

深圳湾沉积物中重金属污染累积过程

黄小平¹, 李向东², 岳维忠¹, 黄良民¹, 李毓湘² (1. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室, 广州 510301, E-mail: xphuang@scsio.ac.cn; 2. 香港理工大学, 香港九龙)

摘要: 通过测定深圳湾沉积物柱样中重金属的含量, 分析重金属浓度的剖面分布情况, 并结合²¹⁰Pb的测年资料, 高分辨率地研究重金属的污染历史, 并分析其污染的累积过程. 结果表明: 深圳湾沉积物中重金属的浓度相对较低, 但 Pb、Cu、Zn 等已明显受到人类污染源的影响; 近 20 年深圳经济的快速发展, 以及 20 世纪 60 ~ 70 年代香港经济的崛起时期, 对深圳湾沉积物重金属污染累积有显著的贡献.

关键词: 沉积物; 柱样; 重金属; 污染累积; 深圳湾

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-06-0144

Accumulation of Heavy Metals in the Sediments of Shenzhen Bay, South China

Huang Xiaoping¹, Li Xiangdong², Yue Weizhong¹, Huang Liangmin¹, Li Yoksheung² (1. LED, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China E-mail: xphuang@scsio.ac.cn; 2. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Heavy metals concentrations in marine sediment cores of Shenzhen Bay were measured, and the profile distribution characteristic of heavy metals was discussed. Combined with the ²¹⁰Pb dating results, the contamination history of heavy metals was studied in high resolution records, and the metal accumulation processes were also analyzed. The results indicated that the concentrations of heavy metals was relatively low compared with other area in the world, but the elements of Pb, Cu and Zn were obviously contaminated by anthropogenic impact. The rapid economical development of Shenzhen in the last 20 years and Hong Kong in 1960 ~ 1970s contributed much on accumulation of heavy metals in the sediments.

Key words: sediment; core; heavy metals; accumulation; Shenzhen Bay

河流中的绝大部分重金属为悬浮物所吸附^[1], 河流携带的悬浮物经河口输送入海时, 由于河口特殊的水动力环境和复杂的化学环境, 大量悬浮物将在这里絮凝沉淀下来^[2,3]. 这样, 河口就成了重金属的储存库^[4,5], 并在一定的物理和化学条件下, 重新进入水体, 对水生生物产生危害. 沉积物中的重金属污染物的累计, 将对周围环境构成重大危害^[6,7].

受珠江河口和深圳河的共同影响, 深圳湾表现为河口湾的特征. 上世纪中叶以来, 受香港、深圳和珠江三角洲其它地区经济快速发展的影响, 深圳湾海域的环境质量呈下降趋势, 并倍受深港两地的关注. 目前, 对深圳湾沉积柱样中重金属污染问题研究的报道尚很少. 本文将通过高分辨率^[8]地分析沉积物柱样中重金属

的垂直分布情况, 并结合²¹⁰Pb的测年资料, 研究深圳湾沉积物中重金属污染的历史记录、累积特征和影响因素, 为深圳湾的污染防治提供科学依据.

1 研究方法

1.1 研究区域的基本特征

深圳湾位于珠江口的东部(见图1), 其北为深圳, 南部为香港, 为一开口向西南的半封闭性小海湾, 面积约 100 km². 深圳河从其东北部流入, 西南则与珠江口相连, 其水动力条件主要

基金项目: 广东省重大科技项目 (A200099F01, 2KB06701S, A3050301); 香港 RGC 项目 (Poly U5075/99E); 国家自然科学基金项目 (40176034); 中科院知识创新工程项目 (KSCX2-SW-102, KZCX2-206)

作者简介: 黄小平 (1965 年 ~), 男, 湖南邵阳人, 研究员, 主要从事近海环境与生态研究.

