

# 白茅海潮滩重金属空间分布特征及生态风险评价

冯 岚<sup>1,2</sup>, 孙省利<sup>1,2</sup>, 张才学<sup>2</sup>, 陈 灏<sup>1,2</sup>

(1. 广东海洋大学 海洋资源与环境监测中心, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学 化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

**摘要:**本研究于 2020 年 8 月测定了白茅海潮滩表层、次表层 (50 cm 深) 沉积物及间隙水、排放废水中 9 种重金属 (Zn、Cr、Pb、As、Cu、Cd、Ni、Fe、Mn) 的含量, 利用潜在生态危害指数法以及相关分析, 结合沉积物粒度特征和 TOC 含量对白茅海潮滩重金属的分布特征、相关关系和污染风险进行了分析。结果表明, 调查区表层沉积物以砂为主, 粘土和粉砂含量极少, TOC 平均含量为 0.031%, 重金属含量为 Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>As>Ni>Cu>Cd。沿岸方向上, P1 剖面某些重金属含量高于整个调查区平均含量, 出现富集趋势。表层沉积物中的重金属在垂岸方向未表现出明显的分布规律。不同深度沉积物 Pb、Zn、Cu、Cr、As、Cd 含量均低于国家海洋沉积物 I 类标准值。间隙水中重金属含量为 Mn>Fe>Zn>As>Ni>Cu>Pb>Cr>Cd, Cr、Fe、Mn 在不同介质中含量差异较大。调查区氧化还原类金属对重金属含量影响较大, 粒度和 TOC 对重金属含量影响较小。调查区综合潜在生态风险指数 *ERI* 为 113.03, 表现为轻微潜在生态危害。各重金属潜在生态污染程度为 Cd>As>Pb>Cu>Zn>Cr。Cd 为调查区表层沉积物中的主要污染因子, 应列为白茅海潮滩优先控制的重金属。

**关键词:**白茅海潮滩; 重金属; 分布特征; 生态风险评价

中图分类号: X132; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2022)03-0356-09

## Spatial distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the tidal flat at the Baimaohai

FENG Lan<sup>1,2</sup>, SUN Xing-li<sup>1,2</sup>, ZHANG Cai-xue<sup>2</sup>, CHEN Hao<sup>1,2</sup>

(1. Monitoring Center for Marine Resources and Environments, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

**Abstract:** In August 2020, the contents of 9 heavy metals (Zn, Cr, Pb, As, Cu, Cd, Ni, Fe, Mn) in the surface and subsurface (50 cm deep) sediments, interstitial water, and discharged wastewater of the Baimaohai tidal flat were determined, used the potential ecological risk index method and correlation analysis to analyzed the distribution characteristics, pollution risks and related relationships of heavy metals in the Baimaohai tidal flat based on the sediment grain size and TOC content. The results showed that the study area was mainly sand, with very little clay and chalk, of which the average TOC content was 0.031%, the content of heavy metals was Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>As>Ni>Cu>Cd. Along the coast, there was an enrichment tendency for heavy metals in the P1 profile where the content of some heavy metals exceeded the average expectation. The distribution of heavy metals in surface sediments along the vertical direction was no obvious regularities. The content of Pb, Zn, Cu, Cr, As, Cd in the sediments at different depths were all below the permissible values of the class-I marine sediments (China Marine Sediment Quality Standards). The content of heavy metals in interstitial water was

收稿日期: 2020-12-28, 修订日期: 2021-04-21

基金项目: 海洋公益性行业科研专项经费项目 (2014418018)

作者简介: 冯 岚 (1995-), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 主要研究方向为海域海岛的保护与开发, E-mail: 865876293@qq.com

通讯作者: 孙省利 (1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为海洋环境地球化学与生态修复, E-mail: xinglsun@126.com

Mn>Fe>Zn>As>Ni>Cu>Pb>Cr>Cd, and for Cr, Fe, and Mn, their contents in the different mediums were significantly different. In the study area, the redox metals had a great influence on the content of heavy metals, while the grain size and TOC had a little influence. The value of comprehensive potential ecological risk index *ERI* was 113.03, which belonged to the category of minor ecological potential risk. The potential ecological pollution degree of each element was Cd>As>Pb>Cu>Zn>Cr. Cd was the main pollution factor in the surface sediment of the study, which should be listed as the priority element to be controlled in the tidal flat at the Baimaohai.

