

中国三大海域沉积物中重金属的分布特征及其生态危害

申旭红^{1,2}, 肖飞鹏^{3,4*}, 肖进中⁵

(1. 中国科学院和山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 广西大学土木建筑工程学院, 广西南宁 530004; 4. 广西水利电力职业技术学院, 广西南宁 530023; 5. 山东工商学院, 山东烟台 264005)

摘要 [目的] 研究渤海湾、长江口和珠江口沉积物中重金属的分布规律及其生态危害。[方法] 选取了渤海湾、长江口和珠江口 3 个受人类经济活动影响较大的海域, 综述了其海底沉积物中不同重金属的污染情况, 比较总结重金属的分布规律与经济活动类型之间的关系。[结果] 总体来说, 受经济高速发展的影响, 我国近海海域的重金属污染情况不容乐观。在渤海湾、长江口和珠江口 3 个海域的沉积物中均不同程度的出现了 Cd、Cr、Zn、Cu 和 Pb 污染, 其中, 在渤海湾和珠江口其 As 污染也不容忽视。沉积物严重的重金属污染会导致有害重金属随着食物链的传递最终进入人体内, 影响人类身体健康。[结论] 该研究为制定限制重金属排放的政策和保护人类身体健康提供参考。

关键词 近海; 沉积物; 重金属; 分布特征; 生态危害

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2012)24-12199-03

Distribution of Heavy Metals in the Sediments of the Polluted Coastal Regions in China and Its Ecological Danger

SHEN Xu-hong et al (Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003)

Abstract [Objective] The aim was to study the distribution and its ecological danger of heavy metal in the sediments of the polluted coastal regions in Bohai Bay, Changjiang and Zhujiang estuary. [Method] The economic activities had great influence on the Bohai Bay, Changjiang and Zhujiang estuary. The pollution of different heavy metals in the deep ocean was summarized by summary of the relation between the distribution of heavy metals and economic activities. [Conclusion] In general, influenced by economic development, the heavy metal pollution in coastal area in China was pessimistic. The sediments in the Bohai Bay, Changjiang and Zhujiang estuary showed different degrees of Cd, Cr, Zn, Cu and Pb pollution. As pollution in Bohai Bay and Zhujiang estuary can not be neglected. The heavy metal pollution may pass into human body with the transportation of food chain. [Conclusion] The study provided reference for the formulation of policies to restrain heavy metal emission and protection of human health.

Key words Offshore; Sediment; Heavy metal; Distribution characteristics; Ecological risks

受人类经济活动的影响, 海洋环境已经承受了不同程度的重金属污染。工业污水及矿山废水排放、使用含有重金属的农药、各种燃料燃烧释放等途径, 使含有大量重金属的污染源通过大气、水体及固体垃圾倾倒等方式被排放到海里, 对近海水域造成了严重的污染。重金属进入水体后不能被降解, 会很快由水体进入悬浮物和沉积物中^[1]。在受重金属污染的水体中, 因为排放情况和水动力条件的差异, 重金属含量也会不同。由于重金属的不可降解性, 最终沉积物成为大部分重金属的最终归宿地^[2], 沉积物中重金属的含量总体比水体中高, 且分布规律也较强^[3-4]。沉积物中的重金属又会在水流的扰动作用下重新以悬浮物或离子态的形式进入水体, 从而使水体中重金属的浓度增加。某些特殊的重金属在微生物的作用下能够发生形态之间的转化和富集, 形成毒性更强的复杂的重金属化合物。如在一定的温度、营养基质和通气条件下, 微生物能够将不同形态的汞转化成为甲基汞^[5-7], 而甲基汞是导致水俣病的罪魁祸首^[8]。进入海洋中的重金属通过水体-微生物-大型海洋生物这一食物链使其生态毒性得到进一步放大。当生物体内重金属积累到一定程度时就会出现生理受阻、发育停滞甚至死亡的症状^[9]。目前, 随着生活水平的提高, 人类对海产品的需求也越来越大, 海洋环境中的重金属将会通过食物链最终影响到人类的

身体健康。

笔者选择了分别位于我国北部、中部和南部的渤海湾、长江口和珠江口 3 个受人类经济活动影响较大的海域, 综述了其沉积物中重金属的污染情况, 通过比较 3 个毗邻典型经济区的近海沉积物中重金属的污染情况, 总结重金属的分布规律与经济活动类型之间的关系, 以期为制定限制重金属排放的政策提供参考。

