

厦门西港沉积环境变化及重金属的污染累积

李桂海¹, 曹志敏², 蓝东兆^{2,3}, 许江³, 关伟⁴

1. 海南省海洋地质调查局, 海南海口 570206

2. 中国海洋大学地球科学学院, 山东青岛 266100

3. 国家海洋局第三海洋研究所, 福建厦门 361005

4. 安徽省环境科学研究院, 安徽省污水处理技术研究重点实验室, 安徽合肥 230061

摘要: 通过测定柱状沉积物中的重金属、有机碳和硫化物含量, 结合沉积物粒度分析及现代沉积速率, 重现了厦门西港近70 a的沉积环境变化及重金属的污染历史, 探讨了沉积环境对重金属累积过程的影响。结果表明, 厦门西港污染指示元素为Cu, Zn, Pb, As, 富集程度依次为As>Cu>Zn>Pb, 元素Cr, Cd和Hg在研究海域内没有富集现象。综观70 a来, 厦门西港沉积物组成变化较大, 沉积环境变化明显, 重金属含量的垂向变化特征与当时的水动力、沉积环境变化紧密相关。研究表明, 沉积物来源越稳定, 沉积物粒径越小, 分选性越好, 则沉积物中重金属含量越高; 同时, 各层位的绝大部分重金属与有机碳和硫化物呈显著正相关关系。

关键词: 重金属; 污染累积; 沉积环境; 柱状沉积物; 厦门西港。

中图分类号: P512; X55

文章编号: 1000-2383(2008)01-0124-07

收稿日期: 2007-03-01

Variation of Depositional Environment and Accumulation of Heavy Metals in West Harbour, Xiamen

LI Gui-hai¹, CAO Zhi-min², LAN Dong-zhao^{2,3}, XU Jiang³, GUAN Wei⁴

1. Bureau of Marine Geological Survey of Hainan Province, Haikou 570206, China

2. Faculty of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

3. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China

4. Key Laboratory of Anhui Technological Research of Sewage Treatment, Anhui Institute of Environmental Sciences, Hefei 230061, China

Abstract: The contamination history of heavy metals and changes of the depositional environment of the West Harbour in Xiamen for the last 70 years were studied by using high resolution records, the measurement of concentrations of heavy metals, organic matters and sulfide in its marine sediment core, grain-size analysis, and recent sedimentation rate of the sediment. The results indicate that Cu, Zn, Pb, and As can be considered as indicators of anthropogenic metal pollution. The degree of enrichment is As>Cu>Zn>Pb, whereas Cr, Cd and Hg are not enriched in the sediment of the area. The variation of the sediment composition and depositional environment in the site has been obvious in the last 70 years. There is direct correlation among the vertical distribution characteristics of the heavy metals, hydrodynamic force and depositional environment of the time. For the sediment, the more stable of the source, and the smaller of the grain size and the better of the separation, the higher the content of heavy metals are in sediment. There is significant positive correlation between the concentrations of the most heavy metals and the concentrations of organic carbon and sulfide in all depth.

Key words: heavy metals; accumulation; depositional environment; sediment core; West Harbour, Xiamen.

近岸海域, 特别是河口和海湾地区, 海陆相互作用较强, 对自然变化和人类活动响应敏感(张永战和王颖, 2000)。这一地区的沉积物不仅能提供高分辨率的物源变化信息, 而且还能提供高分辨率的水文环境

基金项目: 欧盟第六框架与发展中国家合作项目(No. INCO-CT-2004-510706); 厦门港航道改扩建项目(No. E0114420050207013)。

作者简介: 李桂海(1971-), 男, 博士生, 主要从事现代沉积与环境地球化学研究。E-mail: lghouc@163.com

表 1 沉积物重金属背景值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Background values of heavy metals in sediments

区域	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As
南海陆架区元素背景值 ^①	4.73	54.4	15.6	0.18	39.3	0.020	9.71
中国浅海沉积物背景值 ^②	8.1~22	49~86	18~24	0.048~0.09	47~72	0.018~0.04	5.2~10.7

① 郭炳火等,2004. 中国邻近海域海洋环境;② 中科院南海海洋研究所,1985. 南海海区综合调查报告(二).

