

广西防城江口沉积物中重金属环境背景构建

王 晶, 张志卫*, 闫文文, 谷东起, 于晓晓, 寻晨曦

(自然资源部 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘 要: 为研究百年人类活动对广西防城江口沉积物的影响, 依据 2014-08 取得的广西防城江口 HSL 柱的²¹⁰Pb、粒度、常量元素、重金属元素数据, 建立²¹⁰Pb 年代序列, 对其重金属环境背景进行构建, 对 HSL 柱的重金属元素富集系数进行计算, 对人类活动影响下的重金属元素进行潜在生态危害评价。结果表明, HSL 柱²¹⁰Pb 年代拟合系数在 0.9 以上, 该柱沉积速率约为 0.37 cm/a。以沉积物粒度中 <32 μm 体积分数为参比元素构建的防城江口的重金属环境背景显示: HSL 柱 20 cm 以深为“清洁样品”; 10 cm (约 1990 年) 以浅开始显著受人类活动影响; 5 cm (约 2000 年) 以浅各重金属富集系数均显著受工业活动影响, Cd 单因子危害系数达到强生态危害程度, Hg 达到中等生态危害程度, 潜在生态危害指数也达到强生态危害程度。受防城港市产业结构调整的影响, 2010 年之后潜在生态危害指数有所降低, 但部分重金属 (Cd 和 Hg) 的潜在生态危害依然较为严峻。

关键词: 防城江口; 重金属; 人类活动; 环境背景; 潜在生态危害

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2020)01-0091-12

doi: 10. 3969/j.issn.1671-6647.2020.01.010

引用格式: WANG J, ZHANG Z W, YAN W W, et al. Background levels of heavy metals in marine sediments at the coast of Fangchengjiang River Estuary in Guangxi Province[J]. Advances in Marine Sciences, 2020, 38(1): 91-102. 王晶, 张志卫, 闫文文, 等. 广西防城江口沉积物中重金属环境背景构建[J]. 海洋科学进展, 2020, 38(1): 91-102.

海岸带地区受陆地和海洋系统的双重作用与影响, 也是人类活动最为频繁的地区^[1]。海岸带地区的沉积物不仅能够保存海陆环境演化证据, 而且可以记录人类活动历史^[2]。百余年来尺度的海岸带环境变化研究清晰地揭示了工业革命以来各种污染物的来源、迁移、埋藏和保存历史^[3]。在构建研究区环境背景值的基础上, 还可以定量评估人类活动对环境演化过程的影响^[4]。近几年海岸带地区已成为研究人类活动对自然环境影响的热点地区^[5]。

在利用柱状样进行沉积环境判别的过程中, 应当充分考虑粒度效应的影响, 避免因细颗粒沉积物吸附较多的重金属而对评价结果造成偏差^[6]。国内研究人员对沉积环境与人类活动影响的研究主要集中于实测重金属元素质量分数与地区经济发展的半定量比较, 其中部分研究虽然在识别人类活动对环境影响的工作中进行了背景值讨论, 但是并未对污染进行量化的评价^[7-9]。

HSL 柱取自防城江河口地区, 紧邻防城港市城区 (防城区、港口区), 是研究广西防城港百余年来尺度的环境演化与人类活动的代表性地区。我们基于广西防城港防城江口红树林地区的 HSL 柱状样中粒度、常量元素、重金属元素、²¹⁰Pb 年代数据, 对广西防城江河口区的沉积速率、重金属背景值进行研究, 对该地区沉积物中的重金属背景值进行构建。在此基础上, 量化地计算防城港河口区的潜在生态危害及人类活动影响, 并对广西防城港海岸带百余年来环境演变进行了深入探讨。这对于了解防城港地区的环境演变与人类活

收稿日期: 2018-01-17

资助项目: 国家自然科学基金项目——近百年以来广西典型红树林区泥炭土崩解事件的有机碳埋藏通量示踪及其对极端气候事件和人类活动的响应 (41576067)

作者简介: 王 晶 (1985-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事海岛海岸带环境生态方面研究. E-mail: wangjing@fio.org.cn

*** 通讯作者:** 张志卫 (1986-), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事海岛海岸带空间规划与管理方面研究. E-mail: zzw@fio.org.cn

(高 峻 编辑)

动影响的内在机制具有学术意义,同时可以为防城港海岸带管理提供指导。

1 样品采集与测试

2014-08 在广西防城港市防城江口近海侧的小规模红树林中取得 1 根长度 51 cm 的柱状沉积物样(图 1),采样时利用直径 10 cm 的有机玻璃管匀速插入低潮潮间带中。定位设备为美国 Trimble 公司生产的 DSM 212H 双信标 DGPS 手持定位系统,平面定位精度优于 1 m。柱状样采集后即密封保存,带回实验室后按照 1~2 cm 间隔分样,样品在分析测试之前保存在 -20 °C 的冰柜中,样品测试间隔为 1~4 cm。

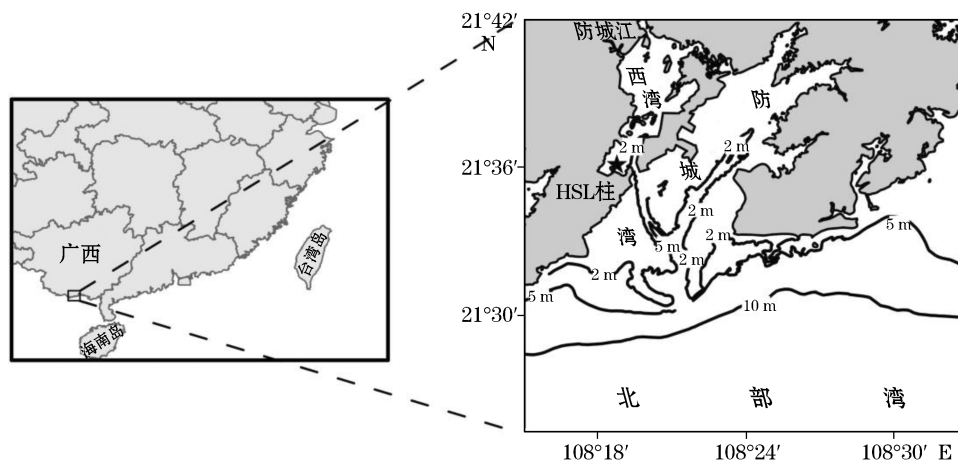


图 1 研究区概况及 HSL 柱(★)位置

Fig.1 Overview of study area and the location of sediment core HSL (★)

