

杨剑洲, 马生明, 王振亮, 等. 海南岛典型河口表层沉积物重金属和多环芳烃的累积和生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 621 - 631.

YANG Jianzhou, MA Shengming, WANG Zhenliang, et al. Accumulation and Ecological Risk of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments from Typical Estuaries in Hainan Island[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 621 - 631.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112210205】

海南岛典型河口表层沉积物重金属和多环芳烃的累积和生态风险评价

杨剑洲^{1,2}, 马生明^{1,2}, 王振亮^{1,2*}, 边远³, 龚晶晶^{1,2}, 高健翁^{1,2}, 赵锦华⁴, 胡树起^{1,2}, 唐世新^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
2. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 河北 廊坊 065000;
3. 吉林省第一地质调查所, 吉林 长春 130033;
4. 国土资源部长沙矿产资源监督检测中心, 湖南 长沙 410007)

摘要: 重金属和多环芳烃具有致畸性、致癌性和致突变性, 是生态研究和环境保护领域的热点。海南岛是中国首个生态文明试验区, 城市化进程的不断加快会增加河口地区环境保护的压力。昌化江、罗带河和三亚河是海南岛重要的入海河流。目前缺少对昌化江和罗带河沉积物中重金属和多环芳烃的报道, 对三亚河的相关研究结果也存在差异。为了解这三条河流河口表层沉积物中重金属和多环芳烃(PAHs)累积特征和生态风险, 本文采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)测定重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn)含量, 气相色谱-质谱法(GC-MS)测定PAHs含量。根据污染物组成和相关性探讨其来源, 并利用潜在生态风险指数和沉积物环境质量标准进行风险评估。结果表明: ①昌化江沉积物中重金属As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的平均值分别为3.24、0.03、7.03、5.33、0.007、3.06、16.9和14.1mg/kg; 罗带河对应重金属平均值为4.81、0.02、7.69、4.56、0.010、3.29、18.3和14.7mg/kg; 三亚河对应重金属平均值为5.83、0.05、15.3、8.28、0.021、4.91、21.4和29.8mg/kg。除As外, 重金属均低于或接近海南岛土壤基准值。三个河口区沉积物中的As以及三亚河中的Cd、Cu具有较高的富集因子, 表明受人为因素影响较大, 可能与周边农业活动有关; 其余重金属具有较低的富集因子和较高的相关性, 表明受区域地质背景控制; ②昌化江、罗带河、三亚河沉积物中PAHs含量分别为3.48~56.6μg/kg、8.72~56.8μg/kg、6.41~573.9μg/kg, 均以中低环为主, 表明生物质的低温燃烧是PAHs的主要来源; ③生态风险评价结果显示, 研究区沉积物没有受到重金属和PAHs污染, 均以低生态风险为主。本研究结果可为河口区污染物生态风险防控提供参考。

关键词: 重金属; 多环芳烃; 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法; 气相色谱-质谱法; 河口沉积物; 生态风险; 海南岛

要点:

(1) 相关性分析和富集因子表明昌化江、罗带河和三亚河河口沉积物重金属主要受地质背景控制。

(2) 昌化江、罗带河和三亚河河口沉积物中多环芳烃的组成表明其主要来源于生物质的低温燃烧。

(3) 风险评价结果表明昌化江、罗带河和三亚河河口沉积物重金属和多环芳烃以低风险为主。

中图分类号: P736.4; X826 文献标识码: A

收稿日期: 2021-12-21; 修回日期: 2022-01-25; 接受日期: 2022-03-12

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190305); 中央财政科研项目结余资金项目(JY201910)

第一作者: 杨剑洲, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地球化学调查与评价。E-mail: yangjianzhou@outlook.com。

通信作者: 王振亮, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为矿产普查与勘探。E-mail: wzl_217@163.com。

河口生态系统是水生生态系统的重要组成部分,具有物质交换、大气调节、水文调节、污染物净化等功能,是陆海交汇的关键地带^[1-2]。但随着城市化进程的加速,工业、农业发展导致河口生态系统面临巨大的环境压力^[3],其中重金属和多环芳烃(PAHs)由于其难降解、累积性和高毒性特征而受到重点关注^[4-5]。它们可通过大气干湿沉降、地表流水等过程进入河流沉积物,随着理化条件的改变,又从沉积物中不断地向水体释放而造成二次污染^[5-6]。已有研究表明,河口沉积物是重金属和PAHs的重要环境载体,可以在一定程度上反映沿岸流域污染情况^[3,7]。因此,开展河口重金属和PAHs的潜在风险研究可为陆地和海岸带环境管理提供依据。

近年来,众多学者对国内外河口地区进行了大量污染物生态风险方面的研究。如 Mitra 等^[8]评估了印度胡格利河河口沉积物中的有机污染物水平,得出 PAHs 中苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽等是研究区主要污染物,并认为在当地开展 PAHs 监测很有必要。Zhao 等^[9]通过地累积指数对珠江口沉积物重金属进行评估,认为砷、铅和镉存在人为污染,进一步估算了珠江三角洲大约 21% 的区域河流沉积物会产生毒性效应。Liu 等^[10]通过对比沉积物环境质量基准,认为长江河口沉积物中 PAHs 为低-中等风险水平,但检测出的二苯并[a,h]蒽需要引起注意。由此可见,前人的研究多集中在经济高度发达地区。海南岛是中国首个生态文明试验区,岛内水系高度发育,污染物的研究程度较弱,其中昌化江是海南岛第二大河流,由五指山地区发源,于北部湾入海。昌化江沿岸农业高度发展,成为海南重要水果蔬菜基地;罗带河是东方市重要入海河流,其南岸分布着大面积工业园区,是东方市经济规划和发展的的重要组成部分;三亚河—六道海湾是三亚市第三产业发展程度最高的区域,周围建设有机场和大量的游乐设施,人流量常年居海南首位。随着农业、工业、旅游业的快速发展,农药、化肥的使用以及工业废水和生活垃圾的排放,区域河口生态系统可能存在潜在生态风险。目前,缺乏昌化江和罗带河沉积物重金属和有机污染物的相关研究,而对三亚河的研究也仅是单一报道了重金属^[11]或是有机污染物的含量^[12-13],对沉积物的污染状况评价不够全面。此外,关于三亚河 PAHs 的报道也存在一定差异,詹咏等^[13]和何书海等^[12]分别在 2019 年和 2016 年测试了三亚河沉积物 PAHs 组成,但两者结果差

