

珠江口外东平海域表层沉积物中痕量污染元素研究

陈正新^{1,2}, 陈小英^{1,2}, 魏合龙^{1,2}, 黄晓彬³

(1. 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 3. 阿尔伯达大学计算机学院, 加拿大 阿尔伯达 埃德蒙顿 T6G2H1)

摘要:利用珠江口外东平海域环境评价资料,对该海域各类沉积物组分中的部份痕量污染元素进行了研究,找出了各沉积物组分中痕量污染元素的分布规律及富集特征,并以《海洋沉积物质量标准(GB18668—2002)》为依据,进行了定量评价。结果表明:痕量污染元素富集主要出现在西部浅水区和东侧航道,明显受河口水动力条件和沿岸人类活动的影响。沉积物中的痕量污染元素的富集,影响因素众多,环境复杂,在研究区大致可归为物源、动能强弱、沉积物性质、理化环境、生物作用等;珠江口外东平海域沉积物环境质量较好,污染较轻,为我国海洋底质I、II类标准。

关键词:珠江口东平海域;沉积物;痕量污染元素;底质环境

中图分类号:P736.41

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)01-0010-11

Trace Pollution Elements in Superficial Deposits at Dongping Sea Area outside the Mouth of Pearl River

CHEN Zhengxin^{1,2}, CHEN Xiaoying^{1,2}, WEI Helong^{1,2}, HUANG Xiaobin³

(1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, the Ministry of Land and Resources, Qingdao, Shandong 266071, China; 2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong 266071, China; 3. . . Department of Computer Science, University of Alberta, Edmonton, Alberta T6G2H1, Canada)

Abstract: Based on the related environmental assessment data of Dongping sea area outside the mouth of Pearl river, the distribution and enrichment characteristics of some metal pollutants in various deposits were analyzed in this paper. Furthermore, the pollutants were quantitatively assessed according to *the National Ocean Sediment Quality Standard* (GB18668-2002). The results showed that the enrichment of trace pollution elements occurred in shallow water area at west side and sea lanes at east side, showing the obvious influences of estuarine hydrodynamic condition and human activity at coast. The sedimentary environment quality in Dongping sea area belongs the I and II type standards of China marine substrate. Many factors influenced the enrichment of trace pollution elements, such as sediment resource, hydrodynamics, sediment characteristics, physical and chemical environment, biological activity, etc.

Key words: Dongping sea area at mouth of Pearl river; deposits; trace polluted element; substrate environment

研究区地处南海北部浅海陆架区,其底质物主要受陆源物质的影响,特别近年来,随着城市人口的增加和工业生产的迅速发展,含有痕量污染元素的工业废水和生活污水大量排放,造成了城市水体沉积物和珠江口外沉积物中的严重污染。这些污染沉积物具有潜在的、长期的危害性,需要对其成因、分布以及迁移规律进行研究,以达到事半功倍的防治效果。

收稿日期:2011-10-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41172228)

作者简介:陈正新(1955—),男,湖南临湘人,研究员,主要从事海洋地质、地球化学等方面的研究。

E-mail: czx5755831@sina.com

20 世纪 80 年代中期以来,诸多学者^[1-6]对珠江口的环境状态、沉积物中污染痕量元素的含量分布状况及其环境影响因素进行过研究,人们不仅关注珠江口和沿海湾内的环境变化,而且高度重视珠江口外海污染问题,但由于多种因素制约,如经费、海域经营管辖、调查难度等问题,到目前止,在珠江口外海域环境污染方面,研究程度远不及珠江口伶仃洋以内及周边河口滩涂地区。

本研究利用珠江口外东平海域进行的环境评价资料,结合前人成果,对该海区底质物中各类沉积物部分痕量元素分别进行了研究,找出了各沉积物组份中痕量污染元素的分布规律及富集特征,以《海洋沉积物质量标准(GB18668-2002)》^[7]为依据,进行了定量评价,为珠江口外海域环境污染治理和评价提供了依据。

研究区虽然是一个开放性的浅海,但受淡水和陆源物质的影响很大,主要为珠江(北江、东江、西江、莫阳江)水系及沿河陆源风化物质。区内潮汐属于不正规半日混合潮类型,落潮流流速普遍大于涨潮流流速,表层流速大于底层流速。在川山群岛与陆地之间的水道中,潮流流速相对较大,在涨急和落急时刻最大流速为 118~128 cm/s,其他海域一般为 10~20 cm/s。涨潮时,珠江口西侧海域流向基本是由 SE 向 NW,珠江口东侧海域流向为自东往西流;落潮时,潮流流向在珠江口西侧往 SE 流,珠江口东侧转为东流。

1 样品采取与分析方法

1.1 样品的获取

采用箱式取样器(容量 0.04 m³)获取了 28 个表层 ZS1~ZS28 沉积物样品,分别进行了沉积物粒度和污染元素同步分析(图 1),痕量元素分析项目有 As、Hg、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn。沉积物样品皆取自表层 0~5 cm 处。野外定位采用 DGPS(difference global positioning system,差分全球定位系统),定位系统中误差小于 5 m。

1.2 分析方法

粒度样制备和测试:粒度分析样品经除有机质,去钙胶结物和洗盐后过筛,粗粒部分(>2 mm)用筛析法获得,细粒部分用英国马尔文(MALVERN)公司生产的 Mastersizer2000 型激光粒度仪分析,粒度分组间距为 $\Phi/4$,样品由“国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室”完成。

痕量元素样品制备和测试:称取 $m = (0.1000 \pm 0.0001)$ g 试样于聚四氟乙烯密闭溶样罐中,加 1 mL 硝酸(1:1)和 3 mL 氢氟酸混匀后加盖密闭,进行一系列冷热处理后待测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr,并用等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

