

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023020801

付淑清, 钟霆堃, 杨龙, 等. 珠江口伶仃洋水体及表层沉积物砷污染时空变化[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3341-3350.

FU Shuqing, ZHONG Tingkun, YANG Long, et al. Temporal and spatial change of Arsenic pollution in water and surface sediments of Lingding Bay, Pearl River Estuary[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (10): 3341-3350.

## 珠江口伶仃洋水体及表层沉积物砷污染时空变化\*

付淑清<sup>1\*\*</sup> 钟霆堃<sup>1,2</sup> 杨龙<sup>1</sup> 谢露华<sup>3</sup> 唐光良<sup>1</sup> 宗永强<sup>1,4</sup>

(1. 广东省科学院广州地理研究所 广东省遥感与地理信息系统应用实验室/广东省地理空间信息技术与应用公共实验室, 广州, 510070; 2. 核工业二八〇研究所, 广汉, 618300; 3. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 4. 香港大学地球科学系, 中国香港, 999077)

**摘要** 为了解珠江口伶仃洋砷污染状况, 分别于2010年12月和2020年12月在该海域布点取样, 样点布设位置和数量基本一致. 2010年仅采集了表层沉积物样品, 2020年采集了表层沉积物和水体样品, 分别使用原子荧光法和ICP-MS法测试了水体和沉积物砷含量. 结果显示, 2020年时伶仃洋水体中溶解态的砷含量在 $2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 空间差异性小, 与1976年以来的其他调查结果相近, 指示该海域的水体砷含量在近40余年间未发生明显变化. 2020年时表层沉积物砷平均含量为 $52.98\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较2010年时(平均 $25.40\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )增加了1倍; 空间分布上, 由2010年时总体上从口门水道向外海方向递减的特征变为了2020年时的由近岸向远岸方向递增的特点. 综合分析认为, 近10年间, 除来自陆域的砷输入总量依然较大之外, 持续加剧的海上人类活动可能向水中排放了更多的含砷污染物, 加上人类活动的强烈扰动及水环境变化(如持续富营养化)导致的底泥中的砷释放和再沉淀作用等, 共同导致了砷在沉积物表层的进一步富集和在空间上的重新分配. 总之, 珠江口伶仃洋区域砷污染的潜在风险依然较为严峻, 后期仍需加强监测和修复等相关工作.

**关键词** 伶仃洋, 水体, 沉积物, 砷污染, 时空变化.

## Temporal and spatial change of Arsenic pollution in water and surface sediments of Lingding Bay, Pearl River Estuary

FU Shuqing<sup>1\*\*</sup> ZHONG Tingkun<sup>1,2</sup> YANG Long<sup>1</sup> XIE Luhua<sup>3</sup> TANG Guangliang<sup>1</sup>  
ZONG Yongqiang<sup>1,4</sup>

(1. Key Lab of Guangdong for Utilization of Remote Sensing and Geographical Information System, Guangdong Open Laboratory of Geospatial Information Technology and Application, Guangzhou Institute of Geography, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, 510070, China; 2. Research Institute No.280, China National Nuclear Corporation, Guanghan, 618300, China; 3. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 4. Department of Earth Science, the University of Hong Kong, Hong Kong, 999077, China)

**Abstract** In December 2010 and December 2020, samples were taken in the Lingding Bay of the Pearl River Estuary to investigate its arsenic pollution change. These samplings were of nearly the same locations and quantities. Only surface sediment samples were collected in 2010, while surface

2023年2月8日收稿(Received: February 8, 2023).

\* 广东省科学院项目(2020GDASYL-20200401001, 2023GDASZH-2023010104), 广州市科技计划项目(201707010417)和广东省科技计划项目(2021B1212100006)资助.