1 近海沉积物中重金属污染情况

1.1 渤海湾沉积物中重金属污染 渤海是我国最大的半封闭陆架边缘海, 它由辽东湾、渤海湾、莱州湾及中央盆地组成。调查区沿岸主要河流有黄河、辽河、滦河、海河、蓟运河、小清河等, 每年有 1.3×10^9 t 泥沙入海。其中, 辽东湾以泥质粗粉砂和泥质细砂为主; 渤海湾以粉砂质粘土为主; 莱州湾则以粉砂为主; 渤海中部沉积物类型主要为细粉砂。渤海被山东半岛、天津、河北和辽东半岛所包围, 这些地区组成了所谓的“环渤海经济圈”。由于经济的高速发展, 含有大量重金属的废弃物被排放到渤海中, 使渤海的水质发生了明显的变化。渤海中部局部海域沉积物中滴滴涕污染严重; 辽东湾海域沉积物除了受滴滴涕的污染外还受到砷的污染, 而大连近岸海域沉积物普遍受到石油类和滴滴涕的污染, 局部海域石油类污染严重^[10]。陈江麟等对渤海表层沉积物中的重金属污染情况进行了整体评价, 认为渤海北部辽东湾海区重金属污染最重, 尤其以 Hg 和 Cd 最为突出; 秦皇岛近岸海区 Hg 污染比较突出; 南部莱州湾和黄河口海区仅在莱州湾发生偏中度 Hg 污染; 外海和辽东半岛近岸海区与以往相比已出现偏

基金项目 国家自然科学基金(40901027)。

作者简介 申旭红(1980-), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 研究方向: 海洋近岸生态与环境, E-mail: shenxuhong2001@163.com。
* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事水环境污染与防治研究, E-mail: xiaofei peng01@126.com。

收稿日期 2012-04-20

中度的 Hg 污染^[11]。李淑媛等对渤海沉积物中的重金属研究认为 60 年代以来 Cu、Pb、Zn、Cd 的污染程度明显加深^[12]。渤海各湾重金属不同程度地富集在河口及湾顶,并波及到浅海海域。区域重金属富集程度最高的为锦州湾,其次为渤海湾、辽东湾、莱州湾,重金属富集程度最低的是渤海中部。

锦州湾已经成为渤海重金属污染最严重的区域。该湾位于渤海东北部,湾周围有数十家工、矿企业,这些工矿企业对海湾的水质造成了严重的污染^[13]。锦州湾西南端处五里河载入的污染物加上五里河河口附近的金属提炼厂排放的污水,使五里河河口末端成为锦州湾最大重金属污染源。张玉凤等对锦州湾表层沉积物中 Cd、Zn、Cu、Cr、Pb、As 6 种重金属元素总量进行分析测定,认为锦州湾表层沉积物中 Zn、As、Cd 和 Pb 等重金属元素已经达到了极重的污染水平,并使得锦州湾海域部分区域长期处于高生态风险等级^[14]。范文宏等对锦州湾沉积物中的重金属进行测定后认为锦州湾西南角海域生态危害极高,产生生态危害的主要重金属污染物依次为 Cd > Zn > Pb > Cu^[15]。

1.2 长江口沉积物中重金属污染 长江口作为典型的海陆过渡环境,受到流域与海域来水来沙的共同影响,形成了复杂多变的分叉型河口环境。长江口经崇明岛、中央沙和九段沙 3 级分叉后,形成南北 2 个主要河道入海的地形^[16]。长江口及口外泥质区表层沉积物组成均以粘土质粉砂或粉砂质粘土为主。粉砂的含量最高,但沉积物的主体粒级并非粉砂,小于 16 μm 的细粉砂和粘土粒级为研究区的主体粒级^[17]。长江流域经济的快速发展和人口的不断增加对长江口及邻近海域的环境造成了巨大的压力。现在长江口及其近岸水域,其水质劣于国家四类海水质量标准的已超过 60%,成为我国近海污染最为严重的海区之一。由于工业生产和民用污水排放,农药与化肥污染等导致长江流域的地表水质总体较差。长江河道中 60% ~ 70% 的监测断面的水质为三类,直接影响到长江口的水质。工农业生产向水体中排放的重金属经过沉降作用会在沉积物中累积,造成沉积物中重金属的污染。张念礼对上海市滨岸滩沉积物中重金属污染及其潜在生态危害进行了评价,认为长江口工业污水对滩沉积物中重金属污染大于生活污水,表层沉积物中重金属总的污染顺序为 Cd > Cr > Zn > Cu > Pb; 沉积物富集系数法的结果表明重金属的污染程度由大到小为 Cd > Zn > Cr > Cu > Pb,潜在生态危害法的评价结果表明 Cd、Cu 的生态危害应该引起足够的重视^[18]。孟翊等对长江口区沉积物中的重金属进行分析后发现,表层沉积物中重金属元素的分布,在东西方向上表现为从口内到口外含量增加,升到一高值后又呈下降趋势;南北方向的变化趋势与东西方向的有些相似,即从南向北重金属元素的含量呈低 - 高 - 低的变化趋势。因此,重金属元素的含量分布总体上在东西纵向上呈两侧低、中间高,而南北横向上则显示南高北低的格局^[19]。

