

文章编号: 1000-0550(2007) 03-0456-05

福建三沙湾海洋沉积物中重金属和微量元素的研究

蔡清海 杜琦 钱小明

(福建省水产研究所 福建厦门 361012)

摘要 依据 2004 年的调查资料, 分析了三沙湾海洋沉积物中重金属含量的分布, 并采用潜在生态危害指数法对其生态危害程度进行了评价。结果表明, 沉积物中除 Hg 和 Cd 污染较为严重外, 其它重金属的生态危害很小。此外, 本项目较全面地对三沙湾表层沉积物的微量元素进行了调查研究。

关键词 表层沉积物 生态危害 三沙湾 重金属 微量元素

第一作者简介 蔡清海 男 1950 年出生 副研究员 海洋与渔业生态环境 E-mail: caiqinghai_163.com

中图分类号 Q581 **文献标识码** A

1 引言

三沙湾(由东吾洋、官井洋和三都澳等几个部分组成)位于福建省东北部沿海, 四周群山环抱, 海岸线曲折, 水域开阔, 是天然良港。三沙湾历史上水质优良, 水产资源丰富, 是中国著名的大黄鱼产卵场, 曾经有许多洄游性经济鱼虾类在这里产卵繁育。但近些年来, 富营养化问题日趋严重, 赤潮时有发生, 给三沙湾的环境生态造成了危害。为此, “福建主要港湾水产养殖容量研究”课题组采用生态容量与环境质量相结合的方法, 应用营养动态模型和沿岸海域能流分析模型估算了全省 16 个湾(包括三沙湾)的贝类养殖容量, 并应用无机氮供需平衡法和活性磷酸盐供需平衡法估算紫菜和海带的养殖容量, 合理调配养殖品种的比例。该项成果可应用于海洋环境评价和海洋规划。三沙湾的海洋环境虽有许多研究^[1-3], 但对表层沉积物的重金属含量和微量元素研究较少。本文依据 2004 年的调查资料, 分析了三沙湾海洋沉积物中重金属含量的分布, 并采用潜在生态危害指数法对其生态危害程度进行了评价。本项目较全面地对三沙湾表层沉积物的微量元素进行了调查研究。以期对三沙湾沉积环境中富集的重金属现状有一个基本了解, 为三沙湾的生态环境保护和水产养殖业的可持续发展提供科学依据, 同时也有助于较全面了解海洋地球化学过程, 为资源勘察和海洋地质研究提供基础资料。

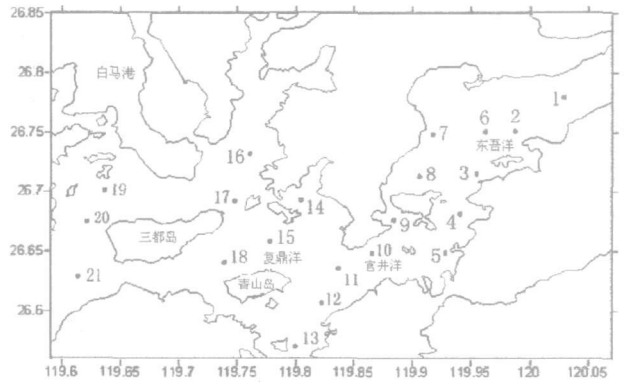


图 1 三沙湾调查站位图

Fig 1 Map of investigated stations in Sansha Bay

2 材料和方法

2.1 样品采集和预处理

于 2004 年 11 月对三沙湾的表层沉积物进行了调查, 共设 21 个采样点, 站位见图 1。沉积物样品用抓式采泥器采集, 取表层样, 60℃烘干、研磨过筛至 200 目以下备用。

2.2 调查项目与分析方法

沉积物测定项目有 Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As, Al, O₃, Fe₂O₃, Co, Ni, Mn 和 Mo。按照《海洋监测规范》(第 5 部分沉积物分析)^[4](GB17378.5-1998)规定的方法分析。Cu, Zn, Pb, Cd 用火焰原子吸收分光光度法; Hg 用冷原子吸收法; As 用二乙基二硫代氨基酸银分光光度法; Al₂O₃, Fe₂O₃ 和 Mn 用原子吸收分光光度法; Co, Ni 和 Mo 用 ICP 直读光谱法。质量控制