**Key words:** Baimaohai tidal flat; heavy metals; distribution characteristics; ecological risk assessment

重金属污染物通过絮凝或沉淀作用富集在沉积物中,当环境发生改变时,沉积物中的重金属再次被释放,造成生态环境的“二次污染”,因此,沉积物既是重金属的归宿也是其来源。潮滩地区作为海陆交汇处,是人类活动最活跃的区域,因而也是重金属污染物的主要汇集场所之一<sup>[1]</sup>。累积在潮滩沉积物中的重金属往往会在生物体内富集,并沿食物链传递,极大地威胁着生态环境安全,影响人类健康<sup>[1-2]</sup>。针对潮滩地区重金属污染的相关研究一直受到国内外学者的广泛关注<sup>[3]</sup>,但研究区域多集中在河口和经济发达地带,对远离河口和经济发达区的报道较少。

近年来,“乡村旅游”的兴起使大量优质滨海资源得到开发和重视,沿海乡村海岸带发生了很大变化。然而,目前我国滨海旅游的发展仍处于起步阶段,众多沿海乡村岸段不合理开发现象严重,海岸生态系统遭到极大破坏<sup>[4]</sup>。为摸清乡村海岸带资源的开发利用状况,有必要对沿海乡村岸段的环境现状开展调查研究。基于以上背景,本文选择《广东省乡村旅游开发资源项目(第一批)》名录中的湛江市白茅村的白茅海作为研究对象,分析在沿海乡村海岸带旅游背景下砂质潮滩沉积环境中9种重金属(Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As、Fe、Mn、Ni)沿岸、垂岸和垂向分布特征,探究其在沉积物—间隙水体系中的分布情况,并对白茅海潮滩沉积物重金属潜在生态风险进行评价,研究成果可为白茅海地区的污染治理、旅游规划和资源利用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2020年8月,在湛江市徐闻县白茅村的白茅海潮滩展开调查,选择白茅海旧灯塔附近岸段

(20°33′10.59″N—20°33′31.28″N, 110°29′15.46″E—110°29′23.29″E)作为研究岸段,长度约4 km,滩面宽约1 km。依据代表性原则,结合岸滩实际情况,在无岩礁区(P1、P2)和有岩礁区(P3、P4)各布设两条采样剖面,每个剖面布设4个采样点(图1),分别在高潮区、中高潮区、中潮区、低潮区用采样器取中央未受干扰的表层(0~5 cm)和次表层(50 cm深)沉积物样品,保存于PVC密封袋中,带回实验室于24 h内完成间隙水的制备,将所有样品冷冻保存备用。

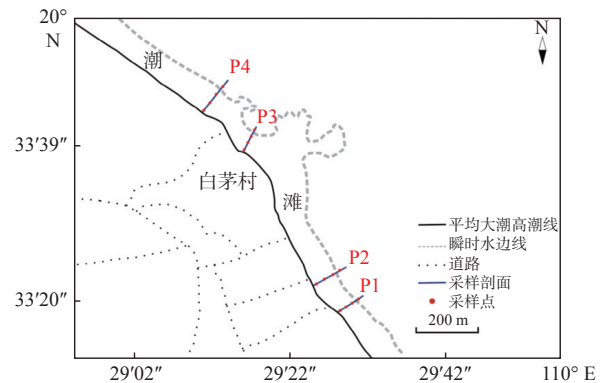


图1 研究区位置及采样点分布

Fig. 1 Location of research area and distribution of the sampling sites

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 间隙水制备和重金属分析

本研究使用离心法制备间隙水,次表层沉积物样品在低温离心机中以3500 r/min的转速离心30 min,然后用0.45 μm 醋酯纤维微孔滤膜过滤上清液(间隙水),取2 mL过滤后的样品用2%硝酸稀释10倍后上机测试。间隙水中的重金属分析方法参照《海洋监测规范第4部分:海水分析》(GB 17378.4—2007),测定仪器为电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500Cx)。

### 1.2.2 沉积物重金属分析

沉积物样品的采集、保存、运输、预处理和测定参照《海洋监测规范第5部分:沉积物分析》(GB 17378.5—2007)执行。沉积物样品在60℃下烘干,四分法取适量样品用玛瑙研钵研磨至160目,混合均匀后冷藏待测。称取研磨后的样品(0.100±0.005)g于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入硝酸—氢氟酸—盐酸混合液消解沉积物样品。为保证实验准确性设置空白组和平行样,采用近海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07314)作为质控样品对样品进行质量控制,回收率控制在85%~106%,测定仪器为电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500Cx)。

### 1.2.3 沉积物粒度分析

依据《海洋调查规范第8部分:海洋地质地球物理调查》(GBT 12763.8—2007),将沉积物样品在60℃下烘干,筛除石头等不计入命名的物质,四分法取适量样品,加入过量10%的盐酸除去碳酸盐,加入过量10%的过氧化氢在微加热的条件下除去有机质,静置12h后,加入适量0.05N的六偏磷酸钠溶液。每个样品重复测量3次,3次重复测定的相对误差小于1%,沉积物粒级标准采用伍登—温德华等比制,计算方法采用矩值法<sup>[5]</sup>,测定仪器为激光粒度分析仪(Malvern, Mastersizer 2000)。

### 1.2.4 TOC测定

本研究采用直接法测定总有机碳。将沉积物样品在60℃下恒温烘干,四分法取适量样品研磨至100目,称取1.0g研磨后的样品于离心管中,用1mol/L盐酸除去无机碳,洗酸烘干后称