对样品先后进行 ^{210}Pb 、粒度、常量元素、重金属元素的测试。其中, ^{210}Pb 测试工作于 2014-10 在自然资源部第三海洋研究所完成,使用 8 通道 Alpha 谱仪(美国 Canberra 公司生产 7200-08 型)进行测试,所使用的 ^{209}Po 同位素示踪剂由中国原子能科学研究院提供^[10]。粒度测试于 2014-10 在自然资源部第一海洋研究所沉积与环境重点实验室完成(英国 Malvern 公司生产 2000 型),粒径测试范围为 0.02~2 000 μm ,粒径分辨率为 0.1 Φ ,2 次重复测量误差不超过 3%。元素测试于 2015-03 在自然资源部第一海洋研究所沉积与环境重点实验室完成,测试方法为 ICP-OES 法(美国赛默飞世尔科技公司生产 ICAP6300 型),选用 GSMS-1 和 GSD-11 做标准曲线,GSD-9 为准确度监控及仪器漂移校正标准,检测 GSD-9 值落在标准值范围内即可开始做样,反之应检查问题所在,每隔 10 个样品插一个重复样监测方法精度,测量精度控制在 5%以内。重金属的测试工作在国家海洋环境监测中心进行,Cd,Cr,Cu,Pb 采用无火焰原子吸收分光光度法^[11],As 采用氢化物-原子吸收分光光度法^[11],Hg 采用冷原子吸收光度法^[11],Zn 采用火焰原子吸收分光光度法^[11]。

2 分析与讨论

2.1 ^{210}Pb 构建的年代序列

防城港 HSL 柱中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 的比活度值随深度呈指数衰减的趋势(图 2),呈现较为理想的状态^[12]。考虑到河口海岸地区受波浪、潮汐等外力作用影响显著,属于非封闭系统,因此选用常量初始浓度(CIC)模式进行沉积速率的计算更为合适^[13]。该模式适用于沉积物增加同时导致相应 ^{210}Pb 增加的沉积系统,因此在含侵蚀来源的 ^{210}Pb 系统的沉积速率计算中获得了广泛的应用^[14]。HSL 柱中 $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ 在 37~47 cm 深度趋于稳

定,不再衰减(图 2)。因此,HSL 柱 ^{210}Pb 背景值(即 $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ 值)在 HSL 柱中的分布深度为 37~47 cm(图 2), $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}, \tag{1}$$

式中 $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ 为沉积物中总 ^{210}Pb 比活度, $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ 为 ^{210}Pb 比活度的背景值,计算中采用 HSL 柱 39 cm 深度处的比活度值,即 7.33 bq/kg。在 CIC 模式中, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度衰变与时间呈指数关系。代入式(1)计算出 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度,即可利用指数曲线 $y=a \cdot e^{bx}$ 进行拟合(图 2)。之后,可获得平均沉积速率 v :

$$v = H/T = -\lambda/b, \tag{2}$$

式中 H 为钻孔总长度; T 为总沉积时间; λ 为衰变常数,通常选用 0.031 14/a; b 是指数曲线拟合计算结果,本次研究为-0.08(图 2)。计算得到的平均沉积速率 v 为 0.37 cm/a。HSL 柱总深度为 H 为 51 cm,总沉积时间 T 为 137.8 a。计算不同深度的沉积物年龄 t_h :

$$t_h = t_m - \frac{h}{H}T = t_m - \frac{h}{v}, \tag{3}$$

式中 t_h 为深度为 h 沉积物年龄, t_m 为样品测试时间,由于样品测试于 2014 年,因此我们采用 2014。

^{210}Pb 在沉积物中的比活度受粒度影响^[15]。通常将原始数据与平均粒径(Mz)、粒径中<32 μm 体积分数($\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$)、 Al_2O_3 质量分数、 Fe_2O_3 质量分数相除以获得校正后的数据,再利用模型拟合后即可获得校正后相关参数。表 1 中 HSL 柱根据原始数据获得回归模型的 R^2 值为 0.90,表明 HSL 柱状样中的 ^{210}Pb 受粒度效应影响不大,并且经过校正后的 ^{210}Pb 比活度值的回归模型拟合系数 R^2 值反而明显减小。因此,我们的 ^{210}Pb 测年结果计算采用不加校正的原始数据计算结果。

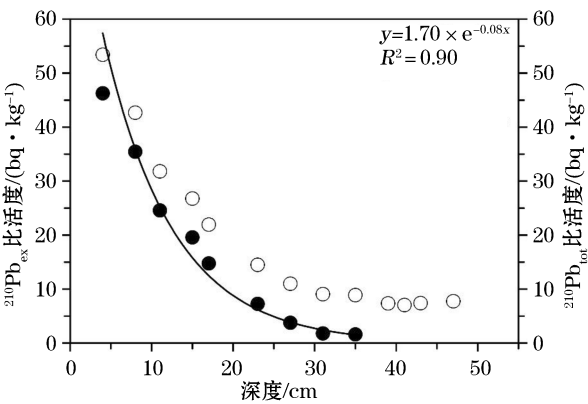


图 2 HSL 柱 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (●)与 $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (○)比活度的深度分布图
Fig.2 Plot of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (●) and $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ (○) specific activities versus depth in the core HSL

表 1 HSL 柱中 ^{210}Pb 不同校正方法结果

Table 1 Results of different correlation methods for ^{210}Pb in the core HSL

校正因子	拟合参数 a	拟合参数 b	可决系数 R^2	沉积速率 $v/(\text{cm} \cdot \text{a}^{-1})$	沉积时间 T/a
原始(无校正)	1.70	-0.08	0.90	0.37	138
Mz	0.46	-0.14	0.81	0.23	213
$\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$	1.47	-0.14	0.85	0.22	228
$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0.52	-0.15	0.80	0.21	247
$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.85	-0.12	0.73	0.26	196

最后求得拟合曲线为 $y = 5.5 \times e^{0.084x}$,可决系数 $R^2 = 0.90$,拟合效果很好,所得 HSL 柱沉积速率为 0.37 cm/a。HSL 柱深度为 51 cm,其总沉积年龄为 138 a,考虑到岩心采集时间为 2014 年,故 HSL 柱沉积物所记录的环境演化始于 1878 年。1977 年之前防城港市产业结构一直以农业为主,基本没有形成规模化的工业产业结构^[16-17]。因此,可以认为 HSL 柱深度 20 cm 以深部分的沉积时间(1962 年之前)皆未受人类开发活动显著影响,选用 HSL 柱深度 20 cm 以深的沉积物作为重金属背景值符合防城港地区的环境演化特点。

