

珠江口及其邻近水域的化学污染研究进展*

ADVANCES OF THE STUDIES ON CHEMICAL POLLUTION IN PEARL RIVER MOUTH AND ITS ADJACENT WATER AREAS

刘芳文 颜文

(中国科学院南海海洋研究所 广州 510301)

 区域生态环境是一个复杂的系统性整体,受到人为因素和自然因素的各个因子以不同的方式和程度相互作用和影响。珠江流域的生态环境正是在这两个因素的共同影响和作用下而日益严峻。珠江是我国具有流域经济活动频繁、人类活动和自然因素

* 广东省重点科技攻关项目 99M05302G 号和广东省创新百项项目 2KB06701S 号。

第一作者:刘芳文,出生于 1975 年,硕士,从事海洋环境地球化学。电话:020-84456164

收稿日期:2000-11-13,修回日期:2001-04-20

冲突集中的大河之一。珠江河口及其邻近水域的自然条件优越,水产资源十分丰富,生态效应极为敏感。然而,近10几年来,随着珠江三角洲地区工农业的迅速发展和人口的不断增加,加之,该区河网纵横,雨量丰沛,各种来源的污染物质通过地表径流和大气干湿沉降等方式进入珠江水系及珠江口^[1],使河口环境质量日趋恶化,生态平衡受到严重威胁和破坏。本文重点对珠江河口及其邻近水域的若干主要化学污染,如水体和沉积物的重金属污染、水体和沉积物的微量毒害有机物污染以及重金属污染的生态响应等研究现状和进展作了概括性介绍,并指出了现有工作的局限性以及今后的重点研究发展方向。

1 珠江口及邻近水域水体和表层沉积物和重金属污染

有关河口及近海水体和沉积物中重金属的分布特征和地球化学行为研究,国内外已有很多报道。近10几年来,人们针对珠江河口,在这方面也做了大量工作,概括起来主要集中在以下几个方面。

1.1 沉积物中重金属的含量分布特征及其影响因素

80年代以来,广大学者对珠江口沉积物重金属的含量分布状况及其环境影响因素进行了研究,提出了珠江口海区表层沉积物中重金属的分布模式。总的结果显示,Cu,Zn,Cd,Hg等重金属元素在珠江口海区的分布特征表现为西部近岸海域高于东部海域,北部海域高于南部海域;高值区普遍出现在西部近岸,在这一区域中重金属含量是:Cu > 0.04 g/kg, Zn > 0.06 g/kg, Cd > 0.0006 g/kg, Hg > 0.00025 g/kg,低值区出现在东南外海,在这一区域中重金属含量是:Cu < 0.01 g/kg, Zn < 0.06 g/kg, Cd < 0.0001 g/kg, Hg < 0.00005 g/kg。影响表层沉积物中重金属分布的环境因素主要有:a. 陆源污染物质;b. 径流及海洋动力因素;c. 沉积物的pH值、有机质和粘土,且它们之间的相关系数分别是:重金属与pH值 > 与有机质 > 与粘土。珠江河口湾底质重金属Cu, Pb, Zn, Cd的含量分布特征及其与沉积环境关系为:河口湾表层沉积物中Cu, Pb, Zn, Cd等重金属的高值区多集中于沿岸的潮滩区域,大部分表层沉积物的含量均存有超标现象,特别是Pb和Cd,超标率均大于90%。林祖亨等1995年进一步的分析认为,河口湾的水动力条件是近海沉积重要的动力因素,河口湾的沉积环境主要受径流及远距离搬运而来的陆源污染物的影响,河口湾的地形地貌分布特征反映了珠江口水动力状况,它既受径流下泄的影响,又受海洋水团的影响。与此同时,何清溪等1988年还

获得了对珠江口-陆架-陆坡表层沉积物中Cu, Pb, Cd的6种主要地球化学形态[水可溶解态(I)、阳离子可交换态(II)、碳酸盐结合态(III)、铁/锰水合氧化物结合态(IV)、有机质-硫化物结合态(V)和残余态(VI)]的分布特征,得出各种金属的总形态含量沿珠江口-陆架-陆坡方向的分布依次呈马鞍型,金属形态的分散性随金属化学活性增强而增加。

