

# 连云港近海沉积物重金属历史分布特征及其来源

李 玉<sup>1,2</sup>, 李宏观<sup>1</sup>

(1. 江苏省海洋生物技术重点实验室, 连云港 222005; 2. 淮海工学院测绘与海洋信息学院, 连云港 222005)

**摘要:**分析连云港近海沉积物中的重金属含量,探讨不同功能区沉积物重金属污染演变规律、来源及其对环境造成的影响,为合理规划用海提供科学依据。选择连云港海域临洪河口河心浅滩、西连岛潮下带和灌河口北岸潮滩这3种不同的功能区为研究对象,于2014年在每个功能区各采集了1个沉积物柱状样,进行了测年和重金属Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn含量测定来分析重金属污染历史分布特征,并运用地累积指数和主成分分析说明了连云港近海不同功能区重金属污染水平和污染物来源。结果表明:1)20世纪90年代开始,各柱状样重金属污染水平出现明显的波动。2005年之后,临洪河口沉积物重金属污染水平呈现逐年下降趋势,灌河口沉积物重金属污染水平则呈波动上升趋势。2)根据地累积指数,连云港近海沉积物多数重金属污染水平处于轻度-中等污染水平,少数处于无污染状态或中等污染水平。3)重金属富集系数表明,沉积物中重金属污染受到人类活动的显著影响。相关性和主成分分析表明,临洪河口重金属来源较为多样,其次为连岛,灌河口重金属来源则较为单一。

**关键词:**沉积物;重金属;地累积指数;污染来源;连云港

**中图分类号:**X131.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2016)06-0059-09

重金属具有显著的生物毒性,可沿食物链进入人体且其排出十分缓慢,对人体具有很大的潜在危害性(郑喜坤等,2002;游勇等,2007;马元庆等,2010)。森林燃烧、火山喷发以及自然风化都曾是重金属释放到环境中的主导过程,但在工业革命以后,人为活动如金属冶炼、煤炭燃烧、矿山开采等所释放的重金属逐渐成为环境中重金属的主要来源(陈彬等,2016)。重金属的重要归宿之一是通过地表径流、污水排放、大气沉降等途径进入河流、湖泊及沿海海域等水体,并随悬浮颗粒而沉积,因此近海沉积物是重金属主要汇集场所之一(俞慎等,2010)。尤其是在地处海陆交汇区,相互作用最强烈、最活跃的河口地区,河水悬浮物与海水强烈混合,更易导致大量吸附在悬浮物中的重金属在沉积物中沉淀聚集(倪志鑫等,2016)。沉积物富集的重金属还容易在pH值改变、氧化还原电位改变、沉积物的再悬浮运动等情况下,被重新释放到上覆水体中造成“二次污染”(Pejman et al, 2015)。近海沉积物记录了各个时期人类活动释放到环境中各种污染物质的来源、分布、迁移和转化的状况,是反演、追

溯区域环境污染历史的最佳工具(张瑞等,2013)。沉积物中的重金属在沉积环境中具有持久性、累积性、不可逆性等特点,可以作为环境监测的重要指标(丰卫华等,2016)。

连云港周边沿海地区存在着众多海水养殖区,同时近年来聚集了大量的污染企业,导致沿海港口、河流入海口和其他海域存在着不同的重金属污染状况,有研究表明,这些污染情况已经对当地区域的生态环境造成了一定的危害(张存勇等,2008;李玉等,2010a;李玉等,2013)。目前针对连云港近海海域及河口地区重金属污染状况的研究多集中在空间分布特征及其环境风险评价方面,对沿海各功能海区沉积物中重金属的污染历史特征研究较少。本研究通过分析连云港近海沉积物中的重金属含量,探讨不同功能区沉积物重金属污染演变规律、来源及其对环境造成的影响,为合理规划用海提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

连云港位于江苏省东北部,东经118°24'~119°48'、北纬34°00'~35°07',东濒黄海,是全国首批14个沿海开放城市之一,也是全国十大海港之一,其标准海岸线长162 km,拥有21个岛屿。连云港近海共区划为七大功能区,包括港口区、水产养殖区、旅游区、盐化工区、生态保护区、集中排污区和核

收稿日期:2016-09-17

**基金项目:**国家自然科学基金项目(41306114);2016江苏省青蓝工程;江苏省海洋生物技术重点实验室开放课题(2013HS008);江苏省海洋科学与技术优势学科建设工程资助项目(5511201401X)。

**作者简介:**李玉,1976年生,女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事海洋环境化学研究。E-mail: liyu241@sina.com

电区,其中临洪河口海域为集中排污区,连岛海域为以旅游为主、海水养殖为辅的重叠功能区,灌河口海域为临海工业区。随着连云港城市扩张和工业化发展,连云港海域沉积环境遭受着自然因素和人为因素的共同影响,已呈现出污染的趋势。

## 1.2 样品采集

本次调查活动的采样站位见图1,采样地点分别位于连云港临洪河口河心浅滩(A)、西连岛潮下带(B)和灌河口北岸潮滩(C)。使用手持GPS对采样点进行定位,定位精度为约5 m。2014年10月利用PVC管垂直打入沉积物获取柱状沉积物样品,并同时采集备份样。样品编号依次为A、B、C,样品长度分别为159、108和72 cm。