取25~35mg样品包裹在锡舟中测试,测定仪器为元素分析仪(德国,Elementar Vario Micro)。

### 1.2.5 沉积物重金属生态风险评价

#### 1.2.5.1 潜在生态危害指数法

瑞典科学家 Hakanson<sup>[6]</sup>提出的潜在生态危害指数(potential ecological risk index, ERI)法常用于评价沉积物重金属污染程度及生态风险,其计算公式为:

$$ERI = \sum_{i=1}^m E_r^i = \sum_{i=1}^m T_r^i \cdot C_i^i = \sum_{i=1}^m T_r^i \cdot (C_i^i / C_n^i) \quad (1)$$

式中: $C_i^i$ 为第*i*种元素的实测值; $C_n^i$ 为第*i*种元素的背景浓度; $T_r^i$ 为污染物*i*的毒性响应系数,以Hakanson标准化重金属毒性系数作为依据; $E_r^i$ 为第*i*种元素潜在生态危害系数;ERI为多种污染物的综合潜在生态危害指数,评价指标分级标准见表1。

表1 重金属潜在生态危害指数和污染程度关系

Tab.1 Relationship between the contamination level of heavy metals and the potential ecological risk index

危害程度	轻微	中等	强	很强	极强
$E_r^i$	<40	40~80	80~160	160~320	≥320
ERI	<150	150~300	300~600	600~1200	≥1200

#### 1.2.5.2 参数确定

广东省具有中亚热带、南亚热带和热带3种气候带,受生物气候制约形成地带性土壤。沉积物重金属背景参比值的选择会对沉积物重金属生态风险评价结果产生较大影响,为避免选择大尺度平均值产生的较大偏差,本研究选择雷州半岛热带季雨林砖红壤区土壤环境背景值作为参比值<sup>[7]</sup>,重金属的背景浓度值以及毒性响应系数见表2。

表2 重金属的背景参考值及毒性响应系数

Tab.2 Background reference values and toxicity coefficient of heavy metals

参数	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Cd	Ni	Mn	Fe
$C_n^i / \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	23.40	21.00	8.00	36.14	5.40	0.034	10.98	162	15700
$T_r^i$	5	1	5	2	10	30	—	—	—

## 2 结果与讨论

### 2.1 白茅海潮滩表层沉积物粒度与TOC含量

调查区表层沉积物的平均粒径为196.97mm,

组分为粘土(Y)、粉砂(T)和砂(S)。砂为主要成分,平均含量为86.27%~99.99%,粘土、粉砂含量极少。P1、P2、P3、P4表层沉积物的平均粒径分别为194.12mm、189.49mm、192.41mm、

204.00 mm。高潮区、中高潮区、中潮区、低潮区表层沉积物的平均粒径分别为 192.71 mm、194.08 mm、198.71 mm、194.52 mm。

表层沉积物中 TOC 平均含量为 0.031%, P1、P2、P3、P4 表层沉积物中 TOC 平均含量分别为 0.032%、0.026%、0.031%、0.034%。高潮区、中高潮区、中潮区、低潮区表层沉积物中 TOC 平均含量分别为 0.028%、0.033%、0.034%、0.032%。

## 2.2 白茅海潮滩表层沉积物中重金属含量特征

### 调查区表层沉积物中的各重金属含量为

Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>As>Ni>Cu>Cd, 各元素描述性统计结果见表 3。Fe 平均含量为 7049.56  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 12.42%; Mn 平均含量为 175.77  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 24.03%; Zn 平均含量为 17.37  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 34.76%; Cr 平均含量为 11.42  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 38.27%; Pb 平均含量为 8.68  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 41.35%; As 平均含量为 4.42  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 55.02%; Ni 平均含量为 4.03  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 26.63%; Cu 平均含量为 1.76  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 82.00%; Cd 平均含量为 0.11  $\mu\text{g/g}$ , 变异系数为 80.55%。

表 3 白茅海潮滩表层沉积物重金属含量描述性统计分析

Tab.3 Descriptive statistic for heavy metal content of surface sediments in Baimaohai tidal flat

元素	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	偏度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	峰度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	背景值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Pb	4.86	18.83	8.68	3.59	1.77	3.3	23.40
Zn	8.35	35.09	17.37	6.04	1.68	4.5	21.00
Cu	0.21	6.21	1.76	1.44	2.11	5.75	8.00
Cr	6.87	25.73	11.42	4.37	2.52	8.01	36.14
As	0	7.46	4.42	2.43	-0.57	-0.98	5.40
Cd	0.03	0.35	0.11	0.09	1.59	2.47	0.034
Ni	1.19	5.57	4.03	1.07	-1.38	2.49	10.98
Fe	5590.75	8729.04	7049.56	875.43	0.01	-0.33	15700
Mn	89.59	253.2	175.77	42.23	-0.37	0.19	162

