

珠江口重金属变化特征与生态评价

王增焕, 林 钦, 李纯厚, 黄洪辉, 杨美兰, 甘居利, 蔡文贵

(农业部渔业生态环境重点开放实验室, 广东省渔业生态环境重点实验室; 中国水产科学研究院 南海水产研究所, 广东 广州 510300)

摘要:根据2002年5月和8月珠江口生态环境调查的数据,对水体和沉积物中重金属元素Cu、Pb、Zn、Cd的含量与变化特征进行分析讨论,并对研究海域的生态环境进行质量评价和生态危害性评价。结果表明,珠江口水体和表层沉积物中Cu、Pb、Zn、Cd的平均含量分别是6.53 $\mu\text{g/L}$ 、2.22 $\mu\text{g/L}$ 、48.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.16 $\mu\text{g/L}$ 和 43.8×10^{-6} 、 48.9×10^{-6} 、 153.3×10^{-6} 、 0.82×10^{-6} ;沉积物对Cu、Pb、Zn、Cd的富集倍数平均在1.5~3.3。水体中Cu、Pb、Cd的含量在河口不同区段(上、下游)季节变化特征不同,这种变化与水体中Cu、Pb、Cd的存在形态、迁移转化过程有关;受水动力条件及冲淤特性的影响,表层沉积物中8月份Cu、Pb、Zn、Cd的含量高于5月份的含量。生态环境质量评价的结果表明,5月份珠江口水体处于中污染状况、沉积物属轻污染状况,8月份水体和沉积物分别为较清洁和中污染;对沉积物的生态危害评价显示,8月份沉积物重金属的潜在生态危害性高于5月份,Cd的潜在危害性高于Cu、Pb、Zn。

关键词:珠江口;重金属;变化特征;生态评价

中图分类号:X502 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-8737-(2004)03-0214-06

珠江口是我国三大河口之一,生物多样性丰富,是幼鱼幼虾的繁殖保护区,也是多种珍稀水生生物,如中华白海豚、江豚、黄唇鱼等的栖息地和重要增殖水域。改革开放以来,周边地区经济发展迅速,工农业生产对珠江口海域生态环境的影响日益引起广泛的关注。有关珠江口及邻近海域的调查与研究主要集中在珠江口海域重金属元素的化学形态;分布模式、迁移和转化规律及影响因素^[1-8]。这些工作集中在20世纪70年代末期至80年代初期,多是从地球化学的角度研究珠江口海域重金属元素的河口化学行为。近10多年来,珠江三角洲地区社会经济有了更大的发展,使珠江口水域生态环境发生较大变化,污染状况加剧,生态环境受到极大影响,但关于珠江口生态环境监测和影响评价方面的研究和报道较少^[9]。保护珠江口水域的生态环境、对珠江口水域生态环境进行监测和影响评价研究,是一项基础性和社会公益性研究任务,其目的是全面了解珠江口渔业水域的环境质量状况和变动趋势,为渔业资源的可持续利用与管理提供科学依据。本研究根据于2002年5月和8月进行的前期2个航次的综

合调查资料,对珠江口水域水体和表层沉积物中重金属元素Cu、Pb、Zn、Cd的含量和季节变化等特点进行调查与分析,旨在对珠江口重金属的质量状况、以及沉积环境中重金属的潜在危害性的评价提供科学依据。

1 材料与方法

分别于2002年5月和8月,对珠江口水域进行了生态环境调查,调查范围从虎门至桂山岛,每个航次均设7个断面共20个站位(图1)。水样、沉积物样品的采集、保存、制备、处理均按照《海洋监测规范》^[10]操作。分析仪器为日立Z-8000塞曼效应原子吸收分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 Cu、Pb、Zn、Cd的含量水平

珠江口水体及表层沉积物中Cu、Pb、Zn、Cd 4种元素的含量列于表1。从表中数据可以看出,水体中5月份Cu的含量低于8月份,Pb、Zn、Cd则高于8月份;沉积物中8月份Cu、Pb、Zn的含量比5月