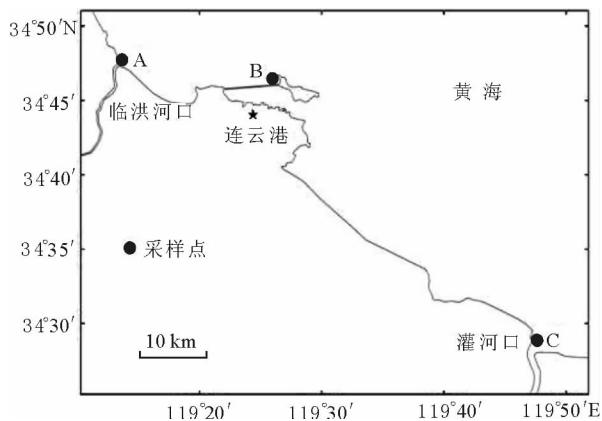


图1 连云港采样站位

Fig.1 Location of the sampling sites in the Lianyungang sea area

## 1.3 样品指标测定

柱状样在实验室内以3 cm间距分割,将泥样在低于40℃烘箱内烘干24 h,用玛瑙研钵将其研碎,充分混匀后取样以供测定。Al元素采用美国利曼公司的电感耦合等离子体原子发射光谱仪ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 型号: Prodigy) 测定; Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn采用ICP-MS (USA Agilent Technologies) 测定。元素的分析测试工作在中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室完成。测试所用标准物质为原地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所提供的土壤成分分析标准物质GBW07408 (GSS-8)。根据标准样品中各元素的测定值和参考值,得出元素Al、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn的分析误差分别为0.48%、5.38%、4.32%、1.23%、2.92%、1.27%、4.62%、4.47%。

沉积物测年于2015年4月在中国科学院地质与地球物理研究所核素年代实验室完成,采用Can-

berra 低本底光子( $\gamma$ -ray)多道(214)能谱仪(GCW3023)。配置高纯锗(HPGe)井形探头,将8~10 g的干燥样品装入内径为1.5 cm塑料试管中,密封,20 d以后在HPGe探头中测量约24 h以上,获得 $\gamma$ -射线能谱。

## 1.4 地累积指数法

地累积指数( $I_{geo}$ )是德国科学家Muller在20世纪60年代末提出的一种研究水环境中重金属污染的一种定量指标,被广泛用于研究沉积物中重金属污染程度(彭景等,2007;何东明等,2014)。地累积指数法在评价重金属的污染时,除考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值之外,还考虑了其他评价方法忽略的自然成岩作用可能引起背景值变动的因素(陈斌林等,2008),其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{K \times B_n} \right) \quad (1)$$

式中, $C_n$ 为沉积物中元素的含量; $B_n$ 为沉积物中该元素的地球化学背景值; $K$ 为转换系数,通常取1.5,目的是消除各地岩石差异导致背景值变动的因素。根据地累积指数的数值,沉积物中重金属污染程度可分为以下几个级别: $I_{geo} \leq 0$ ,无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$ ,轻度-中度污染; $1 < I_{geo} \leq 2$ ,中等污染。

## 1.5 富集系数

根据重金属和铝元素的实测及背景值定义的富集系数(Enrichment Factors, EF)被广泛用来表征由于人类活动而导致的重金属污染程度(Ho et al, 2013)。计算公式如下:

$$EF = [C_{\text{金属}}/C_{\text{Al}}]_{\text{样品}} / [C_{\text{金属}}/C_{\text{Al}}]_{\text{背景}} \quad (2)$$

本文中重金属元素Ni的背景值采用江苏省滨海土壤中的数据,铝为73.7 mg/kg,其他元素背景值皆选择黄海表层沉积物的背景值。

## 1.6 数据处理

数据处理软件采用IBM SPSS Statistics 19,绘图软件采用Origin 8.0、Matlab 2015。

## 2 结果与分析

### 2.1 柱状沉积物中重金属浓度水平

研究区域沉积物重金属含量见表1。与文献中报道的测定值相比,沉积物中Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn这7种重金属的平均含量都超出了背景值,表明连云港近海沉积物遭受了不同程度的重金属污染。临洪河河口地带是连云港新城所在地,赣榆城区、连云城区分列临洪河东西岸,因此临洪河承受着大量城市生活废水和工农业污水的冲击压力。连岛

海域的主要功能规划为滨海旅游,同时也受到从黄石嘴到江家嘴西大堤外侧海域海水养殖和连云港港口的影响。灌河口濒临临港产业区,产业区内化工厂众多,大量工业污水的排放对灌河口海域造成了较大的环境压力。

Cd、Mn 和 Pb 平均浓度值在临洪河口(柱状样 A)最高,Cr、Cu、Ni、Zn 平均浓度值在连云港西连岛(柱状样 B)最高,而来自灌河口的柱状样 C 中重金属平均含量普遍低于前 2 处取样点。这表明灌河口海域沉积物受重金属污染程度低于临洪河口海域和

西连岛海域。通过沉积物测年实验获取了 A、B、C 样品中总  $^{210}\text{Pb}$  比活度和补偿  $^{210}\text{Pb}$  比活度,计算出了过剩  $^{210}\text{Pb}$  比活度( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ),并得到了 3 个柱状样的过剩  $^{210}\text{Pb}$  随时间的变化趋势特征,发现总体上 3 个柱状样的过剩  $^{210}\text{Pb}$  都呈现随深度减少趋势。根据恒定速率模型(Constant Rate of Supply, CRS),计算得到临洪河口 A 样品平均沉积速率为 4.15 cm/a,连岛海域 B 样品平均沉积速率为 0.80 cm/a,灌河口 C 样品平均沉积速率为 2.08 cm/a。