调查区 Cu 和 Cd 的变异系数大于 64%, 为强变异水平, 这说明其空间分布不均匀, 可能存在点源输入现象。Cu 最大值出现在 P1 剖面高潮区, 现场调查发现, 该剖面位于道路口附近, Cu 的可能来源为停靠船舶和岸滩上的垃圾。Cd 最大值出现在 P4 剖面低潮区, 据现场情况推断, Cd 可能的来源为停靠船舶和岸滩上的垃圾及排放的废水。本区 Fe 含量远低于背景值, 为背景值的 0.55 倍, 各采样点间差异不大, 推测其受人类活动影响较小, 主要来自岩石风化和自然沉积。由表 3 可知, 本区潮滩表层沉积物中 Fe、Mn 含量远高于其他金属。尽管 Fe、Mn 均为氧化还原类金属, 但潮滩表层沉积物中 Fe 含量远远高于 Mn, 其主要原因是, Fe 在自然界中的本底值较高且分布广泛, Fe 占地壳含量的 4.75%, 而 Mn 只占 0.10%。此外, 已有研究成果表明, 潮滩表层为氧化环境, Fe 氧化成为高价氧化物后,

导致沉积环境酸度降低, 从而阻碍 Mn 在潮滩表层沉积物中富集<sup>[8]</sup>。

与广东近岸<sup>[9]</sup>、沙姆沙伊赫港<sup>[1]</sup>、巴拉德罗海滩<sup>[10]</sup>及广西涠洲岛<sup>[3]</sup>相比(表 4), 白茅海潮滩沉积物中的 Pb、Zn 含量高于巴拉德罗海滩和广西涠洲岛, 低于沙姆沙伊赫港; Cu、Cr、As、Ni 含量低于沙姆沙伊赫港、巴拉德罗海滩和广西涠洲岛; Cd 含量高于广西涠洲岛, 低于沙姆沙伊赫港; Fe 含量远高于沙姆沙伊赫港; Mn 含量低于沙姆沙伊赫港。调查区 Pb、Zn、Cu、Cr、As、Cd 含量低于何悦强<sup>[9]</sup>等人 1982 年调查得到的广东近岸沉积物中的含量。整体上, 调查区 Zn、Cr、Pb、As、Cu、Cd 优于国家海洋沉积物 I 类质量标准<sup>[11]</sup>, 符合滨海旅游业、海洋港口开发作业对沉积物质量的要求, 说明调查区环境质量状况良好, 这与白茅海潮滩开发程度不高的特点相吻合。

表4 白茅海潮滩沉积物重金属含量及其与其他区域的对比

Tab.4 Heavy metal abundance of sediments in Baimaohai tidal flat and the comparison to other areas

区域	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$									数据来源
	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Cd	Ni	Fe	Mn	
白茅海潮滩	8.68	17.37	1.76	11.42	4.42	0.11	4.03	7049.56	175.77	本文
广东近岸沉积物	30	63	15	106	13	0.14	-	-	-	[9]
沙姆沙伊赫港(埃及)	33.32	42.36	30.40	-	-	2.73	48.9	2928	480	[1]
巴拉德罗海滩(古巴)	6	16	42	69	-	-	19	-	-	[10]
广西涠洲岛	3.13	15.87	13.72	31.49	7.86	0.04	-	-	-	[3]
海洋沉积物 I 类标准	60.0	150.0	35.0	80.0	20.0	0.50	-	-	-	[11]

### 2.3 白茅海潮滩表层沉积物中重金属沿岸分布特征

利用沈军等<sup>[12]</sup>提出的重金属空间累积模型对调查区重金属的沿岸空间分布情况进行分析,其计算公式为:

$$k = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\bar{x}_i} \quad (2)$$

式中:  $x_i$  为第  $i$  种重金属在某条剖面上的平均含量;  $\bar{x}_i$  为第  $i$  种重金属在所有剖面上的平均含量, 将计算得到的  $k$  值与平均期望值比较, 以达到对剖面聚类分析的目的。本文共讨论 9 种重金属, 因而平均期望值设置为 9。

使用重金属空间累积模型计算得到 P1、P2、P3、P4 的  $k$  值分别为 11.34、8.41、8.12、8.13, 采样剖面被划分为两组, P2、P3、P4 为一组, P1 为一组。P1 剖面的  $k$  值高于本区平均期望值, 表明该区某些重金属含量高于整个调查区平均含量, 重金属出现富集趋势, 含量在平均值以上的金属有 Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、Mn、Ni, 该处可能存在被这些重金属污染的现象。潮滩重金属在沿岸方向上的空间分布特征主要与地理位置以及沿岸水动力强弱有关, 调查区直面广袤的南海, 受到的水动力作用较强, 不利于对重金属吸附能力较强的细颗粒物在潮滩沉降<sup>[13]</sup>, 这是造成 P2、P3、P4 剖面重金属含量低的直接原因。现场调查结果显示, P1 剖面位于道路口附近, 受交通污染影响大, 且附近垃圾成堆, 而该剖面 TOC 含量及平均粒径与其他剖面相差不大, 这表明人为因素可能是导致该剖面重金属累积含量较其他剖面高的主因。