称取 0.1000~0.5000 g 试样于 25 mL 比色管中,加入王水 10 mL,处理后的溶液用冷原子荧光法测定 Hg。

称取 0.3000~0.5000 g 试样于 25 mL 比色管中,加新配制的(1+1)王水 10 mL,处理后的溶液用原子荧光法测定 As。

2 海区表层沉积物分布特征

研究区内表层沉积物大体可分为六种类型。细粒沉积物(包括砂质粘土、粉砂质粘土)多分布在河口湾内(如内伶仃洋、磨刀门湾口、黄茅海等)和沿岸水深小于 10 m 的滩涂区,与岸线基本平行;粉砂为主体的沉积物(包括砂质粉砂、粉砂、粘土质粉砂、粘土-粉砂混合等)多分布于沿 20 m 等深线一带的滨海区域、内伶仃

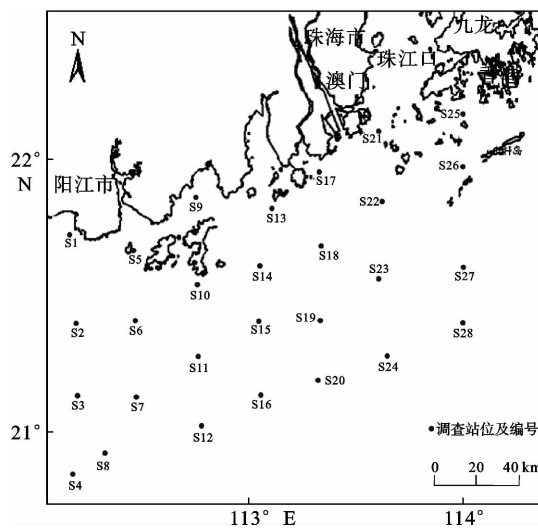


图 1 研究区位置及站位分布图

Fig. 1 The location of studying area and distribution of stations

洋湾口、研究区东部(如香港南部海域、佳蓬列岛以南的大部份海域);细砂为主体沉积物(包括中细砂、细砂、砂、粘土质砂、粉砂质砂等)多分布在万山群岛以南的广大区域,呈东北-西南向展布,水深大约为 50~70 m 之间;中、粗砂为主体的沉积物(粗砂、中粗砂、粗中砂、中砂、细中砂等)主要分布于加蓬列岛西南和高栏列岛东南部外海海域,呈近南北向狭长带分布,水深多在 25~60 m 间,另外,各河口湾及岛屿湾内也有不同程度分布;极粗(砾砂)沉积物(砾、砂砾、砾砂等)也分布在中、粗砂沉积区内,呈长条带状透境体,走向呈近于南北向,范围仅局限在 30~55 m 水深内;粘土-粉砂-砂的混合沉积物是本区主要沉积物,分布范围广,主要分布在两个区:

西片区,位于海陵岛和上川、下川岛的正南外海陆架上,水深约 20~50 m,从大濠岛外的桂山岛经万山群岛呈 45°(东北-西南)方向展布;东片区,分布于佳蓬列岛正南水深 50 m 以深的海域,个别地方被粉砂所覆盖。东西两大片可能原为一类沉积物,只是中间被粗粒沉积物(粗砂和砾砂)所覆盖而分开。整个研究区沉积物中值粒径分布见图 2。

2.1 周边沉积物中痕量污染元素含量特征

资料表明,珠江口区底质物中 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Hg 的含量如表 1 所示。Cu、Zn、Cd 和 As 的含量在河口区较高,Cr 在近岸海区含量较高,Pb 和 Hg 在珠江口海区含量较高。

表 1 珠江口及邻区底质物部分痕量污染元素含量特征表

Tab. 1 The content of several trace pollution elements in the substrates at the mouth of Pearl river and nearby seabed wt/10⁻⁶

地区	元素含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
广东沿海 ^[1]		92.33	16.97	53.33	0.10	29.33	11.00	0.09
珠江口 ^[4]		56.40	39.02	110.85	0.34	59.43	5.24	0.35
磨刀门河口 ^[6]		24.62	85.51	130.44	1.70	15.24	26.87	0.03

2.2 研究区表层沉积物中痕量元素含量分布特征

本研究中表层沉积物痕量污染元素评价标准采用《中华人民共和国海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)》^[7],标准含量分级值见表 2。应用该标准,对研究区部分痕量污染元素在黏土、粉砂、砂和砂-泥混合(砂、粉砂和黏土含量皆大于 25%,下同)组分中的含量分别进行了评述。

东平海域表层沉积物全样中的 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Hg 平均含量和变化值见表 3,在黏土(包括砂质黏土和粉砂质黏土,下同)中的平均含量和变化值见表 4,粉砂(包

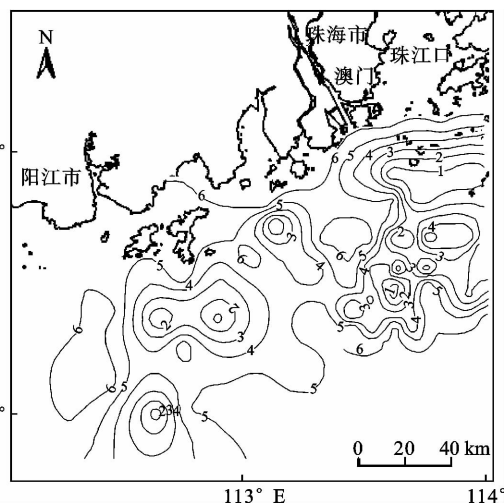


图 2 沉积物中值粒径分布图

Fig. 2 The distribution of the mean grain sizes (Mz) of deposits

表 2 海洋沉积物质量标准表^[7]

Tab. 2 The quality standard of marine deposits wt/10⁻⁶

项目	第一类	第二类	第三类
Hg 含量	0.2	0.5	1.0
Cd 含量	0.5	1.5	5.0
Pb 含量	60.0	130.0	250.0
Gr 含量	80.0	150.0	270.0
As 含量	20.0	65.0	93.0
Cu 含量	35.0	100.0	200.0
Zn 含量	150.0	350.0	600.0

括砂质粉砂和黏土质粉砂,下同)中平均含量和变化值见表 5,砂(包括粉质砂和黏土质砂,细砂-砾砂,下同)中平均含量和变化值见表 6,各类型沉积物中污染元素含量加权值列于表 7。