沉积物中重金属含量的高低还受沉积物粒径大小、水域的氧化还原环境等众多因素的影响。在长江口南区排污口有机污染比较严重,这里的有机物处于相对还原的环境,因

此可能会引起重金属的迁移和释放最终导致重金属含量降低^[20]。通常认为沉积物粒级组成是影响重金属含量的重要因素,一般随着沉积物变细,重金属含量升高。在长江口径流作用强烈的地带,沉积物粒度也较粗,该区域沉积物中重金属含量本应较低,但由于受上海市几个排污口和崇明某些乡镇企业大量倾泄污水的影响,重金属含量相对较高^[19]。因此认为长江口重金属形态分布特征与该地区受人类活动影响的程度以及污染特征密切相关。

1.3 珠江口沉积物中重金属污染 珠江口海域位于珠江三角洲、香港和澳门的中心,是我国南海地区最重要的河口海域。珠江口表层沉积物平均粒径在 2.4 ~ 223.2 μm ,中值粒径在 3.1 ~ 243.2 μm 。样品粒级变化大,从细砂到粘土均有。珠江口外近海粒度粗于河口中部,河口北部又粗于口外近海,深槽沉积物粒度粗于浅滩。目前珠江口毗邻海域的工业利用价值最大,约占总经济价值的 35.1%,其次为旅游和渔业价值分别占总经济价值的 26.9% 和 23.2%,体现了海洋经济在广东沿海地区经济发展中的重要地位^[21]。

珠江为我国南方最大的入海河流,其下游的珠江三角洲地区众多的冶炼、石油化工、造纸、电镀、制革、印染、无机化工、农药、塑料橡胶等工矿企业的废水、废渣、废气等污染物为珠江口海区提供了大量的重金属元素^[22]。据早前报道,珠江口海区每年接纳 52.9 t 的 Cu、122.4 t 的 Pb、190.2 t 的 Zn 和 0.2 t 的 Cd^[23]。由地表径流、大气沉降和人为的直接倾倒进入珠江口近海海域的污染物使该海域重金属含量相对丰富。刘芳文等对珠江口表层沉积物中重金属的含量进行分析,认为珠江口表层沉积物的重金属主要受陆源污染物的影响,其中 Pb、Cu、Zn、Cr 的浓度比其他大城市和工业中心附近的河口低,并根据分析的结果发现珠江口表层沉积物中重金属 Zn、Cr、Cu、Cd 的含量分布特点呈现由西北渐向东南递减的分布趋势,重金属的富集程度依次为 Hg > Pb > Cu > Cr、Zn > As > Cd^[1]。杨永强对珠江口沉积物中重金属的研究认为口内重金属含量高于口外近海,尤其是 Cu、Zn 和 Cd,珠江口内均值比口外近海高约 3 ~ 5 倍;珠江口内沉积柱中 Cu 含量高于 Ni 和 Co, Zn 含量明显高于 Cr 和 Pb,而口外近海 Cu 含量则低于 Ni 和 Co,且 Zn 含量与 Cr 和 Pb 相近,反映了珠江口内和口外近海沉积物中重金属来源的差异^[24]。刘文新等对珠江口沉积物中的痕量金属进行研究发现近年来珠江口工业发展和城市化进程中人为污染的加重,表层沉积物中金属浓度升高,珠江口沉积物中的重金属主要富集在西部浅水区和东侧航道区,其中,铜和锌主要来自点源排放,铅则表现出非点源特征^[25]。位于珠江口的深圳湾由于受香港、深圳和珠江三角洲其他地区经济快速发展的影响,其环境质量呈下降趋势。黄小平等对深圳湾沉积物中重金属的研究认为深圳湾沉积物中 Pb、Cu、Zn 等已明显受到人类污染源的影响,对沉积物柱状样中重金属浓度的分析认为近 20 年深圳经济的快速发展以及 20 世纪 60 ~ 70 年代香港经济的崛起对深圳湾沉积物重金属污染累积产生了显著的影响^[26]。