2.2 粒度与元素垂向分布特征

HSL 柱粒度变化整体较小(图 3),沉积物组分以砂组分为主,砂体积分数为 51.4%~85.6%,平均

70.2%, 粉砂组分次之, 体积分数为 10.3%~33.4%, 平均体积分数 21.7%, 黏土体积分数为 4.0%~15.1%, 平均体积分数为 8.1%。平均粒径介于 2.6~4.8 Φ , 平均为 3.7 Φ , 对应极细砂。分选系数为 1.95~2.71, 平均为 2.33, 分选差, 偏态与峰态值亦均很高。因砂与粉砂、黏土在沉积动力和环境指示方面具有较大的差异。我们以砂体积分数 75% 为界, 将 HSL 柱自上而下划分为 I, II, III 三段。其中, III 段粒径组分变化较小, 粒度特征最为稳定; II 段沉积物最粗, 砂体积分数在局部层位超过 85%; I 段具有自上而下阶段性变细的特点, 可能是由沉积动力强度变弱或河流输砂减少而引起。

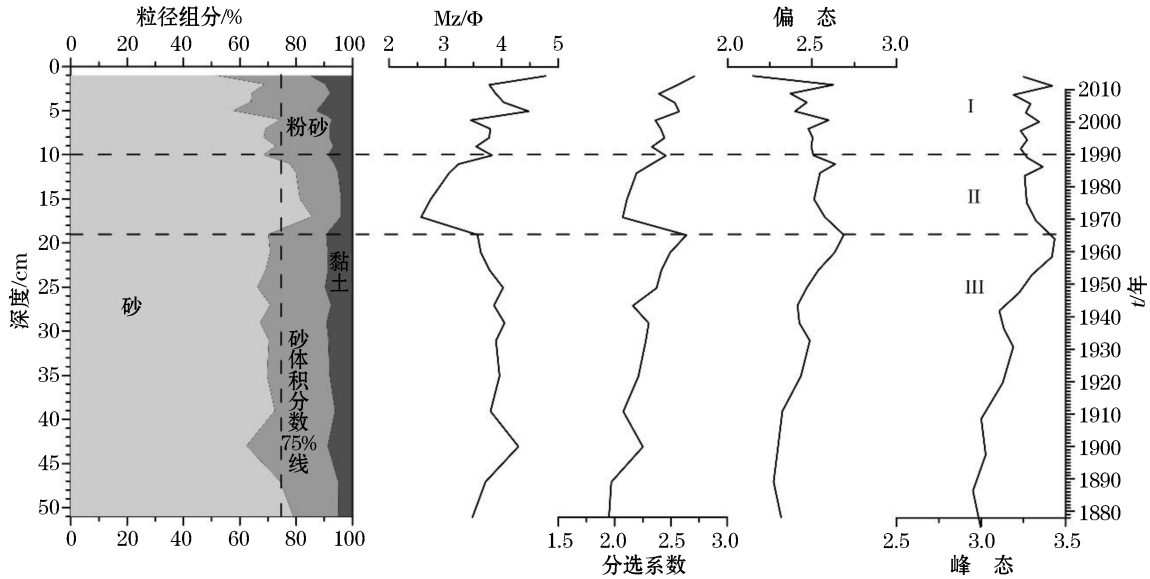


图 3 HSL 柱粒度参数垂直分布

Fig.3 Grain size parameters distribution with depth in the core HSL

常量元素与粒度具有类似的垂向分布特征(图 4), 表明 HSL 柱中常量元素分布受粒度影响。具体而言, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O 质量分数与平均粒径成正相关关系, 相关系数均大于 0.6, 相关性较高; LOI(烧失量)质量分数与平均粒径相关性则较差, 相关系数仅为 0.37; CaO , SiO_2 , MnO , TiO_2 质量分数与平均粒径则成负相关, 且仅有 TiO_2 质量分数与之相关性较高。另外, SiO_2 , CaO , LOI 质量分数在 30~40 cm 和 10~20 cm 段均出现较大突变, 而其余元素质量分数则仅在 10~20 cm 段出现突变, 且沉积物粒度在该深度范围也未发生明显变化, 表明 SiO_2 , CaO , LOI 质量分数在 30~40 cm 段的突变并不是由沉积物粒度变化

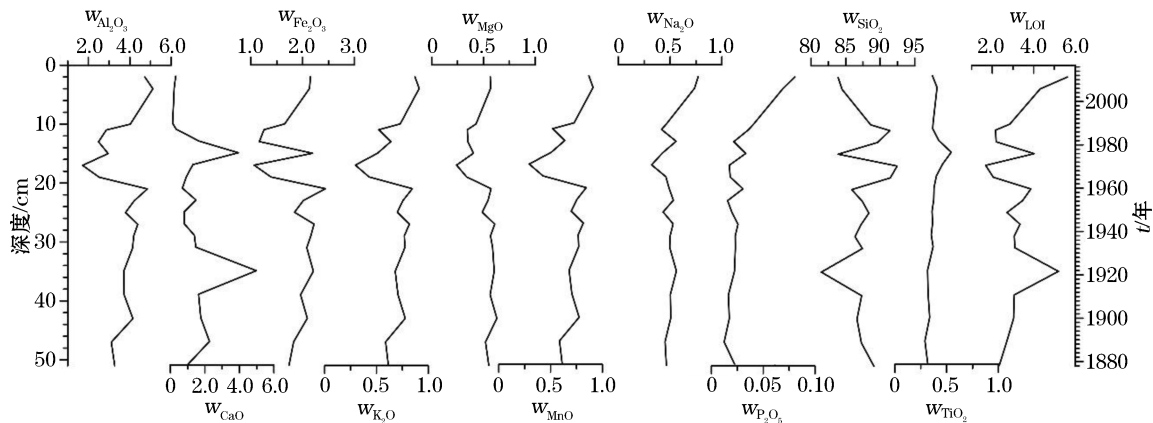


图 4 HSL 柱常量元素质量分数(%)垂向分布

Fig.4 Major oxides (%) distribution with depth in the core HSL

所导致的。考虑到 HSL 柱处于河口海岸带环境中,该处可能是由物源的临时改变而导致,结合 CaO 和 LOI 质量分数明显增加而 SiO₂ 质量分数骤降的现象,推测可能是含钙物质的加入而引起。这表明了 HSL 柱沉积物对于动力、物源或者其他生态环境变化均能够较好地记录,用来作为防城江口沉积物中重金属环境背景的构建是可行的。