表 3 研究区表层沉积物(全样)痕量污染元素含量表

Tab. 3 The content of several trace elements in the superficial deposits in studying area wt/10⁻⁶

性质	元素含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
		平均值	58.61	26.35	93.91	0.14	32.64	11.30
	最小值	12.80	4.80	18.10	0.03	14.30	4.13	0.019
	最大值	94.30	55.60	142.00	0.58	57.80	26.50	0.016
标准值 ^[7]	I	80.00	35.00	150.00	0.50	60.00	20.00	0.200
	II	150.00	100.00	350.00	1.50	130.00	65.00	0.500
	III	270.00	200.00	600.00	5.00	250.00	93.00	1.000

表 4 黏土中部分痕量污染元素含量表

Tab. 4 The content of several trace pollution elements in the clays wt/10⁻⁶

性质	元素含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
		平均值	66.35	30.91	108.28	0.16	36.26	12.66
	最小值	44.30	12.90	63.60	0.07	21.30	4.13	0.019
	最大值	94.30	55.60	142.00	0.58	57.80	26.50	0.016
标准值 ^[7]	I	80.00	35.00	150.00	0.50	60.00	20.00	0.200
	II	150.00	100.00	350.00	1.50	130.00	65.00	0.500
	III	270.00	200.00	600.00	5.00	250.00	93.00	1.000

表 5 粉砂中部分痕量污染元素含量表

Tab. 5 The content of several trace pollution elements in the silts wt/10⁻⁶

性质	元素含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
		平均值	81.55	39.65	130.50	0.28	43.75	18.70
	最小值	70.60	30.70	110.00	0.19	38.10	15.20	0.019
	最大值	92.50	48.60	150.00	0.36	49.40	22.20	0.016
标准值 ^[7]	I	80.00	35.00	150.00	0.50	60.00	20.00	0.200
	II	150.00	100.00	350.00	1.50	130.00	65.00	0.500
	III	270.00	200.00	600.00	5.00	250.00	93.00	1.000

表 6 砂中部分痕量污染元素含量表

Tab. 6 The content of several trace pollution element in the sands wt/10⁻⁶

性质	元素含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
		平均值	31.06	10.16	44.46	0.05	19.61	5.53
	最小值	12.80	4.80	18.10	0.03	14.30	4.43	0.019
	最大值	54.70	14.40	75.70	0.08	23.30	7.27	0.016
标准值 ^[7]	I	80.00	35.00	150.00	0.50	60.00	20.00	0.200
	II	150.00	100.00	350.00	1.50	130.00	65.00	0.500
	III	270.00	200.00	600.00	5.00	250.00	93.00	1.000

表 7 沉积物中痕量污染元素加权值表

Tab. 7 The weighted value of trace pollution elements in the deposits

wt/10⁻⁶

沉积物 元素 含量	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg
黏土	27.93	28.89	28.72	25.48	27.42	26.27	30.20
粉砂	34.33	37.06	34.62	44.27	33.08	38.80	36.64
砂	13.07	9.50	11.79	7.96	14.83	11.48	8.05
全样	24.67	24.63	24.91	22.29	24.68	23.45	25.12

2.3 研究区痕量污染元素分布

2.3.1 铬(Cr)

从图 3 可以看出,相对高含量区主要分布于南、北部,高含量等值线的分布基本平行于海岸走向,含量约 $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。北部最大值可达 $94.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,位于下川岛西北部(ZS5 站),含量值 $\geq 80 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,几个站位分别位于 ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17、ZS21 站点上,位于河口和沿岸浅滩上,水深皆在 30 m 以浅,沉积物主要为粉质黏土。南部高含量值相对北部要低一些,含量值多在 $40 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 之间,大于 $\geq 60 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的值站位分别为 ZS3、ZS27、ZS28,水深多在 50 m 以深,沉积物多为黏土-粉砂-砂混合类型,含量等值线走向基本与北部的高含量区保持一致。中间一片较宽阔的地带含量值都很低,多在 $20 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 以下,其中高栏列岛东南部和佳蓬列岛西南大片区域含量最低,ZS19 号站位只有 $12.8 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 是本区最低值,其它几个站位含量值也都在 $40 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 以下,这些低含量值区的沉积物主要为中、粗砂和砾砂。

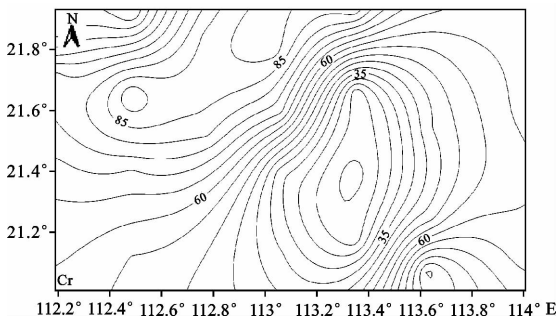


图 3 铬元素含量分布图(wt/10⁻⁶)

Fig. 3 The content and distribution of Cr elements in the research area (wt/10⁻⁶)

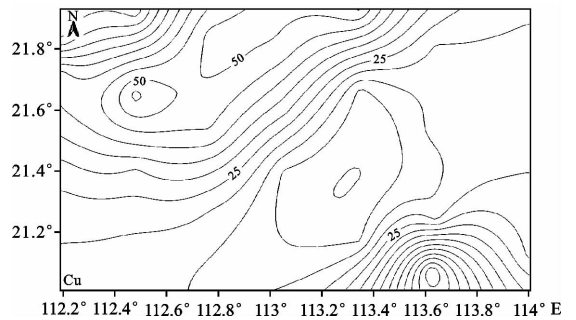


图 4 铜元素含量分布图(wt/10⁻⁶)

Fig. 4 The content and distribution of Cu elements in the research area (wt/10⁻⁶)

2.3.2 铜(Cu)