收稿日期: 2002-08-09; 修订日期: 2002-10-30

受珠江口的潮汐和径流的影响,同时深圳河等沿岸径流也有一定程度的影响.由于面积较小,加上较为封闭,深圳湾水动力条件的空间差异不明显.其平均水深 3 m,平均潮差 1.4 m,平均流速 0.3 m/s.深圳和香港沿岸及沿深圳河的污染物基本进入该湾,珠江三角洲其他地区的污染物也可通过珠江口的径流进来.

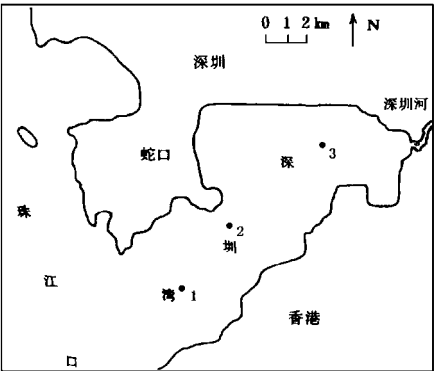


图 1 深圳湾及采样点的地理位置

Fig.1 The location of Shenzhen Bay and sampling sites

1.2 样品的采集与处理

根据深圳湾沉积动力和人类活动影响特点,采样位置尽量布置在自然沉积的区域.3 个采样点的具体位置见图 1,采样时间为 2000-06.使用无扰动箱式采样器采集沉积物样品,样品的平均深度为 0.34 ~ 0.46 m,采样点的水深为 2.5 ~ 4.8 m(见表 1).样品采集后,立即进行分割,样品分割的间隔 2cm,并迅速储存到 4 ~ 6℃的冰箱中,直到样品分析.

表 1 采样点的位置与条件

Table 1 The sampling sites and conditions

站号	经度	纬度	柱样深度/ m	水深/ m
1	113°53.95' E	22°26.69' N	0.46	4.8
2	113°56.77' E	22°28.59' N	0.46	4.5
3	113°57.95' E	22°29.22' N	0.34	2.5

1.3 样品分析

样品以 105℃在坩埚中烘干,粉碎研磨后经过 180μm 的尼龙筛.250 mg 的沉积物用 4 mL 的 HNO₃ 和 1 mL HClO₄ 在 90 ~ 190℃的条件下

消化 16h 后,稀释到 10 mL,用等离子体原子发射光谱(ICP-AES)方法进行分析^[9].样品的分析过程在香港理工大学完成,分析的项目主要包括:Zn、Pb、Co、Ni、Cu 等.该测试方法的精确度在 95 %的置信度范围内接近 10 %^[9],其主要微量元素的国际标准物质回收率为 90 % ~ 95 %.

1.4 沉积物的定年

中国科学院广州地球化学研究所于 1997 年在 2 号站附近采集了沉积物柱状样,柱状样深度(即长度)85cm,并在其同位素和铀系实验室以²¹⁰Pb 法稳恒初始放射性模式测定样品的沉积年龄^[10].本文主要利用该测定结果,具体情况将在后面进行讨论.

2 结果

2.1 重金属含量

不同深度沉积物中各主要重金属的平均含量及变化范围见表 2.

2.2 剖面分布

3 个站位各重金属浓度的垂直剖面情况分别见图 2.

3 讨论

3.1 污染评估

对沉积物中重金属污染状况的评估,目前尚没有成熟的方法和统一的标准.具有普遍意义的是采用单因子方法,即用沉积物中重金属含量与某个标准值进行比较.对于标准值的选择,可以用当地沉积物的重金属背景值,也可以用全球沉积物的重金属背景值,还有的采用全球现代工业化前沉积物重金属的最高背景值等.

本文拟利用文献[11]所推荐的全国近海沉积物中重金属的背景值以及全球现代工业化前沉积物重金属的最高背景值^[13]分别进行评估(见表 3).由表 3 可知,与中国海岸带沉积物重金属背景值比较,深圳湾的沉积已明显受到重金属的污染;但与全球现代工业化前沉积物重金属的最高背景值比较,深圳湾沉积物中重金属尚处于良好的水平;同时,与世界上工业化程度较高的地区比较,其重金属的含量亦较低.