2.3 重金属环境背景构建

重金属环境背景构建需要选取合适的归一化因子,以减少由于自然过程引起的沉积物中重金属元素质量分数的波动,方便定量抽离人类活动影响部分,保证对人类活动影响的沉积物中重金属元素质量分数变化进行定量评价^[18-20]。研究中计算了 Mz, $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$, Al₂O₃, Fe₂O₃ 等常用归一化因子之间及其与重金属元素间的相关系数(表 2)。结果表明, Mz, $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$, Al₂O₃ 质量分数之间的相关系数均大于 0.8, 具有高度相关性。Fe₂O₃ 质量分数与前三者的相关系数则明显较小(0.70~0.78), 可能与 Fe₂O₃ 在沉积过程中易于发生氧化还原而活化迁移有关^[21]。

表 2 Mz(Φ)、 $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ (%)、常量元素质量分数(%)与重金属质量分数($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)之间的相关系数
Table 2 Correlations between mean grain size (Φ), $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ (%), major oxides (%) and heavy metals ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

因 子	因 子										
	Mz	$\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	w_{Cr}	w_{Cu}	w_{Zn}	w_{As}	w_{Cd}	w_{Hg}	w_{Pb}
Mz	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$	0.90	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.81	0.86	1	—	—	—	—	—	—	—	—
$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0.70	0.72	0.78	1	—	—	—	—	—	—	—
w_{Cr}	0.85	0.90	0.65	0.56	1	—	—	—	—	—	—
w_{Cu}	0.67	0.68	0.67	0.84	0.64	1	—	—	—	—	—
w_{Zn}	0.63	0.70	0.80	0.54	0.91	0.64	1	—	—	—	—
w_{As}	0.80	0.85	0.73	0.91	0.72	0.95	0.66	1	—	—	—
w_{Cd}	0.92	0.95	0.58	0.57	0.80	0.70	0.67	0.73	1	—	—
w_{Hg}	0.44	0.47	0.17	0.62	0.42	0.71	0.33	0.64	0.38	1	—
w_{Pb}	0.53	0.56	0.85	0.59	0.78	0.66	0.93	0.62	0.61	0.29	1

$\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 与 Cr, As, Cd 元素质量分数的相关系数较高, 分别为 0.90, 0.85 和 0.95, 均为高度相关; $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 与 Cu, Zn 和 Pb 质量分数的相关系数分别为 0.68, 0.70, 0.56, 均为中度相关; $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 与 Hg 质量分数相关系数为 0.47, 属弱相关。Al₂O₃ 质量分数与 Zn, Pb 质量分数相关性系数分别是 0.80, 0.85, 均超过 0.8, 为高度相关; Al₂O₃ 质量分数与 Cr, Cu, As, Cd 质量分数相关性系数分别为 0.65, 0.67, 0.73, 0.53, 均超过 0.5, 属中度相关。Al₂O₃ 质量分数与 Hg 质量分数相关性较低, 相关系数为 0.17, 属于不相关关系。统计结果表明, $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 与重金属元素质量分数平均相关度为 0.73, 高于 Mz 和 Al₂O₃ 质量分数与重金属元素质量分数的平均相关度(0.69 和 0.64), 故而我们研究选用 $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 作为归一化因子。研究中所得到的元素之间的相关性较夏鹏等的研究^[22]低, 这可能与本研究区临近防城江河口而造成的物源变动较大等原因有关, 但依然能够满足建立 HSL 柱环境背景构建的要求^[23]。

利用 Matlab 对各重金属元素的 20 cm 以深部分进行 z 检验和 $K-S$ 检验, 结果表明置信度在 95% 的情况下, 所有重金属元素皆满足正态分布的要求, 可以用于 HSL 孔环境背景值的构建。以 $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 为归一化因子, 对 HSL 柱重金属元素背景值进行了相关性计算, 解算了各重金属元素与 $\varphi_{\text{粒径}<32\ \mu\text{m}}$ 的一元线性回归方程(图 5), 以用于人类活动影响的研究。