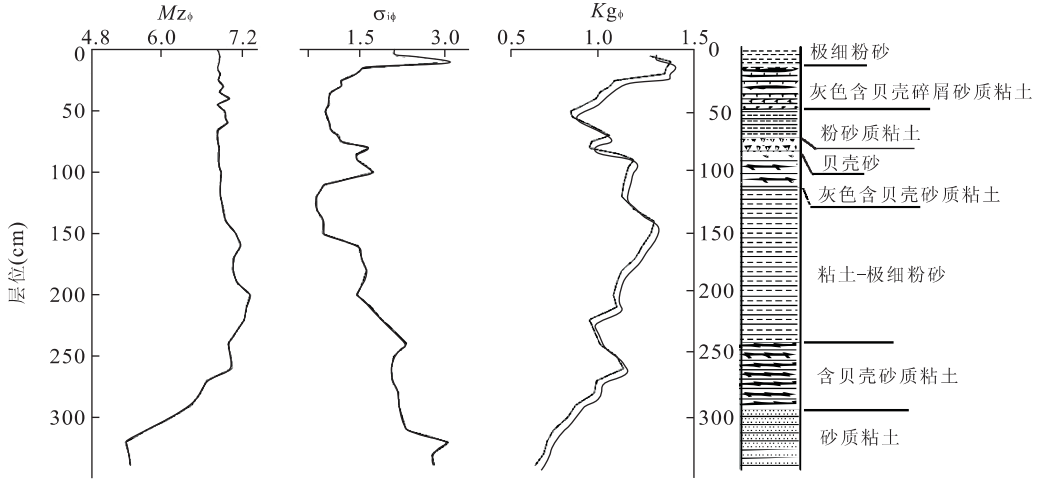


图 2 柱样中平均粒径(Mz_ϕ)、标准偏差($\sigma_{i\phi}$)和峰态(Kg_ϕ)的垂向变化及沉积物剖面

Fig. 2 Vertical variations of average grain size (Mz_ϕ), standard deviation ($\sigma_{i\phi}$) and kurtosis (Kg_ϕ) in the sedimentary column and profile of the sediments

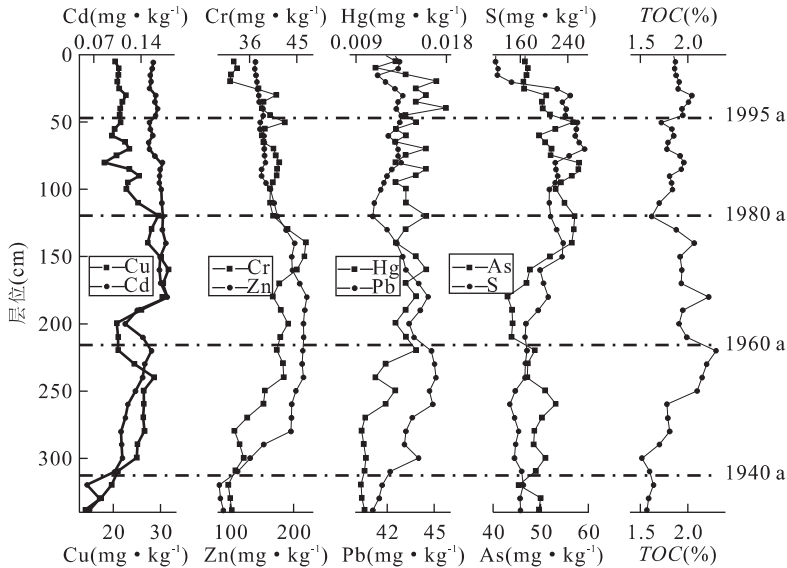


图 3 重金属、有机质和硫化物的垂向分布

Fig. 3 Vertical distribution of heavy metals, organic matter and sulfide in the sedimentary column