用国家一级沉积物标准物质, 样品测试过程中采用盲样和实验室内部两级质量监控。

2.3 沉积物污染要素潜在生态危害评价

本研究采用瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态危害指数 (RI) 法^[5]进行评价。根据这一方法, 某一区域沉积物中第 i 种重金属的潜在生态危害系数 (E_r^i) 及沉积物中多种重金属的潜在危害指数 (RI) 可分别表示为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_f^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_s^i / C_n^i$$

式中: C_f^i 为单个重金属污染系数 ($C_f^i = C_s^i / C_n^i$); C_s^i 为表层沉积物重金属 i 浓度的实测值, C_n^i 为计算所用的背景值, 本研究采用《中国海湾志》^[6]第七分册中所定的当地沉积物中重金属背景值; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数, 它主要反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度, 揭示了重金属对人体的危害和水生生态系统的危害。Hakanson 提出的重金属元素的毒性水平顺序由大到小依次为 Hg, Cd, As, Pb 与 Cu (Pb 与 Cu 的毒性水平相同), Zn, T_r^i 数值分别为 40, 30, 10, 5 与 5, 1。三沙湾计算所用的背景值 C_n^i ($\times 10^{-6}$) 分别为 0.048, 0.062, 4.7, 32.2, 26.2, 84。

根据 Hakanson 的潜在生态危害系数 (E_r^i), 潜在生态危害指数 (RI) 与污染程度的关系所提出的划分标准如下: $E_r^i < 40$ 或 $RI < 150$ 为轻微生态危害; $40 \leq E_r^i < 80$ 或 $150 \leq RI < 300$ 为中等生态危害; $80 \leq E_r^i < 160$ 或 $300 \leq RI < 600$ 为强生态危害^[7]。按此标准对三沙湾沉积物中的重金属进行评价。

3 结果和讨论

3.1 沉积物中污染重金属含量

水体中的重金属一般由水体转入沉积物, 在受重金属污染的体系中, 水体中的重金属含量常因水动力条件的不同, 其含量分布也不同, 但由于积累作用, 沉积物中的重金属含量往往比相应水体中的含量要高。一旦沉积环境受到干扰, 或其他外界因素的改变, 如气候、水动力、氧化还原电位的变化, 会使重金属从沉积相中又重新释放出来, 污染生态环境。

表 1 是三沙湾表层沉积物中 Cu, Zn, Pb, Cd, Hg 和 As 的实测含量与国家标准《海洋沉积物质量》^[8] (GB18668-2002) 中的一类标准进行比较, 并且采用瑞典学者 Hakanson 的潜在生态危害指数 (RI) 评价

的结果, 见表 2。

表 1 三沙湾表层沉积物重金属含量和污染指数*

Table 1 Contents and pollution index of heavy metal in surface sediment from Sansha Bay

要素	含量 $\mu\text{g kg}^{-1}$	海洋沉积物第一类质量		检出限	污染指数
		标准 ($\times 10^{-6}$)			
Cu	28.52	≤ 35.0		2×10^{-6}	0.82
Pb	42.41	≤ 60.0		3×10^{-6}	0.71
Cd	0.094	≤ 0.50		0.05×10^{-6}	0.19
Hg	0.058	≤ 0.20		5×10^{-9}	0.29
As	13.45	≤ 20.0		3×10^{-6}	0.67
Zn	112.67	≤ 150.0		6×10^{-6}	0.75

* Pollution index shows the ratio between local determined value and first standard of marine sediment quality.

表 2 三沙湾沉积物中重金属的潜在危害系数 (E_r^i) 和危害指数 (RI)

Table 2 Potential ecological harm factors (E_r^i) and risk indices (RI) of heavy metals in surface sediments from Sansha bay

站号	E_r^i					RI
	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	
1	6.10	1.44	7.00	43.5	58.4	23.29
2	1.90	0.60	5.40	38.7	18.4	13.00
3	3.50	0.92	7.50	29.1	34.0	15.00
4	6.70	1.53	6.60	38.7	56.8	22.07
5	1.05	0.49	5.30	19.5	11.6	7.59
6	5.45	1.40	7.60	43.5	50.8	21.75
7	6.35	1.51	6.80	48.3	52.4	23.07
8	5.45	1.33	6.15	48.3	40.8	20.41
9	6.60	1.53	6.55	43.5	46.0	20.84
10	4.95	1.31	6.00	38.7	40.8	18.35
11	6.35	1.55	6.65	38.7	50.8	20.81
12	6.35	1.54	6.85	38.7	46.8	20.05
13	6.55	1.54	6.60	48.3	58.4	24.28
14	6.30	1.54	6.85	53.1	48.4	23.24
15	6.30	1.54	6.95	63.0	50.8	25.72
16	4.45	1.08	6.65	38.7	44.8	19.14
17	6.40	1.55	6.70	48.3	52.4	23.07
18	5.80	1.37	6.50	48.3	62.4	24.87
19	5.65	1.36	6.00	43.5	66.0	24.50
20	5.60	1.38	6.95	48.3	61.6	24.77
21	6.35	1.67	7.90	96.6	62.4	34.98
平均	5.44	1.34	6.64	45.59	48.32	21.47