高含量值分布主要位于北部,高含量值等值线分布近似平行于海岸线,含量 $\geq 35 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的分别为 ZS1、ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17、ZS21 七个站位,全分布在岸滩的岛屿附近和河口区(图 4),水深为 10 m 左右,最高值 $75 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 位于奥门东南浅滩上,最低值位于 ZS19 号站位上,为 $4.8 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,沉积物为砾砂。高含量值区域的沉积物主要为粉质黏土。其含量分布特征很有规律,Cu 的含量由岸到外海明显呈由高到低的梯度分布,沉积物粒径从浅滩到深水区也由细到粗递变。

2.3.3 锌(Zn)

高含量值分布主要位于南、北部,高含量值等值线分布与 Cu 元素类似,也近似平行于海岸线,含量值 $\geq 150 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 分别为 ZS5、ZS13、ZS17、ZS21 四个站位,ZS5 位于下川岛西北边,含量值达 $153 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,ZS13 站位于高栏列岛南边附近,含量值达 $151 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,ZS17 和 ZS21 位于摩刀门河口外东西两侧,含量

值皆为 $176 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 是本区的最高值。南侧外海区虽然含量没有超过 $100 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 但相对本区的低值来讲, 也是一个较高含量值比较集中的海区(图 5)。北部浅滩区(水深小于 10 m)沉积物主要为粉质黏土, 南部深水区(大于 50 m)多为黏土-粉砂-砂混合型底质, 而位于 ZS18、ZS19、ZS20 站位上的砾砂区是最低含量点, 分别为 26.5×10^{-6} 、 21.7×10^{-6} 、 $18.1 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。

2.3.4 镉(Cd)

高含量值分布主要位于北部, 高含量等值线分布基本近似平行于海岸线展布(图 6), 含量值 $\geq 0.5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 为 ZS17 站位, 含量值最高为 $0.576 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 位于摩刀门口外西侧, 高栏列岛东侧, 水深小于 10 m, 沉积物为粉质黏土。最低值位于 ZS19 和 ZS20 号站位, 皆为 $0.025 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 沉积物为砾砂。分布规律是沿岸水深 $< 10 \text{ m}$ 和水深 $> 50 \text{ m}$ 的区域含量相对较高, 中间地带含量较低, 并与沉积物类型相对应。

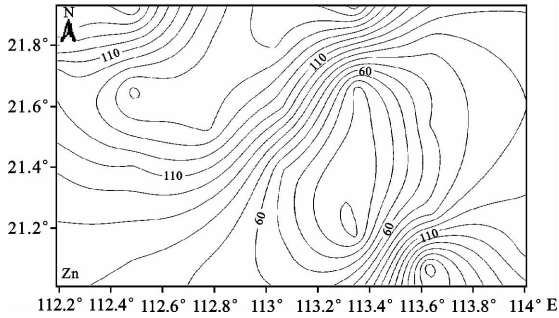


图 5 锌元素含量分布图($\text{wt}/10^{-6}$)

Fig. 5 The content and distribution of Zn elements in the research area ($\text{wt}/10^{-6}$)

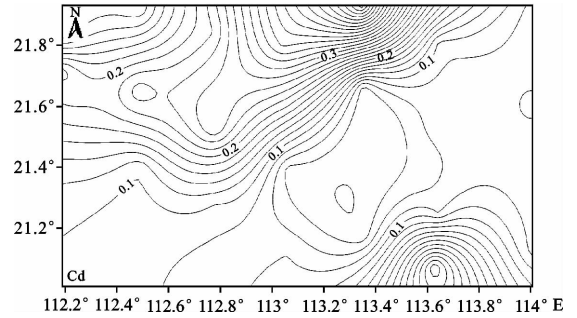


图 6 镉元素含量分布图($\text{wt}/10^{-6}$)

Fig. 6 The content and distribution of Cd elements in the research area ($\text{wt}/10^{-6}$)

2.3.5 铅(Pb)

本研究区无含量值超过 $60 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的站位, 相对高含量值分布主要位于北部, 高含量等值线分布与前面几种元素一样, 基本平行于海岸线展布(图 7), 含量值最大为 $57.8 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的 ZS21 站位, 位于摩刀门口外东侧, 奥门东南约 10 多 km 的海域, 水深小于 10 m, 沉积物为粉质黏土。最低值位于 ZS20 号站位, 皆为 $14.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 沉积物为砂砾。总的含量分布趋势是北高南低, 基本由北往南呈不断降低的趋势, 与沉积物由北往南逐渐变粗的趋势是吻合的。

2.3.6 砷(As)

高含量值分布主要位于北部, 高含量等值线分布基本平行于海岸线展布(图 8), 含量值 $\geq 20 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 站位为 ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17、ZS21 等 6 个点, 这些点皆分布于北部沿岸的河口和海湾区内, 含量值最高为 $26.5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 位于摩刀门口外东西两侧的 ZS17 和 ZS21 站位处, 水深小于 10 m, 沉积物为粉质黏土。最低值位于 ZS24 站位, 含量值 $4.13 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 沉积物为砾砂。总的含量分布趋势是北高南低, 基本由北

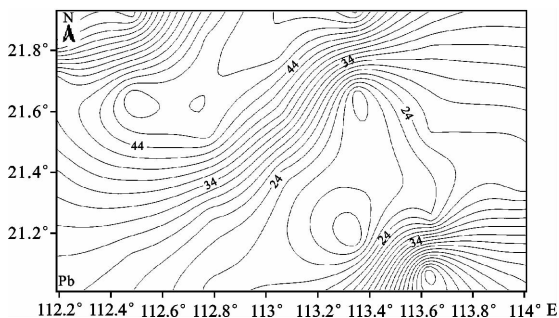


图 7 铅元素含量分布图($\text{wt}/10^{-6}$)

Fig. 7 The content and distribution of Pb elements in the research area ($\text{wt}/10^{-6}$)