环境对它的改造不充分;频率曲线峰形尖锐,则 Kg_ϕ 值高,沉积物来源单一且受水动力影响较大。

对沉积物进行的粒度分析(图 2)表明,0~15 cm 沉积物分选性很差($\sigma_{i\phi}=2.23$),频率曲线峰形

窄($Kg_\phi=1.37$),该段沉积物是流体状极细粉砂,为水动力较弱条件下远距离输送的产物;15~50 cm 分选性较上部好($\sigma_{i\phi}=1.08$),频率曲线峰形适中($Kg_\phi=1.05$),为灰色砂质粘土,含贝壳碎屑,该段

表 2 重金属在各层位的富集因子(r)Table 2 Enrichment factor (r) of heavy metals in each layer

深度(cm)	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As	深度(cm)	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As
0~2	3.40	1.74	1.72	-0.13	-0.18	-0.40	3.83	120~130	4.94	2.65	1.69	-0.04	0.10	-0.30	4.87
2~5	3.31	1.71	1.74	-0.12	-0.16	-0.35	3.81	130~140	4.77	2.93	1.73	-0.02	0.19	-0.35	4.83
5~10	3.48	1.68	1.74	-0.13	-0.14	-0.45	3.88	140~150	5.38	2.83	1.76	-0.06	0.18	-0.25	4.36
10~15	3.46	1.72	1.65	-0.14	-0.17	-0.30	3.85	150~160	5.70	2.86	1.77	-0.07	0.15	-0.20	3.91
15~20	3.42	1.75	1.69	-0.14	-0.18	-0.15	3.79	160~170	5.47	3.09	1.82	-0.05	0.06	-0.30	3.84
20~25	3.50	1.77	1.72	-0.15	-0.04	-0.25	3.80	170~180	5.45	3.31	1.86	-0.01	0.03	-0.25	3.43
25~30	3.80	1.80	1.76	-0.10	0.05	-0.20	4.27	180~190	4.50	3.25	1.83	-0.25	0.07	-0.30	3.53
30~35	3.63	1.82	1.74	-0.11	-0.02	-0.25	4.18	190~200	3.42	3.21	1.78	-0.35	0.10	-0.35	3.54
35~40	3.55	1.94	1.73	-0.08	-0.02	-0.10	4.20	200~210	3.46	3.22	1.80	-0.21	0.07	-0.30	3.52
40~45	3.52	1.94	1.75	-0.10	0.02	-0.30	4.36	210~220	3.48	3.18	1.87	-0.13	0.05	-0.25	4.03
45~50	3.57	1.85	1.74	-0.15	0.09	-0.25	4.86	220~230	4.18	3.17	1.88	-0.19	0.08	-0.40	3.87
50~55	3.29	1.85	1.73	-0.14	-0.01	-0.35	4.47	230~240	5.07	3.20	1.89	-0.21	0.08	-0.45	3.86
55~60	3.19	1.96	1.70	-0.12	-0.02	-0.30	4.12	240~250	4.58	2.98	1.87	-0.27	-0.01	-0.35	4.25
60~65	3.76	1.97	1.72	-0.16	-0.02	-0.35	4.25	250~260	4.60	2.84	1.88	-0.33	-0.02	-0.40	4.48
65~70	3.95	1.98	1.74	-0.15	0.03	-0.20	4.40	260~270	4.58	2.83	1.79	-0.35	-0.09	-0.50	4.18
70~75	3.38	1.99	1.74	-0.11	0.05	-0.30	4.37	270~280	4.64	2.81	1.77	-0.38	-0.16	-0.52	4.02
75~80	2.85	2.01	1.75	-0.04	0.06	-0.35	4.98	280~290	4.31	1.95	1.76	-0.38	-0.13	-0.51	4.01
80~85	3.95	1.90	1.71	-0.06	0.05	-0.20	4.97	290~300	4.26	1.53	1.82	-0.37	-0.11	-0.50	4.25
85~90	4.39	1.89	1.69	-0.07	0.05	-0.25	4.83	300~310	3.44	1.13	1.71	-0.44	-0.15	-0.51	4.05
90~95	3.88	2.04	1.68	-0.07	0.03	-0.35	4.59	310~320	3.16	0.57	1.67	-0.66	-0.19	-0.53	3.69
95~100	3.82	2.17	1.67	-0.06	0.02	-0.30	4.48	320~330	2.70	0.60	1.66	-0.56	-0.18	-0.52	4.15
100~110	4.35	2.28	1.64	-0.05	0.02	-0.30	4.67	330~339	2.00	0.69	1.63	-0.64	-0.17	-0.51	4.12
110~120	5.26	2.40	1.63	-0.04	0.03	-0.20	4.89	均值	3.97	2.20	1.75	-0.19	-0.01	-0.33	4.19