3.2 污染累积过程

表 2 不同深度沉积物中各主要重金属的平均含量¹⁾/ mg·kg⁻¹

Table 2 Average heavy metal concentrations at various depths in the 3 sediment cores / mg·kg⁻¹

深度/cm	浓度	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
0 ~ 2	平均值	50.4	40.6	137	31.8	10.8
	范围	33.6 ~ 61.3	32.3 ~ 47.6	96.2 ~ 174.5	24.9 ~ 37.5	10.7 ~ 11.0
2 ~ 4	平均值	47.2	41.4	132	27.9	10.6
	范围	26.5 ~ 62.9	27.9 ~ 57.5	85.0 ~ 178.3	21.0 ~ 34.0	10.0 ~ 11.3
4 ~ 6	平均值	46.1	37.7	127	29.0	10.8
	范围	20.5 ~ 63.7	25.4 ~ 46.4	75.2 ~ 169.2	17.7 ~ 38.0	9.3 ~ 11.7
6 ~ 8	平均值	48.9	40.4	137	30.1	11.1
	范围	21.4 ~ 71.2	28.3 ~ 51.3	82.8 ~ 191.2	18.6 ~ 40.4	10.0 ~ 11.8
8 ~ 10	平均值	44.4	37.5	122	27.2	10.6
	范围	22.5 ~ 57.9	27.4 ~ 43.6	78.7 ~ 151.6	19.5 ~ 32.8	9.8 ~ 11.2
10 ~ 12	平均值	45.6	37.9	124	29.6	10.9
	范围	23.5 ~ 60.3	29.7 ~ 44.3	80.7 ~ 156.7	20.8 ~ 37.7	10.0 ~ 11.6
12 ~ 14	平均值	47.6	38.7	127	28.7	10.9
	范围	24.9 ~ 66.9	28.6 ~ 47.6	81.8 ~ 172.8	19.8 ~ 37.3	10.2 ~ 11.8
14 ~ 16	平均值	50.7	40.1	132	31.8	11.0
	范围	27.6 ~ 71.9	31.0 ~ 49.1	88.7 ~ 173.7	21.8 ~ 42.2	10.1 ~ 12.1
16 ~ 18	平均值	51.1	45.3	129	31.5	11.0
	范围	28.9 ~ 72.9	38.7 ~ 50.9	87.9 ~ 168.4	23.2 ~ 39.3	10.4 ~ 12.0
18 ~ 20	平均值	50.0	41.3	128	32.8	11.5
	范围	32.6 ~ 62.5	32.3 ~ 46.1	95.0 ~ 147.4	24.5 ~ 37.6	10.8 ~ 11.9
20 ~ 22	平均值	49.0	40.9	130	33.6	11.7
	范围	31.7 ~ 60.5	31.2 ~ 46.9	94.0 ~ 156.8	23.8 ~ 40.5	10.5 ~ 12.3
22 ~ 24	平均值	47.3	40.4	124	33.1	11.6
	范围	32.5 ~ 58.9	32.5 ~ 46.6	95.7 ~ 142.9	25.6 ~ 37.1	10.8 ~ 12.0
24 ~ 26	平均值	44.2	38.8	118	32.9	11.8
	范围	32.3 ~ 55.1	32.1 ~ 44.2	92.5 ~ 136.3	25.0 ~ 37.2	10.8 ~ 12.3
26 ~ 28	平均值	43.2	38.4	114	32.1	11.5
	范围	31.1 ~ 53.0	30.8 ~ 42.6	88.4 ~ 133.2	23.6 ~ 38.7	10.7 ~ 12.0
28 ~ 30	平均值	42.6	37.6	115	31.3	11.5
	范围	24.9 ~ 56.4	28.2 ~ 43.2	81.0 ~ 141.3	21.3 ~ 36.6	10.4 ~ 12.2
30 ~ 32	平均值	39.3	40.4	111	30.8	11.7
	范围	25.0 ~ 50.6	29.7 ~ 49.6	87.5 ~ 131.1	22.0 ~ 37.9	10.4 ~ 12.5
32 ~ 34	平均值	33.6	39.4	101	30.8	11.7
	范围	25.0 ~ 39.9	28.3 ~ 48.1	80.8 ~ 114.0	21.6 ~ 36.5	10.5 ~ 12.3