收稿日期:2003-10-17; 修订日期:2004-01-18。

基金项目:科技部公益基金项目(2001DIA10014-2)。

作者简介:王增焕(1969-),男,硕士,助理研究员,从事海洋渔业生态环境工作。E-mail:zh-wang@peoplemail.com.cn

通讯作者:林 钦。E-mail:scsfens@sti.gd.cn

1) 中国环境科学学会环境质量评价专业委员会编。环境质量评价方法指南[M], 1982. 118-126。

份高约20%,Cd的含量是5月份的2倍多。

表1 珠江口水域水体与表层沉积物中Cu、Pb、Zn、Cd的含量及表层沉积物的富集倍数

Table 1 Contents of Cu, Pb, Zn and Cd in waters and surface sediments in Pearl River estuary and accumulation ratios of surface sediments

金属离子 Metal ion	水体/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) Water			表层沉积物/($\times 10^{-6}$) Surface sediments			富集倍数 Accumulation ratio		
	May	August	Mean	May	August	Mean	May	August	Mean
Cu	5.82	7.24	6.53	40.3	47.2	43.8	1.34	1.57	1.46
Pb	2.53	1.90	2.22	43.5	54.3	48.9	1.74	2.17	1.96
Zn	71.7	25.0	48.3	140.5	166.1	153.3	1.41	1.66	1.53
Cd	0.17	0.15	0.16	0.53	1.10	0.82	2.12	4.40	3.28

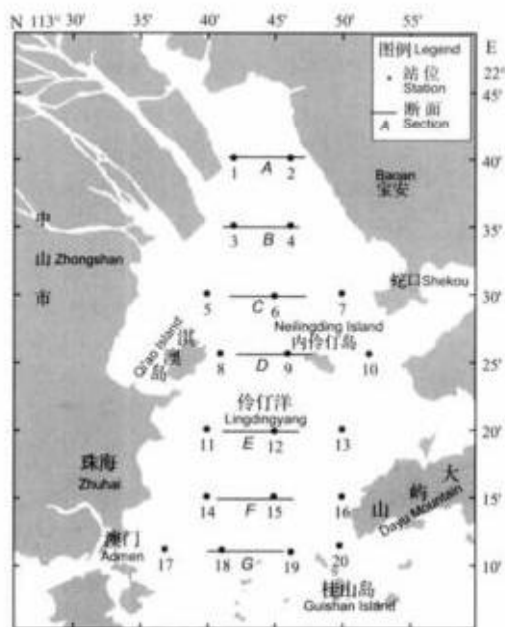


图1 珠江口采样站示意图

Fig. 1 Sampling station in Pearl River estuary

在河口区,盐度、悬浮物及其他环境因素的影响,可使水中重金属部分或相当大部分进入沉积物。为了评价珠江口沉积物对重金属的富集作用,参照珠江口沉积物中重金属背景值标准上限^[1],计算沉积物对Cu、Pb、Zn、Cd 4种元素的富集倍数,如表1所示,珠江口沉积物对4种重金属元素有不同程度的富集,大小顺序是Cd>Pb>Zn>Cu;富集作用还可能与径流量有关,8月份(丰水期)的富集倍数高于5月份(枯水期)。

2.2 Cu、Pb、Zn、Cd含量的季节变化

2.2.1 水体 水体中Cu、Pb、Zn、Cd含量随调查站点的变化如图2所示。可以看出,Cu的季节变化特

点是,在河口上游(1~11号站),8月的含量高于5月的含量;在下游近海站位中(12~20号站),8月份的含量低于5月份的含量。对数据的统计检验结果也证实Cu含量的这种季节性差异显著(方差检验,显著性水平 $P=0.05$,上游 $n=11$,下游 $n=9$,下同)。根据本调查的盐度结果,8月份珠江口水体盐度值低于5月份,表明河水径流量增加。河流径流量增加,河水中的腐殖质、悬浮颗粒物质等数量增多^[11],对Cu的吸附、络合等作用加强,因而在河口上游水体中Cu的含量较5月份高。有研究指出,在珠江口盐度0.03~2.00的区域,悬浮物发生絮凝而沉降,河流携带的悬浮物大部分在此转移到沉积物中^[8],吸附在悬浮物表面的Cu也随之被从水体迁移到沉积物中,使水体得以净化。所以在河口区近海端,水体中有机质、悬浮物含量低,对Cu的吸附与络合作用弱,以及水体本身的自净作用,使河口末端近海处8月份水体中Cu的含量反而低于5月份的含量。