表 1 连云港近海沉积物柱样中重金属含量及与背景值对比

mg/kg

| 重金属含量                  |   | Cd    | Cr    | Cu    | Mn    | Ni   | Pb    | Zn    |
|------------------------|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| 本研究中连云港近海沉积物柱状样平均值     | A | 0.21  | 111.6 | 39.7  | 1251  | 53.7 | 43.3  | 104.0 |
|                        | B | 0.15  | 121.7 | 39.98 | 934.4 | 59.7 | 43.02 | 125.6 |
|                        | C | 0.14  | 71.67 | 26.60 | 633.6 | 35.9 | 27.10 | 84.82 |
| 江苏省滨海土壤的背景值(夏增禄等,1987) |   | 0.365 | 60.28 | 15.84 | —     | —    | 24.7  | 64.68 |
| 北黄海沉积物背景值(李淑媛等,1994)   |   | 0.108 | —     | 23.84 | —     | —    | 16.25 | 80.22 |
| 黄海表层沉积物的背景值(迟清华等,2007) |   | 0.088 | 64    | 18    | 570   | —    | 22    | 67    |
| 中国土壤背景值(Wu et al,1991) |   | 0.17  | 55.4  | 26.6  | —     | 22.9 | 36.2  | 95.3  |

2.2 柱状沉积物中重金属污染评价

临洪河口沉积物的地累积指数见图 2。7 种重金属元素的地累积指数普遍处于 0~1,属于轻度到中度污染;重金属 Cd、Cr 和 Ni 在某些年份的地累积指数超过了 1,达到中等污染;而 Cr 和 Zn 在一些年

份的地累积指数小于 0,属于无污染。这表明临洪河口柱状沉积物中重金属的污染水平主要表现为轻度到中等水平,无污染和污染较重的情况较少出现。从历史变化趋势上来看,Mn、Pb 和 Zn 元素变化规律较为相似,自 20 世纪 90 年代开始,地累积指数有

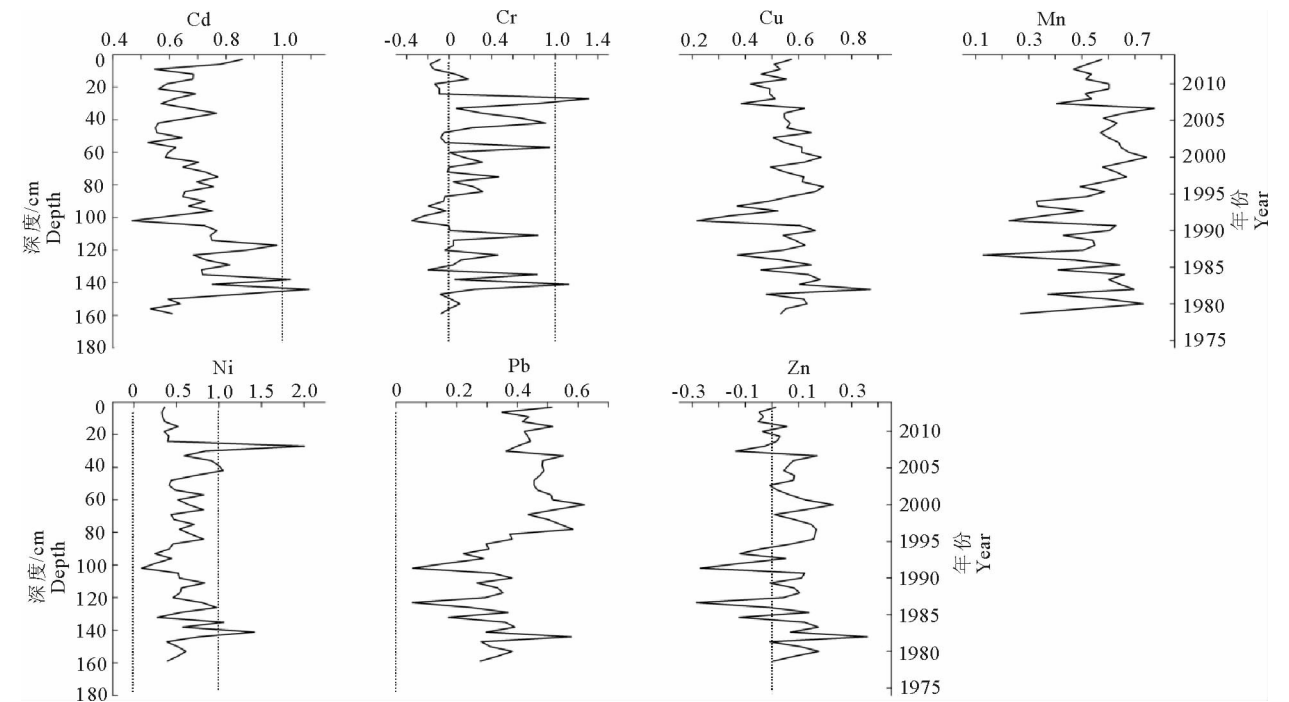


图 2 连云港近海沉积物柱状样 A 中重金属的地累积指数

Fig. 2 Geoaccumulation index ( $I_{\text{geo}}$ ) of heavy metals in core sediment sample A

着明显的波动上升趋势,明显大于1990年之前的数值。根据《连云港市国民经济和社会发展统计公报》,连云港市工业产值在1990年只有12亿元(当年价格),但到了1993年已经增长为24亿元,1990年之后可视为连云港工业发展迅猛的一个时期,沉积物中重金属地累积指数的增加正是工业大发展的体现。Cu元素虽然此种趋势不如上3种元素明显,但在20世纪90年代也有明显的拐点出现;另一个明显的拐点出现在2005年左右,可能得益于区域产业结构优化调整 and 环境保护监管力度的加强。除了Cd元素,2005年以来沉积物中重金属地累积指数普遍小于20世纪90年代到2005年之前这一时间段,表明重金属污染有略微减轻的趋势,这点与张瑞等(2013)的研究结果是一致的。

