livestock operation systems and their contributions to manure nitrogen pollution loading in Xiaoqinghe Watershed, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(5): 986-992.

- [28] 山东省海洋功能区划编制组.山东省海洋功能区划[M].北京:海洋出版社,2004:11.
 Editorial Group for Marine Functional Zoning of Shandong Province. Marine functional zoning of Shandong Province[M]. Beijing: China Ocean Press,2004:11(in Chinese).
- [29] BEHRENS D K, BOMBARDELLI F A, LARGIER J L. Landward propagation of saline waters following closure of a bar-built estuary: Russian River (California, USA) [J]. Estuaries and Coasts, 2016, 39(3): 621-638.
- [30] HOODA P S, ALLOWAY B J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils [J]. Geoderma, 1998, 84(1): 121-134.
- [31] LUO X X, ZHANG S S, YANG J Q, et al. Macrobenthic community in the Xiaoqing River Estuary in Laizhou Bay, China [J]. Journal of Ocean University of China, 2013, 12(3): 366-372.