Pb、Cd的含量,8月份从1号站到20号站有降低的趋势,5月份则有升高的趋势(图2)。统计结果显示,在河口上游,8月与5月含量没有显著差异($P=0.05$, $n=11$);在下游近海站位中,含量8月低于5月($P=0.05$, $n=9$)。郑建禄等^[7]认为,在珠江口河海水混合过程中,大部分重金属在腐殖质等有机胶体表面吸附,形成不稳定的有机形态,再同硅酸盐、铁锰氧化物等作用,转变为稳定结合态。根据本调查的结果,Pb、Cd可能比Cu更适合该机制。8月份珠江河水径流量大,携带颗粒物质多,与海水混合后,随盐度逐渐升高,Pb、Cd被颗粒物、有机质等吸附、络合或共沉淀从水体迁移到沉积物,水体中的含量逐渐降低。5月份河流径流量低,对Pb、Cd的净化作用弱;同时,在潮流等的作用下,可能使表层沉

积物再悬浮而进入上覆水,使水体中 Pb、Cd 的含量升高。

Zn 含量的季节差异显著 ($P=0.05, n=20$), 8 月份的含量明显低于 5 月份的含量 (图 2)。8 月份

珠江径流量大,可能由于淡水流量增加,对河口水冲稀,使水体中 Zn 的含量降低。Zn 的变化特点与 Cu、Pb、Cd 差别大,其原因还有待于进一步的调查研究。

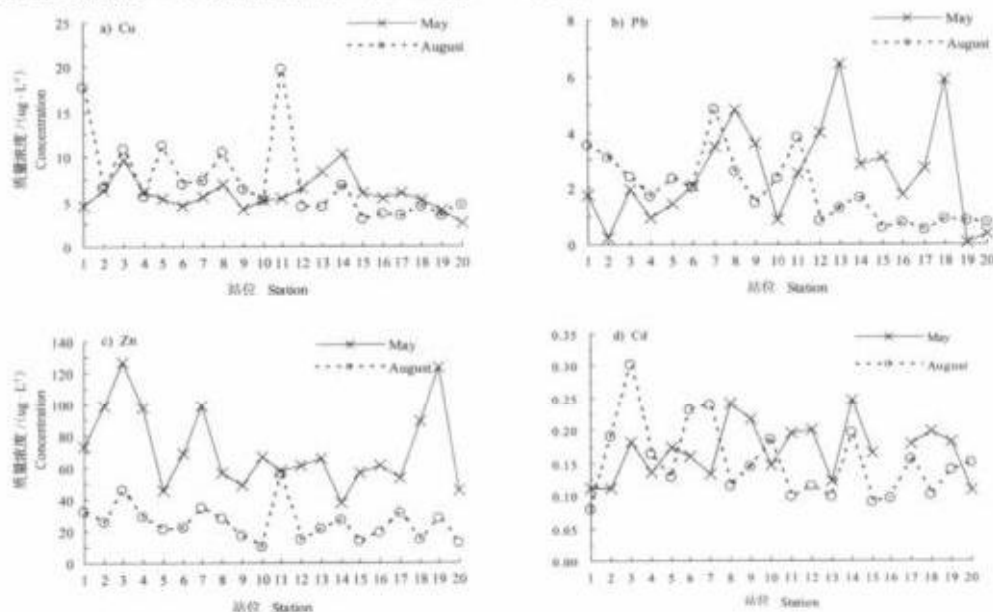


图2 珠江口水体 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量

注: 站位编号与图1相符

Fig. 2 Concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in waters of Pearl River estuary

Note: The station No. is correspondence with that in Fig. 1.