西连岛海域柱状沉积物中重金属的地累积指数见图3。除Cr和Ni在某些年份的地累积指数大于1之外,其余重金属元素的地累积指数普遍处于0~1,属于轻度到中度污染。元素Cu和Ni的地累积指数要明显大于其余5种重金属元素。Cd的地累积指数以20世纪50年代为拐点,之前一直处于无污染水平,之后有大幅度的波动上升趋势,这点与我国自第一个五年规划开始后工业发展水平有了突破性飞跃的背景密不可分。元素Cr、Cu、Mn、Ni和Zn的地累积指数在这个时期也出现了剧烈的波动趋势。但是总体来说,连云港西连岛沉积物的重金属污染演变是比较稳定的,也暂时看不出未来有增重的趋

势,这点与西连岛作为旅游区的主导功能界定是比较一致的。

灌河口海域柱状沉积物中重金属的地累积指数见图4。Cr、Mn和Pb的地累积指数处于无污染状况,Cd、Cu和Ni的地累积指数在2005年之前呈现波动上升趋势,2005年之后上升势头非常明显,皆大于0,属于轻度到中度污染程度。元素Zn在2008年以前的地累积指数值都小于0,处于无污染的状况,但2008年以来也出现明显的上升趋势,呈现轻度到中度污染水平。灌河是苏北航运条件最好的入海河流,灌河口地处在黄河口以北至连云港海岸带的中段,灌河口周边区域区划为临海工业区。2004年7月,规划面积100 km<sup>2</sup>的临海化工产业区开始建设,导致从2005年开始,Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn的地累积指数处于明显上升的趋势。虽然地累积指数显示现阶段Cr、Mn和Pb这3种元素没有造成重金属的污染,但从波动上升的趋势来判断,不排除未来对沉积物造成污染的可能性。

**2.3 沉积物重金属富集系数与主成分分析**

连云港近海柱状沉积物A、B、C中重金属相关性分析见表2~表4,主成分分析结果见表5,重金属元素富集系数剖面图见图5。

相关性分析结果表明各重金属之间相关显著。柱状样A前3个主成分的累积方差贡献率达90%,表明沉积物中7种重金属的大部分信息可由前3个主成分解释。其中第一主成分的贡献率为