沉积物受水动力作用明显增强;50~71 cm 为粉砂质粘土,该段沉积物分选性较好($\sigma_{i\phi}=0.96$),频率曲线峰形适中($Kg_{\phi}=1.0$),说明水动力及沉积物来源相对稳定;71~83 cm 为一薄层贝壳砂,83~115 cm 为灰色含贝壳砂质粘土($\sigma_{i\phi}=1.42$, $Kg_{\phi}=1.17$),115~240 cm 为粘土—极细粉砂($\sigma_{i\phi}=1.45$, $Kg_{\phi}=1.14$),该段沉积物组成较均匀,均为较弱水动力作用下,经过充分改造形成;240~292 cm 为含贝壳砂质粘土($\sigma_{i\phi}=2.12$, $Kg_{\phi}=1.02$),292~339 cm 为砂质粘土,分选性很差($\sigma_{i\phi}=2.64$),频率曲线峰形较宽($Kg_{\phi}=0.71$). 总体上,该柱状样以粉砂质粘土为主,沉积环境变化明显,0~115 cm 沉积物组成变化较大,可能受自然或人为扰动所致。

2.2 重金属元素在厦门西港的污染累积

2.2.1 重金属元素的垂向分布及污染历史

沉积物中重金属的垂向分布特征是了解研究海域环境变化的重要依据. 从重金属、有机质和硫化物在厦门西港柱状沉积物中的垂向分布(图 3)可以看出,Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 和 Hg 的最低含量都出现在柱子的底部. 在 0~200 cm 深度范围内,Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 的含量随深度变浅以下降趋势波动,Hg 含量在

柱长范围内以上升趋势波动,仅在表层和次表层有所降低,As 含量的最高值出现在 80 cm 处. 有机碳含量为 1.52%~2.30%,在 0~40 cm 内随深度增加而升高,之后开始降低;120~220 cm 内变化幅度较大但整体趋势随深度增加而升高,220~339 cm 内随深度增加而降低. 硫化物含量在 0~80 cm 深度内随深度增加而升高,之后开始降低. 总体上,自 20 世纪 40 年代初起,重金属、有机质和硫化物含量均以增加趋势波动,Zn、Pb 和有机碳在 20 世纪 50 年代中期达到峰值,Cu、Cd 和 Cr 在 20 世纪 70 年代中后期达到峰值,而 Hg、As 和硫化物则在 20 世纪 80 年代后期至 20 世纪 90 年代初期达到峰值.

为确切了解重金属在研究海区的污染累积特征,本文引入富集因子(Adami *et al.*, 2000):

$$r = (C_{\text{sed}} - C_{\text{back}}) / C_{\text{back}}, \quad (1)$$

式(1)中, C_{sed} 为重金属的测定值, C_{back} 为重金属的背景值. 不同层位的 r 值见表 2. Cu、Zn、Pb 和 As 的 r 值均大于 1,而这些元素均是受人类活动影响较大的重金属(Soto-Jiménez *et al.*, 2003),在研究海区的富集程度为:As>Cu>Zn>Pb.