2.2.2 沉积物 珠江口表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量有季节性差异, 8 月的含量高于 5 月的含量 (表 1)。这种季节性差异, 可能与珠江口水体盐度、潮流、河水径流等因素有关。受径流、潮汐流、河海水混合等过程的影响, 珠江口沉积物冲淤特点是洪水期以淤为主、枯水期以冲为主^[12]。在洪水季节, 沉积物中粘土组分的比例较枯水季节的比例升高^[13]。重金属离子在细粒的沉积物表面有较强的亲和力^[14], 其含量与沉积物粒径之间有密切的相关性。受河流水动力条件改变的影响, 8 月 (洪水期) 沉积物中细颗粒的粘土组分较 5 月 (枯水期) 多, 吸附更多的离子, 重金属元素的含量升高。各调查站位表层沉积物中 4 种重金属元素的含量如图 3 所示。在调查区域中, 上游的 1~12 号站, 8 月 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量高于 5 月的含量; 在下游的近海站位 (14~20 号站), 8 月的含量与 5 月的含量很接近。形成这种差异的原因, 可能与水体中悬浮物质

的沉降有关。有调查研究发现, 珠江口沉积物中结合态 Cu、Pb、Zn、Cd 占有较大的比例^[6], 这种形态的 Cu、Pb、Zn、Cd 是通过吸附、絮凝和沉降等作用, 从水体迁移到沉积物。本次调查, 珠江河口的上端 (1~12 号站) 水体盐度值大都小于 2, 河流携带的悬浮颗粒物大部分在这里沉降^[8]。由于丰水期珠江口水体悬浮颗粒物的含量高于枯水期^[11], 所以受河水径流季节变化的影响, 在 1~12 号站表层沉积物中重金属元素的含量季节差异较大。在珠江河口的末端, 水体中悬浮颗粒物的含量低, 故沉降量低, 河流携带的悬浮物对表层沉积物重金属元素含量的影响减弱, 表层沉积物中 4 种元素的含量季节差异小。

2.3 生态评价

2.3.1 珠江口生态环境质量评价 水体和沉积物中重金属元素的含量是海洋生态环境质量的重要指标, 本研究对珠江口 Cu、Pb、Zn、Cd 4 种元素的含量状况进行评价。评价公式为:

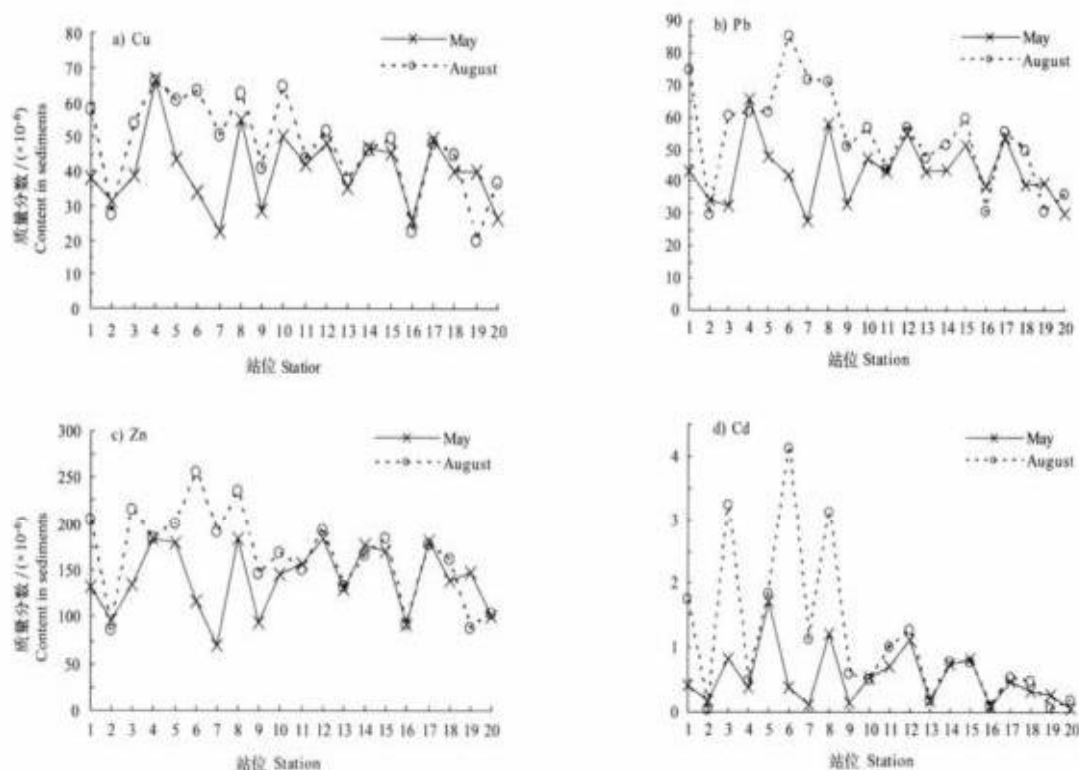


图3 珠江口表层沉积物 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量

注:站位编号与图1相符

Fig. 3 Contents of Cu, Pb, Zn and Cd in surface sediments of Pearl River estuary

Note: The station No. is correspondence with that in Fig. 1.

$$Q = \sum_{i=1}^n W_i P_i, \quad P_i = \frac{C_i}{S_i},$$

$$W_i = \left(\frac{1}{K_i} \right) / \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{K_i} \right), \quad K_i = (S_i - C_{0i}) / C_{0i}$$

式中¹⁾, Q 为质量指数, W_i 为 i 元素的权重值, P_i 为 i 元素的质量分指数, K_i 为 i 元素的环境可容纳量, C_i 为 i 元素的实测含量, C_{0i} 为 i 元素的本底含量值, S_i 为 i 元素的评价标准值。评价标准值分别采用海水水质标准^[15] (二类, 适合水产养殖) 和海洋沉积物质量标准^[16] (一类, 适用于海洋渔业水域与海水养殖) 的数值。根据上式分别计算水体和沉积物的质量指数 (表3), 5月珠江口水体处于中污染、沉积物属轻污染, 8月水体和沉积物分别为较清洁和中污染。8月河水径流量大, 对水体有净化作用, 水质较5月好; 但 Cu、Pb、Zn、Cd 从水体迁移到沉积

物, 使沉积物中4种元素的含量升高, 故8月沉积物的污染程度比5月加重。

2.3.2 沉积物生态危害评价 沉积物中重金属元素含量高, 对环境的潜在危害性大。利用瑞典学者 Hakanson 提出的生态危害指数法^[17] 对珠江口沉积环境的生态危害性进行评价。沉积物中第 i 种重金属元素的潜在生态危害系数 E_i 和 n 种重金属元素的生态危害指数 RI 分别为:

$$E_i = T_i \cdot c_i^t, \quad RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \cdot c_i^t$$

式中: T_i 为重金属元素 i 的毒性系数; c_i^t 为重金属元素 i 的富集系数 ($c_i^t = c_i^t / c_n^t$), 其中 c_i^t 和 c_n^t 分别是表层沉积物重金属元素 i 的实际含量和参照值, 参照值采用工业化以前全球沉积物中重金属元素的最高背景值^[18], 评价结果见表4。

1) 中国环境科学学会环境质量评价专业委员会编. 环境质量评价方法[M]. 1982. 118-126.

表2 珠江口水体和沉积物重金属质量等级划分

Table 2 Grade of waters and sediments from Pearl River estuary in terms of heavy metal content

 $\times 10^{-6}$

项目 Item	等级 Grade					
	本底 Background	清洁 Clean	较清洁 Relatively clean	轻污染 Slight pollution	中污染 Media pollution	重污染 Serious pollution
水体 Water	<0.23	0.23~0.40	0.40~0.70	0.7~1.0	1.0~1.5	>1.5
沉积物 Sediments	<0.18	0.18~0.40	0.40~0.70	0.70~1.0	1.0~2.0	>2.0