距近 13 倍,詹咏等^[13]认为是近些年旅游发展和区域排污所致,然而两者采样深度的不同也会影响 PAHs 的检出情况。这三条河流沿岸区域代表了海南岛最典型的三种功能区,同时评价河口区沉积物的重金属和有机污染物显得十分必要。

本文研究选择昌化江、罗带河和三亚河河口区,利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和气相色谱-质谱法(GC-MS)测定了沉积物中 8 种重金属和 16 种美国环境保护署(EPA)优先控制的 PAHs 含量。根据污染物组成及相关性探讨其来源,采用沉积物环境质量基准法和潜在生态风险指数法研究了沉积物污染物风险特征,以期海南岛河口生态系统环境管理提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

2020 年 7 月,以昌化江、罗带河和三亚河—六道角入海河口为研究对象(图 1),选取水流稳定区域,使用抓斗采集 37 件表层(深度 0~10cm)沉积物样品。样品经缩分后置于聚乙烯塑料袋和棕色玻璃瓶中,使用便携式冰箱储存并运送至实验室,分别用于重金属和 PAHs 分析,其中昌化江样品编号为 C01~C17,罗带河样品编号为 L01~L10,三亚河样品编号为 S01~S10。

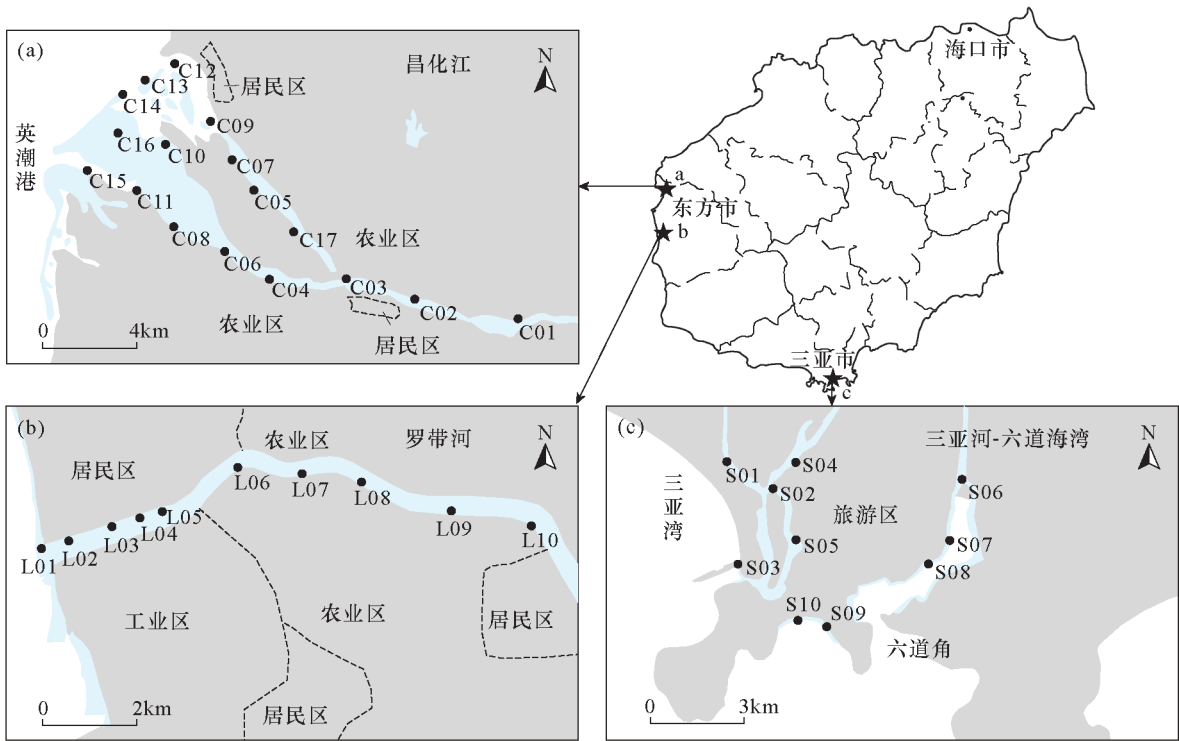
1.2 仪器设备及主要材料

采用 iCAP Qc 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)测定重金属 Cd、Cu、Pb 和 Ni 含量;XGY-2020 型原子荧光光谱仪(廊坊开元高技术开发公司)测定 As 和 Hg 含量;ICP 7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)测定 Zn 和 Cr 含量。采用 QP2020 型气相色谱-质谱仪(日本岛津公司)对沉积物 16 种 EPA 优先控制的 PAHs 含量进行测定。

分析过程中使用的设备:FD-1A-50 型真空冷冻干燥仪(上海书培实验设备有限公司);溶剂萃取仪(E-916 型,瑞士步琦公司);SPE 萃取柱(硅酸镁,1g/6mL,美国 Agela Technologies 公司)。

1.3 样品分析测试

选择国家一级标准物质(GBW07360,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)和 PAHs 标准样品(ERS-1,环境保护部标准样品研究所;SQCI-016 和 Q-10258-O,美国 NSI Lab Solutions 公司)进行重金属和 PAHs 组成测



(a)昌化江河口三角洲;(b)罗带河近河口区;(c)三亚河—六道海湾区。

图1 昌化江、罗带河和三亚河地区采样点示意图

Fig.1 Distribution of sampling sites in the Changhwa River, Luodai River, and Sanya River areas

定。这4种标准物质具有成分均匀、稳定性好的特点,其中GBW07360用于地球化学勘查和环境监测过程中水系沉积物无机元素分析的质量监控,ERS-1、SQCI-016和Q-10258-O用于沉积物PAHs分析的质量监控。

重金属元素的测定:沉积物样品经真空冷冻干燥仪脱水后,使用玛瑙研磨至200目后保存待测。粉末样品经盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸消解后进行分析。同时使用标准物质(GBW07360)进行质量监控。样品前处理、重金属测试过程及质量监控参照文献[14]。

PAHs的测定:先称取10.0g(干重)粉末样品置于溶剂萃取仪中,萃取溶剂为丙酮和正己烷混合溶液60mL(体积比为1:1),采用加速溶剂萃取仪在100℃条件下加热5min,进行2次萃取后收集提取液。将提取液蒸发浓缩至2mL后采用萃取柱净化浓缩液。再经氮吹浓缩准确定容至1mL后冷藏待测。气相色谱进样口温度为250℃,采用分流进样,压力为1.3286psi,总流速19.5mL/min,隔垫吹扫流速3mL/min,分流比10:1,分流流速15mL/min;柱温在35℃保持2min,以5℃/min速率升至80℃,保持