1) 由于 3 号站柱样只采至 34cm, 故重金属含量垂直剖面分布的分析也只能到此深度。

表 3 深圳湾表层沉积物中重金属含量与其他区域的比较/ mg·kg⁻¹

Table 3 Comparison of heavy metal concentrations in the surface sediments of Shenzhen Bay with the values in other areas/ mg·kg⁻¹

区域	Cu	Pb	Zn
深圳湾	50	40	137
中国海岸带背景值 ^[11]	30	25	80
全球工业化前最高背景值 ^[12]	50	70	175
美国 Narragansett 湾 ^[13]	163	121	227
加拿大 Halifax 港 ^[14]	88	206	249

根据中国科学院广州地球化学研究所²¹⁰Pb 的测定结果^[10], 深圳湾的平均沉积速率为 0.37cm/a($r = 0.92$), 平均容重为 0.90g/cm², 平均沉积通量为 0.33g/(cm²·a)。由于深圳湾的水动力条件相对均匀, 其沉积速率的空间差异性不明显。但其沉积速率在时间上并不是均匀的, 沉积速率在 70 年代有一个突变, 然后恢复到原先的缓慢增长趋势; 到 90 年代, 增长趋势

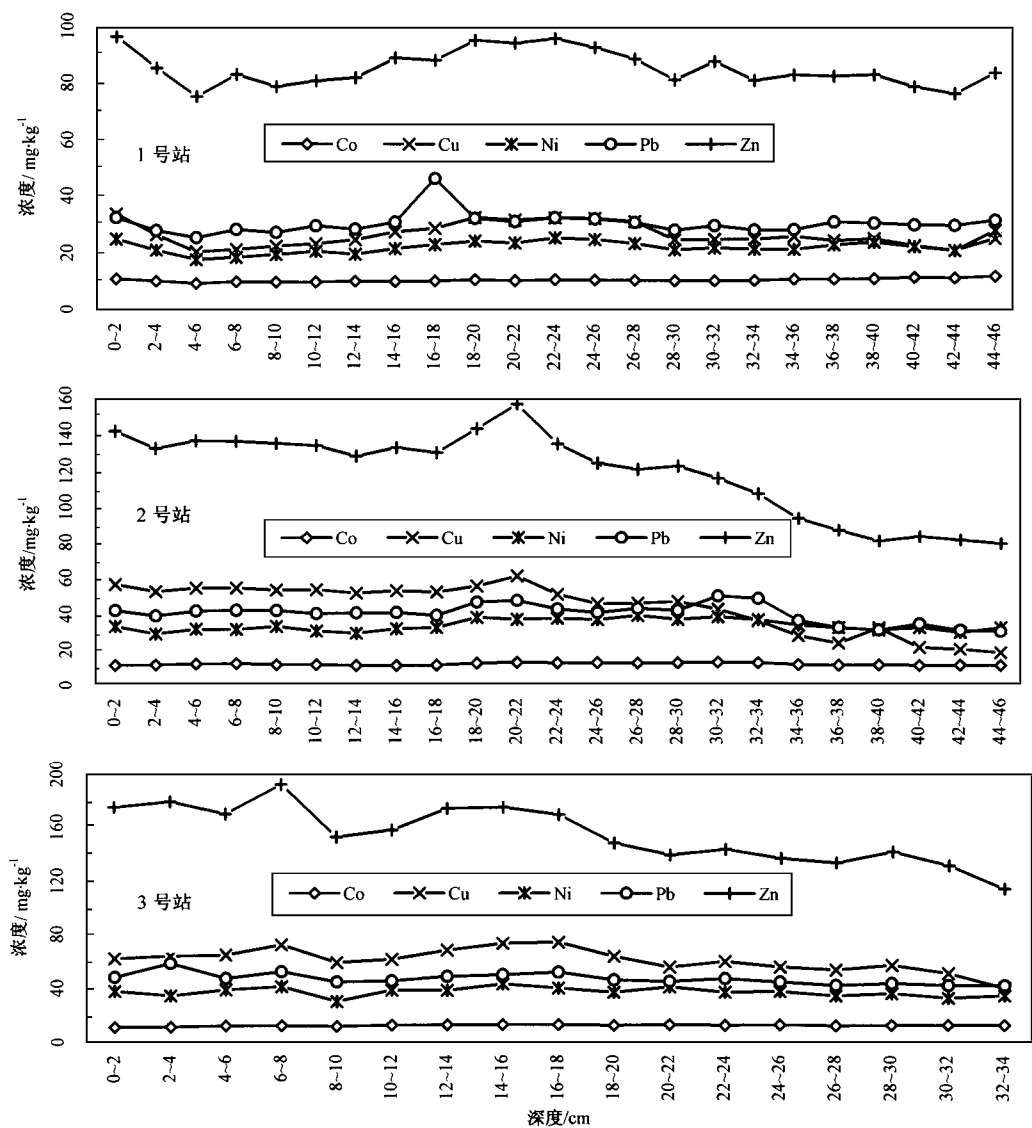


图 2 各站位重金属浓度的剖面分布

Fig.2 The profile distribution of heavy metals in sediments

加快^[10].根据测定结果推算,深圳湾近 60 年来各阶段的平均沉积速率见表 4.根据表 4,可以大致推算出各年代对应的沉积深度(假设 1998 ~ 2000 年的沉积速率与 1995 ~ 1997 年的相同),具体情况见图 3.

由图 2 可以发现,多数重金属元素在 14 ~ 26cm 和 0 ~ 8cm 深度处的浓度相对较高.对照图 3 可以发现,这 2 个深度对应的年代恰好为 1960 ~ 1975 年与 1985 ~ 2000 年.前一段时间恰好是香港经济高速发展的年代,其北部新界

表 4 深圳湾近 60 年来各阶段的平均沉积速率/ $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$

Table 4 The average sedimentation rate of each phase in recent 60 years in Shenzhen Bay/ $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$

年份	1940	1945	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995
速率	0.20	0.22	0.25	0.35	0.50	0.70	1.10	0.60	0.50	0.45	0.48	0.55