注: 样品数 = 21

由表 2 三沙湾各测站沉积物重金属潜在生态危害系数由大到小依次为 Hg, Cd, Pb, Cu 和 Zn, 其中 Hg 的 E_r^i 值与 Cd 的 E_r^i 值接近, 分别为 48.32 和 45.59, Pb 的 E_r^i 值比 Hg 小约 7 倍; Cu 的 E_r^i 值比 Hg

小约 9 倍; Zn 的 E_r^i 值比 Hg 小约 36 倍。表明 Hg 和 Cd 对 RI 值的影响程度大大高于其它重金属。三沙湾 Hg、Cd 的 E_r^i 值为 $40 \leq E_r^i < 80$ (属中等生态危害), 而其它 3 种重金属 Pb、Cu 和 Zn 的 E_r^i 值均小于其轻微生态危害的划分标准值, 说明三沙湾沉积物中除 Hg 和 Cd 污染较为严重外, 其它重金属的生态危害很小。

将三沙湾海域沉积物重金属的含量与国内外不同海区相比较可看出 (表 3), Cd 高于广西近海; Pb 高于南海北部、胶州湾、广西近海、马来西亚沿海; Cu 高于南海北部、胶州湾、广西近海、马来西亚沿海; Zn 高于南海北部、胶州湾、马来西亚沿海。

表 3 不同海区表层沉积物中重金属含量比较 (mg kg^{-1})

Table 3 Comparison of heavy metal contents in surface sediments in different sea area (mg kg^{-1})

海域	Cd	Pb	Cu	Zn	参考文献
三沙湾	0.094	42.41	28.52	112.67	本文
南海北部	0.79	23	9	46.9	[9]
深圳湾	1.2	51.1	35.8	124	[10]
胶州湾	1.03	1.8	19.3	102.4	[11]
厦门西海域	0.7	77.2	30.2	144.2	[12]
广西省近海	0.025	19	18.3	/	[13]
马来西亚沿海	0.89	21.87	17.29	70.9	[14]
美国太平洋沿海	2.1	47.9	81.6	160	[15]

3.2 沉积物微量金属元素的平面分布

三沙湾面积大, 自然地理环境差别明显, 沉积物类型比较复杂, 共有砾石、粗砂、粗中砂、中砂、细中砂、细砂、粘土质砂、砂质粘土、砂—粉砂—粘土、砾—砂—粘土、粘土质粉砂和粉砂质粘土等 12 种类型^[6]。

表 4 表层沉积物微量元素含量 (mg kg^{-1})

Table 4 Contents of microelement in surface sediment (mg kg^{-1})

元素	范围	算术	几何	标准	参考值 ^[11]	页岩 均值
		平均值	平均值	偏差		
Fe_2O_3	1.92~6.80	5.79	5.52	1.44	2.3	/
Co	3.67~16.84	14.06	13.26	3.78	/	/
Ni	4.5~48.4	35.65	31.71	11.9	16.3	68
Mn	713~1705	1084.4	1067.4	203	464	850
Mo	0.76~1.89	1.12	1.09	0.26	/	/

注: 样品数 = 21

铁和锰是典型的变价元素, 其迁移富集过程与环境关系密切, 存在形式主要受氧化还原环境的控制。钴主要以黏土吸附和金属有机络合物的形式存在。

表 4 的结果说明, 三沙湾表层沉积物微量元素的含量 Fe_2O_3 、Ni 和 Mn 的均值高于南海北部陆架区, 而 Ni 的均值低于页岩含量, Mn 的均值高于页岩含量, Mo 没有参考值不能进行比较。