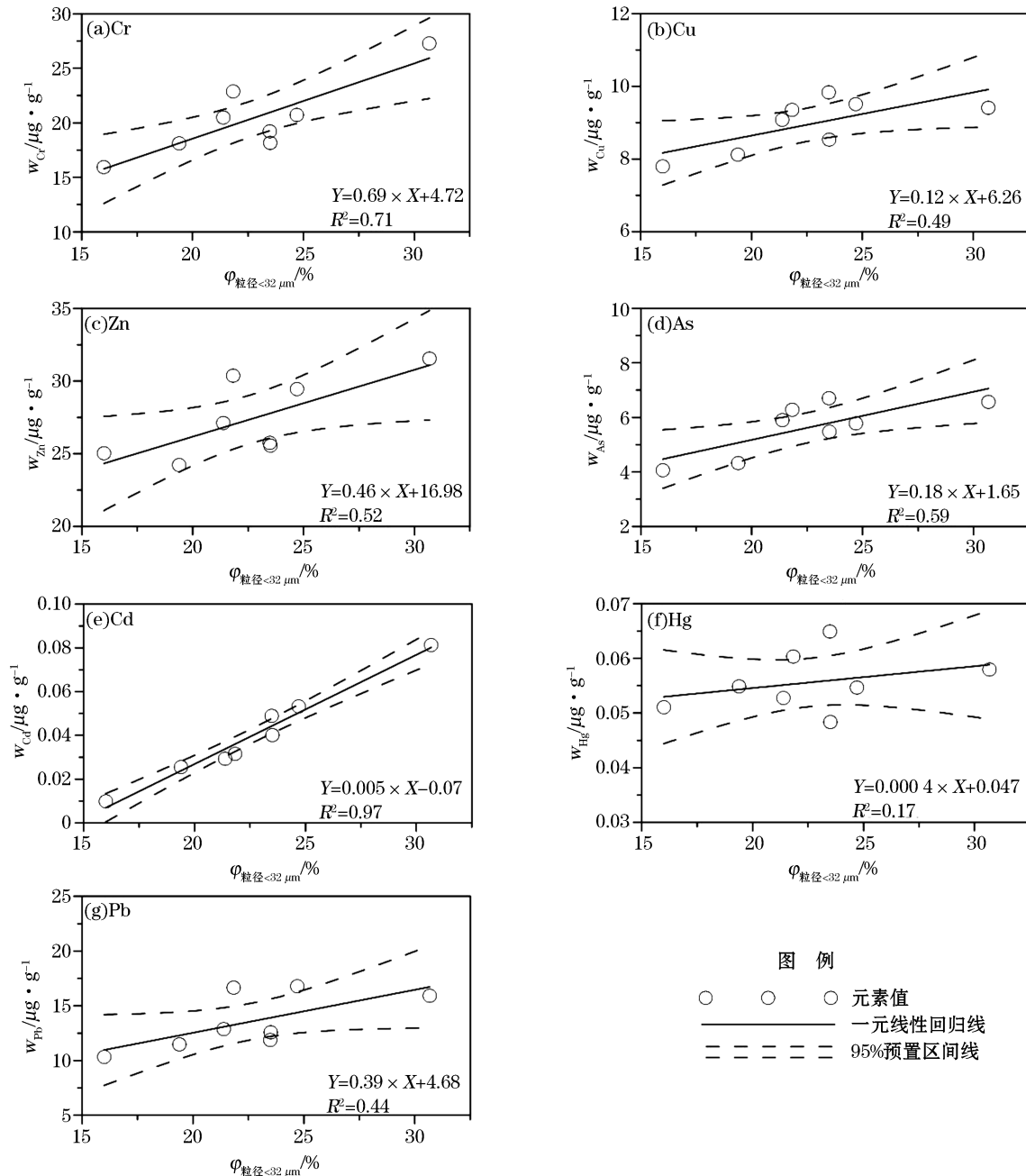


图 5 HSL 柱重金属元素背景值

Fig.5 Background levels of heavy metals in the core HSL

夏鹏等^[22]利用 6 根柱状样的数据对广西海岸带地区沉积物中重金属区域环境背景线进行了构建,拟合参比元素选用 Al_2O_3 ,由于样品数量更多,重金属环境背景线的拟合程度更高,该研究很好地揭示了整个广西海岸带地区的环境背景线。为验证防城江口小尺度区域环境背景与广西海岸带大区域的重金属环境背景之间的差异,利用夏鹏等计算的区域环境背景线公式^[22],对 HSL 柱中重金属背景值进行了计算,并将研究中所获得重金属背景值各参数以及“清洁样品”(20 cm 以深重金属元素分数)中重金属参数值与之进行了比较(表 3)。结果表明:以 $\phi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 作为参比元素计算的重金属元素环境背景值与“清洁样品”中重金属环境背景值相差较小,故以 $\phi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 作为参比元素计算 HSL 柱重金属元素环境背景线是合适的。同时,夏鹏等

以 Al_2O_3 作为参比元素计算的环境背景线公式^[22]虽然在计算 HSL 柱中重金属环境背景值的误差稍大,但是考虑到该研究是针对整个广西海岸带地区所进行的重金属环境背景线研究,难免会存在小尺度的区域差异,且两者误差基本为 1~1.5 倍,若无法确定特定研究区重金属元素区域环境背景线的情况下而采用该公式是可行的。另外,研究中的 HSL 柱紧邻防城江河口,而夏鹏等的研究^[22]中有一半样品来自于钦江河口地区。因此,河流物源可能是导致 2 次研究有所偏差的主要原因。

表 3 不同方式计算的 HSL 柱重金属元素环境背景值($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 3 Background levels ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of heavy metals by different calculation models in the core HSL

计算方式	特征值	w_{Cr}	w_{Cu}	w_{Zn}	w_{As}	w_{Cd}	w_{Hg}	w_{Pb}
“清洁样品”	max	27.28	9.84	31.54	6.70	0.08	0.06	16.79
	min	15.93	7.79	24.22	4.06	0.01	0.05	10.33
	mean	20.35	8.95	27.38	5.64	0.04	0.06	13.56
φ 粒径 $< 32 \mu\text{m}$	max	25.88	9.94	31.09	7.17	0.08	0.06	16.64
	min	15.76	8.18	24.34	4.53	0.01	0.05	10.92
	mean	20.33	8.97	27.39	5.72	0.04	0.06	13.50
$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$	max	33.50	13.03	37.54	9.18	0.07	0.04	18.71
	min	27.46	10.19	28.86	7.02	0.06	0.03	14.17
	mean	30.93	11.82	33.83	8.26	0.06	0.03	16.77

注:“*”表示 Al_2O_3 作为参比计算的公式见文献[21]

2.4 人类活动影响及潜在生态危害评价

海岸带沉积物中的重金属元素蕴含丰富的沉积环境演化信息和人类污染记录,研究海岸带柱状样沉积物中的重金属可以很好地反演该区域的污染历史,为该地区的海洋建设提供地球化学和环境评价方面的指导^[24-25]。重金属垂向分布(图 6)表明,防城港市海岸带沉积物重金属元素质量分数均属于海洋沉积物一类标准^[11]。

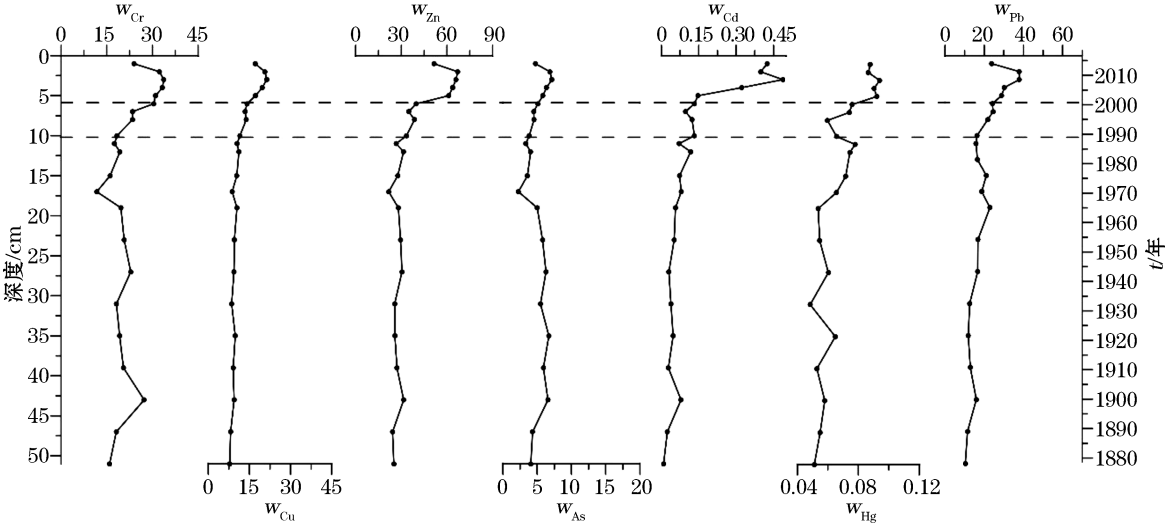


图 6 重金属元素质量分数($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)垂直分布
Fig.6 The distribution of mass fractions ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of heavy metals with depth in the core HSL