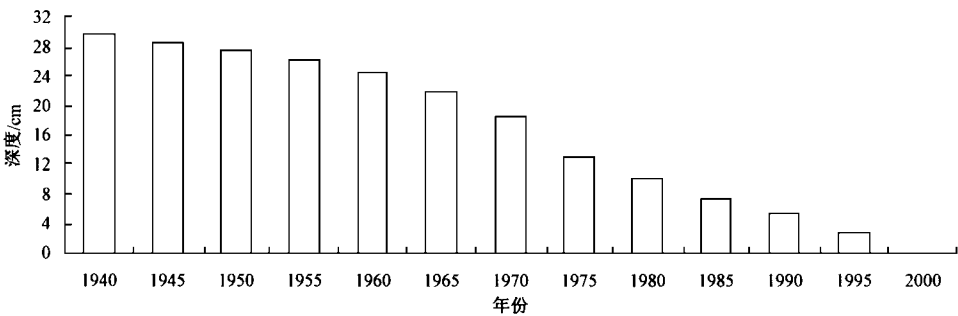


图 3 各沉积深度对应的年代
Fig.3 The sedimentation depth in recent years

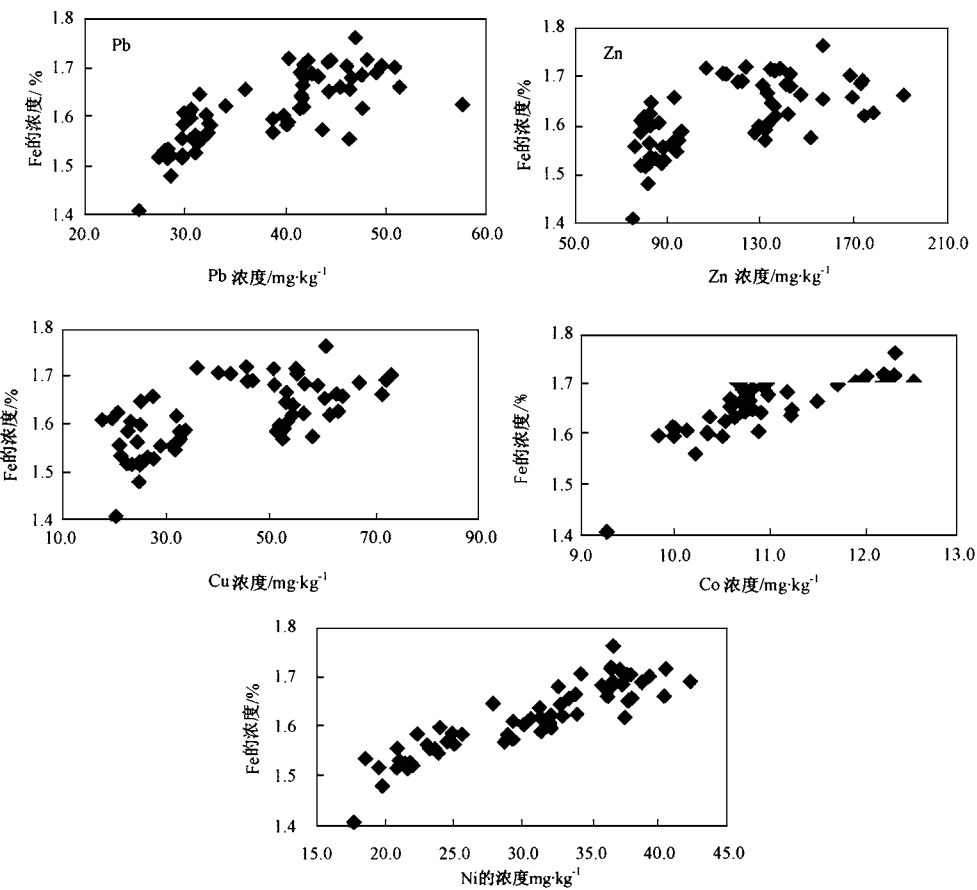


图 4 沉积物中各重金属元素与 Fe 的相关性
Fig.4 The relationships between heavy metals and Fe in the sediments

地区工业迅速发展,大量废水直接排入深圳湾海域,或者通过深圳河流入深圳湾,其中的重金属则迅速进入沉积物中.后一段期间则是深圳和珠江三角洲其它地区经济崛起的年代,大量的工业废水,特别是电子、电器业废水中含有较

多的重金属,这些重金属可直接排入或经过深圳湾河进入深圳湾海域,也可通过珠江口的径流和潮流由深圳湾口进入该海域. 可见,深圳湾沉积物中重金属污染物历史记录的重建,较好地反映了其重金属污染的累

积过程,也较好地解释了人类活动对深圳湾沉积物重金属污染的影响过程与程度.