铝是沉积物中含量仅次于硅、氧的造岩元素, 主要以各种铝硅酸盐矿物及其风化产物存在, 在沉积物中有广泛的分布。利用 Parson 方法 (SPSS12 软件), 对铝和过渡元素进行了相关分析, 由表 5 表明, 除 Mn 之外, Al_2O_3 和其它微量元素均呈现明显的正相关 ($P = 0.01$), 这表明调查海域的微量元素来源相同或相似, 类似的同源相关性在广东的红海湾、黄河口也有存在^[16, 17], 这是因为微量元素的来源相对要简单一些的缘故。其中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的相关系数最高, 为 0.97, 呈现明显的线性正相关; Al_2O_3 与 Co 和 Ni 的相关系数次之, 分别为 0.96 和 0.95, Al_2O_3 和 Mo 的相关性最差, 相关系数仅为 0.02。不同微量元素之间也呈现出不同相关性, 其中 Fe_2O_3 和 Co, Fe_2O_3 和 Ni 的相关性最好, 相关系数为 0.99, Co 和 Ni 之间的相关性次之, 为 0.98, 但 Fe_2O_3 和 Mo 的相关性较差, 仅为 0.11, 显示出其独特的地球化学性质。

表 5 表层沉积物中 Al_2O_3 和过渡元素相关系数矩阵

Table 5 Correlation matrix of Al_2O_3 and transition elements in surface sediment

	Fe_2O_3	Co	Ni	Mn	Mo	Al_2O_3
Fe_2O_3	1					
Co	0.99	1				
Ni	0.99	0.98	1			
Mn	-0.15	-0.16	-0.16	1		
Mo	0.11	0.14	0.22	-0.03	1	
Al_2O_3	0.97	0.96	0.95	-0.27	0.02	1

注: 样品数 = 21

图 2 是三沙湾沉积物中 Ni、Co、 Fe_2O_3 和 Mn 的平面分布, Ni 的含量在海湾的东南部较高, 西北部较低, 等值线分布呈东南向西北方向递减趋势。Co 的含量较均匀, 只是在东吾洋的南部含量较高, 其它区域含量相差不大, 等值线分布相对均匀。 Fe_2O_3 的含量东部较高, 官井洋的青山岛含量最低, 等值线分布由西北部和东部向海湾的中部递减。Mn 的平面分布与 Fe_2O_3 不一样, 西南部的湾底含量较高, 东北部的湾口含量较低, 基本呈西南向东北递减的趋势, 等值线的分布较密集, 走向基本与东、西岸岸线平行。