### 2.4 白茅海潮滩表层沉积物中重金属含量垂岸分布特征

Pb、Zn、Cr、Mn 在高潮区含量最高, 分别为 10.27  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、22.50  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、15.56  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、195.74  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; 中高潮区含量最低, 分别为 7.06  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、13.81  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、9.65  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、139.04  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。As、Ni 在中潮区含量最高, 分别为 5.75  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、4.76  $\mu\text{g}/\text{g}$ , As、Ni 在中高潮区含量最低, 分别为 3.32  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、3.48  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。Cu 在高潮区含量最高, 为 2.48  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Cu 在低潮区含量最低, 为 1.45  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。Fe 在中潮区含量最高, 为 7663.59  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Fe 在低潮区含量最低, 为 6601.20  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。Cd 在低潮区含量最高, 为 0.15  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Cd 在中潮区含量最低, 为 0.06  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

由图 2 可以看出, 尽管垂岸方向上部分金属含量变化趋势较为相似, 但整体上未表现出明显的分布规律, 这与唐璐璐等人<sup>[3]</sup>的研究结果一致。出现该情况的直接原因是, 调查区几乎不含对重金属富集作用较强的粉砂、粘土等细颗粒沉积物, 且调查区沉积物粒度变化范围小, 在一定程度上减弱了潮间带泥沙输移机制对重金属分布的影响。潮滩上蟹类生物大量寄居也是影响潮滩表层重金属空间分布特征的一个重要原因, 潮滩上的生物可以吸收营养物质及某些形态的重金属, 被生物吸收的重金属一部分通过生物排泄、尸体腐化等生物行为释放到环境中, 致使元素的地球化学特征发生改变, 从而使得潮滩局部位置微环境发生改变, 最终影响重金属的分布和富集<sup>[14]</sup>。Pb、Zn、Cu、Cr、Mn 在高潮区的含量最高, 该现象主要与潮汐有关, 落潮时潮滩露出位置的氧化还原电位变高, 与有机物和硫化物

结合的可氧化态重金属被释放出来,之后,在海水高含量氯离子的络合作用下随着涨潮被渗漏淋洗。在海水间歇式浸泡淋洗作用下,受到海水浸泡时间相对较短的高潮区更容易出现重金属

的富集现象<sup>[15]</sup>。而 As、Ni、Fe、Cd 在调查区中潮区、低潮区含量相比其他剖面部位累积程度高,推测该现象是由潮滩局部地形环境的差异引起的,具体原因有待进一步分析。

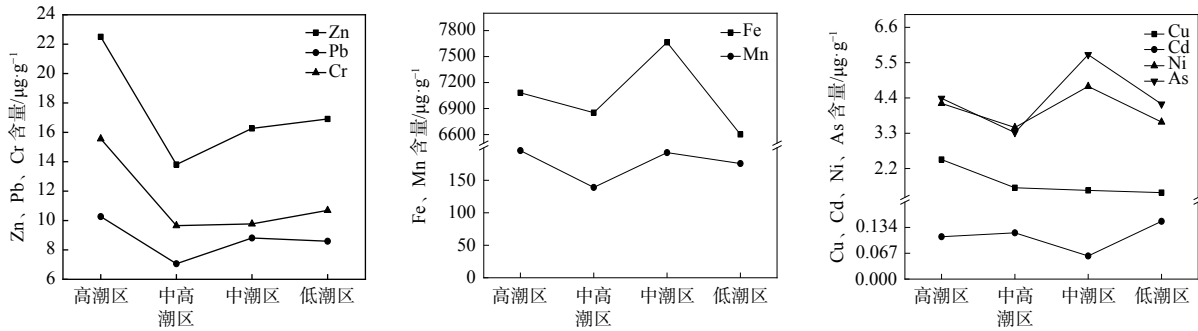


图 2 白茅海潮滩表层沉积物重金属含量垂岸变化

Fig. 2 Cross-section distribution of heavy metals abundance in surface sediments at Baimaohai tidal flat

### 2.5 白茅海潮滩沉积物重金属含量垂直分布特征

由表 5 可知, Cd 和 Mn 的含量在不同深度沉积物中均高于背景值, Pb、Cr、Fe 的含量仅在个别采样点的次表层沉积物样品中高于背景值, 整体上, 调查区重金属含量大多比背景值低。Pb、Zn、Cu、Cr、As、Cd 在不同深度沉积物中的含量

均低于国家海洋沉积物 I 类标准值, 表层和次表层沉积物质量状况良好。白茅海潮滩次表层沉积物中各重金属含量的变异系数为  $\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{As} > \text{Ni}$ , 其中, Mn、Cd、Cr、Cu 的变异系数大于 64%, 为强变异水平, 说明在次表层沉积物中 Mn、Cd、Cr、Cu 的含量分布不均匀, 可能受某些局部污染源的影响较大<sup>[16]</sup>。

表 5 白茅海潮滩沉积物中重金属含量垂直分布情况

Tab.5 Vertical distribution of heavy metal content in Baimaohai tidal flat sediments