富集因子 $r>1$ 的重金属具有人为污染指示器

表 3 重金属元素与有机碳、硫化物含量及粒度参数间的相关性

Table 3 Correlation between the contents of heavy metals and organic carbon, sulfide and parameters of grain size

要素	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As
有机碳(%)	0.266	0.669**	0.605**	0.521**	0.513**	0.415**	-0.226
硫化物(10 ⁻⁶)	0.078	0.031	-0.192	0.485**	0.612**	0.551**	0.514**
Mz_{ϕ}	0.434**	0.778**	0.435**	0.779**	0.660**	0.640**	0.018
σ_{ϕ}	-0.258	-0.277	0.172	-0.705**	-0.616**	-0.752**	-0.438**
Kg_{ϕ}	0.434**	0.376*	0.015	0.665**	0.239	0.462**	-0.030

** 双侧检验显著性概率小于 0.01; * 双侧检验显著性概率小于 0.05.

的作用,由所有 $r > 1$ 的重金属的综合响应因子(R)的大小可以评估重金属的人为污染程度(Adamo *et al.*, 2005).在柱状沉积物中,不同层位和时段的 R 值大小反映了当时水体中重金属的污染状况.

$$R = (\sum r) / n. \quad (2)$$

由表 2 可知,厦门西港污染指示元素为 Cu、Zn、Pb、As, $n=4$. R 在厦门西港各层位各时段的分布如图 4 所示.自 1935 年始,重金属的污染逐渐增加,1955—1967 a 间 R 值出现一低谷,而这段时间正是高集海堤建设、沿岸围垦、人工海岸建造活动最集中的时期(中国海湾志编纂委员会,1993),较强的人类活动对沉积物的来源影响较大.因此,总体来看,20 世纪 40 年代中期至 20 世纪 80 年代末是厦门西港水体污染最严重的时期,这可能与当时的工业、城市生活污水的直接排放及较强的人类活动(包括军事)有关,从 20 世纪 90 年代初期以来,随着旅游业的发展,许多污染型小企业从厦门岛内迁出,工业及城市生活污水的处理力度加大,重金属的污染程度呈减轻趋势.

2.2.2 重金属元素的同步沉积分析 重金属元素在 Z16 柱的累积主要可以分为 3 个时段(图 2 和图 3).1935—1955 a,该阶段沉积物逐渐变细,水动力变弱,沉积物分选性变差,Cu、Zn、Cd、Cr、Hg 与有机碳含量逐渐增大.1955—1995 a,随着沉积物粒度组成趋于稳定,各元素均在一定范围内波动,高集海堤建成(1957 a)后,西港区成为狭长的单口半封闭海湾,不利于水体交换,水动力变弱,沉积物颗粒变细,对沉积物中重金属的含量影响明显.1995—2005 a,沉积物组成变细,而各元素含量不同程度降低,应与这 10 年间水体环境的逐渐改善有关.

对柱样中重金属元素与粒度参数(Mz_{ϕ} 、 σ_{ϕ} 、 Kg_{ϕ})、有机碳、硫化物进行的 Pearson 相关分析(表 3)表明,除 Pb、As 外,其余元素均与 Mz_{ϕ} 、 Kg_{ϕ} 呈正相关,与 σ_{ϕ} 呈负相关.其中,Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、

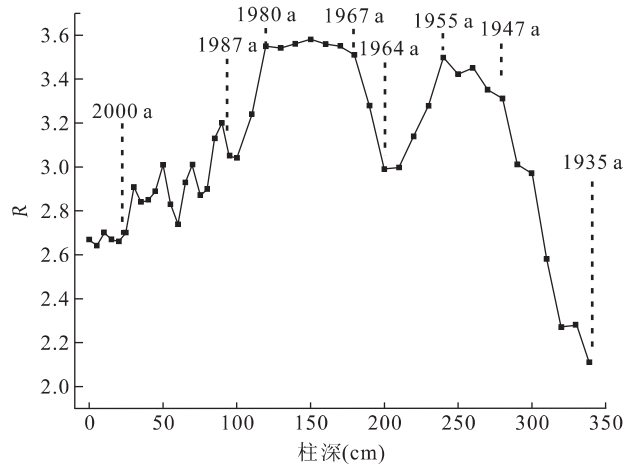


图 4 重金属在厦门西港的富集

Fig. 4 Enrichment of heavy metals in West Harbour, Xiamen

Hg 与 Mz_{ϕ} 显著正相关,Cd、Cr、Hg、As 与 σ_{ϕ} 显著负相关,Cu、Zn、Cd、Hg 与 Kg_{ϕ} 显著正相关,说明沉积物来源越稳定,沉积物粒径越小,分选性越好,则重金属元素含量越高.绝大部分金属元素在沉积物中的累积与水动力、沉积环境密切相关.