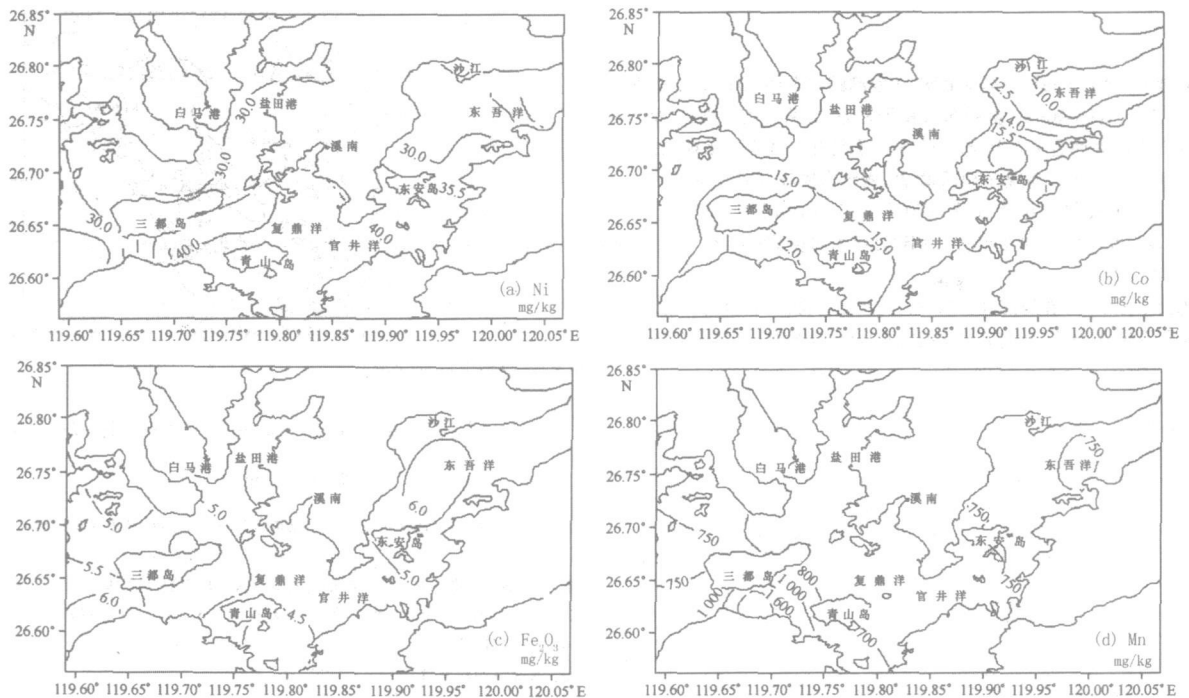


图 2 三沙湾表层沉积物 Ni、Co、 Fe_2O_3 和 Mn 的平面分布

Fig 2 Horizontal distribution of Ni, Co, Fe_2O_3 and Mn in surface sediment from Sansha Bay

4 结语

(1) 对三沙湾生态环境具有潜在影响的重金属元素主要是 Hg 和 Cd 表层沉积物中 Hg 和 Cd 含量较高, 其它重金属的生态危害很小。多种重金属潜在生态危害指数 RI 均值小于 150 属于轻微的生态危害。沉积物中重金属污染程度由高到低依次为 Hg、Cd、Pb、Cu 和 Zn。

(2) 三沙湾表层沉积物微量元素的含量 Fe_2O_3 、N 和 Mn 的均值高于南海北部陆架区, 三沙湾周边的山脉富含金属矿石, 这种矿石含有 Fe_2O_3 、Ni 和 Mn 等多种元素, 矿石经过暴雨冲刷和江河径流将多种微量元素带入海洋沉积物中, 使得三沙湾沉积物中的微量元素本底值比南海北部陆架区高, 这种现象不是人为的因素, 换句话说 Fe_2O_3 、N 和 Mn 含量高不是工业污染造成的, 丰富的微量元素为三沙湾的花蛤、缢蛏等贝类生存和繁殖提供良好的地质环境条件。

三沙湾沉积物中 N 的均值低于页岩含量, Mn 的均值高于页岩含量, 说明周边的矿石中 Mn 元素的成份大于 N 元素的成份。

致谢 参加本项目的人员还有卢振彬, 方民杰, 许翠娅, 蔡建堤和林燕, 谨致谢忱。

参考文献 (References)

- 1 黄标, 钱鲁闽, 刘家富. 福建三都澳水产养殖区氮磷含量及潜在富营养化程度分析. 台湾海峡, 2002, 21(4): 411-415 [Huang Biao, Qian Lum in, Liu Jiafu. Nutrient salts content and eutrophication assessment for Sandiao sea area. Fujian Journal of Oceanography in Taiwan Strait 2002, 21(4): 411-415]
- 2 王宪, 李文权, 张钊. 福建省近岸港湾沉积物质量状况. 海洋学报, 2002, 24(4): 127-131 [Wang Xian, Li Wenquan, Zhang Fan. Assessment on present status and quality of sediment in Fujian shore bay. Acta Oceanologica Sinica 2002, 24(4): 127-131]
- 3 刘家富, 郑钦华, 陈洪清, 等. 三沙湾的水质状况. 台湾海峡, 2003, 22(2): 201-204 [Liu Jiafu, Zheng Qinhu, Chen Hongqing et al. Water quality condition in Sansha Bay. Journal of Oceanography in Taiwan Strait 2003, 22(2): 201-204]
- 4 国家质量技术监督局. GB17378 5-1998. 海洋监测规范-第 5 部份沉积物分析. 北京: 中国标准出版社, 1998 [State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB17378 5-1998. Specification of Oceanographic Survey-Part 5 Sediment analysis. Beijing: China Standard Press 1998]
- 5 Hakanson Laps. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. Water Research 1980, 14: 975-1001
- 6 中国海湾志编撰委员会. 中国海湾志第七分册 (福建北部海湾). 北京: 海洋出版社, 1994: 78-126 [Editorial Board for Marine Bays China Bays Part 7 (The bays of northern Fujian). Beijing: Ocean Press 1994: 78-126]