表3 珠江口水体和沉积物重金属的质量指数

Table 3 Quality indices of heavy metals in waters and sediments of Pearl River estuary

月份 Month	水体 Water	沉积物 Sediments
May	1.3	0.9
August	0.5	1.1

表4 珠江口表层沉积物 Cu、Pb、Zn、Cd 的潜在生态危害系数 (E_r^i) 和危害指数 (RI)Table 4 Potential ecological risk (E_r^i) factors and risk indices (RI) of Cu, Pb, Zn and Cd in surface sediments from the Pearl River estuary

月份 Month	E_r^i				RI
	Cu	Pb	Zn	Cd	
May	4.03	3.11	0.80	16.04	23.98
August	4.72	3.88	0.95	33.07	42.62
平均 Mean	4.38	3.50	0.88	24.56	33.30

从评价结果看,Cd 的潜在生态危害系数最高、Zn 的潜在危害系数最低。Cu、Pb 和 Zn 的潜在生态危害系数季节差异小,8 月份略高于 5 月份;Cd 的危害系数季节变化大,8 月是 5 月的 2 倍。生态危害指数的结果受 Cd 危害系数的影响,8 月份远高于 5 月份。评价结果(表 4)表明,珠江口表层沉积物中 Cu、Pb 和 Zn 的潜在生态危害轻微,与其他作者报道的评价结果一致^[9];Cd 在 5 月的潜在生态危害轻微,8 月生态危害比 5 月高。评价结果与表层沉积物中 4 种元素的含量变化一致。

3 结论

珠江口水体中 Cu 含量 5 月份低于 8 月份,Pb、Zn、Cd 含量 5 月份高于 8 月份;沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量均是 8 月份高于 5 月份;沉积物对 4 种重金属元素的富集顺序是 $Cd > Pb > Zn > Cu$,8 月份富集倍数高于 5 月份。水体中 Cu、Pb、Cd 的含量在河口不同区段(上游、下游)季节变化特征不同,

表层沉积物中 8 月份 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量高于 5 月份的含量。生态环境质量评价的结果表明,5 月份珠江口水体处于中污染状况、沉积物属轻污染状况,8 月份水体和沉积物分别为较清洁和中污染;对沉积物的生态危害评价显示,8 月份沉积物重金属的潜在生态危害性高于 5 月份,Cd 的潜在危害性高于 Cu、Pb、Zn。

参考文献:

- [1] 邱礼生. 珠江口海区表层沉积物中重金属的分布模式[J]. 海洋通报, 1989, 8(1): 36~43.
- [2] 罗伟权, 何清溪, 陈国清, 等. 汞、镉在珠江口海域水体中迁移规律的研究[J]. 热带海洋, 1985, 4(4): 25~33.
- [3] 郑建禄, 林植青, 陈 皓. 江及其河口沉积物中重金属的化学形态研究[J]. 热带海洋, 1985, 4(1): 62~70.
- [4] 林植青, 郑建禄, 黄建舟. 珠江河流悬浮体中重金属化学形态的研究[J]. 热带海洋, 1984, 3(4): 50~57.
- [5] 罗伟权, 何清溪, 方 平, 等. 珠江口海域沉积物中汞、镉化学形态的研究[J]. 热带海洋, 1984, 3(4): 58~64.
- [6] 李飞永, 林植青, 郑建禄, 等. 海洋沉积物不同地球化学相中 Zn、Cu、Pb、Cd 的连接提取和测定—珠江口沉积物的研究[J]. 海洋学报, 1983, 5(2): 178~186.
- [7] 郑建禄, 王肇鼎, 林植青, 等. 珠江口海域重金属的河口化学研究 I. 珠江口海域水相中重金属的化学形态研究[J]. 海洋与湖泊, 1982, 13(1): 19~25.
- [8] 林植青, 郑建禄, 王肇鼎, 等. 珠江口海域重金属的河口化学研究 II. 珠江口海域悬浮体中重金属的化学形态研究[J]. 海洋与湖泊, 1982, 13(6): 523~529.
- [9] 刘芳文, 颜 文, 王文质, 等. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价[J]. 海洋环境科学, 2002, 21(3): 34~38.
- [10] GB17378.4-1998, GB17378.5-1998. 海洋监测规范[S].
- [11] 李飞永, 陈金斯. 珠江口海区悬浮颗粒物研究 I. 迁移、分布和变化[J]. 海洋学报, 1989, 11(2): 185~192.
- [12] 乔彭年. 珠江河口湾伶仃洋淤积的初步研究[J]. 海洋学报, 1988, 10(2): 204~211.
- [13] 陈泳军, 陈世光. 珠江口伶仃洋西部海区沉积化学的基本特征[J]. 热带海洋, 1987, 6(1): 37~45.
- [14] Lee Candy. Heavy metal contamination and mixing processes in