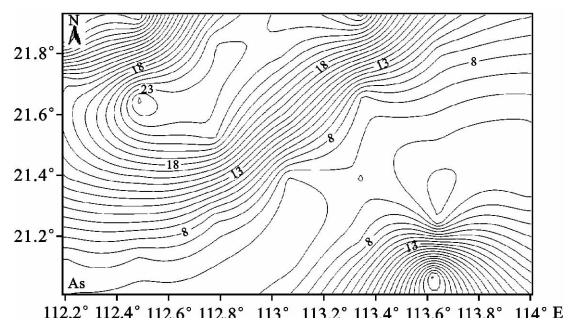


图 8 砷元素含量分布图($\text{wt}/10^{-6}$)

Fig. 8 The content and distribution of As elements in the research area ($\text{wt}/10^{-6}$)

往南呈不断降低的趋势分布,与沉积物由北往南逐渐变粗的趋势相吻合。

2.3.7 汞(Hg)

高含量值分布也主要位于北部,高含量等值线分布与其它六类元素一样,基本近似平行于海岸线展布(图 9),含量值 $\geq 0.20 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 站位为 ZS9、ZS17、ZS21 等 3 个点,分别为 0.259×10^{-6} 、 0.234×10^{-6} 、 $0.257 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,这些点分布于上川岛北部海湾区内(ZS9)和摩刀门口东西两侧(ZS17、ZS21),水深小于 10 m,沉积物为粉质黏土。最低值位于 ZS19 站位,含量值为 $0.019 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,沉积物为砾砂。总的含量分布趋势北高南低,基本由北往南呈不断降低的趋势,与沉积物由北往南逐渐变粗的趋势也是吻合的。

3 环境质量评价

3.1 铬(Cr)

从研究区 Cr 的含量分布特征看,含量变化范围为 $12.8 \times 10^{-6} \sim 94.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,平均为 $58.61 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ (表 3)。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2),铬的第 I 类标准为 $\leq 80 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,第 II 类标准 $\leq 150 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 来分析,本研究区含量值 $\geq 80 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的站点只有 6 个(ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17、ZS21),且皆位于北侧沿岸河口和海湾内(图 3),而其它区域的

底质含量远小于第 I 类标准值。总体来讲,研究区的海洋底质环境比较好,北部底质环境虽然达不到最佳环境,但也未见超第 II 类标准的值,因此可以认为研究区水深 10 m 以内的底质环境适应于一般工业用水区,滨海风景旅游区。本区其它水深 10 m 以深的海域底质环境达 I 类标准,适用于海洋渔业水域、海洋自然保护区、珍稀与濒危生物自然保护区、海水养殖区、海水浴场、人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区及与人类食用直接有关的工业用水区。

3.2 铜(Cu)

该元素的含量变化范围为 $4.8 \times 10^{-6} \sim 55.6 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,平均为 $26.35 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ (表 3)。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2),Cu 的第 I 类标准为 $\leq 35 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,第 II 类标准 $\leq 100 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 来分析,本研究区含量值 $\geq 35 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的站点为 6 个(ZS1、ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17),且皆位于北侧沿岸河口和海湾内(图 4),而其它区域的底质含量值小于第 I 类标准值,为优质海洋底质环境。虽然北部沿岸滩涂区海洋底质环境只能是比较好,但也没有见超第 II 类标准的值,可作为一般工业用水区、滨海风景旅游区环境使用。

3.3 锌(Zn)

表 3 表明,Zn 的含量变化范围为 $18.10 \times 10^{-6} \sim 176.0 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,平均为 $93.91 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2),Zn 的第 I 类标准为 $\leq 150 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 来评价本区底质环境,有 4 个站点的含量值超第 I 类标准值,分别是 ZS5、ZS13、ZS17 和 ZS21,超标虽然不是很高,在第 I 类标准边界值附近,但也只能定为第 II 类底质环境标准,可作为一般工业用水区、滨海风景旅游区环境使用。

3.4 镉(Cd)

本区 Cd 的含量特征表明(表 3),含量变化范围为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.58 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,平均为 $0.14 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2),Cd 的第 I 类标准为 $\leq 0.5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,第 II 类标准 $\leq 1.50 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 来分析,本研究区只有万山群岛西北部的 ZS21 站点稍有超 I 类标准值,为 $0.58 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,其它区域的底质环境为最佳,可用作为海洋渔业水域、海洋自然保护区、珍稀与濒危生物自然保护区、海水养殖区、海水浴场、人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区及与人类食用直接有关的工业用水区。

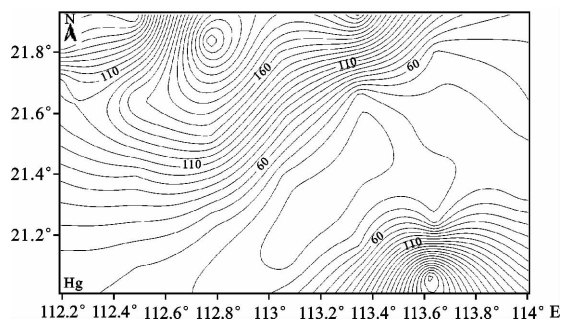


图 9 汞元素含量分布图($\text{wt}/10^{-6}$)

Fig. 9 The content and distribution of Hg elements ($\text{wt}/10^{-6}$)

3.5 铅(Pb)

Pb 元素的含量变化范围为 $14.3 \times 10^{-6} \sim 57.8 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 平均为 $32.64 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ (表 3)。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2), Pb 的第 I 类标准为 $\leq 60 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 研究区含量值皆 $< 60 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 单项环境指标为最佳元素之一, 为优质海洋底质环境。

3.6 砷(As)

从研究区 As 的含量分布特征看, 含量变化范围为 $4.13 \times 10^{-6} \sim 26.5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 平均为 $11.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ (表 3)。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2), 砷的第 I 类标准为 $\leq 20 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 第 II 类标准 $65 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 来分析, 研究区含量值 $\geq 20 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 的站点有 6 个(ZS5、ZS9、ZS10、ZS13、ZS17、ZS21), 且皆位于北侧沿岸河口和海湾内, 而其它区域的底质含量值远小于第 I 类标准值。总体来讲, 本区的海洋底质环境处于较佳状态, 未见达第 II 类标准的值, 依标准(GB21668-2002)的准则, 可以评定本区水深 10 m 以内的底质环境适应于一般工业用水区, 滨海风景旅游区, 其它水深 10 m 以深的海域底质环境达 I 类标准。