- 7 崔毅, 辛福言, 马绍赛, 等. 乳山湾沉积物重金属污染及其生态危害评价. 中国水产科学, 2005, 12(1): 82-89 [Cui Yi, Xin Fuyan, Ma Shaosai *et al.* Pollution of heavy metals in sediments and its evaluation of potential ecological harm in Rushan Bay, Shandong Peninsula. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2005, 12(1): 82-89]
- 8 国家质量技术监督局. GB18668-2002 海洋沉积物质量. 北京: 中国标准出版社, 2002. State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB18668-2002. Marine Sediment Quality. Beijing: China Standard Press, 2002]
- 9 甘居利, 贾晓平, 李纯厚, 等. 南海北部陆架区表层沉积物中重金属分布和污染状况. 热带海洋学报, 2003, 22(1): 36-42 [Gan Julijia Xiaoping, Li Chunhou, *et al.* Characteristics of distribution and pollution of heavy metals in surface sediments from continental shelf of northern South China Sea. *Journal of Tropical Oceanography*, 2003, 22(1): 36-42]
- 10 杨美兰, 陆超华. 深圳湾表层沉积物中重金属分布. 台湾海峡, 1992, 11(3): 192-196 [Yang Meilan, Lu Chaohua. Distribution of heavy metals in surface sediments from Shenzhen Bay. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 1992, 11(3): 192-196]
- 11 殷效彩, 杨水亮, 余季金, 等. 胶州湾表层沉积物中重金属分布研究. 青岛大学学报, 2001, 14(1): 76-80 [Yin Xiaocai, Yang Shuilang, Yu Jijin, *et al.* Heavy metal distribution in surface sediments of Jiaozhou Bay. *Journal of Qingdao University (Natural Science)*, 2001, 14(1): 76-80]
- 12 刘琼玉, 洪华生, 洪丽玉. 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, 1995, 14(6): 46-52 [Liu Qiongyu, Hong Huasheng, Hong Liyu. Distribution features and sources of Cu, Pb, Zn and Cd in Xiamen western sea sediments. *Marine Science Bulletin*, 1995, 14(6): 45-52]
- 13 廉雪琼, 王运芳, 陈群英. 广西近岸海域海水和沉积物及生物体中重金属. 海洋环境科学, 2001, 20(2): 59-62 [Lian Xueqiong, Wang Yunfang, Chen Qunying. Assessment on heavy metals in seawater, surface sediments and organisms at Guangxi inshore. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(2): 59-62]
- 14 Yap C K, Ismail A, Tan S G, *et al.* Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia. *Environment International*, 2002, 28: 117-126]
- 15 James PM, Paul A R, Robisch R C, *et al.* Elements in fish and sediment from the Pacific coast of the United States. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, 37(1-2): 56-66]
- 16 甘居利, 贾晓平, 林钦, 等. 红海湾底质重金属与底质化学性质的关系. 海洋学报, 2002, 22(增刊): 129-135 [Gan Julijia Xiaoping, Lin Qin, *et al.* Relationship between heavy metals in sediments and chemical properties of sediments in Red Bay. *Acta Oceanologica Sinica*, 2002, 22(Suppl): 129-135]
- 17 黄微文, 张经, 刘敏光, 等. 黄河口底质中重金属的存在形式. 山东海洋学院学报, 1985, 15(1): 137-145 [Huang Weiwén, Zhang Jing, Liu Minguang, *et al.* Speciation of heavy metals in the Huanghe river estuarine sediments. *Journal of Ocean University of Shandong*, 1985, 15(1): 137-145]

Study on Heavy Metals and Microelement in Marine Surface Sediment from Sansha Bay of Fujian

CAI Qing-hai DU Qi QIAN Xiao-ming
(Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen Fujian 361012)

Abstract Distribution of the content of heavy metals in marine sediment in Sansha Bay was analyzed according to the investigation data in 2004. Its ecological harm was evaluated with the index method of potential ecological harm. The result showed that the ecological harm of heavy metals was slightly except the serious pollution of Hg and Cd. Investigation on microelement in surface sediment in Sansha Bay was conducted, too.

Comparison of these results with those from other sea area at home and abroad was made in this paper. The mean values of microelement Fe_2O_3 , Ni and Mn in surface sediment from Sansha Bay were higher than that from continental shelf of northern south china sea, of which the major factor was that metal ores was eroded by rain storm and variety of microelements was carried into marine surface sediment by river runoff.

In addition, Al_2O_3 had significant correlation with Fe_2O_3 . The correlation between Al_2O_3 and Co, Al_2O_3 and Ni were also significant, showing distinctive geochemistry.

Keywords surface sediment, ecological harm, Sansha Bay, heavy metals, microelement