**Supported by** Guangdong Academy of Sciences Project(2020GDASYL-20200401001, 2023GDASZH-2023010104), Guangzhou Science and Technology Project(201707010417) and the Science and Technology Program of Guangdong(2021B1212100006).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: fsq519@163.com

sediment and water samples were collected in 2020. The arsenic contents of the water samples and all sediment samples were measured by using atomic fluorescence spectrometry (AFS) and ICP-MS, respectively. The results showed that the dissolved arsenic content in the water of Lingding Bay was about  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  with no significant deference in geographical distribution, which was similar to previous results since 1976, indicating that the arsenic content in the water of this sea area has not changed significantly during the past 40 years. The mean arsenic content of surface sediment was  $52.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in 2020, which is twice as that in 2010 ( $25.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  on average). In 2010, the arsenic content of surface sediment decreased gradually from the watercourses to the open sea, while the spatial distribution characteristics of sediments arsenic content in 2020 was almost opposite to that in 2010. After a comprehensive analysis, it was believed that the main reasons for these changes in arsenic content of surface sediment during the past 10 years were as follows: 1) The total amount of arsenic input from land areas was still large, 2) increased human activities on the water input more arsenic containing pollutants into the water, 3) The intense disturbance of human activities and changes of water environment had led to the release and transfer of arsenic in the sediment to the surface. In general, the potential risk of arsenic pollution in the Lingding Bay of the Pearl River Estuary was still severe. Further monitoring and remediation work should be enhanced in the later stage.

**Keywords** Lingding Bay, water, surface sediment, arsenic pollution, spatio-temporal change.

砷是地球上分布最广的剧毒类金属,具有生物累积性和不可降解性,可通过水、大气和食物等途径进入人体并对人体健康造成危害<sup>[1-4]</sup>,目前已被国际癌症研究中心等列为一类致癌物.砷的来源主要包括岩石的自然风化和人类生产和生活产生的含砷废弃物<sup>[5]</sup>,环境砷污染问题随着人类社会的发展和工业化进程的加速而呈加剧趋势<sup>[6]</sup>,特别是在人口密集、人类活动强烈的沿海地区.含砷物质通过径流输送、直接排放、大气沉降等多种方式源源不断进入河口区域,其中的砷及砷化物可在水生生物体内积累,干扰其新陈代谢,甚至对生物群落结构产生影响,导致生态系统失衡<sup>[3,7]</sup>,并可能经由食物链对人类健康产生潜在威胁.进入水体中的砷等化学物质大部分会通过各种物理、化学和生物途径迅速由水相转入固相并最终进入沉积物中累积,使得河口和近岸区域沉积物成为污染物的主要存储库<sup>[8]</sup>.另一方面,当水体环境发生变化时,沉积物结合的砷还可通过化学和生物循环再次回到水中,导致水体二次砷污染<sup>[9-10]</sup>.因此,沉积物既是水体污染物的汇,又是水体污染物的源,其质量状况直接关系到水质的优劣.

珠江口位于粤港澳大湾区的核心部位,也是我国环境污染最严重的入海河口之一,其中也包括重金属污染.砷虽不是金属,但因其毒性与重金属相近,因而在环境重金属污染研究中,也常把砷计入其中.但通过查阅近40年来的调查数据发现,关于珠江口海域砷的监测数据相对其他重金属依然少得多,且由于不同时期的调查工作覆盖范围有差异,布设样点的位置、疏密程度、采用的测试分析方法等不同,使得关于珠江口表层沉积物砷含量的统计结果差异颇大<sup>[11-17]</sup>,可比性差,不利于区域环境演化趋势分析.