1min,以30℃/min速率升至200℃,保持1min,以10℃/min升至250℃,保持1min,再以15℃/min升至290℃,保持10min,运行时间为35.667min。随机选取4件样品进行重复分析,分析过程中采用标准液(O2Si 110061)配制校准曲线,使用空白样、重复样和加入标准物质(ERS-1、SQCI-016和Q-10258-O)进行质量监控。

8种重金属元素和16种PAHs对应的检出限见表1。重金属和PAHs的分析检出限、精密度和准确度均满足《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)和《土壤和沉积物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ805—2016)要求。

1.4 评价方法

本研究采用潜在生态风险指数法(potential ecological risk index,PERI)和沉积物环境质量基准法(sediment quality guidelines,SQGs)对河口沉积物重金属和PAHs进行风险评价。

1.4.1 重金属潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法^[15]是通过与沉积物重金属背景值对比,并结合不同重金属生物毒性进行风险评价。具体计算公式为:

表 1 分析指标检出限
Table 1 Detection limit of analyzed indicators

重金属元素	检出限	单位	PAHs 化合物	检出限	单位	PAHs 化合物	检出限	单位
As	1	μg/kg	萘 (Nap)	10	μg/kg	苯并[a]蒽 (BaA)	2	μg/kg
Cd	30	mg/kg	苊烯 (Acy)	4	μg/kg	蒎 (Chry)	1	μg/kg
Cr	5	mg/kg	苊 (Ace)	3	μg/kg	苯并[b]荧蒽 (BbF)	1	μg/kg
Cu	1	mg/kg	芴 (Flo)	3	μg/kg	苯并[k]荧蒽 (BkF)	2	μg/kg
Hg	0.5	mg/kg	菲 (Phe)	2	μg/kg	苯并[a]芘 (BaP)	1	μg/kg
Ni	2	μg/kg	蒽 (Ant)	1	μg/kg	茚并[1,2,3 - c ,d]芘 (InP)	1	μg/kg
Pb	2	mg/kg	荧蒽 (Fla)	2	μg/kg	二苯并[a ,h]蒽 (DahA)	1	μg/kg
Zn	4	mg/kg	芘 (Pyr)	2	μg/kg	苯并[g ,h ,i]花 (BghiP)	1	μg/kg

$$EI_i = \frac{C_i}{C_b} \times CF_i \tag{1}$$
$$RI = \sum_{i=1}^n EI_i \tag{2}$$

式中: EI_i 为重金属 i 的潜在生态风险指数; C_i 、 C_b 和 CF_i 分别为该重金属的实测值、背景值和毒性响应因子 (CF 对应值为 $As = 10$, $Cd = 30$, $Cr = 2$, $Ni = 5$, $Cu = 5$, $Hg = 40$, $Pb = 5$, $Zn = 1$)。 EI 值可分为 5 个等级:低风险 ($EI < 40$)、中等风险 ($40 \leq EI < 80$)、高风险 ($80 \leq EI < 160$)、极高风险 ($160 \leq EI < 320$) 和危险级别 ($EI \geq 320$); RI 为沉积物重金属综合潜在生态风险指数,可分为:低风险 ($RI < 150$)、中风险 ($150 \leq RI < 300$)、强风险 ($300 \leq RI < 600$) 和极高风险 ($RI \geq 600$)^[15]。本文采用海南岛土壤重金属基准值^[16]进行计算。

1.4.2 重金属来源分析

重金属富集因子法 (enrichment factor, EF) 常用于分析河流沉积物重金属来源^[17],具体计算方法为:

$$EF_i = \frac{C_i/C_{Al}}{C_{bi}/C_{bAl}} \tag{3}$$

式中: C_i 和 C_{Al} 分别为沉积物中重金属 i 和 Al 的含量; C_{bi} 和 C_{bAl} 分别为重金属 i 和 Al 的背景值。本文采用海南岛土壤重金属基准值^[16]进行计算。

1.4.3 沉积物环境质量基准法

沉积物环境质量基准法根据 PAHs 总量将沉积物划分为四类:低风险水平 ($\sum PAHs \leq 100 \mu g/kg$);中风险水平 ($100 \mu g/kg < \sum PAHs \leq 1000 \mu g/kg$);高风险水平 ($1000 \mu g/kg < \sum PAHs \leq 5000 \mu g/kg$);非常高风险水平 ($\sum PAHs > 5000 \mu g/kg$)^[18]。

1.5 数据处理

采用 Office Excel 对沉积物重金属、PAHs 进行基本统计量分析,采用 Origin 2021 对污染物进行相关分析和图件绘制。

2 结果与讨论
2.1 昌化江、罗带河、三亚河沉积物重金属含量特征

昌化江、罗带河和三亚河河口表层沉积物重金属含量测定结果(表 2)表明,As、Cr、Hg、Ni、Pb 和 Zn 平均值表现为:三亚河 > 罗带河 > 昌化江,Cd 和 Cu 平均值表现为:三亚河 > 昌化江 > 罗带河。对比甘华阳等^[11]测定的三亚河河口沉积物 Cu 含量提高了近一倍,Cr 提高了 48.7%,而其他 6 种重金属含量不同程度地降低,表明三亚河除 Cu 和 Cr 外,沉积物重金属环境得到有效改善。截至目前暂无昌化江和罗带河沉积物重金属的相关报道,对比其他河流和河口区域(表 2),这三条河流河口沉积物重金属含量相对较低。对比中国浅海沉积物^[23],仅三亚河河口沉积物中 Pb 的平均值略高,而其他重金属均不同程度地低于中国浅海沉积物。对比海南岛土壤基准值^[16],所有采样点沉积物中的 As 均表现为不同程度的累积效应,三亚河沉积物中的 Cd、Cu 和 Hg 也有不同程度地累积,而其余元素均低于海南岛土壤基准值。