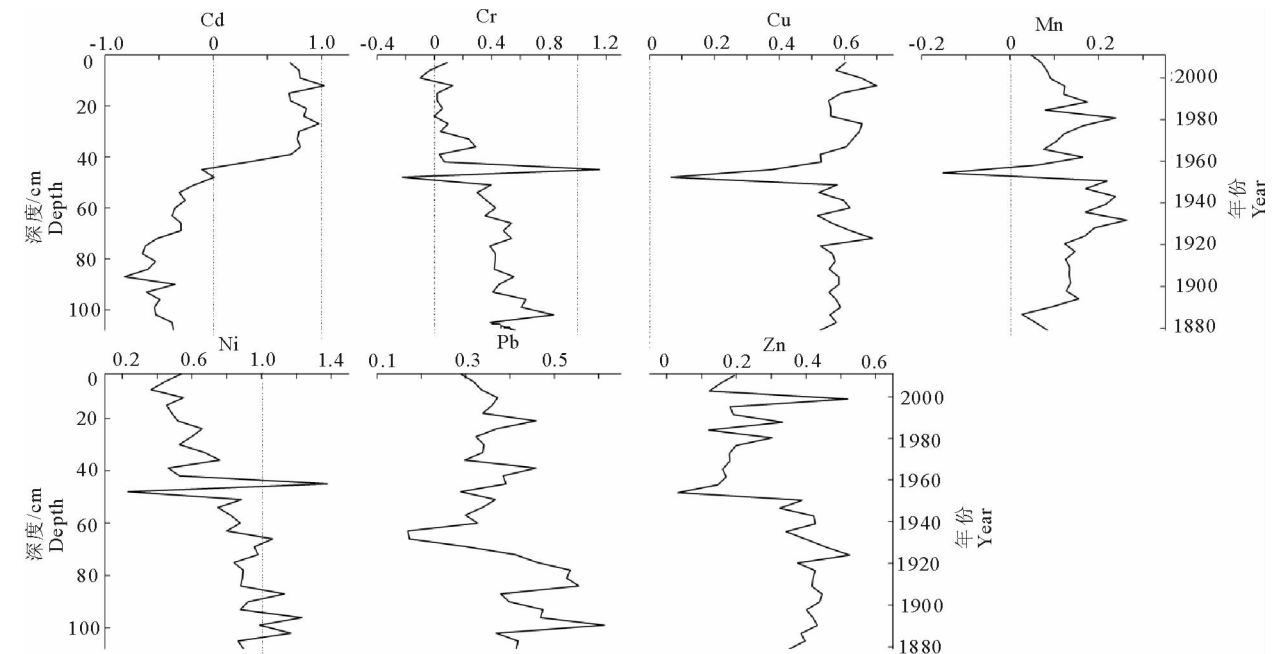


图3 连云港近海沉积物柱状样B中重金属的地累积指数

Fig.3  $I_{geo}$  of heavy metals in core sediment sample B

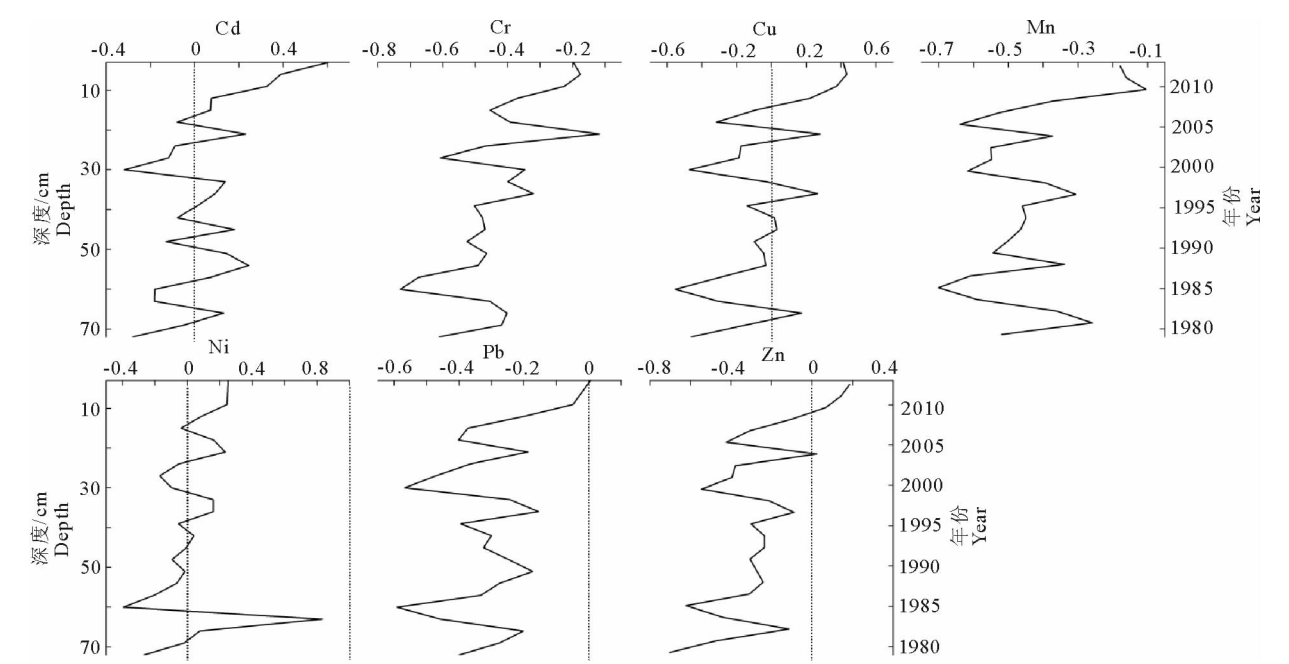


图 4 连云港近海沉积物柱状样 C 中重金属的地累积指数

Fig. 4  $I_{geo}$  of heavy metals in core sediment sample C

48.99%,特点表现为因子变量在 Cu、Mn、Pb、Zn 的浓度上有较高的正载荷。Pearson 相关系数表明,Cu、Mn、Pb、Zn 这 4 种重金属相互之间皆存在很强相关性,其中以 Cu、Zn 2 种元素相关性系数最高,表明这 4 种重金属来源在历史上具有一致性。第二主成分主要支配着 Cr 和 Ni 的来源,而 Cd 则在第三主成分拥有着最高的正载荷。之前的研究表明(李玉等,2010b),临洪河口重金属元素 Cu 主要富集在有机-硫化物态、Pb 主要富集在铁锰氧化物态和碳酸盐结合态、Zn 主要富集在残渣态。重金属有机结合态和氧化态是反映水生生物活动及人类排放富含有机物污水的结果,残渣态结合的重金属主要受矿物成分及岩石风化和土壤侵蚀的影响(韩春梅等,2005)。重金属富集系数研究表明,若  $EF \leq 1$ ,则该元素来源于地壳风化;若  $1 < EF < 2$ ,说明该元素相对富集,说明已经受到人为活动的影响,但是人为活

动输入的金属富集量和自然过程输入量相当;而当 EF 的数值大于 2 时,则表示人类活动对沉积物造成了显著的重金属污染(马宏瑞等,2009; Shi et al, 2010)。柱状样 A 历史上的 Cu、Mn、Pb 富集系数数值大致等于 2,表明沉积物中重金属受到人类活动的影响,但是人为活动输入的金属富集量和自然过程输入量相当。所以主成分一代表的实际意义反映的是生活污水、工业废水以及自然因素,诸如岩石风化和土壤侵蚀对沉积物的影响。Cr 和 Ni 具有高度相关性,且富集系数数值在 2~4,表明人类活动已经造成了显著的重金属污染。自 1980 年代以来,临洪河周边存在着大量产业园引进的电子产业,第二主成分表征的可能是电子行业排放的废水造成的重金属污染。Cd 在临洪河口主要富集在可交换态和碳酸盐结合态(李玉等,2010b),可交换态重金属反映的是人类近期活动造成的污染影响。Cd 与其他

表 2 连云港近海沉积物柱状样 A 各重金属元素间的 Pearson 相关系数

Tab. 2 Pearson correlation coefficients of heavy metals in core sediment sample A

| 重金属元素 | Cd       | Cr       | Cu       | Mn       | Ni    | Pb       | Zn |
|-------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|----|
| Cd    | 1        |          |          |          |       |          |    |
| Cr    | -0.062   | 1        |          |          |       |          |    |
| Cu    | 0.473 ** | 0.131    | 1        |          |       |          |    |
| Mn    | 0.138    | 0.160    | 0.697 ** | 1        |       |          |    |
| Ni    | -0.017   | 0.878 ** | 0.177    | 0.194    | 1     |          |    |
| Pb    | 0.051    | 0.108    | 0.579 ** | 0.773 ** | 0.101 | 1        |    |
| Zn    | 0.396 ** | 0.033    | 0.937 ** | 0.791 ** | 0.099 | 0.674 ** | 1  |

注: \*\*,在 0.01 水平(双侧)上显著相关。  
Note: \*\* indicates a highly significant correlation at the level of 0.01 (bilateral).