沉积物中有机碳和硫化物的含量是控制氧化还原体系的重要因素(Mackey and Mackay, 1996; Yuan *et al.*, 2004).通过对 Z16 柱沉积物中重金属与有机碳和硫化物的相关分析(表 3)发现,Zn、Pb、Cd、Cr、Hg 与有机碳显著正相关,Cd、Cr、Hg、As 与硫化物显著正相关,说明许多重金属元素易通过物理化学过程(表面吸附、阳离子交换反应、螯合反应)与有机碳(主要为腐殖质)和硫化物结合(Di Toro *et al.*, 1990).同时,Cu、As 含量与有机碳含量之间,以及 Cu、Zn、Pb 含量与硫化物含量之间没有明显的相关关系,这与王宪等(2002)研究的整个福建省近岸港湾表层沉积物结果相符,部分重金属、有机碳和硫化物的含量大小及它们的相关性与该地区污染源有关.

3 结论

(1)1935 a 以来,厦门西港沉积环境和水动力有较大变化,柱状沉积物沉积层理明显,尤其自高集海堤建成(1957 a)后,海域内沉积环境明显不同,沉积物粒度组成相对稳定,水动力变弱,沉积物来源相对集中.因此,沉积物中重金属元素含量可反映当时水体中重金属的污染程度.

(2)重金属元素在厦门西港柱状沉积物中的富集因子 r 依次为:As(4.19)>Cu(3.97)>Zn(2.20)>Pb(1.75)>Cr(-0.01)>Cd(-0.19)>Hg(-0.33),其中污染指示元素为:Cu,Zn,Pb,As.以南海陆架区元素背景值为基准,Cr,Cd和Hg在研究海域内没有富集现象.总体来看,重金属在1947-1990 a间污染最严重,从1990 a以来,污染程度呈减轻趋势.

(3)绝大部分重金属元素在厦门西港沉积物中的分布与当时的水动力、沉积环境密切相关,并可根据水动力及沉积环境变化将重金属元素的累积过程分为3个时段.沉积物来源越稳定,沉积物粒径越小,分选性越好,则重金属含量越高.同时,绝大部分重金属元素与有机碳和硫化物呈显著正相关关系,个别元素因受污染源的影响,与有机碳或硫化物间的相关关系不明显.