2 沉积物所含重金属的生态风险分析

随着经济的蓬勃发展,人类向环境中排放重金属的途径也在增加^[27]。海洋环境中的重金属以各种形态分布在水体、底质及生物体中。其中,微量浓度的重金属即可产生毒性效应,其毒性和稳定性取决于其存在形态,且随水环境条件的改变而发生变化。水体中的重金属不容易溶解,进入水体的重金属绝大部分会由水相迅速转入固相,进入悬浮物中,而悬浮物充当了重金属污染物的重要载体,在重力作用下悬浮物中的重金属会最终随着悬浮物的沉降而进入海底沉积物中。当水体 pH、Eh 等条件发生变化时,沉积物将会释放吸附的污染物,对水环境产生二次污染。

重金属能够通过地表径流和大气沉降等途径直接或间接进入海洋水体中,但微生物不能降解重金属^[28],某些重金属在微生物的作用下可转化为毒性更强的金属有机化合物^[29]。在海洋环境中以各种形态分布在水体、底质及生物体中的重金属会被浮游生物、游泳生物和底栖生物摄取,这些海洋生物通过不同途径摄取的重金属再经过食物链的生物放大作用传递到鱼类、虾类、蟹类和头足类等海洋动物中。这些水产品被食用后,其含有的重金属会在人体的某些器官中积蓄起来从而导致急、慢性疾病或产生远期危害。

3 结论与讨论

总体来说,受经济高速发展的影响,我国近海海域的重金属污染情况不容乐观。由于随着污水排放、大气沉降进入海洋中的重金属大部分在物理沉淀、化学吸附等作用下迅速由水相转入固相,沉积物成为了水体重金属的累积库。当外界条件发生改变时,沉积物中的重金属可能会在再悬浮作用下重新进入水体,重新对周围水体造成污染。在渤海湾、长江口和珠江口 3 个海域的沉积物中均不同程度地出现了 Cd、Cr、Zn、Cu 和 Pb 污染,其中,在渤海湾和珠江口其 As 污染也不容忽视。沉积物严重的重金属污染会导致有害重金属随着食物链的传递最终进入人体内,影响人类身体健康。因此,我们要重视对近海沉积物中重金属的研究,进一步分析不同重金属的污染特点,明确其在食物链中的传递规律,从而为有效地保护居民的身体健康提供依据。同时,沿海经济发达地区政府部门要加大对排放重金属污染物的工矿企业的监管力度,严格控制重金属污染物进入海洋中的渠道,并选择适当的地点建造污水处理厂,确保最大程度的回收利用废弃物中的重金属。