1.2 重金属的化学形态特征及其生物有效性

郑建禄等1982年、1985年,林植青等1982年,李飞勇等1983年对珠江下游和珠江口沉积物中重金属元素的化学形态特征作了较为系统的研究,并据此指出了珠江口重金属的两个主要迁移过程:(1)初级化学净化过程,即微量重金属经河水搬运至河口区,受到化学变化和生物作用的影响,在有机胶体表面进行交换、吸附、共沉淀和凝聚变化,使有毒害的重金属转为无毒害的、不稳定的有机物形态(ML₂);(2)第2次化学净化过程,即这些不稳定的有机物在河口区迁移过程中,也不断地同无机硅酸盐、Fe(OH)₃和Al(OH)₃等胶体发生交换和络合作用,形成稳态结合态的吸附重金属的无机胶体或络合物,最终进入海洋。珠江口沉积物中重金属的总浓度大小次序是Zn > Pb > Cu > Cd,由岸到海,浓度降低。珠江河口悬浮颗粒物对微量金属Cu, Zn和Cd的化学相态及其生物毒性影响实验证明:珠江河口悬浮颗粒物物质和腐植酸能分别通过改变微量金属相态和络合作用,降低微量金属的毒性,并对藻类生长起营养、促进作用;决定环境中微量金属的毒性不只是它的浓度,更重要的是它的存在形态,颗粒相和络合态的微量金属对藻类的毒性小,离子形式的微量金属对藻类的毒性大。

1.3 重金属与悬浮颗粒物的相互作用

水体中微量重金属元素与悬浮颗粒物相互作用的研究是探索元素在水体中的存在形式、分布和迁移变化规律的关键。丘耀文1995年指出,珠江口水体中铜与悬浮颗粒物相互作用的pH曲线呈S型,交换pH值范围在5~9之间;等温线呈一种新的“台阶”型,分级平衡常数K₁为5.0, K₂为78.1;珠江口水体中Cu的表观络合容量为0.92 μm,其条件稳定常数为3.5 × 10^{7[3]},从而表明珠江口水体中的铜主要呈保守行为。邹栋梁1996年在其他河口也得出过类似的结果,如所观察到闽江口水体中溶解态Cd, Cu, Pb的行为各异性:溶解态Cd呈添加行为,即随盐度快速地增加(再生),原因是浮游生物碎屑通过微生物活动再矿化作用的结果,溶解态的Cu呈保守行为,而Pb呈无机除去行为。Windom 1988年在Bang Pakong河口也观察到Cu的保守行为,Pb的除去行为。

1.4 水体微表层重金属的富集与来源

90年代以来,人们对珠江口水域微表层 Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd 的含量、分布及富集状况进行了研究,并对其来源进行了探讨:陈金斯 1994 年报道, Cu, Pb, Zn, Cd 在微表层的平均富集系数分别为:2.3, 1.4, 3.0 和 1.9, 颗粒态 Fe, Mn 的平均富集系数为 1.1 和 0.9。各种金属有明显的季节和空间变化,来源也各自不尽相同,但主要来源是大陆径流、人类活动和生物生成;黄小平 1995 年首次将源解析受体模型移植到珠江口水环境的沉积物重金属污染研究中,经验证处理后,解析了伶仃洋沉积物中重金属的地理区域源,并计算了这些区域源对特征污染元素的贡献率。

2 珠江口及邻近水域水体和沉积物的微量毒害有机物污染

近年来,珠江口水域微量有毒有害有机物(如 DDTs, BHCs, PAHs, PCBs 等)污染越来越受到人们的关注^[2-7]。现有研究结果显示,珠江口表层水体中 BHC 和 DDT 的平均浓度分别为 0.087 μg/L 和 0.080 μg/L,而底层水体分别达到 0.117 μg/L 和 0.506 μg/L,明显高于表层水;沉积物中这两种有机物的含量分别为 11.15 ng/g 和 33.46 ng/g^[10,11]。

对珠江三角洲 3 条干流水道(东江、西江、北江)、流经主要城市(广州、深圳、珠海、中山、顺德、东莞、肇庆)河段以及广州、深圳、肇庆 3 个城市的水体有机微污染初步分析^[2,9]表明,流经城市的河流普遍受到烷烃、酞酸酯、多环芳烃、酚类、有机氯及甾醇酮类等微量有机污染物污染,其中深圳、大沙河除受到烷烃、酞酸酯、酚类污染较严重外,还含有较多的多环芳烃(PAHs);东莞运河的下游——虎门镇口处酞酸酯含量不仅较高,而且种类较多。此外,东莞运河还受到含量较高的长链烷基酮的污染。河水中这些微量有机污染物具有多种途径的来源,即不仅来自城市污水的排放,还可能来自大气飘尘、船舶运输、地表径流等途径。珠江三角洲的 3 条干流水道东、西、北江受到的有机污染比流经城市的河流中轻得多,东江东莞段受到的有机污染最轻,但 3 条水道都受到正烷烃、酞酸酯的污染,其中在肇庆的西江采样点,正烷烃和酞酸酯的含量在 3 条水道中最高^[2,9]。