表3 连云港近海沉积物柱状样B各重金属元素间的 Pearson 相关系数

Tab.3 Pearson correlation coefficients of heavy metals in core sediment sample B

| 重金属元素 | Cd        | Cr       | Cu       | Mn       | Ni       | Pb    | Zn |
|-------|-----------|----------|----------|----------|----------|-------|----|
| Cd    | 1         |          |          |          |          |       |    |
| Cr    | -0.654 ** | 1        |          |          |          |       |    |
| Cu    | 0.252     | -0.062   | 1        |          |          |       |    |
| Mn    | -0.107    | 0.106    | 0.583 ** | 1        |          |       |    |
| Ni    | -0.711 ** | 0.956 ** | 0.077    | 0.220    | 1        |       |    |
| Pb    | 0.640 **  | -0.389 * | 0.724 ** | 0.282    | -0.346   | 1     |    |
| Zn    | -0.597 ** | 0.442 *  | 0.427 ** | 0.480 ** | 0.545 ** | 0.089 | 1  |

注: \*\* ,在0.01 水平(双侧)上显著相关; \* ,在0.05 水平(双侧)上显著相关。

Note: \*\* indicates a highly significant correlation at the level of 0.01 (bilateral) , \* indicates significant correlation at the level of 0.05 (bilateral) .

表4 连云港近海沉积物柱状样C各重金属元素间的 Pearson 相关系数

Tab.4 Pearson correlation coefficients of heavy metals in core sediment sample C

| 重金属元素 | Cd       | Cr       | Cu       | Mn       | Ni    | Pb       | Zn |
|-------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|----|
| Cd    | 1        |          |          |          |       |          |    |
| Cr    | 0.616 ** | 1        |          |          |       |          |    |
| Cu    | 0.808 ** | 0.797 ** | 1        |          |       |          |    |
| Mn    | 0.761 ** | 0.714 ** | 0.867 ** | 1        |       |          |    |
| Ni    | 0.248    | 0.506 *  | 0.342    | 0.272    | 1     |          |    |
| Pb    | 0.837 ** | 0.714 *  | 0.924 ** | 0.867 ** | 0.285 | 1        |    |
| Zn    | 0.862 ** | 0.792 ** | 0.971 ** | 0.805 ** | 0.364 | 0.903 ** | 1  |

注: \*\* ,在0.01 水平(双侧)上显著相关; \* ,在0.05 水平(双侧)上显著相关。

Note: \*\* indicates a highly significant correlation at the level of 0.01 (bilateral) , \* indicates significant correlation at the level of 0.05 (bilateral) .

表5 连云港近海沉积物柱状样A、B、C中重金属主成分分析计算结果

Tab.5 Principal component analysis (PCA) of the heavy metals in core sediment sample A, B and C

| 项目      | 第一主成分 <sup>A</sup> | 第二主成分 <sup>A</sup> | 第三主成分 <sup>A</sup> | 第一主成分 <sup>B</sup> | 第二主成分 <sup>B</sup> | 第一主成分 <sup>C</sup> |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 特征值     | 3.43               | 1.84               | 1.04               | 3.24               | 2.36               | 5.25               |
| 贡献率/%   | 48.99              | 26.26              | 14.93              | 46.37              | 33.72              | 75.02              |
| 累计贡献率/% | 48.99              | 75.25              | 90.18              | 46.33              | 80.05              | 75.02              |
| Cd      | 0.39               | -0.270             | 0.83               | -0.90              | 0.15               | 0.88               |
| Cr      | 0.25               | 0.93               | 0.095              | 0.89               | -0.002             | 0.85               |
| Cu      | 0.92               | -0.13              | 0.20               | -0.11              | 0.93               | 0.97               |
| Mn      | 0.88               | -0.03              | -0.30              | 0.22               | 0.76               | 0.90               |
| Ni      | 0.30               | 0.91               | 0.14               | 0.93               | 0.10               | 0.43               |
| Pb      | 0.79               | -0.074             | -0.44              | -0.54              | 0.74               | 0.94               |
| Zn      | 0.94               | -0.21              | 0.04               | 0.64               | 0.59               | 0.97               |

6种重金属元素相关性总体较弱,表明其在沉积物中的累积基本不受到其他元素的影响,其来源可能较少与其他元素一致,很有可能来自磷肥施用(杨肖娥等,1996)、含镉农药在水体中的残留。

对于柱状样B,前2个主成分的累积方差贡献率达80%,表明沉积物中7种重金属的大部分信息可由前2个主成分解释。其中第一主成分的贡献率为46%,特点表现为因子变量在Ni的浓度上有高的载荷,在Cd和Cr的浓度上有较高的载荷,同时在元素Zn和Pb的浓度上也有中等载荷值。西连岛采样点沉积环境主要受到连云港港口造成的污染和周

边渔业活动的影响,物质的自然来源和人类活动影响共同作用于此海域。从主成分分析结果可知,第一主成分主要支配着元素Ni、Cd和Cr,部分支配着元素Zn和Pb。Ni、Cd和Cr的富集系数在某些年份大于2,其余年份都小于2,说明元素的来源为岩石风化和土壤侵蚀等自然活动与人类排污活动的共同作用、协同造成的影响。第二主成分的贡献率为34%,主要在Cu、Mn、Pb的浓度上有高的载荷,在Zn的浓度上有中等载荷值。Cu和Pb的富集系数在20世纪50年代出现拐点,在此之后其数值普遍大于2,表明人类活动导致了这2种金属污染程度