2.2 昌化江、罗带河、三亚河沉积物重金属来源分析

相关分析能够有效获得重金属的相关性,并识别重金属来源^[24]。三条河流沉积物重金属含量相关分析结果见表 3。结果显示,昌化江河口沉积物 Cr 和 Ni、Cu、Hg、Zn 具有较强相关性 ($0.640 < r < 0.804, P < 0.05$);Cu 和 Hg、Ni、Zn 具有一定相关性 ($0.631 < r < 0.697, P < 0.05$);Cd 和 Hg、Cr、Cu 具有一定相关性 ($0.526 < r < 0.603, P < 0.05$);以及 Ni 和 Zn ($r = 0.808, P < 0.01$),As 和 Hg ($r = 0.521, P < 0.05$) 均具有一定相关性。罗带河河口沉积物中 Cr 和 Ni、Zn、As、Hg、Hg 和 Zn、Ni 也具有不同程度的相关性 ($0.629 < |r| < 0.950, P < 0.05$)。而三

亚河河口中仅 Cr 和 As、Pb、Zn,以及 Zn 和 Pb 等存在相关性($0.573 < r < 0.938$, $P < 0.05$),其他重金属间相关性较差。相比于昌化江和罗带河,三亚河

沉积物重金属间的相关性高,加上明显较高的重金属变异系数(表 2),表明其离散程度高,可能与更强烈的人为影响有关。

表 2 不同地区河流和河口沉积物重金属含量

Table 2 Concentrations of heavy metals in river and estuary sediments from different regions

研究区域	参数	As (mg/kg)	Cd (μg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (μg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	文献来源
昌化江	含量范围	1.87~4.48	16.4~43.5	2.64~10.1	3.75~8.25	3.94~9.54	2.22~4.23	12.8~21.33	9.00~29.4	本文研究
	(平均值)	(3.24)	(31.6)	(7.03)	(5.33)	(6.77)	(3.06)	(16.9)	(14.1)	
	变异系数	23.82%	25.90%	25.24%	20.95%	23.03%	18.18%	15.50%	32.38%	
罗带河	含量范围	2.35~7.96	6.53~30.7	4.52~13.2	3.44~6.04	4.81~21.9	2.42~5.63	8.51~29.3	7.79~30.6	本文研究
	(平均值)	(4.81)	(19.4)	(7.69)	(4.56)	(9.91)	(3.29)	(18.3)	(14.7)	
	变异系数	37.23%	32.11%	42.48%	17.89%	52.12%	33.46%	38.84%	54.80%	
三亚河	含量范围	1.74~18.0	19.1~124.8	4.38~34.4	2.45~22.1	5.79~48.8	2.00~7.17	4.81~55.9	5.48~86.3	本文研究
	(平均值)	(5.83)	(53.3)	(15.3)	(8.28)	(21.1)	(4.91)	(21.4)	(29.8)	
	变异系数	96.46%	51.65%	68.50%	75.22%	71.79%	35.23%	76.38%	79.83%	
三亚河	平均含量	10.27	181	10.27	3.9	204	22.7	32.0	100.4	甘华阳等 ^[11]
珠江河口	平均含量	18.23	840	55.19	42.89	100	—	44.61	135.87	Zhao 等 ^[9]
长江河口	平均含量	9.1	190	79.1	24.7	—	31.9	23.8	82.9	Wang 等 ^[19]
丽江	平均含量	18.3	970	43.62	31.72	390	22.95	42.8	129.33	Xiao 等 ^[20]
韩国 Seomjin 河流域	平均含量	13.9	260	62.7	30.4	55	30.5	29.7	150.4	Yang 等 ^[21]
伊朗 Tajan 河	平均含量	12.8	—	20	—	—	8.2	—	19.7	Alahabadi 等 ^[22]
海南土壤	基准值	1.34	40	27.52	6.1	20	7.24	24.36	44.43	傅杨荣等 ^[16]
中国浅海沉积物	平均含量	7.7	65	60	15	25	24	20	65	迟清华等 ^[23]

表 3 沉积物重金属元素相关性分析

Table 3 Correlation coefficient of heavy metal elements in sediment

河流	重金属元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
昌化江	Cd	0.266						
	Cr	0.302	0.584 **					
	Cu	0.437	0.526 *	0.715 **				
	Hg	0.521 *	0.603 **	0.689 **	0.697 **			
	Ni	0.232	0.321	0.804 **	0.637 **	0.503		
	Pb	−0.356	0.457	0.395	0.268	0.116	0.200	
	Zn	−0.019	0.387	0.640 **	0.631 **	0.422	0.808 **	0.437
罗带河	Cd	0.256						
	Cr	−0.656 *	−0.415					
	Cu	0.391	0.538	0.038				
	Hg	−0.319	−0.137	0.629 *	0.329			
	Ni	−0.192	−0.034	0.758 **	0.594 *	0.613 *		
	Pb	0.203	0.325	0.095	0.309	0.213	0.417	
	Zn	−0.222	−0.016	0.636 *	0.411	0.950 **	0.725 **	0.356
三亚河	Cd	−0.050						
	Cr	0.698 *	−0.349					
	Cu	−0.544	0.061	−0.076				
	Hg	0.155	0.274	0.205	−0.148			
	Ni	−0.091	−0.400	0.176	−0.032	−0.139		
	Pb	0.143	−0.181	0.638 *	0.088	0.402	0.280	
	Zn	0.067	−0.243	0.573 *	0.083	0.157	0.196	0.938 **

注：“*”表示 $P < 0.05$ ，“**”表示 $P < 0.01$ 。

根据重金属富集因子可以有效地区分重金属来源^[25]。通常认为,当 EF 值介于 0.5 和 1.5 之间,表示重金属主要来自地壳;当 $EF > 1.5$ 时,表示受到非地壳来源影响;当 $EF > 5$ 时,表示受到明显的人为污染;当 $EF > 20$ 时,表示受到很高程度的人为污染^[25]。研究区沉积物 8 种重金属 EF 平均值(图 2)均表现为:三亚河 > 罗带河 > 昌化江,表明这三条河流受人为影响的程度依次降低。三条河流沉积物中 As 以及三亚河沉积物中 Cd 和 Cu 的 EF 平均值显著高于 5,表明其受到明显的人为污染。施肥、除虫等农业活动、工业排放以及机动车尾气、垃圾排放等人类活动均会导致这些元素含量升高,其中农业活动占主要贡献^[24-27]。Cr、Ni、Hg 和 Zn 具有相对较小的 EF 值,含量低于或接近区域土壤基准值,表明这些元素主要受到区域背景控制。