3.7 汞(Hg)

Hg 元素的含量变化范围为 $0.019 \times 10^{-6} \sim 0.160 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 平均为 $81.59 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ (表 3)。根据海洋沉积物质量标准(GB21668-2002)规定(表 2), Hg 的第 I 类标准为 $\leq 0.2 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 本研究区含量值皆 $< 0.2 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, 单项环境指标为最佳元素之一, 研究区底质基本未受污染, 为优质海洋底质环境。

总之, 研究区内 Pb、Hg 含量是本区最低的元素, 为海洋底质最佳环境; Cu、Zn、Cd、Cr、As 等元素浓度大部分在 I 类海洋沉积物标准值范围之内, 部分 As、Cu、Cr 的浓度指标超出 I 类, 位于 II 类海洋底质环境, 只有 1 个样品的 Cd 浓度指标略超出一类海洋沉积物指标。平面上距离珠江口较近的西北侧含量偏高, 但都未超出 II 类海洋沉积物标准值范围, As、Cu、Cr 指标超过一类海洋沉积物标准的超标率分别为 21.4%、25%、21.4%。

4 成因分析

4.1 污染物的来源

众所周知, 位于滨浅海的沉积物多为陆源物质的输入, 而陆源物进入海洋的途径主要有河流、风等。人类活动、工业生产、农业种植产生了大量污染物质, 其中大多数通过流水、风、大气降水进入海洋, 这些作用, 单位时间内的沉积虽然是微量的, 但在日久天长的运作中, 就会在海底沉积物中积累, 形成面上或局部地区的富集。研究认为, 本区污染源的远近和众寡都直接影响到研究区污染元素的含量变化。广东沿海经济发达, 工厂密布, 再加上珠江源远流长, 沿河产生的大量陆源污染物进入河口或沿岸海湾内。《广东省海洋环境质量公报》显示, 珠江流域及珠江口海域已经连续 7 年被列为“严重污染区域”, 2005 年经对珠江、韩江梅溪河支流和深圳河进行的监测显示, 珠江入海的污染物总量最高, 污染物入海总量约为 200 万 t, 占三条河流入海污染物总量的 99.5%, 其中重金属和 As 含量珠江分别达 6 808 和 2 840 t, 韩江梅溪河支流分别达 91 和 1 t, 深圳河分别达 30 和 1 t^[8]。同年对珠江三角洲近岸海域海洋地质环境调查表明, 珠江口近岸海域约有 95% 的海水被重金属(痕量元素)、无机氮和石油等有害物质重度污染。2008 年发布的《广东省海洋环境质量公报》显示, 珠江、深圳河等河流携带入海的重金属和 As 超过 1.2 万 t; 2009 年广东省近岸海域污染面积比 2008 年增加 12.33%, 其中严重污染海域面积约达 3 800 km²。

显而易见, 河口和沿岸海湾具有优先捕获污染物的条件, 富集的程度自然也相对陆架外海要高得多, 再者港湾和近岸先期富集痕量元素的沉积物, 也是外海底质中污染痕量元素的第二物源, 当这些元素携沉积物进入相对低能的环境时, 会与沉积物一起暂存, 在后期海流、波浪等动力作用下, 发生再次迁移。这种现象在研究区得到了证实。就本文所述七类污染痕量元素, 无论其含量是超标还是不超标, 在河口和沿岸湾内相对浓度都要比外海高(图 3—图 9), 特别明显的是摩刀门河口两侧的 ZS17 和 ZS21 站点, 是本研究所有污染元素高浓度区, 说明了污染元素的来源可能为陆源所致这一主因外, 还可能与这些污染元素的本身性质及赋存状态、方式有关, 需进一步研究。

4.2 与粒级的关系

底质的粒度类型是控制痕量污染元素含量和分布的重要因素,从研究的结果分析,本文的结论与前人的资料一样,底质中这些痕量污染元素的富集度与分散现象与底质的粒径大小有密切关系。从表 4—表 6 可以看出:Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Hg 在黏土、粉砂、砂中均值含量及区间变化,根据它们在各粒级中的加权值(表 7),也可看出它们彼此间的含量变化关系。Cr 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 27.93%、34.33%、13.07%、24.67%(表 7),Cu 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 28.89%、37.06%、9.5%、24.63%(表 7),Zn 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 28.72%、34.62%、11.79%、24.91%(表 7),Cd 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 25.48%、44.27%、7.96%、22.29%(表 7),Pb 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 27.42%、33.08%、14.83%、24.68%(表 7),As 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 26.27%、38.8%、11.48%、23.45%(表 7),Hg 在黏土、粉砂、砂及全(混合)样中分别占 30.2%、36.64%、8.05%、25.12%(表 7)。各元素含量值最高是粉砂,其次是黏土,砂最低。这一现象在周边也同样存在,在珠江口^[4-5]、广东沿海^[1]、磨刀门河口^[6]亦是该规律。何悦强等^[1]认为,黏土和黏土质粉砂能在其表面产生很强的吸附性胶体,从而捕获水体中的痕量元素。有机质的吸附也能增加细粒物质中的痕量污染元素含量,使得细粒物质中的痕量污染元素增高。粉砂级中的痕量污染元素增高,可能与这些元素以多个相态存在有关,有待于进一步研究。

4.3 水动力影响

物理自净是海洋最重要的天然作用过程,其能力的大小和快慢,取决于一个地区的动力能量强弱,进出的水体是否畅通。研究区这样开阔型的海域,最大落潮流流速可达 128 cm/s,涨潮流流速可达 118 cm/s,本研究的模拟计算结果表明,在川山群岛以南水道中,一个潮周期内,水质点的最大可能运移距离为 12.5 km,在担墩岛以南海域,水质点的最大可能运移距离为 10.2 km,可见潮流运移物质的功能是强大的。由风海流、沿岸流和潮致的余流,在川山群岛和担墩岛以南海域流速分别为 11.3 和 5.8 cm/s,流向分别为 194.9°和 248.5°,它对沿岸物质的扩散和化学物质的稀释起到了推波助澜作用。沿岸流的作用,对珠江口内和广东沿岸的污染物质的稀释和搬运功效,对海域的洁净作用贡献是巨大的。波浪作用,可造成颗粒间相互反复碰撞,即可致粗粒物质细化,也可破坏颗粒间的絮凝作用,使原有的胶体和正负电荷发生改变,导致痕量元素重新组合。