HSL 柱整体的重金属元素质量分数虽然不高,但是在 10 cm 以浅段仍然具有显著增加的趋势,表明 20 世纪 90 年代以来人类活动对重金属元素的富集影响不可忽视。特别是 Cd 与 Hg 在 20 cm 深度处即表现为微弱增加的趋势,在 10 cm 深度处其质量分数突升,至 2 cm 深度处达到最大值,前者甚至达到了 20 cm 以深部分的 3 倍。基于重金属元素质量分数在 20 世纪 90 年代以来快速升高的事实,需要定量评估人类活动对于 HSL 柱中重金属元素的影响,以获取人类活动对防城港海岸带重金属元素变化的影响程度。富集因子 (EF) 是用于定量评价沉积物重金属污染程度与污染来源的重要指标^[26-30]:

$$EF = (Me_{\text{sample}}/G_{32\text{sample}})/(Me_{\text{background}}/G_{32\text{background}}), \quad (4)$$

式中, Me 为待评价的重金属元素质量分数; G_{32} 则为参比因子,本次研究中采用 $\varphi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$; $Me_{\text{sample}}/G_{32\text{sample}}$ 代表沉积物中待评价重金属元素与 $\varphi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 比; $Me_{\text{background}}/G_{32\text{background}}$ 代表沉积物中重金属元素的背景值与 $\varphi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 比。

HSL 柱沉积物中重金属元素背景值 $Me_{\text{background}}$ 与 $\varphi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 线性相关(图 5),故而, $Me_{\text{background}}/G_{32\text{background}} = c + d/G_{32}$ (c 和 d 分别为图 5 中一元线性回归方程式中斜率和截距),当重金属元素与 $\varphi_{\text{粒径}<32\mu\text{m}}$ 的一元线性回归方程截距 d 不为 0 时, $Me_{\text{background}}/G_{32\text{background}}$ 的值是变化。因此,有研究人员认为该方法是不准确的^[31-32],将公式(4)简化为式(5)后,即可求得 HSL 柱沉积物中重金属富集系数(图 7):

$$EF = Me_{\text{sample}}/Me_{\text{background}} = Me_{\text{sample}}/(c \cdot G_{32} + d). \quad (5)$$

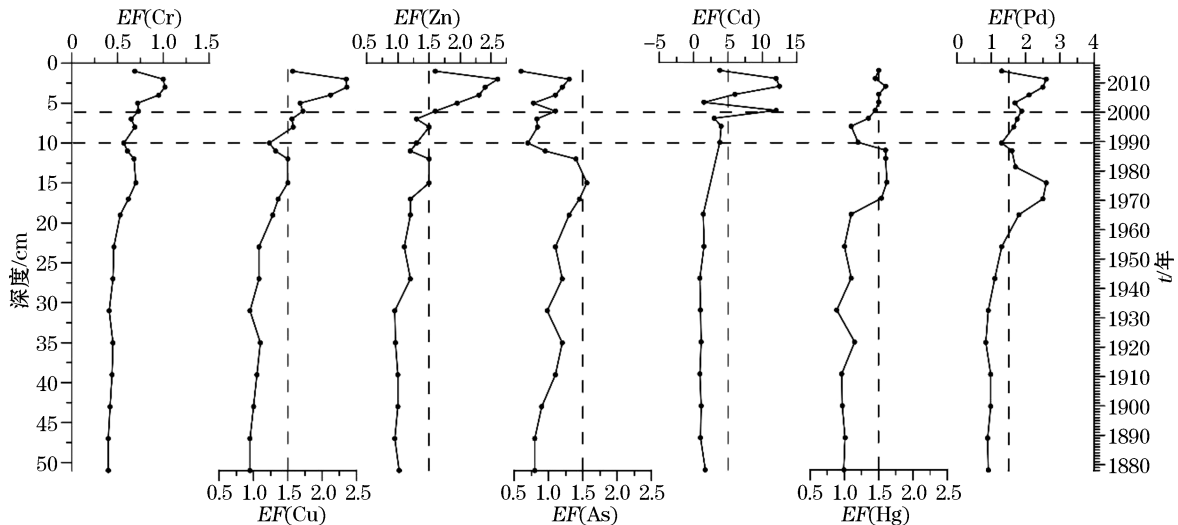


图 7 HSL 柱重金属元素富集系数垂向分布

Fig.7 Enrichment factor of heavy metals distribution with depth in HSL core

$EF=1.5$ 是划分自然过程和人类活动的界线^[33],如果沉积物中重金属 $EF<1.5$,则表明其可能全部来自陆源的风化物质;若 $EF>1.5$,则表明其受人类活动的影响,且富集系数越大,人类活动影响程度越高。图 7 显示 HSL 柱中仅有 Cr 元素重金属富集系数未超过 1.5,Cd,Cu,Zn,Hg,Pb 富集系数在 10 cm 处(20 世纪 90 年代)开始增大,并在 5 cm 处(21 世纪)普遍超过 1.5,与广西自 20 世纪 90 年代进入高速发展期相吻合。其中 Cd 元素垂向分布变化较大,这与 Cd 元素在 HSL 柱中上下变化较大而导致拟合系数出现偏差有关^[34]。

为了有效评价及预测防城港市人类活动影响对生态系统的潜在影响,我们参照瑞典学者 Håkanson 关于沉积物的评价方法^[35],对 HSL 柱所记录的百余年来重金属元素质量分数对海洋生态系统的潜在危害进行了评估,为防城港防城江口资源环境持续利用提供依据。该方法将污染物毒性、生态危害有机的结合,兼有现时与潜在风险评价的研究层次。其中,本研究中 C_n^i 参考值采用 HSL 柱中 20 cm 以下沉积物中重金属最高值,各金属元素的 C_n^i 参考值和毒性系数见表 4。

表 4 HSL 孔重金属的背景参考值(C_n^i)和毒性系数(T_r^i)

Table 4 Background reference values (C_n^i) and toxicity coefficients (T_r^i) of heavy metals

危害指标	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
C_n^i	9.51	30.40	6.57	0.08	0.06	16.70
T_r^i	5	1	10	30	40	5

HSL 柱所记录的沉积物中重金属潜在生态危害中单因子危害系数 E_r^i 多属于轻微生态危害($E_r^i < 25$) (图 8)。然而,金属元素中 Cd 与 Hg 元素在 2000 年之后明显超过轻微生态危害的标准。Hg 元素在 2000 年之后为中等生态危害,Cd 元素则达到强生态危害的级别,潜在生态危害指数 RI 值在 20 世纪 90 年代左右接近中等生态危害强度,在 2000 年之后迅速达到强生态危害程度。2010 年后,单个重金属因子危害系数和潜在生态危害指数均有明显下降的趋势,可能与防城港市的产业结构调整有关^[36]。防城港市经济经历了 20 世纪 90 年代的初期快速增长,2000 年后的稳定快速开发以及 2010 年之后的产业结构调整过程,而 HSL 柱重金属富集系数和潜在生态危害与其开发建设历史具有很好的一致性。