3.3 来源分析

沉积物中重金属可来自于自然污染源,也可来自于人类活动引起的污染源.利用 Fe 与重金属的相关性,可区分重金属的自然来源和人为来源,自然来源的重金属往往与 Fe 有良好的相关性^[15,16].图 4 为 Fe 与主要重金属元素的关系图.由图 4 可知,Pb、Cu、Zn 与 Fe 相关性较差(Pb 在低浓度与 Fe 表现有一定的相关性),说明这些重金属元素与人为污染有关;而 Ni、Co 则与 Fe 有良好的相关性,说明二者主要为自然来源.

4 小结

(1)深圳湾沉积物中主要重金属的浓度普遍高于中国近海沉积物中的平均背景值,受到一定程度的污染;但低于全球现代工业化前的最高背景值,也低于工业化程度较高区域的近海沉积物中重金属的含量.

(2)沉积物中的 Pb、Cu、Zn 等明显受到人类污染源的影响,而 Ni、Co 则主要为自然来源.

(3)近 20 年深圳经济的快速发展以及 20 世纪 60 至 70 年代香港经济的崛起,对深圳湾沉积物重金属污染累积有明显的影 响.

致谢:对刘文新博士、杜完成和王保贵高工等在样品分析和采集中的鼎力帮助表示衷心感谢.

参考文献:

1 Chen J S, Wang F Y, Li X D et al. Geographical variation of trace elements in sediments of the major rivers in eastern China. *Environmental Geology*, 2000, **39**(12): 1334 ~ 1340.

2 黄小平,唐永奎. 西江河口重金属迁移扩散数值模拟的研究. *热带海洋*, 1992, **11**(4): 6 ~ 11.

3 黄小平. 源解析受体模型在伶仃洋沉积物重金属污染研究中的应用. *热带海洋*, 1995, **14**(1): 1 ~ 6.

4 Li X D, Wai O W H, Li Y S et al. Heavy metal distribution in

sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**: 567 ~ 581.

5 Santschi P H, Nixon S, Pilson M et al. Accumulation of sediments trace metals (Pb, Cu) and total hydrocarbons in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 1984, **19**: 427 ~ 449.

6 Millward G E, Glegg G A. Fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 1997, **44**: 97 ~ 105.

7 Owen R B, Sandhu N. Heavy metal accumulation and anthropogenic impact on Tolo Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**(2): 174 ~ 180.

8 闵育顺,祁士华,张干. 珠江广州河段重金属元素的高分辨沉积记录. *科学通报*, 2000, **45**(增刊): 2802 ~ 2805.

9 Thompson M, Walsh J N. *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd ed. London: Blackie, 1989.

10 林瑞芬,闵育顺,卫克勤等. 珠江口沉积物柱样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境化学意义. *地球化学*, 1998, **27**(5): 401 ~ 411.

11 何悦强,刘少宁,温伟英. 珠江口环境污染特征及防治对策. 见:广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组办公室编. *珠江口海岸带和海涂资源综合调查研究报告文集(四)*. 广州:广东省科技出版社, 1986. 116 ~ 128.

12 L Hakanson. An ecological risk index for aquatic pollution control — A sedimentological approach. *Water Research*, 1980, **14**: 975 ~ 1000.

13 Goldberg E D, Gamble E, Griffin et al. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 1977, **5**: 549 ~ 501.

14 Buckley D E, Smith J N, Winters G V. Accumulation of contaminants metals in marine sediments of historical Harbor, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. *Apply Geochemistry*, 1995, **10**: 175 ~ 195.

15 Presley B J, Taylor R J, Boothe P N. Trace metal concentration in sediments of Eastern Mississippi Bight. *Marine Environmental Resources*, 1992, **33**: 267 ~ 282.

16 Windom H L, Schropp S J, Calder F D et al. Natural trace metal concentration in estuarine and coastal marine sediments of south-eastern United States. *Environmental Science and Technology*. 1989, **23**: 314 ~ 320.