位置	指标	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	As
表层	最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	6.21	35.09	0.35	18.83	25.73	8729.04	253.20	5.57	7.46
	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.21	8.35	0.03	4.86	6.87	5590.75	89.59	1.19	0.00
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1.76	17.37	0.11	8.68	11.42	7049.56	175.77	4.03	4.42
	变异系数/(%)	82.00	34.76	80.55	41.35	38.27	12.42	24.03	26.63	55.02
次表层	最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	3.11	53.75	0.32	29.16	60.52	22683.26	1426.90	6.56	6.76
	最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.12	11.47	0.00	5.15	6.80	5384.37	78.39	3.35	1.23
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1.29	20.19	0.11	10.32	14.77	8767.95	238.80	4.80	4.40
	变异系数/(%)	64.07	47.77	88.55	52.81	84.31	45.23	134.07	20.58	39.78

通过比较不同深度沉积物重金属含量可以发现, 次表层沉积物中重金属 Zn、Pb、Cr、Fe、Mn、Ni 的含量比表层高, Cu、As 的含量比表层低, Cd 的含量相差不大。有文献指出, 重金属由表层向下的迁移过程主要受沉积物理化性质、外界环境以及元素自身性质等因素影响<sup>[16]</sup>。随

着深度的增加, 沉积物的氧化还原条件发生改变, 导致沉积物中重金属的氧化物形态及含量发生变化, 伴随沉积后的再迁移, 重金属最终会在氧化还原边界层富集, 形成含量峰值现象<sup>[17]</sup>。重金属含量峰值出现的深度由多种因素共同决定, 其中, 风暴潮为主要因素。白茅海所在的雷州半

岛是风暴潮频发地区,风暴潮引发的潮滩沉积物快速堆积过程和正常的缓慢沉积过程交错进行,这就导致氧化边界层在结构上形成风暴沉积和正常沉积相间分布的层理结构,从而影响重金属在垂直方向的分布<sup>[18]</sup>。

## 2.6 白茅海潮滩不同介质中重金属含量分布特征

由于 P1—P3 剖面高潮区次表层沉积物样品中未离心出间隙水,在此处不做讨论,间隙水中

重金属含量为  $Mn > Fe > Zn > As > Ni > Cu > Pb > Cr > Cd$ 。不同介质中重金属平均含量如表 6 所示,可以看出, Cr、Fe、Mn 3 种金属在不同介质中含量差异较大, Cr、Fe 在沉积物中的含量是间隙水的 93.56、33.60 倍, Mn 在间隙水中的含量是沉积物的 5.68 倍。故白茅海潮滩环境中 Cr、Fe 以颗粒态为主, Mn 以溶解态为主,其余金属溶解态和颗粒态含量相当。

表 6 白茅海潮滩不同介质中重金属含量

Tab.6 Abundance of heavy metal in different medium in Baimaohai tidal flat

介质	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	As
表层/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1.77	17.41	0.09	8.53	11.63	7141.05	175.85	4.15	4.66
次表层/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1.29	20.60	0.10	10.42	14.97	8731.97	245.17	4.85	4.46
间隙水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.59	11.53	0.08	0.31	0.16	259.89	1392.50	2.97	4.07
排放废水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.61	9.37	0.04	1.85	0.17	178.18	35.50	1.04	3.70
变异系数/(%)	15.64	27.86	11.11	83.72	87.09	83.73	113.03	23.81	6.82

调查区是一个可渗透的平坦潮间带系统,受海平面位置和潮汐梯度压力的影响,水交换速度快,间隙水中重金属含量受到很大影响<sup>[19]</sup>。Cr 在间隙水中含量较少的原因主要与其自身性质有关, Cr 的天然化合物稳定,不易溶于水且还原困难,因而其在间隙水中的含量远低于沉积物中的含量。在次表层间隙水的还原环境中,铁锰氧化物的还原产物由沉积物向水体释放,故 Fe 和 Mn 在间隙水中的含量较高。Fe、Mn 在间隙水中的含量差别大的原因为: Fe 氧化还原性比 Mn 更加敏感<sup>[20]</sup>, Mn 的氧化还原电位比 Fe 高,优先作为有机质分解的氧化剂进入间隙水<sup>[2]</sup>,因而,间隙水中 Fe 含量小于 Mn 含量。已有研究表明,间隙水中 Mn 含量与沉积物类型和季节有关,夏季温度升高,微生物活性增强,使表层沉积物中 Mn 氧化作用减弱,同时加剧了 Mn 在沉积物—水界面上的扩散,造成间隙水中 Mn 含量增大<sup>[21]</sup>。经分析, P4 高潮区排污口排放的废水中各重金属含量不高,对调查区重金属含量的贡献有限。

## 2.7 白茅海潮滩表层沉积物中重金属相关性分析

利用 SPSS 软件对表层沉积物中重金属之间及重金属与粒度、TOC 进行 Pearson 相关性分

析,当样本数  $n=16$  时,根据相关系数检验表可得相关系数分别为 0.62 ( $p<0.01$ ) 和 0.50 ( $p<0.05$ )。当  $r \geq 0.62$  时,两两元素具有良好的正相关性,在  $p<0.01$  水平下相关性显著,说明它们的物质来源相同或相似<sup>[18]</sup>;当  $r \geq 0.50$  时,两两元素在  $p<0.05$  水平下相关性显著,两种金属来源较为相似;若  $r<0$ ,则两种因素存在拮抗作用。