- sediments from the Humber Estuary, Eastern England [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 53: 619–636.
- [15] GB3097–1997. 海水水质标准[S].
- [16] GB18668–2002. 海洋沉积物质量标准[S].
- [17] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control – A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14: 975–1001.
- [18] 丘耀文, 王肇鼎. 大亚湾海域重金属潜在生态危害评价[J]. 热带海洋, 1997, 16(4): 49–53.

Variation features and ecological assessment of heavy metals from Pearl River estuary

WANG Zeng-huan, LIN Qin, LI Chun-hou, HUANG Hong-hui, YANG Mei-lan, GAN Ju-li, CAI Wen-gui
(Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Ministry of Agriculture; Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Guangdong Province; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The Pearl River estuary is one of the three biggest estuary of China, which is abundant in fishery resource, and is the protection zone for young fish and shrimp. From 1978, especially after the 1990s, the ecological environment of the Pearl River largely changed along with the social economy development, and the problem of pollution arises. It is a foundational and public good project to protect the ecological environment of Pearl River. In order to overall understand the ecological environment quality and the changing rule of Pearl River estuary, the ecological environment monitor and assessment research of Pearl River estuary was carried out. The ecological assessment and variation features of heavy metals Cu, Pb, Zn and Cd in waters and surface sediments from Pearl River estuary were analyzed in this paper according to the ecological environment survey data collected in May and August 2002. The results showed that the average concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in waters and the contents in surface sediments from the Pearl River estuary were 6.53 $\mu\text{g/L}$, 2.22 $\mu\text{g/L}$, 48.3 $\mu\text{g/L}$, 0.16 $\mu\text{g/L}$ and 43.8×10^{-6} , 48.9×10^{-6} , 153.3×10^{-6} , 0.82×10^{-6} , respectively; with the ranges of 2.62–19.6 $\mu\text{g/L}$, 0.07–6.41 $\mu\text{g/L}$, 37.5–127.0 $\mu\text{g/L}$, 0.08–0.49 $\mu\text{g/L}$ and $(22.5–66.7) \times 10^{-6}$, $(28.1–85.3) \times 10^{-6}$, $(68.5–255.5) \times 10^{-6}$, $(0.02–4.10) \times 10^{-6}$. The order of heavy metals in terms of accumulation ratio in surface sediments is $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$, and the accumulation ratios were between 1.5 and 3.3, and were higher in August than in May. In Pearl River waters of the surveyed area, the concentration of Cu in May was lower than that in August, while the concentrations of Pb, Zn and Cd were higher in May than those in August. The seasonal variation features of Cu, Pb and Cd concentrations in waters were difference between the upstream and downstream of the Pearl River, which related to the forms, removals and transforms of Cu, Pb and Cd in waters. Affected by water dynamics and flush/silt in Pearl River estuary, the contents of Cu, Pb, Zn and Cd in surface sediments in August was higher than those in May. According to the results of the ecological environmental quality assessment, the heavy metal pollution grade was medium and slight in waters and surface sediments respectively in May; the water was relatively clean while the surface sediments was medially polluted in August. The assessment results of ecological risk showed that the potential risks of Cu, Pb and Zn were lower and Cd was the highest.

Key words: Pearl River estuary; heavy metal; variation features; ecological assessment

Corresponding author: LIN Qin. E-mail: scsfems@sti.gd.cn