珠江流域水环境中的多环芳烃(PAHs)和有机氯农药等疏水性有机污染物主要吸附于悬浮颗粒中,沉积物是它们的主要归宿之一^[3,4]。其含量特征为,珠江广州河段及澳门内港的 PAHs 和有机氯农药含量最高,如莲花山,有机氯农药总量为 118.40 ng/g(干重),PAHs 为 2132 ng/g(干重),进入狮子洋后,这些

污染物的含量显著减少。澳门河口的表层沉积物受有机氯化物的污染严重,DDTs 和 PCBs 的含量分别高达 1629 ng/g 和 339 ng/g。另一个有趣的发现是,珠江口沉积物中毒害有机化合物的空间分布表现出从东岸(即香港一侧)到西岸(澳门一侧)含量逐渐增加的趋势^[3,4],而且与该区沉积物中重金属的分布趋势类似。然而,目前对造成这一现象的主要原因还不是很清楚,西岸的污染物究竟是因大陆的土地流失带来,还是由来自香港的西北向洋流引起还有待进一步深入研究。

3 珠江口及邻近水域海产品的化学污染

有关珠江流域海产品中的化学污染研究,近年来也开展了一些工作,但目前主要集中在对生物体的重金属含量进行分析。湛江湾及其邻近海区的海产经济动物种类的残毒分析表明:珠江口近海的生物体受重金属的污染影响较大,但总 Cr、总 Hg 的含量则以湛江湾较高;海洋生物体中 Cu, Pb, Cd, Zn, As 以及酚类等项目以软体动物的(平均)含量最高、生物富集系数最大,对虾类则较小,而总 Cr、总 Hg 则以鱼类含量最高、富集系数最大,软体动物较小^[5]。珠江口水域生物的栖息水层与其重金属含量存在着一定的相关性,表现为生物的重金属含量有底层种类 > 中上层种类 > 近底层种类的趋势;珠江口近海鱼虾已受到 Cu, Zn, Pb 的污染;Cd 的含量,近、外海相近或外海稍高;蟹类中几种重金属含量都是外海高;几种生物体 Hg 的含量均为外海 > 近海,珠江水域作为淡水和海水两类生态系之间的交替区,生态环境的时空差异明显,生物生产、消费及转运过程变化频繁,是华南沿岸重要的渔业水域。有研究^[6]表明,珠江口及其邻近水域鱼类群落结构与其环境因素存在着紧密关系。南海水产研究所根据 1986 年和 1987 年珠江口及邻近水域底拖网鱼类采样资料,运用系统聚类与 MDS 排序等多元数值方法和群落多样性指数,分析了珠江水域鱼类群落空间格局、种类结构及其与环境异质性的关系,为该水域渔业资源的保护和合理利用提供了科学依据。他们还分别于 1988 年在伶仃洋的珠海和沙角海域,1990 年在虎门海域和 1990 年、1992 年在崖门口海域用虾拖网采集鱼类、虾、蟹类和软体动物,并对这些动物体内 Cu, Pb, Zn 和 Cd 4 种重金属的含量水平进行了测定分析;海洋鱼类中的 Cu, Pb, Zn 和 Cd 的含量一般均低于甲壳动物,其中鱼类 Cu, Pb 和 Zn 含量以鳃组织最高,肌肉组织为最低。此结果与陆超华等 1991 年对广东经济鱼类不同组织、器官中几种重金属含量以肌肉组织中的为最低这一结果相一致。

4 珠江口及邻近水域污染的环境效应

4.1 重金属污染的环境效应

河口生物和河口环境之间存在着紧密的既相互依赖又相互制约的关系。Cu, Zn, Cr 等是生物必需的微量营养元素,在机体的代谢中起着重要的作用,机体内缺乏这些元素时,可引起器官机能下降,导致病变。但它们又是有毒元素,其浓度超过生物的生态幅度时,则会引起生物中毒:如鱼类表现为先是活动能力下降,继而丧失活动能力,身体渐成弯曲而死亡,最后腹部全部腐烂^[7];浮游生物主要表现为生长繁殖缓慢,种类逐渐减少。