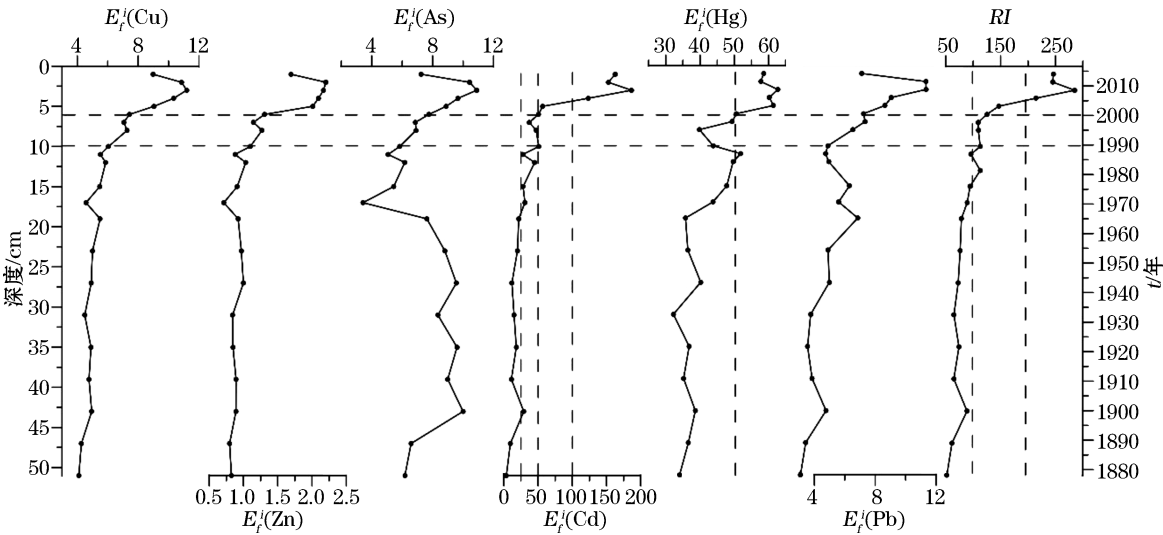


图 8 HSL 柱单因子危害系数 E_r^i 与 RI 垂向分布

Fig.8 The distribution of potential ecological risk coefficients (E_r^i) and risk indices (RI) of heavy metals with depth in the core HSL

3 结 论

基于广西防城港市防城江口海岸带 HSL 柱重金属元素分析,结合粒度、常量元素、²¹⁰Pb 测年数据,在构建 HSL 柱²¹⁰Pb 年代序列、重金属环境背景值后,对其富集系数和潜在生态危害进行了评价,综合研究了广西防城港防城江口沉积物的重金属环境背景及其在人类活动影响下的演化与评价。结果表明:1)HSL 柱沉积速率为 0.37 cm/a,沉积速率较慢。2)沉积物粒径 $<32\ \mu\text{m}$ 体积分数相较于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 质量分数等更适合该地区重金属环境背景的构建。3)防城港海岸带自 20 世纪 90 年代开始受到较为明显的人类活动影响,2000 年后钢铁、有色金属等重工业造成海岸带地区 Cd 和 Hg 质量分数迅速升高。4)Cd 单因子危害系数在 2000 年之后达到了强生态危害程度,Hg 达到中等生态危害程度,潜在生态危害指数也达到强生态危害程度。2010 年后受防城港市产业结构调整的影响,防城江口重金属潜在生态危害程度有所缓解,但依然处于中等程度的潜在生态危害范围。

参考文献 (References):

- [1] KNECHT R W. Coastal zone management[J]. Science, 1975, 187(4179): 789-790.
- [2] ABDEL-KADER A F, EL-RAEY M. Environmental sensitivity analysis of potential oil spill for Ras-Mohammed coastal zone, Egypt[J]. Journal of Coastal Research, 1998, 14(2): 502-510.
- [3] LI S, MENG X, GE Z, et al. Vulnerability assessment of the coastal mangrove ecosystems in Guangxi, China, to sea-level rise[J]. Regional Environmental Change, 2015, 15(2): 265-275.
- [4] MAANAN M, SADDIK M, CHAIBI M, et al. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco[J]. Ecological Indicators, 2015, 48: 616-626.
- [5] COTOVICZ L C, KNOPPERS B A, BRANDINI N, et al. A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Brazil)[J]. Biogeosciences, 2015, 12(6): 6125-6146.
- [6] ROUSSIEZ V, LUDWIG W, PROBST J L, et al. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements[J]. Environmental Pollution, 2005, 138(1): 167-177.
- [7] QING Y W, MENG W, ZHENG B H, et al. Contaminative features of heavy metals for tidal sediment cores in Tianjin Bohai Bay[J]. Environmental Science, 2006, 27(2): 268-273. 秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 268-273.
- [8] BING H J, WU Y H, LIU E F, et al. The accumulation and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediment of different lakes within the middle and lower reaches of Yangtze River[J]. Journal of Lake Science, 2010, 22(5): 675-683. 邴海健, 吴艳宏, 刘恩峰, 等. 长江中下游不同湖泊沉积物中重金属污染物的累积及其潜在生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2010, 22(5): 675-683.
- [9] XIA P, MENG X W, YIN P, et al. Heavy metal pollution and its potential ecological risk in the sediments from the Beihai intertidal zone of Guangxi Province[J]. Advances in Marine Science, 2008, 26(4): 471-477. 夏鹏, 孟宪伟, 印萍, 等. 广西北海潮间带沉积物中重金属的污染状况及其潜在生态危害[J]. 海洋科学进展, 2008, 26(4): 471-477.
- [10] WANG Q, SHI X F, WANG G Q, et al. Sedimentation rates and its indication to distribution of Yangtze sediment supply around the Yangtze (Changjiang) River Estuary and its adjacent area, China[J]. Earth Science, 2013, 38(4): 763-775. 王昕, 石学法, 王国庆, 等. 长江口及邻近海域现代沉积速率及其对长江入海泥沙去向的指示意义[J]. 地球科学, 2013, 38(4): 763-775.
- [11] National Center of Ocean Standards and Metrology. Quality standard of marine sediments: GB 18668—2002[S]. Beijing: China Standard Press, 2002: 1-3. 国家海洋标准计量中心. 海洋沉积物质量标准: GB 18668—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-3.
- [12] CARLOS M, ALONSO H, FABIO C, et al. An overview of the Gulf of Batabanó (Cuba): Environmental features as revealed by surface sediment characterisation[J]. Continental Shelf Research, 2011, 31(7-8): 749-757.
- [13] ORESCANIN V, LOVRENCIC I, MIKELIC L, et al. Biomonitoring of heavy metals and arsenic on the east coast of the Middle Adriatic Sea using *Mytilus galloprovincialis*[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 245(2): 495-500.
- [14] MARIACERVANTES A, JIMENEZCARCELES F J, ALVAREZ R. As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn contents in sediments and mollusks (*Hexaplex trunculus* and *Tapes decussatus*) from coastal zones of a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain) affected by mining wastes. [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2009, 200(1-4): 289-304.
- [15] FREY M H, PAYNE D A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1996, 54(5): 3158.
- [16] ZHAO H X, DONG Y W, DUAN X J. Coordination between industrial structure adjustment and water pollution control: a case study of Qinzhou City in Guangxi Province[J]. Journal of Nanjing Agricultural University (Social Sciences Edition), 2010, 10(3): 21-27. 赵海霞, 董雅文, 段学军. 产业结构调整与水环境污染控制的协调研究——以广西钦州市为例[J]. 南京农业大学学报(社会科学版), 2010, 10(3): 21-27.
- [17] XIA Z Y. Study on the industrial spatial structure of Guangxi Beibu Gulf Economic Zone[D]. Chengdu: Southwestern University of Finance and Economics, 2011. 夏泽义. 广西北部湾经济区产业空间结构研究[D]. 成都: 西南财经大学, 2011.
- [18] NEMR A E, KHALED A, SIKAILY A E. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 118(1-3): 89-112.
- [19] DELL'ANNO A, MEI M L, IANNI C, et al. Impact of bioavailable heavy metals on bacterial activities in coastal marine sediments[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2003, 19(1): 93-100.