加重。Cu 元素可能是来源海水渔业养殖大量使用硫酸铜等物质,而 Pb 则可能主要来源于海上交通排污。Mn 的富集系数都在 1~2,说明既有自然来源又有 人类活动贡献。

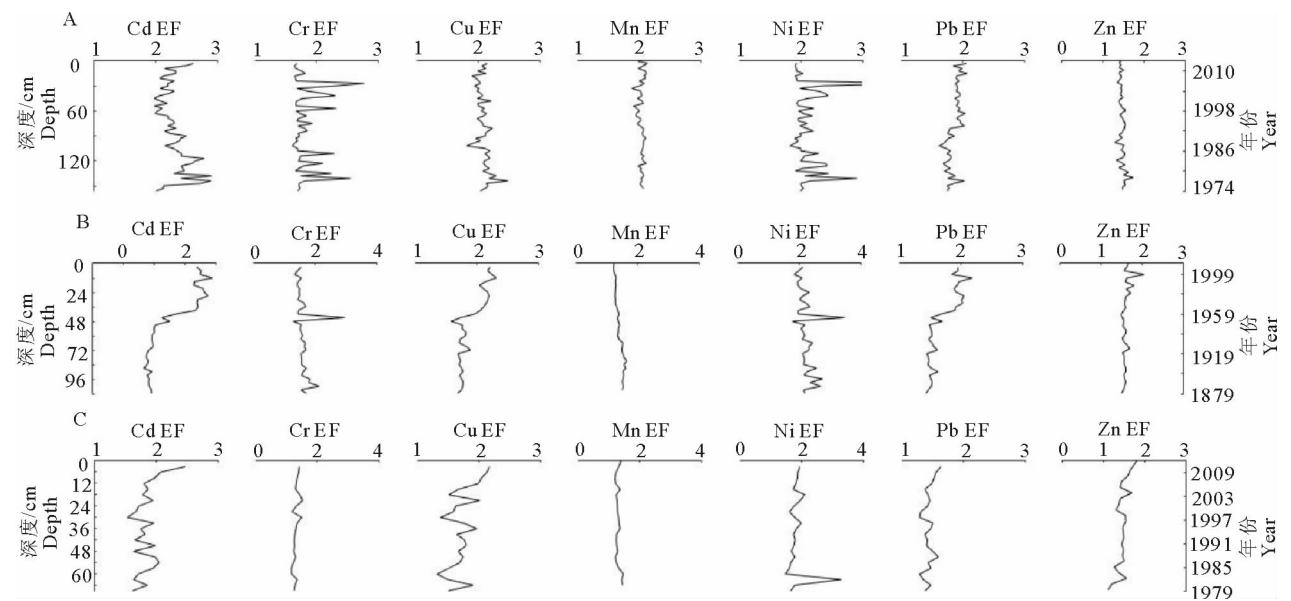


图 5 连云港沉积物柱样中重金属元素富集系数剖面

Fig. 5 Profiles of enrichment factors of heavy metals in core sediment sample A, B and C in Lianyungang

对于柱状样 C,第一主成分累积方差贡献率达 75%,可以表征柱状样 C 的大部分信息。其特点是,除 Ni 之外,Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 都具有几乎相似的高度正载荷,表明第一主成分对这些变量的代表性很高,解释的很充分。其 Pearson 相关系数表明,如果不考虑 Ni 对应其他元素的相关性,剩余 6 种元素相互之间皆有很强 的相关性,表明其历史来源可能是单一的。2005 年之后,Cd 和 Cu 的富集系数逐渐超过了 2,表明人类活动的影响加剧了 Cd、Cu 在沉积物中的污染。这种影响在另外 5 种重金属元素上也都有增强的趋势,在未来富集系数可能会超过 2。灌河口拥有众多的船舶制造工业和化工厂,如果在 2005 年之前是人类活动和自然活动一同作用的结果,那么 2005 年之后人类活动则是沉积物中累积重金属的主要来源。

3 结论

1. 连云港临洪河口河心浅滩的柱状样分析结果表明,Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 这 7 种重金属元素的污染水平多为轻度到中等水平。主成分分析结果表明,其污染物来源复杂,既受人类活动的影响,同时也有自然因素的原因。随着 2005 年以来连云港市环境治理力度的加大,临洪河口重金属污染呈现逐年减轻的趋势。

2. 西连岛潮下带沉积物中重金属污染历史表

明,Cd 的地累积指数自 20 世纪 50 年代开始呈现明显上升的趋势,但是总体来说,连云港西连岛沉积物的重金属污染水平比较稳定,也暂时看不出未来有增强的趋势。

3. 对灌河口北岸潮滩柱状沉积物中重金属污染特征分析表明,其重金属来源可能是单一的。由于周边新建化工厂的影响,重金属元素的地累积指数在 2005 年之后呈现逐年升高的趋势,主成分和富集系数结果表明,其逐渐升高的趋势完全是人类活动导致的。

参考文献

陈彬,刘健,范德江,等,2016. 中国东部海域底质沉积物中重金属研究现状[J]. 海洋地质与第四纪地质,36(1):43-56.

陈斌林,贺心然,王童远,等,2008. 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,27(3):246-249.

迟清华,鄢明才,2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社:96.

丰卫华,陈立红,宋伟华,等,2016. 象山港及其邻近海域表层沉积物中重金属的水平分布特征及其污染评价[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版),46(4):71-78.

韩春梅,王林山,巩宗强,等,2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,24(12):1499-1502.

何东明,王晓飞,陈丽君,等,2014. 基于地累积指数法和潜在生态风险指数法评价广西某蔗田土壤重金属污染[J].