2.3 昌化江、罗带河、三亚河沉积物 PAHs 含量特征

三条河流 37 处沉积物样品中共检测出 9 种 PAHs 单体,分别为:萘、蒽、菲、荧蒹、芘、苯并[a]蒽、䓛、茚并[1,2,3-c,d]芘和苯并[g,h,i]芘。整体上,河口沉积物 Σ PAHs 含量表现为:三亚河 > 罗带河 > 昌化江,分别为 3.48 ~ 56.6 $\mu\text{g/kg}$ 、8.72 ~ 56.8 $\mu\text{g/kg}$ 和 6.41 ~ 573.9 $\mu\text{g/kg}$ (表 4)。与其他河流-河口地区相比,研究区沉积物 PAHs 含量相对

表 4 2015 年以来报道的国内外不同河流(口)、湖泊、海洋沉积物 PAHs 含量对比

Table 4 Comparison of PAHs content in different rivers (estuaries), lakes and marine sediments since 2015

研究年份	研究区域	PAHs 含量 ($\mu\text{g/kg}$)	参考文献
2020	昌化江河口	3.48 ~ 56.6	本文研究
2020	罗带河河口	8.72 ~ 56.8	本文研究
2020	三亚河河口	6.41 ~ 573.9	本文研究
2019	三亚河	265 ~ 2735	詹咏等 ^[13]
2016	三亚河	3.23 ~ 493	何书海等 ^[12]
2018	胡格利河口(印度)	3.3 ~ 630	Mitra 等 ^[10]
2017	长江河口	89.52 ~ 208.02	Liu 等 ^[9]
2015	太湖	0.77 ~ 4.20	康杰等 ^[28]
2016	白洋淀	163.20 ~ 861.43	高秋生等 ^[29]
2015	南海北部沉积物	10.69 ~ 66.45	Kaiser 等 ^[30]

较低。前人关于三亚河重金属和有机污染物的报道较丰富^[11-13],但关于 Σ PAHs 的含量报道却差异较大。詹咏等(2019 年)^[13]对三亚河沉积物 PAHs 的研究结果相比于何书海等(2016 年)^[12]的研究结果,其 PAHs 总检出量高出近 13 倍,认为这是近些年三亚旅游业的快速发展和污染物排放量提高所致。事实上,取样点位(例如距离岸边的距离)、取样深度以及取样时间(汛期还是早期)等环境变量通过影响沉积物粒度间接影响污染物含量^[11,31]。随着取样深度不断增大,河流沉积物受到水动力条

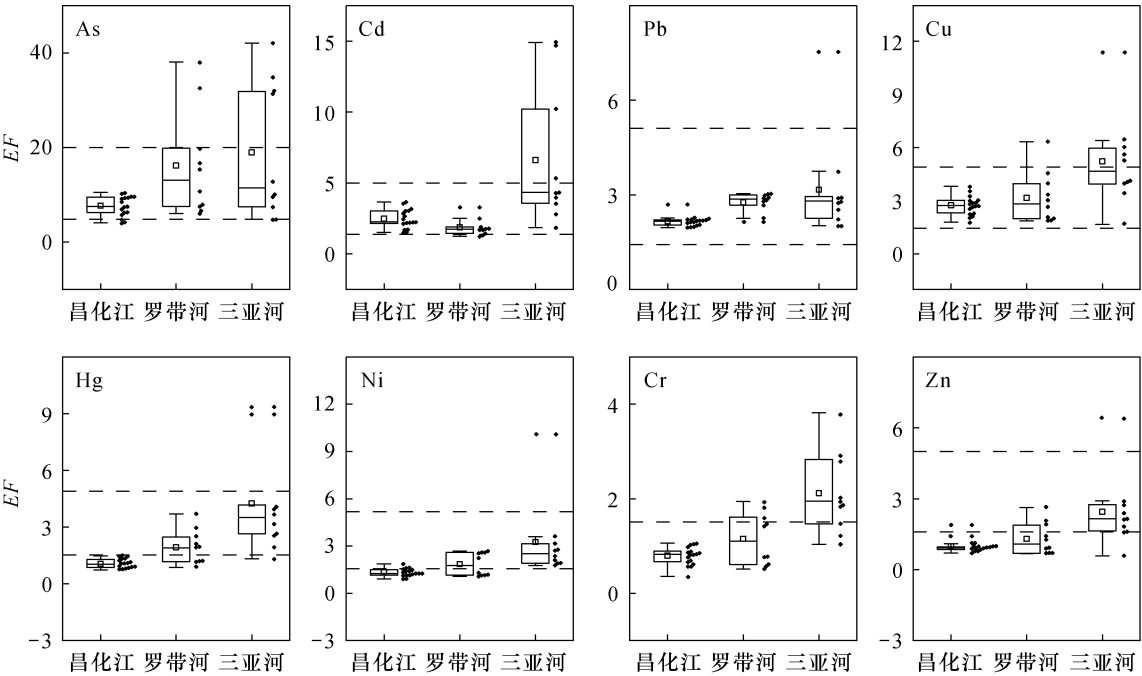


图 2 河口沉积物重金属富集因子(EF)
Fig. 2 Enrichment factor values of heavy metals in sediments from the estuaries

件不断减弱,导致沉积物沙含量不断降低,有机质以及黏土矿物含量会逐渐升高^[11,32],从而增加对 PAHs 的吸附量。何书海等^[12]研究样品取自河流表层沉积物,而詹咏等^[13]取自 10 ~ 50cm,取样深度的不同会导致污染物含量的差异。本次样品为表层沉积物,研究结果也更接近何书海等^[12]的报道结果。

2.4 昌化江、罗带河、三亚河沉积物 PAHs 组成与来源分析

研究表明,人为排放的 PAHs 可以来自化石燃料和生物质的不完全燃烧以及原油泄漏、汽车尾气排放等^[33-34]。不同来源的 PAHs 都存在特征化合物组合,低环PAHs来自石油源或低温燃烧源,高环 PAHs 来自高温燃烧^[34]。因此,根据沉积物 PAHs 的组成可以判断其来源。研究区中昌化江和罗带河沉积物具有相似的 PAHs 组成,菲、芘和茛具有较高的占比,三亚河沉积物中菲、荧蒽、芘和蒽具有较高的占比,这些 PAHs 均以中低环为主(图 3)。各 PAHs 化合物中,菲和芘是燃烧源的标志性产物^[35],在煤的燃烧过程产生的茛占比最高,同时也会产生一定的荧蒽和蒽。研究区沉积物中这 5 种化合物占比高,表明低温燃烧源是 PAHs 的主要来源,这与前人对三亚河的报道一致^[11]。此外,在三亚河沉积物中检测出高环 PAHs 化合物茛并[1,2,3-c,d]芘和苯并[g,h,i]芘,而这两种化合物是石油燃烧的标志性产物^[36]。因此,这三条河流沉积物 PAHs 以低温燃烧源为主,而三亚河相对其余两条河流受到石油燃烧源影响,这可能与其更发达的航运有关。