根据相关性分析结果(表 7)可得,  $r(\text{Fe}, \text{Mn})=0.929$ ,说明 Fe、Mn 重金属来源和地球化学行为相同或相似,符合自然界普遍规律。Zn、Pb、Cr 两两之间相关性显著, Cu、Zn 相关性显著,说明其物质来源相近。Zn、Pb、Cr、Cd 与 Fe、Mn 具有较好的正相关性,说明在调查区这些金属与氧化还原类金属有很强的结合能力,反映出 Fe、Mn 对其他重金属含量的重要影响。9 种金属与砂组分之间无显著相关性,说明在调查区砂对重金属的富集作用不强,粒度大小对沉积物重金属含量的影响较小。此外, TOC 与 9 种重金属无显著相关性,表明 TOC 对重金属含量的影响程度较低。

## 2.8 白茅海潮滩表层沉积物重金属生态风险评估

由表 8 可以看出,各重金属潜在生态危害系数 ( $E_i^p$ ) 为  $Cd > As > Pb > Cu > Zn > Cr$ , 其中, As、Pb、

表 7 白茅海潮滩表层沉积物中重金属含量之间以及与环境因子之间 Person 相关性分析

Tab.7 Person correlation between heavy contents and environmental factors in surface sediments of Baimaohai tidal flat

元素	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni	As	Fe	Mn
Zn	0.625**								
Cd	0.452**	0.366*							
Pb	0.582**	0.914**	0.575**						
Cr	0.500**	0.932**	0.376*	0.869**					
Ni	0.291	0.593**	-0.15	0.464**	0.511**				
As	-0.15	0.037	-0.573**	-0.031	-0.031	0.303			
Fe	0.199	0.790**	0.336	0.802**	0.889**	0.537**	0.048		
Mn	0.313	0.842**	0.378*	0.839**	0.943**	0.395*	0.025	0.929**	
TOC	-0.116	-0.18	-0.134	-0.161	-0.226	-0.142	0.091	-0.234	-0.202
极细砂	-0.389*	-0.226	0.017	-0.086	-0.275	0.089	0.209	0.031	-0.217
细砂	0.338	0.371	-0.248	0.107	0.395*	0.249	-0.042	0.176	0.232
中砂	-0.252	-0.361*	0.213	-0.12	-0.359*	-0.317	-0.004	-0.232	-0.193
粗砂	0.002	-0.077	0.641**	0.142	-0.142	-0.328	-0.271	-0.078	-0.016

注: \*\* 表示在0.01级别(双尾)显著性相关; \* 表示在0.05级别(双尾)显著性相关

表 8 白茅海潮滩表层沉积物重金属潜在生态危害指数及综合风险指数结果

Tab.8 Results of potential ecological risk coefficient and risk index of heavy metals in surface sediments of Baimaohai

剖面	$E_r^i$						ERI
	Cu	Zn	Cr	As	Cd	Pb	
P1	2.10	1.05	0.85	6.81	140.93	2.49	154.23
P2	1.11	0.76	0.63	7.61	68.42	1.40	79.93
P3	0.74	0.87	0.59	12.15	45.40	1.85	61.61
P4	0.64	0.69	0.53	6.40	146.36	1.73	156.35
平均值	1.15	0.84	0.65	8.24	100.28	1.87	113.03

Cu、Zn、Cr 潜在生态危害系数均小于 40, 表现为轻微生态危害, Cd 潜在生态危害系数为 100.28, 表现为强生态危害。各剖面综合潜在生态危害指数(ERI)为 P4>P1>P2>P3, P1、P4 剖面表现为中等生态危害, P2、P3 剖面表现为轻微生态危害。由此可知, Cd 为调查区表层沉积物中的主要污染因子, 应列为白茅海潮滩优先控制的重金属。调查区综合潜在生态危害指数 ERI 为 113.03, 属轻微潜在危害, 反映出调查区整体上生态环境较好, 污染较轻。

“乡村旅游”在国内外市场需求和乡村振兴扶贫政策指导下应运而生, 自然资源是乡村旅游发展的根基和依托, 因此, 乡村旅游必须走生态旅游发展道路才能实现可持续发展<sup>[2]</sup>。调查区虽然整体上生态环境较好, 但个别区域仍然存在部分重金属的潜在生态危害, 应制定有效的整治措施、管理政策来修复被污染的岸段, 保护未

受污染的区域, 进而实现白茅海乡村旅游岸段的可持续发展。

### 3 结论

(1) 调查区表层沉积物以砂为主, 粘土、粉砂含量极少, TOC 平均含量为 0.031%, 重金属含量为 Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>As>Ni>Cu>Cd。

(2) P1 剖面某些重金属含量高于整个调查区平均含量。沉积物重金属在垂岸方向上未表现出明显的分布规律。不同深度沉积物中 Cd 和 Mn 含量均高于背景值, 所有样品 Pb、Zn、Cu、Cr、As、Cd 含量均低于国家海洋沉积物 I 类标准值。