总之,自然存在的动力作用对研究区沉积物的沉积和化学物质的稀释、转移影响很大。潮汐涨落、海流和波浪运动,使入海污染物质迅速扩散、稀释,减少了污染物质沉淀聚集的机会和条件,降低了污染物的浓度。特别是研究区的物质来源受一年之中的枯水期和汛期的变化影响很大,枯水期,陆源物质输入减少的同时,污染物的来量也减少,汛期虽然污染物量增加,但稀释和排泄的功能也增强,所以这种自然的力量,使得海底沉积物质量环境保持了良好态势,人们应该充分利用和保护,使之持久地造福于人类。

4.4 理化环境影响

痕量污染元素在水相和固相中的存在总是互相转化的,这种转化与元素本身化学性质有关,更与所处环境有关,当环境变得利于元素向沉积物转移(如水相中离子浓度较高或元素的亲和性偏向于固相)时,水相中的元素便会向固相的颗粒转移,被吸附或进入分子晶格中,否则,反之。其转移形式是多样而复杂的,其中与水环境如 pH、温度、盐度等有直接的关系。

罗伟权等^[2]在不同 pH 值范围对 Cd 进行了试验,在 pH 为 7.6 时,Cd 的吸附量为 $1.87 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,占 17.54%;pH 到 8.5 时,吸附量为 $3.62 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$,占 33.96%。研究区的 pH 值在 7.5~8.3,盐度在 27%~30%,利于镉的富集。魏俊峰等^[9]在对广州市污染物释放试验中认为,污染沉积物中的释放主要是在酸性(pH<4)条件下发生,并且释放率随 pH 的升高而迅速降低,Cu、Pb、Zn 对其反映较敏感。研究区虽然 pH 不会达到如此低,但足以说明元素的吸解与 pH 是有直接关联的。

Dai 等研究了喀拉海附近的鄂毕和叶尼塞河口区后认为,Cd 的浓度随盐度的变化是比较复杂的,在盐度 0%~10%范围内,其浓度是增加的,之后随着盐度的增加,其浓度下降,直到盐度达到 25%时,然后浓度再度增加。罗伟权^[2]的实验也证明 Hg 和 Cd 在滨海区沉积物中的吸附是随着盐度的增加而强度减弱。在

研究区 Hg 和 Cd 含量虽然与学者们的研究成果相符,但实际的含量值变化未必能遵循这一规律,盐度的变化对其影响只是一方面,自然界中其影响因素太多,环境变化复杂,所以其含量值的变化还应综合考虑。

温度对一个地区的痕量污染元素含量值的变化是有影响的,一般情况,沉积物中的含量随着研究区的温度升高含量值增加,罗权伟等^[2]经温度实验证明,在同样的环境如盐度、浓度、pH 值都不变的理想前提下,Hg 和 Cd 在 25°时沉积物分别吸附了 46.10% 和 4.05%,当温度升到 35°时,分别吸附了 65.03% 和 21.55%。研究区虽然处于亚热带环境,夏季在淇澳岛东南海域表层水温一般可达 28.8°C,在万山群岛附近表层水温一般为 22.1°C,最高、最低水温分别可达 29.1°C 和 21.9°C。这一温度有利于 Hg、Cd 的固聚,从研究区的 Hg、Cd 含量分析,本区的温度高对 Hg、Cd 含量有一定影响,但其影响程度有待于专门研究。

4.5 生物环境影响

生物作用对痕量污染元素的富集起到了一定作用,这是大家所共知的。生物生长过程,吸食大量水体和沉积物中的污染元素,特别是底栖生物(如甲壳类和软体类)对沉积物影响最为明显。唐永奎^[11]在研究了珠江口沙井海域的多类生物后认为:牡蛎含 Cu $1 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Zn $63.3 \times 10^{-6} \sim 946.8 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Pb $0.04 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cd $0.001 \times 10^{-6} \sim 1.258 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cr $0.003 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Hg $0.0126 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$;甲壳(青蚶和虾)类含 Cu $10 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Zn $15.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Pb $0.5 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cd $0.62 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cr $0.15 \times 10^{-6} \sim 0.41 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Hg $0.0267 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$;渔(虾虎鱼和舌鳎鱼)类含 Cu $1.75 \times 10^{-6} \sim 2.65 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Zn $6.92 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Pb $0.31 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cd $0.07 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Cr $0.29 \sim 0.61 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$, Hg $0.0477 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。作者在研究了青岛海域痕量污染元素后具有同样的结果,鱼类中痕量污染元素的浓度最低,甲壳类最高,底栖生物远大于浮游生物的含量。文献^[12]的研究结果表明:青岛海域经济生物对各痕量组分具有明显的富集作用,Cd、Hg 在某些生物体内的湿重浓度甚至超过了沉积物的浓度,与底层水比较,生物体中的 Pb、Cd、Cr 的含量要高出 2~3 个数量级,As、Cu、Zn 则高出 3~4 个数量级,Hg 可高出约 3 个数量级。

生物对沉积物中痕量污染元素的影响过程是极其复杂的,它既能聚集元素,净化局部区域水质,但也是底质物中的二次污染源,它本身在还原条件下,可转化为还原态化合物,形成难溶性化合物,增加沉积物中的含量,另一方面,海洋中的微生物的作用,又可形成可溶性有机化合物,为沉积物提供物源。更有甚者,生物生长过程中累聚的痕量污染元素,能通过粪便和尸骨又回到沉积物中,造成沉积物中局部痕量污染元素的富集,增加其含量。