2.5 昌化江、罗带河、三亚河沉积物重金属和 PAHs 风险评价

依据潜在生态风险因子法,对沉积物重金属生态风险进行评估。结果显示,所有样品 8 种重金属潜在生态风险值(EI)小于 40,表明均为低生态风险。根据综合潜在生态风险指数(RI),仅三亚河

S01、S05 和 S07 号点的 RI 值大于 150,分别为 157.7、166.6 和 255.7,表现为中风险;其余沉积物的 RI 值均小于 150,表现为低风险(图 4)。根据沉积物环境质量基准法,三亚河 S08 号点表现为中等生态风险,其余点位沉积物 ΣPAHs 小于 100μg/kg,表现为低风险水平。因此,昌化江和罗带河河口沉积物基本上不存在重金属和 PAHs 生态风险,三亚河河口个别区域重金属和 PAHs 存在潜在生态风险,需要引起注意。

3 结论

选择海南岛昌化江、罗带河和三亚河河口区采集表层沉积物样品,采用电感耦合等离子体质谱/发射光谱法、原子荧光光谱法和气相色谱-质谱法测定了沉积物中 8 种重金属和 16 种 EPA 优先控制 PAHs 含量,结合潜在生态风险指数法和沉积物环境质量基准法,识别了河口沉积物中重金属和 PAHs 的潜在风险。结果表明:①除 As 外,沉积物重金属均低于或接近海南岛土壤基准值。三个河口区沉积物中的 As 以及三亚河中的 Cd、Cu 具有较高的富集因子,表明受人为因素影响较大,可能与周边农业活动有关;其余重金属具有较低的富集因子和较高的相关性,表明受到区域地质背景控制;②三亚河、罗带河和昌化江 ΣPAHs 含量分别为 3.48 ~ 56.6 μg/kg、8.72 ~ 56.8μg/kg 和 6.41 ~ 573.9μg/kg,均以中低环为主;ΣPAHs 含量与其他河流-河口地区相比处于较低水平,生物质低温燃烧是沉积物中 PAHs 的主要来源,其中三亚河个别点位受到石油燃烧源的影响;③潜在生态风险评价法和沉积物环境质量基准法评价结果表明,罗带河和昌化江沉积物重金属和 PAHs 均为低风险;三亚河沉积物重金属和 PAHs 以低风险为主,个别点位为中等潜在生态风险。

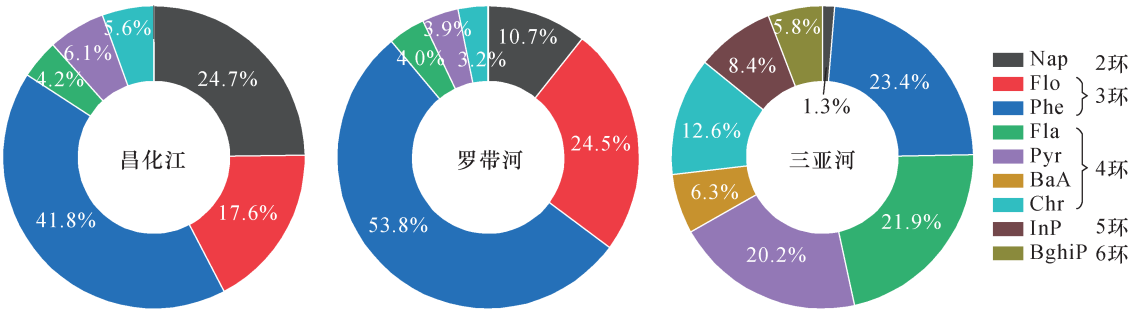


图 3 河口沉积物中 PAHs 单体占比
Fig. 3 Content distribution of PAHs monomers in sediments of the estuaries

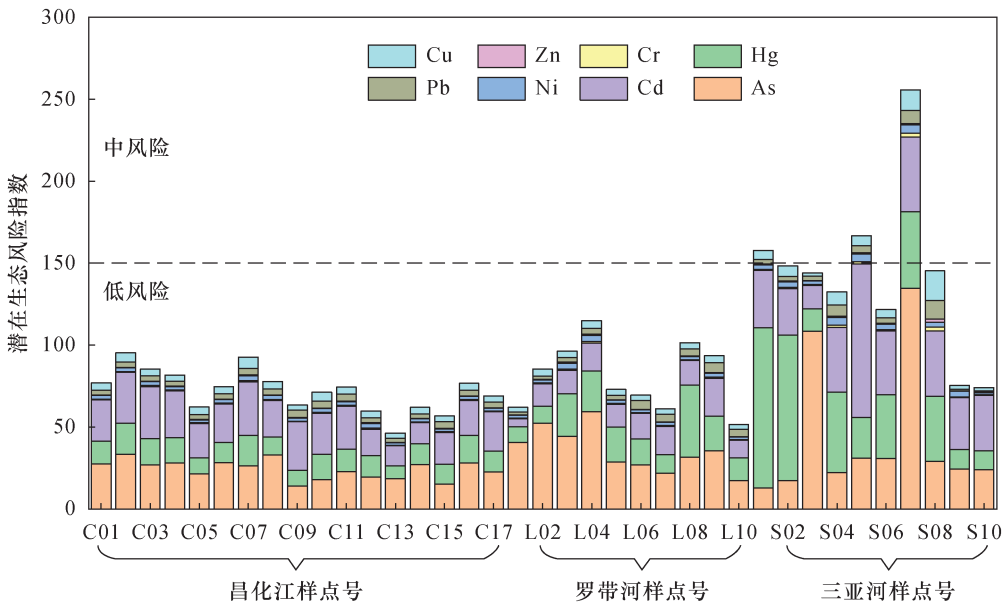


图4 河口区沉积物中重金属潜在生态风险
Fig.4 Potential ecological risk of heavy metals in sediments of the estuaries

本次工作通过多种评价方法,对海南岛典型河口区沉积物重金属和 PAHs 生态风险进行了客观的评价,尽管采集的样品数量有限,但对三亚河、罗带河和昌化江河口区污染防治具有一定的参考价值。其中三亚河沉积物中 PAHs 并不是前人所报道的高等污染水平,但在部分点位检测出茚并[1,2,3-c,d]芘(InP)和苯并[g,h,i]芘(BghiP),需要引起注意。

4 参考文献

[1] Kim I, Kim Y, Kim R, et al. Spatial distribution, origin and contamination assessment of heavy metals in surface sediments from Jangsong Tidal Flat, Kangryong River Estuary, DPR Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021,168:112414.