- 农业资源与环境学报,31(2):126-131.
- 李玉,冯志华,2013. 连云港对虾养殖区表层沉积物重金属污染评价[J]. 海洋与湖沼,44(6):1457-1461.
- 李玉,冯志华,李谷祺,等,2010a. 连云港近岸海域沉积物中重金属污染来源及生态评价[J]. 海洋与湖沼,41(6):829-833.
- 李玉,李谷祺,冯志华,2010b. 连云港临洪河口水体中重金属的化学形态与分布特征研究[J]. 海洋科学,10:33-37.
- 李淑媛,苗丰民,刘国贤,1994. 北黄海沉积物中重金属分布及环境背景值[J]. 黄渤海海洋,12(3):20-24.
- 马宏瑞,张茜,季俊峰,等,2009. 长江南京段近岸沉积物中重金属富集特征与形态分析[J]. 生态环境学报,18(6):2061-2065.
- 马元庆,张秀珍,孙玉增,等,2010. 栉孔扇贝对重金属的富集效应研究[J]. 水产学报,34(10):1572-1578.
- 倪志鑫,张霞,蔡伟叙,等,2016. 珠江口沉积物中重金属分布、形态特征及风险分析[J]. 海洋环境科学,35(3):321-328.
- 彭景,李泽琴,侯家渝,2007. 地积累指数法及生态危害指数评价法在土壤重金属污染中的应用及探讨[J]. 广东微量元素科学,14(8):13-17.
- 夏增禄,李森照,李延芳,1987. 土壤元素背景值及其研究方法[M]. 北京:气象出版社:314-316.
- 杨肖娥,杨明杰,1996. 镉从农业土壤向人类食物链的迁移[J]. 广东微量元素科学,3(7):1-13.
- 游勇,鞠荣,2007. 重金属对食品的污染及其危害[J]. 环境,(2):102-103.
- 俞慎,历红波,2010. 沉积物再悬浮-重金属释放机制研究进展[J]. 生态环境学报,19(7):1724-1731.
- 张存勇,冯秀丽,陈斌林,2008. 海州湾南部近岸柱状样沉积物重金属污染[J]. 海洋地质与第四纪地质,28(5):37-43.
- 张瑞,张帆,刘付程,等,2013. 海州湾潮滩重金属污染的历史记录[J]. 环境科学,34(3):1044-1054.
- 郑喜坤,鲁安怀,高翔,等,2002. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境,11(1):79-84.
- Ho H H, Swennen R, Cappuyns V, et al, 2013. Assessment on pollution by heavy metals and arsenic based on surficial and core sediments in the Cam river mouth, Haiphong Province, Vietnam [J]. England: Soil and Sediment Contamination, 22: 415-432.
- Pejman A, Bidhendi G N, Ardestani M, et al, 2015. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study [J]. Ecological Indicators, 58:365-373.
- Shi Q, Thomas L, Peter R, et al, 2010. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China [J]. Journal of Marine Systems, 82: 968-972.
- Wu Y Y, Zhou Q X, Adriano D C, 1991. Interim environmental guidelines for cadmium and mercury in soils of China [J]. Water Air & Soil Pollution, 57-58(1):733-743.

(责任编辑 张俊友)



Analysis of the Historical Distribution and Sources of Heavy Metals in Sediments from the Lianyungang Sea

LI Yu<sup>1,2</sup>, LI Hong-guan<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Marine Biotechnology, Lianyungang 222005, P. R. China;  
2. School of Geomatics and Marine Information, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, P. R. China)

**Abstract:** Core sediments have been proved to be an excellent tool for establishing the effects of anthropogenic and natural processes on depositional environments. Heavy metals in the sediments have received much attention and are important for environmental monitoring because of their persistence, accumulation, and the ecological risks they pose. Industrial and urban activities have contributed to metal contamination of marine environments and have directly impacted coastal ecosystems. Thus, sediment cores obtained from those coastal areas provide a good chronological record of contamination. In 2014, three sediment core samples were collected from different functional zones (Linhong river mouth, Lian Island Sea and Guan river mouth) in the coastal area of the Lianyungang Sea. Sediment dating and concentrations of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn) in the sediment cores were determined in order to construct the pollution history. The index of geoaccumulation ( $I_{geo}$ ) and principal component analysis (PCA) were used to assess the pollution level and geochemical sources of the metals. Vertical distributions of heavy metals reflected different depositional environments in the different functional zones. Concentrations of seven metals in this study were higher than background levels reported in the literature. In the early 1990s, concentrations of heavy metals in three sediment core samples showed obvious fluctuations. After 2005, heavy metal pollution in sediment at the mouth of Linhong River displayed a declining trend year by year and an increasing trend in sediment at the Guan river mouth. In the Linhong river mouth,  $I_{geo}$  values reflect an unpolluted to moderately polluted sediment condition. The  $I_{geo}$  values for Lian Island Sea indicate no metal pollution to moderate metal pollution, except moderate Cr and Ni pollution in some years. In the mouth of Guan River,  $I_{geo}$  values show no Cr, Mn and Pb sediment pollution. For Cd, Cu and Ni, the quality of sediment was unpolluted to moderately polluted. No Zn pollution in sediment was recorded before 2008 and was unpolluted to moderately polluted after 2008. Enrichment factors for the heavy metals show that heavy metal pollution in sediments was influenced by human activities. Correlation analysis and principal component analysis show that the sources of heavy metals in sediment from Linhong river mouth were more diverse, followed by the Lian Island and primarily from a single source at the Guan river mouth.

**Key words:** sediments; heavy metal; index of geoaccumulation; sources of contamination; Lianyungang