伶仃洋是珠江口各种污染物含量最高的海区<sup>[11]</sup>.本项工作即选取珠江口伶仃洋为研究区域,分析其表层沉积物和水体中砷含量的时空变化特征,以期为区域环境保护和综合治理提供基础依据.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

珠江口由虎门等八大口门构成,是珠江水系穿越珠江三角洲平原后汇入南海的入海口(图1).珠江水系由西江、北江、东江等组成,流经滇、黔、桂、粤、湘、赣等多个省份,水系携带流域的碎屑物质至下游冲积平原区发生沉积.珠江上游来沙的80%沉积在珠江口,而其中的60%以上又沉积在由东四

口门(虎门、蕉门、洪奇门、横门)水道构成的伶仃洋<sup>[18]</sup>。珠江水系主干河流在珠江三角洲平原内逐级分叉,相互沟通,形成密集河网,入海河口则是整个河网的汇,因此,来自三角洲城市群人为排放的污染物也在河口区域发生汇聚。而海陆交互作用的水文条件,又使河口区产生着比海洋更为剧烈的物理、化学和生物作用,由此所出现的吸附、絮凝和沉淀作用又特别有利于化学物质在该区域大量富集<sup>[8]</sup>。因此,伶仃洋海区接纳了珠江上游来砂中的大部分,构成该河口湾的四大口门又连接广州、佛山、中山、东莞等工业密集城市,直接接纳的污染物量巨大,因而环境问题相对更为严峻。

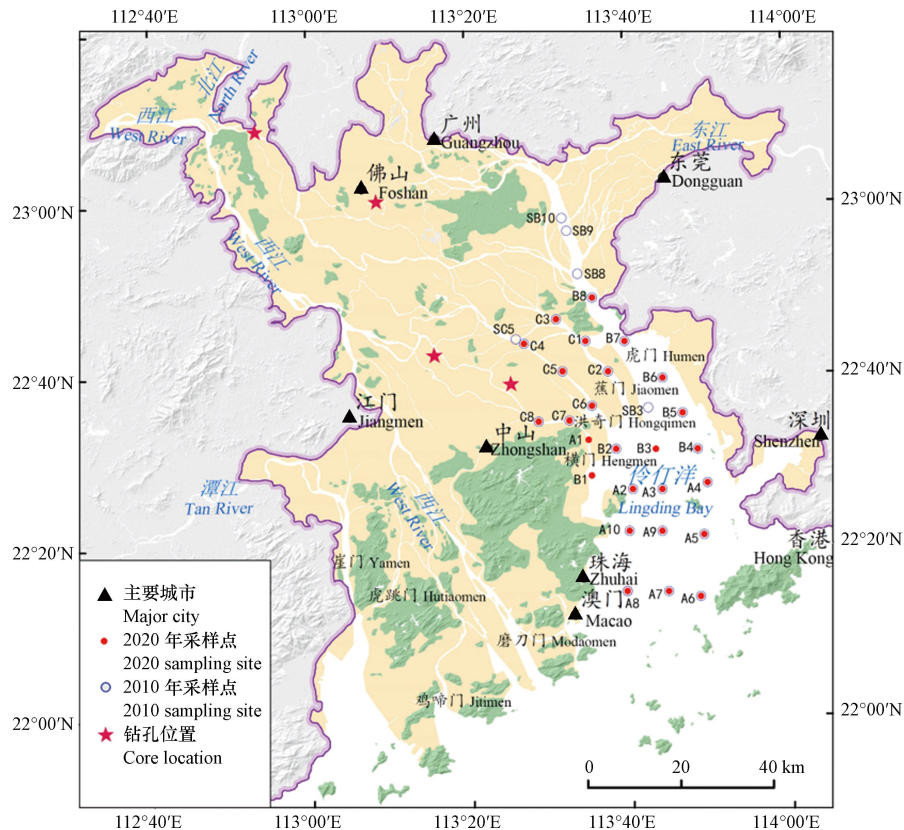


图1 珠江口伶仃洋地理位置及采样站点分布图

(底图引自文献[19]; 钻孔资料参考文献[20])

Fig.1 Location of Lingding Bay in Pearl River Estuary and distribution of sampling sites

(Base map from the reference[19]; Borehole data from the reference [20])