[2] 沈小明,吕爱娟,沈加林,等. 长江口启东—崇明岛航道沉积物中多环芳烃分布来源及生态风险评价[J]. 岩矿测试,2014,33(3):374-380.

Shen X M, Lyu A J, Shen J L, et al. Distribution characteristics, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in waterway sediments from Qidong and Chongming Island of Yangtze River Estuary[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 379-385.

[3] He Z F, Li F L, Dominech S, et al. Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, speciation and environmental risks[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 198: 18-28.

[4] 马生明,朱立新,汤丽玲,等. 城镇周边和江河沿岸土

壤中 Hg 和 Cd 存在形式解析与生态风险评估[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 225-234.

Ma S M, Zhu L X, Tang L L, et al. The occurrences of Hg and Cd in soils around cities and rivers and their ecological risk assessment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 225-234.

[5] Rastegari M, Keshavarzi B, Moore F, et al. Spatial distribution, environmental risk and sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments—Northwest of Persian Gulf [J]. Continental Shelf Research, 2020, 193: 104036.

[6] Zhuang W, Zhou F X. Distribution, source and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments of the Yangtze River Estuary and its adjacent East China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 164: 112002.

[7] Liu M, Chen J B, Sun X S, et al. Accumulation and transformation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze River Estuary to the East China Sea shelf [J]. Environmental Pollution, 2019, 245: 111-121.

[8] Mitra S, Corsolini S, Pozo K, et al. Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly Estuary, India [J]. Chemosphere, 2019, 221: 154-165.

[9] Zhao G M, Ye S Y, Yuan H M, et al. Surface sediment properties and heavy metal contamination assessment in river sediments of the Pearl River Delta, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 136: 300-308.

[10] Liu X P, Chen Z W, Xia C F, et al. Characteristics,

- distribution, source and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments along the Yangtze River Estuary deepwater channel [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 150(1-2): 110765.
- [11] 甘华阳,何海军,张卫坤,等. 三亚河沉积物中重金属生态风险评价与污染历史[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(11): 1878-1885.
- Gan H Y, He H J, Zhang W K, et al. Eco - risk assessment and contamination history of heavy metals in the sediments of Sanya River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(11): 1878-1885.
- [12] 何书海,曹小聪,李腾崖,等. 三亚河表层沉积物中多环芳烃分布、来源解析及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 967-970.
- He S H, Cao X C, Li T Y, et al. Distribution, source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Sanya River [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(4): 967-970.
- [13] 詹咏,韦婷婷,叶汇彬,等. 三亚河沉积物 PAHs 和 PCBs 的分布、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1830-1838.
- Zhan Y, Wei T T, Ye H B, et al. Distribution, source, and ecological risk evaluation of the PAHs and PCBs in the sediments from Sanya River [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1830-1838.
- [14] 张勤,白金峰,王烨. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统[J]. *地学前缘*, 2012, 19(3): 33-42.
- Zhang Q, Bai J F, Wang Y. Analytical scheme and quality monitoring system for China geochemical baselines [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(3): 33-42.
- [15] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [16] 傅杨荣,杨奕,何玉生,等. 中华人民共和国多目标区域地球化学调查报告——海南岛[R]. 海口:海南省地质调查院, 2008.
- Fu Y R, Yang Y, He Y S, et al. Multi - purpose regional geochemical report of Hainan Island [R]. Haikou: Hainan Institute of Geological Survey, 2008.
- [17] Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole [J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198-200.
- [18] Baumard P, Garrigues, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 5: 765-776.
- [19] Wang H T, Wang J W, Liu R M, et al. Spatial variation, environmental risk and biological hazard assessment of heavy metals in surface sediments of the Yangtze River Estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 93(1-2): 250-258.
- [20] Xiao H, Shahab A, Xi B D, et al. Heavy metal pollution, ecological risk, spatial distribution, and source identification in sediments of the Lijiang River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116189.
- [21] Yang H J, Bong K M, Kang T, et al. Assessing heavy metals in surface sediments of the Seomjin River Basin, South Korea, by statistical and geochemical analysis [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131400.
- [22] Alahabadi A, Malvandi H. Contamination and ecological risk assessment of heavy metals and metalloids in surface sediments of the Tajan River, Iran [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133: 741-749.
- [23] 迟清华,鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社, 2007.
- Chi Q H, Yan M C. Handbook of applied geochemical element abundance data [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.
- [24] 张富贵,彭敏,王惠艳,等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4197-4209.
- Zhang F G, Peng M, Wang H Y, et al. Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, southwestern China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4197-4209.
- [25] 王瑞霖,程先,孙然好. 海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价[J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3740-3747.
- Wang R L, Cheng X, Sun R H. Ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments in the southern and central Haihe River Basin [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(10): 3740-3747.
- [26] Chen R, Zhang Q, Chen H, et al. Source apportionment of heavy metals in sediments and soils in an interconnected river - soil system based on a composite fingerprint screening approach [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125125.
- [27] Li M Y, Zhang Q G, Sun X J, et al. Heavy metals in surface sediments in the trans - Himalayan Koshi River catchment: Distribution, source identification and pollution assessment [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125410.
- [28] 康杰,胡健,朱兆洲,等. 太湖及周边河流表层沉积物中 PAHs 的分布、来源与风险评价[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1162-1170.
- Kang J, Hu J, Zhu Z Z, et al. Distribution, source and risk assessment of PAHs in surface sediments from Taihu

Lake and its surrounding rivers [J]. China Environmental Science,2017,37(3):1162 – 1170.

[29] 高秋生,焦立新,杨柳,等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估[J]. 环境科学,2018,39(4):1616 – 1627.

Gao Q S, Jiao L X, Yang L, et al. Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake [J]. Environmental Science,2018,39(4):1616 – 1627.

[30] Kaiser D,Schulz – Bull D E,Waniek J J. Polycyclic and organochlorine hydrocarbons in sediments of the northern South China Sea[J]. Marine Pollution Bulletin,2018,137:668 – 676.

[31] 刘红,何青,王元叶,等. 长江口表层沉积物粒度时空分布特征[J]. 沉积学报,2007,25(3):445 – 455.