- [20] GULFEN BAKAN, HULYA BOKE OZKOC. An ecological risk assessment of the impact of heavy metals in surface sediments on biota from the mid-Black Sea coast of Turkey[J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2007, 64(1): 45-57.
- [21] BANDAR A, ANDREW N, AHMED M. Spatial and temporal distribution of heavy metals in coastal core sediments from the Red Sea, Saudi Arabia[J]. *Oceanologia*, 2017, 59(3): 262-270.
- [22] XIA P, MENG X W, FENG A P, et al. Regional background levels of heavy metals in marine sediments: a case study on the intertidal zone of Guangxi Province[J]. *Marine Science Bulletin*, 2012, 31(5): 539-546. 夏鹏, 孟宪伟, 丰爱平, 等. 沉积物中重金属区域环境背景的构建——以广西潮间带为例[J]. *海洋通报*, 2012, 31(5): 539-546.
- [23] JEROEN V D S. Uncertainty, assumptions and value commitments in the knowledge base of complex environmental problems[J]. *Interfaces Between Science and Society*, 2006, 32(18): 64-81.
- [24] CHEN B, FAN D, LI W, et al. Enrichment of heavy metals in the inner shelf mud of the East China Sea and its indication to human activity[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 90(4): 163-169.
- [25] LIAGHATI T, PREDA M, COX M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia[J]. *Environment International*, 2004, 29(7): 935-948.
- [26] KAUSHIK A, KANSAL A, SANTOSH R, et al. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 265-270.
- [27] DRAGOVI S, MIHAILOVI N. Analysis of mosses and top-soils for detecting sources of heavy metal pollution: multivariate and enrichment factor analysis[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 157(1-4): 383-390.
- [28] LI J J, MA J T, CHU X J, et al. Application of index of geo-accumulation and enrichment factor in safety assessment of heavy-metal contamination in soil of copper refining[J]. *China Safety Science Journal*, 2006, 38(6): 789.
- [29] JIA Z B, HUO W Y, ZHAO Z J, TAO P. Secondary phase enrichment factor for evaluation of heavy metal pollution of sediment in the Chai River[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 2000, 36(6): 808-812.
- [30] TENG Y, TUO X, NI S. Application of an enrichment factor in determining anthropogenic pollution of heavy metal in top-soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(1): 13-16.
- [31] HERNANDEZ L, PROBST A, PROBST J L, et al. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 312(1-3): 195-219.
- [32] TANG A, LIU R, LING M, et al. Distribution characteristics and controlling factors of soluble heavy metals in the Yellow River Estuary and adjacent sea[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2010, 2(1): 1193-1198.
- [33] ZHANG J, LIU C L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2002, 54(6): 1051-1070.
- [34] ZHENG H M, ZHANG J B, ZHOU Y Y, et al. Relationship between ocean environment and coastal economic development in Guangxi [J]. *Journal of Guangxi Academy of Science*, 2017, 33(3): 200-208. 郑华敏, 张建兵, 周游游, 等. 广西海洋环境与沿海经济发展的关系[J]. *广西科学院学报*, 2017, 33(3): 200-208.
- [35] LARS HÄKANSON. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [36] QIN D H. The research for coupling mechanism of industrial structure optimization and land intensive use of Guangxi Beibu Gulf Economic Zone[D]. Nan'ning: Guangxi Teachers Education University, 2014. 秦登华. 广西北部湾经济区产业结构优化与土地集约利用耦合机制研究[D]. 南宁: 广西师范学院, 2014.

Background Levels of Heavy Metals in Marine Sediments at the Coast of Fangchengjiang River Estuary in Guangxi Province

WANG Jing, ZHANG Zhi-wei, YAN Wen-wen, GU Dong-qi, YU Xiao-xiao, XUN Chen-xi

(First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao 266061, China)

Abstract: The core HSL was sampled from the coast zone of Fangchengjiang River Estuary of Guangxi Zhuang Autonornous Region. This study built the chronological sequence on the basis of the ^{210}Pb data in the core, and built background levels of the heavy metals in the core, which have been used to study enrichment factors and potential ecological risks. The deposition rate for the core is 0.37 cm/a. We choose the content of $<32\ \mu\text{m}$ composition in the sediment as the reference element, and calculated the background levels of the heavy metals. In the core, the “clear sample” lies below 20 cm. Human impact began to influence the heavy metals of the core from 10 cm (1990) above, and the influence was aggravated from 5 cm (2000) until 2010. The potential ecological risk coefficients (E_r^i) of single Cd element belong to a heavy harm, and those of the Hg belongs to a middle harm. As a result, the potential ecological risk indices (RI) of Cd and Hg element belong to heavy harm. Although there is a pollution reducing due to the industrial restricting in Fangchenggang City from 2010, the pollution of some heavy metals (Cd, Hg) is still heavy.

Key words: Fangchengjiang River Estuary; heavy metals; human impact; background levels; potential ecological risk

Received: January 17, 2018