参考文献

- [1] 刘芳文,颜文,王文质,等. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价[J]. 海洋环境科学,2002,21(3): 34-38.
- [2] 刘月,程岩,李富祥,等. 鸭绿江口及毗邻浅海沉积物重金属的分布特征与风险评价[J]. 环境污染与防治,2011,33(7): 1-4,9.
- [3] 陈静生,陶澍,邓宝山,等. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社,1987.
- [4] 陈静生,邓宝山. 环境地球化学[M]. 北京: 海洋出版社,1990.
- [5] 刘惠芳,贾省芬,张鸿翼,等. 蓟运河汉沽地区河泥中汞的微生物甲基化作用[J]. 生态学报,1982,2(3): 211-216.
- [6] YAMADA M, TONOMURA K. Formation of methyl mercury compounds from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium* [J]. J Ferment Technol, 1972, 50: 159-166.
- [7] FAGESTRÖM T, JERNEKÖV A. Some aspects of the quantitative ecology of mercury [J]. Wat Res, 1972, 6(10): 1193-1202.
- [8] 李春英,邱炳源. 甲基汞的毒性作用[J]. 中华预防医学杂志, 2001, 35(6): 365-366.
- [9] 李铁珩,周启星,李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 国家海洋局. 2007 年中国海洋环境质量公报[EB/OL]. (2008-01) http://www.doc88.com/p-5520138112.html.
- [11] 陈江麟,刘文新,刘书臻,等. 渤海表层沉积物重金属污染评价[J]. 海洋科学, 2004, 28(12): 16-21.
- [12] 李淑媛,苗丰民,刘国贤,等. 渤海重金属污染历史研究[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(4): 28-31.
- [13] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志第二分册(辽东半岛西部和辽宁省西部海湾) [M]. 北京: 海洋出版社, 1997.
- [14] 张玉凤,王立军,霍传林,等. 锦州湾表层沉积物重金属污染状况评价[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(2): 178-181.
- [15] 范文宏,张博,张融,等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 54-58.
- [16] 王广平. 长江口拦门沙深水入海航道整治工程的研究[J]. 海洋工程, 1994, 12(2): 78-86.
- [17] 许淑梅,张晓东,翟世奎,等. 长江口及其邻近海域表层沉积物粒度划分及变化规律研究[J]. 海洋地质动态, 2007, 23(2): 1-8.
- [18] 张念礼. 长江口潮滩沉积物中重金属的环境地球化学研究[D]. 上海: 复旦大学, 2003.
- [19] 孟翊,刘苍字,程江. 长江口沉积物重金属元素地球化学特征及其底质环境评价[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(3): 37-43.
- [20] 张卫国,俞立中, HUTCHINSON S M. 长江口南岸边滩沉积物重金属污染记录的磁诊断方法[J]. 海洋与湖沼, 2000, 31(6): 617-623.
- [21] 蔡美芳,李开明,姜国强,等. 海洋环境保护经济损益评估——以珠江口及毗邻海域为例[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(2): 435-439.
- [22] 陆超华. 南海北部海域经济水产品的重金属污染及其评价[J]. 海洋环境科学, 1995, 14(2): 12-19.
- [23] 全国海岸带办公室环境质量调查报告编写组. 中国海岸带和海涂资源综合调查专业报告集: 环境质量调查报告[M]. 北京: 海洋出版社, 1989.
- [24] 杨永强. 珠江口及近海沉积物中重金属元素的分布赋存形态及其潜在生态风险评价[D]. 广州: 中科院广州地球化学研究所, 2007.
- [25] 刘文新,李向东. 珠江口沉积物中痕量金属富集研究[J]. 环境科学学报, 2003, 23(3): 338-344.
- [26] 黄小平,李向东,岳维忠,等. 深圳湾沉积物中重金属污染累积过程[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 144-149.
- [27] 谢宏芳,方凤满,王海东. 城市街道灰尘重金属污染研究进展[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(5): 78-81.
- [28] 樊邦策. 环境化学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1991.
- [29] 王艳,黄玉明. 我国水环境中重金属污染行为和相关效应的研究进展[J]. 癌变·畸变·突变, 2007, 19(3): 198-201.
- [30] gal lipid production using genetic engineering [J]. Applied Biochemistry Biotechnology, 1996, 58(1): 223-231.
- [31] MELIS A. Green alga hydrogen production: progress, challenges and Prospects [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(1): 1217-1228.
- [32] 沈继红,林学政,刘发义,等. 细胞融合法构建 EPA 和 DHA 高产异养藻株的研究[J]. 中国水产科学, 2001, 8(2): 63-66.
- [33] TAJHJONO A E, KAKIZONO T, HAYAMA Y, et al. Isolation of resistant mutants against carotenoid biosynthesis inhibitors for a green alga *Haematococcus pluvialis*, and their hybrid formation by protoplast fusion for breeding of higher astaxanthin producers [J]. Journal of Fermentation Bioengineering, 1994, 77(4): 352-357.
- [33] ZHANG X C, HE L R, DANG H Y, et al. Mutagenetic action of ethyl methanesulfonate on *Spirulina platensis* [J]. Acta Oceanologica Sinica, 1991, 10(4): 625-627.
- [34] COURCHESNE N M D, PARIEN A, WANG B, et al. Enhancement of lipid production using biochemical, genetic and transcription factor engineering approaches [J]. Journal of Biotechnology, 2009, 141: 31-41.
- [35] MENG X, YANG J M, XU X, et al. Biodiesel production from oleaginous microorganisms [J]. Renewable Energy, 2009, 34: 1-5.
- [36] BEER L L, BOYD E S, PETERS J W, et al. Engineering algae for biohydrogen and biofuel production [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2009, 20: 264-271.
- [37] DUNAHAY T G, LARVIS E E, DAIS S S, et al. Manipulation of microal-

(上接第 12198 页)