Liu H, He Q, Wang Y Y, et al. Temporal and spatial characteristics of surface sediment grain size distribution in Changjiang Estuary[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007,25(3):445 – 455.

[32] 王洪涛,张俊华,丁少峰,等. 开封城市河流表层沉积物重金属分布、污染来源及风险评估[J]. 环境科学学报,2016,36(12):4520 – 4530.

Wang H T, Zhang J H, Ding S F, et al. Distribution characteristics ,sources identification and risk assessment of heavy metals in surface sediments of urban rivers in Kaifeng [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(12):4520 – 4530.

[33] Li Q, Wu J, Zhou J, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils around two typical lakes in the western Tian Shan Mountains (Kyrgyzstan, Central Asia):Local burden or global distillation? [J]. Ecological Indicators,2020,108:105749.

[34] Field R A, Lester J N, Baek S O, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991,60(3 – 4):279 – 300.

[35] Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, et al. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2):1033 – 1039.

[36] Li S Y, Tao Y Q, Yao S C, et al. Distribution, sources, and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from 28 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River region, China [J]. Environmental Science and Pollution Research,2016,23(5):4812 – 4825.

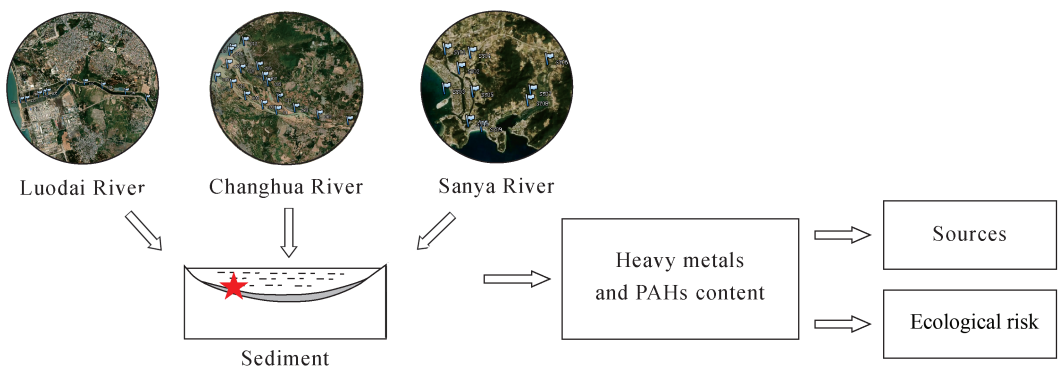
Accumulation and Ecological Risk of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments from Typical Estuaries in Hainan Island

YANG Jianzhou^{1,2}, MA Shengming^{1,2}, WANG Zhenliang^{1,2*}, BIAN Yuan³, GONG Jingjing^{1,2}, GAO Jianweng^{1,2}, ZHAO Jinhua⁴, HU Shuqi^{1,2}, TANG Shixin^{1,2}

- (1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
2. Key Laboratory of Geochemical Exploration Technology, Ministry of Natural Resources, Langfang 065000, China;
3. The First Geological Survey of Jilin Province, Changchun 130033, China;
4. Changsha Mineral Resources Supervision and Inspection Center, Ministry of Land and Resources, Changsha 410007, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The correlation coefficient and enrichment factors indicate that heavy metals in the sediments of the Changhua, Luodai, and Sanya River estuaries were mainly determined by the geological background.
- (2) The composition of PAHs in the sediments indicates that they originated mostly from the low – temperature combustion of biomass.
- (3) Risk assessment shows that heavy metals and PAHs in the estuary sediments of the Changhua, Luodai, and Sanya Rivers have low ecological risk.



ABSTRACT

BACKGROUND: Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the ecological research focus because of their teratogenicity, carcinogenicity, and mutagenicity. Hainan Island is China’s first ecological civilization pilot area, and the continuous acceleration of urbanization will increase the pressure on environmental protection in the estuary area. The Changhua River, the Luodai River, and the Sanya River are important seagoing rivers in Hainan Island. At present, there is a lack of reports on heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Changhua and Luodai Rivers, and there are differences in the related research results of the Sanya River.

OBJECTIVES: To understand the characteristics, source, and ecological risk of heavy metals and PAHs in surface sediments from the estuary of the Changhua, Luodai, and Sanya Rivers in Hainan Island.

METHODS: Sediment samples from the three estuaries were collected. Inductively coupled plasma – mass spectrometry/optical emission spectrometry (ICP – MS/OES) and atomic fluorescence spectrometry were used to determine the content of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). Gas chromatography – mass spectrometry was used to determine the content of PAHs. Source apportionment was further explored based on the correlation analysis and composition of the contaminants, and the ecological risk evaluation was carried out with the potential ecological risk index (PERI) and sediment quality guidelines (SQGs).

RESULTS: The average contents of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn in the sediments of Changhua River were 3.24, 0.03, 7.03, 5.33, 0.007, 3.06, 16.9, and 14.1mg/kg, respectively. The corresponding values of these metals in Luodai River were 4.81, 0.02, 7.69, 4.56, 0.010, 3.29, 18.3, and 14.7mg/kg, and the corresponding values in Sanya River were 5.83, 0.05, 15.3, 8.28, 0.021, 4.91, 21.4, and 29.8mg/kg. Exception to As, the concentration of other heavy metals in the sediments were below or close to the Hainan soil baseline, showing little heavy metals accumulation effect. The contents of PAHs in the sediment range from 3.48 to 56.6μg/kg, from 8.72 to 56.8μg/kg, and from 6.41 to 573.9μg/kg for the Changhua, Luodai, and Sanya River, respectively. Compared with other regions, the sediment PAHs content in the study area was relatively low.

CONCLUSIONS: Arsenic in the estuarine sediments of the three rivers and Cd, Cu in the Sanya River are strongly influenced by anthropogenic factors, while the regional background mainly influences the remaining elements. PAHs originated mostly from the low – temperature combustion of biomass. The ecological risk evaluation demonstrates that the biotoxic effect of the heavy metals and PAHs is not obvious, mostly with low ecological risk. The present study on heavy metals and PAHs contamination in surface sediments of the three estuaries will provide a reference for future research.

KEY WORDS: heavy metals; PAHs; inductively coupled plasma – mass spectrometry/optical emission spectrometry; gas chromatography – mass spectrometry; estuarine sediments; ecological risk; Hainan Island