4.2 有机物污染及营养盐的环境效应

过量的有机污染物输入之后,消耗水中溶解氧,使珠江口水域底层溶解氧浓度大大下降。与此同时,各种厌氧生物迅速发展,把碳水化合物、酚等分解成二氧化碳和水,把含氮化合物分解成为 CO₂、水、胺和氨,把含硫化合物分解成为硫化物,把有机磷化合物分解成为磷酸盐,在此过程中消耗大量的氧,并产生大量的水菌类。因此,随着有机污染物的不断输入,珠江口水域细菌种群不断增加,部分耐污的,以细菌为生的原生动物的数量随之增长,浮游藻类减少,由于缺氧,浮游甲壳动物、底栖动物和鱼类逐渐消失。

富营养化是营养盐和有机污染的综合作用的结果。大量的营养物质进入珠江流域后,造成水生生物大量繁殖生长,然后这些水生生物死亡,大量的有机体沉到水底,这些有机体在微生物的作用下分解,消耗水中的溶解氧,释放出甲烷、H₂S、CO₂、氨等物质,致使水质变坏变臭。此外,由于富营养化作用,往往会导致某几种浮游植物大量繁殖,不但使生物多样性指数下降,而且随时都会引起赤潮的发生^[8]。

5 结语

河口的环境问题与人类的生活密切相关。近 10 几年来,河口区的生态环境研究一直成为环境学者的热门研究课题。珠江河口因其特殊的地理位置和在经济发展中的重要地位,其环境状况尤其受到关注。从以上介绍和回顾可以看到,针对珠江口及其邻近水域的化学污染状况,近年来人们已从不同的角度开展了不少工作,并积累了一些有价值的资料。但总的看来,其研究的局限性还相当明显,与本地区经济的快速发展以及国际环境科学的研究水平还远不相适应。存在的主要问题在于:(1)在重金属污染研究方面,目前大

多数的工作还只限于一般性的调查和评价的层面,对重金属的河口地球化学行为及其生物毒性影响仍缺乏深入研究,特别是对重金属在水-沉积物界面的迁移转化机制以及重金属的生物地球化学循环过程还了解得很少。(2)在微量毒害有机物污染研究方面,目前的工作仅仅是个开端,现有的研究大多数只涉及到水体和沉积物中部分常见毒害有机物的含量和分布,更多的工作,如毒害有机物种类的细分和检测、来源和分布特征及其主要控制因素、典型毒害有机物的化学行为及其生态效应等,有待进一步深入开展。

参考文献

- 1 傅家谟、盛国英、成玉。粤港澳地区大气环境中有机污染物特征与污染追踪的初步研究,气候与环境研究,1997,1:16~22
- 2 杨燕红、傅家谟、盛国英。珠江三角洲一些城市水体中微有机污染物的初步研究,环境科学学报,1998,18(3):271~277
- 3 林峥、麦碧娴、张干等。沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量控制,环境化学,1999,18(2):115~121
- 4 麦碧娴、林峥。珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征,环境科学学报,2000,20(2):193~197
- 5 余日清、谢镜明等。湛江港湾海产品的品质与污染物积累,海洋环境科学,1998,17(12):45~49
- 6 詹海刚。珠江口及邻近水域鱼类群落结构研究,海洋学报,1998,20(3):91~97
- 7 吴贤汉、江新霖等。几种重金属对青岛文昌鱼毒性及成长的影响,海洋与湖沼,1999,30(6):604~608
- 8 韦蔓新、何本茂。廉州湾富营养化与赤形成的研究,热带海洋,1998,17(4):65~72
- 9 Yang Y. H., Sheng G. Y., Fu J. M. et al. Organochlorinated compound in waters of the Pearl River Delta Region, *Environmental Monitoring and Assessment*, 1997, 44: 569~575
- 10 Zhang G., Mai B. X. et al. Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao estuary, *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39(1~12):325~329
- 11 Zhang G., Zou S. C., Yan W. In: C. Sheppard ed. Seas at the Millennium: an environmental evaluation. Elsevier Science Ltd. 2000. 275~286

(本文编辑:张培新)