综上所述,元素赋存在沉积物中都只是一个相对动态平衡过程,浓度、环境的改变将会导致平衡被破坏,在海水中,复杂的物理和化学环境的变化在不间断地进行着,因而元素从水体被吸附或进入到沉积物中,或沉积物中向水体中的释放也是在不间断的进行着,所谓含量的众寡只是一种暂时的平衡,人们常说的二次污染,实际上就是水体和沉积物之间元素的相互转化。这一作用过程,使研究治理某一海域的污染环境成为可能。因此,在进行海域环境治理时,除了应严格控制污染源外,还应利用元素的相互转化特点和强大的水体交换作用来进行天然的自净,以达到环境的治理和预防。

5 结论

通过对珠江口外表层沉积物中痕量污染元素的综合研究,认为其影响因素主要有:①陆源污染物输入;②径流及海洋动力作用;③沉积物所处介质中的理化指标(pH 值、盐度、温度、有机质);④沉积物本身性质(粒径大小)等。本区沉积物中七类痕量污染元素的共同特点是河口和港湾区相对含量要高,虽然其含量值偏高,但按国家标准来衡量,研究区 Pb、Hg 为本区最佳海洋底质环境;Cu、Zn、Cd、Cr、As 等大部分在一类海洋沉积物标准值范围之内,部分 As、Cu、Cr 的浓度指标超出一类,位于二类海洋底质环境,只有 1 个样品的 Cd 浓度略超出一类海洋沉积物指标;纵向上距离珠江口较近的西北侧含量偏高,但也未超出二类海洋沉积物标准值范围,As、Cu、Cr 指标亦即超过一类海洋沉积物标准的 21.4%、25%、21.4%。

其成因分析认为:污染源是主因,其远近和含量也都直接影响到研究区污染元素的含量变化,2005 年的监测显示,珠江入海的污染物总量约为 200 万 t/a;沉积物的性质即粒径大小对污染元素的富集起到了决定

性作用,粉砂级粒径是本区含量最高值,其次是粘粒级,再次为砂粒级;强大的涨落潮流流速、风海流、沿岸流、潮致余流、波浪作用,对珠江口内和研究区污染物质起到了相当大的洁净作用,它们的稀释和搬运功能,对海域的洁净作用贡献是巨大的;研究区痕量污染元素的富集与水环境如 pH、温度、盐度等有直接的关系,水体中 pH、温度、盐度的升高,利于污染元素的富集,对水体来讲,起到了洁净作用;生物作用对痕量污染元素的富集起到了积极作用,特别是底栖生物,它既能聚集元素,净化局部水质,但也是底质物的二次污染源,粪便和尸骨可造成沉积物局部痕量污染元素的富集。

参考文献:

- [1]何悦强,温伟英. 广东沿海底质某些重金属含量及其分布规律的探讨[J]. 热带海洋,1982,1(1):58-71.
HE Yueqiang, WEN Weiyang. Distribution and concentrations of some heavy metals in the offshore bottom sediments, Guangdong province[J]. Tropic Oceanology,1982,1(1):58-71.
- [2]罗伟权,何清溪,陈国清,等. 珠江口海域沉积物对汞、镉的吸附及其解吸作用的研究[J]. 热带海洋,1983,2(2):126-132.
LUO Wei-quan, HE Qing-xi, CHEN Guo-qing, et al. A study on the adsorption of sediments by mercury and cadmium and the desorption in the waters of Zhujiang(Pearl river) mouth[J]. Tropic Oceanology,1983,2(2):126-132.
- [3]林祖亨,梁顺华. 珠江河口的现代沉积环境与底质重金属的含量分布[J]. 海洋通报,1995,14(4):43-49.
LIN Zuheng, LIANG Shunhua. Modern sedimentary environment and heavy metal content distribution in bottom load in Pearl estuary[J]. Marine Science Bulletin,1995,14(4):43-49.
- [4]刘芳文,颜文,黄小平,等. 珠江口沉积物中重金属及其相态分布特征[J]. 热带海洋学报,2003,22(5):16-24.
LIU Fangwen, YAN Wen, HUANG Xiaoping, et al. Distributional characteristics of heavy metal and its available phases in sediments from Zhujiang river mouth[J]. Journal of Tropic Oceanography,2003,22(5):16-24.
- [5]刘文新,李向东. 珠江口沉积物中痕量金属富集研究[J]. 环境科学学报,2003,23(3):338-344.
LIU Wenxin, LI Xiangdong. Study on trace metal enrichment in sediments from Pearl river estuary[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2003,23(3):338-344.
- [6]杨雷,李春初,田向平. 珠江磨刀门河口表层沉积物中重金属含量及其分布特征[J]. 生态环境,2006,15(3):490-494.
YANG Lei, LI Chunchu, TIAN Xiangping. Concentrations and content distribution of heavy metals in surface sediments in Modaomen distributary mouth of Pearl river estuary[J]. Ecology and Environment,2006,15(3):490-494.
- [7]中华人民共和国国家标准. GB18668-2002,海洋沉积物质量[S].
- [8]国家海洋信息中心. 2005 年广东省海洋环境质量公报[R]. 天津,2006.
- [9]魏俊峰,吴大清,彭金莲,等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学[J]. 生态环境,2003,12(2):127-130.
WEI Junfeng, WU Daqing, PENG Jinlian, et al. Release and kinetics of heavy metals from the contaminated sediments[J]. Ecology and Environment,2003,12(2):127-130.
- [10]DAI M, MARTIN J M. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river estuarine systems(Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara sea, Russia[J]. Earth and Planetary Science Letters,1995,131:127-141.
- [11]唐永奎. 珠江口海域污染物迁移扩散和转化基本规律的探讨[J]. 海洋环境科学,1983,1(2):1-10.
TANG Yongkui. Discuss of basal rules about movement pervasion and translation of contaminations in Pearl river estuarine area[J]. Marine Environmental Science,1983,1(2):1-10.
- [12]青岛海洋地质研究所. 青岛市地质环境质量评价和生态与经济可持续发展[R]. 青岛:青岛海洋地质研究所,2006.