(3) 间隙水中重金属含量为 Mn>Fe>Zn>As>Ni>Cu>Pb>Cr>Cd, Cr、Fe、Mn 在不同介质中含量差异较大。

(4) 调查区氧化还原类重金属对 Zn、Pb、Cr、Cd 含量有重要影响, 砂对重金属的富集作用不强, TOC 对重金属含量影响程度较低。

(5) 调查区综合潜在生态风险指数 ERI 为 113.03, 表现为轻微潜在生态危害, Cd 为调查区表层沉积物中的主要污染因子, 应列为白茅海潮滩优先控制的重金属。

### 参考文献:

[1] NOUR H E S. Distribution, ecological risk, and source analysis of heavy metals in recent beach sediments of Sharm



- El-Sheikh, Egypt[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(9): 546-557.
- [2] NEALSON K H, SAFFARINI D. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation[J]. *Annual Review of Microbiology*, 1994, 48: 311-343.
- [3] 唐璐璐, 陈志华, 印 萍, 等. 涠洲岛潮滩表层沉积物中重金属的空间分布及其环境质量评价[J]. *海洋湖沼通报*, 2009 (2): 124-130.
- [4] 朱士兵, 李志强. 乡村海滩旅游资源质量评价的建立——以雷州半岛为例[J]. *海洋通报*, 2019, 38(5): 519-526.
- [5] MCMANUS J. Grain size determination and interpretation[M]// TUCKER M. *Techniques in Sedimentology*. Oxford: Blackwell, 1988: 63-85.
- [6] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [7] 许炼烽, 刘腾辉. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异[J]. *华南农业大学学报*, 1996, 17(4): 5861-625.
- [8] LIU B B, ZHANG Y B, LU M M, et al. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: a review[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 131: 286-303.
- [9] 何悦强, 温伟英. 广东沿海底质某些重金属含量及其分布规律的探讨[J]. *热带海洋*, 1982, 1(1): 58-71.
- [10] DÍAZ RIZO O, BUZÓN GONZÁLEZ F, ARADO LÓPEZ J O, et al. Heavy metal levels in dune sands from Matanzas urban resorts and Varadero beach (Cuba): assessment of contamination and ecological risks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(2): 961-964.
- [11] GB 18668—2002. 海洋沉积物质量[S].
- [12] 沈 军, 刘尚灵, 陈振楼, 等. 横沙岛潮滩沉积物中重金属的空间分布与累积[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(4): 485-489.
- [13] 王永红, 张 经, 沈焕庭. 潮滩沉积物重金属累积特征研究进展[J]. *地球科学进展*, 2002, 17(1): 69-77.
- [14] NAGAJYOTI P C, LEE K D, SREEKANTH T V M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, 8(3): 199-216.
- [15] BROWN SL. Feces of intertidal benthic invertebrates: influence of particle selection in feeding on element concentration[J]. *Marine Ecology Progress*, 1986, 28: 219-231.
- [16] 杨长明, 张 芬, 徐 琛. 巢湖市环城河沉积物重金属形态及垂直分布特征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2013 (09): 1404-1410.
- [17] CISZEWSKI D. Heavy metals in vertical profiles of the middle odra river overbank sediments: evidence for pollution changes[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2003, 143(1/4): 81-98.
- [18] 许世远. 长江三角洲地区风暴沉积研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [19] BECK M, DELLWIG O, SCHNETGER B, et al. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(12): 2822-2840.
- [20] 罗莎莎, 万国江, SCHMIDT R. 奥地利Wallersee沉积物-水界面铁锰的循环和迁移特征[J]. *农业环境保护*, 2001 (3): 137-140.
- [21] DELLWIG O, BOSSELMANN K, KÖLSCH S, et al. Sources and fate of manganese in a tidal basin of the German Wadden Sea[J]. *Journal of Sea Research*, 2007, 57(1): 1-18.
- [22] 王 兵. 从中外乡村旅游的现状对比看我国乡村旅游的未来[J]. *旅游学刊*, 1999 (2): 38-42.

(上接第 355 页)

- [12] 刘 鹏, 王焱钰, 吴小伟, 等. 粒径对聚苯乙烯微塑料吸附环丙沙星的影响[J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3153-3160.
- [13] WANG J, LIU X H, LIU G N, et al. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 173: 331-338.
- [14] GUO X, WANG J L. Projecting the sorption capacity of heavy metal ions onto microplastics in global aquatic environments using artificial neural networks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123709.
- [15] GODOY V, BLÁZQUEZ G, CALERO M, et al. The potential of microplastics as carriers of metals[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113363.
- [16] NAQASH N, PRAKASH S, KAPOOR D, et al. Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(6): 1813-1824.
- [17] AJMAL M, RAO R A K, AHMAD R, et al. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 87(1/2/3): 127-137.
- [18] ZHANG W, ZHANG L Y, HUA T, et al. The mechanism for adsorption of Cr (VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113440.
- [19] QIU H, NI W X, ZHANG H H, et al. Fabrication and evaluation of a regenerable HFO-doped agricultural waste for enhanced adsorption affinity towards phosphate[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 135493.