References

- Adami,G.,Barbieri,P.,Reisenhofer,E.,2000. An improved index for monitoring metal pollutants in surface sediments. *Toxicol. Environ. Chem.*,77:189-197.
- Adamo,P.,Arienzo,M.,Imperato,M.,2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*,61:800-809.
- Bricker,S.,1992. The history of Cu,Pb and Zn inputs to Narragansett bay as recorded by island salt marsh sediments. *EOS*,73:160.
- Di Toro,D.M.,Mahony,J.D.,Hansen,D.J.,et al.,1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*,9:1487-1502.
- Folk,R.L.,Ward,W.C.,1957. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Petrol.*,27:3-26.
- Hong,H.S.,Lin,J.,1988. Distribution characteristics of nutrient,organic matter and trace metals in ocean micro-layer from Xiamen Harbour and Jiulong River Mouth. *Acta Oceanologica Sinica*,10(6):696-703 (in Chinese with English abstract).
- Li,W.Q.,Li,S.Y.,1991. Determination of recent sedimentation rates in Xiamen Western Harbour and Jiulong River estuary by means of ^{137}Cs . *Marine Science Bulletin*,10(3):63-68 (in Chinese with English abstract).
- Lin,M.J.,Li,M.R.,Xu,Y.S.,1993. Estimation of the recent sedimentation rate of Xiamen Harbour by BHC dating. *Oceanologia et Limnologia Sinica*,24(3):325-331 (in Chinese with English abstract).
- Liu,Q.Y.,Hong,H.S.,Hong,L.Y.,1995. Distribution features and sources of Cu,Pb,Zn and Cd in Xiamen western sea sediments. *Marine Science Bulletin*,14(6):46-52 (in Chinese with English abstract).
- Mackey,A.P.,Mackay,S.,1996. Spatial distribution of acid-volatile sulfide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environmental Pollution*,93(2):205-209.
- Savvides,C.,Papadopoulos,A.,Haralambous,K.J.,et al.,1996. Sea sediments contaminated with heavy metals: Metal speciation and removal. *Water Sci. Technol.*,32:65-73.
- Soto-Jiménez,M.,Páez-Osuna,F.,Ruiz-Fernández,A.C.,2003. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environ. Pollut.*,125:423-432.
- The Compile Committee of China Bay Records,1993. Eighth fascicule of the China bay records. Ocean Press,Beijing,161-162 (in Chinese).
- Wang,X.,Li,W.Q.,Zhang,F.,2002. Assessment on present status and quality of sediment in Fujian Shore Bay. *Acta Oceanologica Sinica*,24(2):127-131 (in Chinese with English abstract).
- Wu,Y.D.,Lin,Y.L.,1988. Measurement of artificial increment of heavy metals in surface sediment from Jiulong River Mouth of Xiamen seas. *Acta Oceanologica Sinica*,10(6):772-777 (in Chinese with English abstract).
- Xiang,R.,Yang,Z.S.,Guo,Z.G.,et al.,2005. Paleoenvironmental implications of grain-size component variations in the mud area southwest off Cheju Island,ECS. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*,30(5):582-588 (in Chinese with English abstract).

- Xu, Z. F. , 1996. The sedimentary age and its evolution of the Late Quaternary strata in Xiamen. In: Oceanographic investigation symposium of Xiamen. Ocean Press, Beijing, 35—36 (in Chinese).
- Yuan, C. G. , Jian, B. S. , Bin, H. , et al. , 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International*, 30: 769—783.
- Zhang, Y. Z. , Wang, Y. , 2000. Coastal ocean sciences facing the 21 century. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 36(6): 702—711 (in Chinese with English abstract).
- Zwolsman, J. J. , Van Eck, G. T. M. , Burger, G. , 1996. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt Estuary, south-west Netherlands. *Estuary Coastal and Shelf Science*, 43: 55—79.
- 李文权, 李淑英, 1991. ^{137}Cs 法测定厦门西港和九龙江口现代沉积物的沉积速率. *海洋通报*, 10(3): 63—68.
- 林敏基, 李木荣, 许永水, 1993. 应用六氯化苯测年法对厦门港现代沉积速率的测定. *海洋与湖沼*, 24(3): 325—331.
- 刘琼玉, 洪华生, 洪丽玉, 1995. 厦门西海域表层沉积物重金属的分布特征及来源探讨. *海洋通报*, 14(6): 46—52.
- 王宪, 李文权, 张钊, 2002. 福建省近岸港湾沉积物质量状况. *海洋学报*, 24(4): 127—131.
- 吴瑜端, 林月玲, 1988. 九龙江口厦门海区表层沉积物中重金属人为增量的测定. *海洋学报*, 10(6): 772—777.
- 向荣, 杨作升, 郭志刚, 等, 2005. 济州岛西南泥质区粒度组分变化的古环境应用. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(5): 582—588.
- 许志峰, 1996. 厦门晚第四纪沉积物年代和沉积速率. 厦门市海洋调查研究论文集. 北京: 海洋出版社, 35—36.
- 张永战, 王颖, 2000. 面向 21 世纪的海岸海洋科学. *南京大学学报(自然科学)*, 36(6): 702—711.
- 中国海湾志编纂委员会, 1993. 中国海湾志(八). 北京: 海洋出版社, 161—162.

附中文参考文献

- 洪华生, 林杰, 1988. 厦门港、九龙江口海洋微表层营养盐、有机物、微量金属分布特征初探. *海洋学报*, 10(6): 696—703.