## 1.2 采样与分析

以珠江口伶仃洋海域为研究区,分别于2010年12月和2020年12月在该区域开展了野外调查取样工作,其中,2010年布设了28个站点,2020年布设了26个站点,两次布设站点的位置基本相同(仅个别有调整)(图1)。调查中均使用抓斗式重力采泥器采集了表层沉积物样品,现场装入聚乙烯袋中密封,室内冷冻保存。每个沉积物样品取100 g左右,经过冷冻干燥、去除砂砾和贝屑、用玛瑙研钵研磨至200目等前处理后,称取其中的0.50 g左右置于聚四氟乙烯坩埚中,经盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸消解,使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试了其中砷等化学元素的含量。2010年采集的样品于2013年12月在中国科学院海洋研究所完成分析测试工作,使用仪器为美国PE公司ELAN 9000型质谱仪;2020年的样品于当年12月下旬在中国广州分析测试中心完成分析测试工作,使用仪器为德国耶拿Plasma Quant MS型质谱仪,测试过程中均使用了标样、平行样及空白样进行质量监控。

另外,2020年新增了水样采集工作,取水深度为0—0.5 m,每个站点取水5 L,分装于无菌水样袋保存。现场使用多参数水质仪(美国,HACH-HQ40D)测定了水样的酸碱度(pH)和盐度(Practical salinity units, PSU);使用抽滤器配合0.45 μm微孔滤膜(Whatman公司)过滤分离水体与悬浮颗粒物,收集滤液并取其中200 mL装聚乙烯瓶用于砷等元素含量分析。水样砷含量测试参考行业标准《HJ 694—2014水质汞砷硒铋和锑的测定-原子荧光法》的方法,于2020年12月下旬在中国广州分析测试

中心完成,测试仪器为 AFS-9780 型双道原子荧光光度计,砷检出限为  $0.30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,过程中均使用标样、平行样及空白样进行质量监控.

### 1.3 评价方法

#### 1.3.1 富集系数法

采用 Zoller 等提出的富集系数(Enrichment factor, EF)法<sup>[21]</sup>判断砷富集程度,评价人为活动对表层沉积物中砷累积的影响程度,公式如下:

$$EF_i = \left( \frac{C_i}{C_n} \right)_{\text{样品}} / \left( \frac{C_i}{C_n} \right)_{\text{背景}}$$

式中,  $EF_i$  为元素富集系数,  $C_i$  为实测元素含量,  $C_n$  为参比元素含量. 本研究采用图 1 所示钻孔中第四纪沉积物砷平均含量( $8.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )作为砷背景值<sup>[20]</sup>; 选取保守元素 Al 做为参比元素,其在珠江三角洲第四纪沉积物中的背景含量为  $69617.65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[22]</sup>.

#### 1.3.2 潜在生态风险指数法

采用瑞典科学家 Hakanson<sup>[23]</sup> 提出的潜在生态危害指数法对伶仃洋表层沉积物砷污染的潜在生态危害进行评估,公式如下:

$$E_r^i = T_i \times \frac{C_i}{C_0}$$

式中,  $E_r^i$  为潜在生态危害系数,  $C_i$  和  $C_0$  分别为元素含量实测值和参比值(采用珠江三角洲第四纪沉积物砷含量均值  $8.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[20]</sup>);  $T_i$  为毒性响应系数,本文参考 Hakanson<sup>[23]</sup> 和徐争启等<sup>[24]</sup> 的计算结果,砷的毒性系数取值 10.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 伶仃洋水体盐度及酸碱度

2020 年 12 月的伶仃洋水体盐度和酸碱度测试结果显示,其时该水域表层水的盐度和 pH 值分别为 0.32—28.90‰(平均 13.84‰)和 7.60—8.03(平均 7.87),二者在空间上均呈现了从口门向外海方向递增的特点.

### 2.2 伶仃洋水体砷含量及其时空变化特征

据中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 694—2014,水中溶解态砷,指未经酸化的样品经  $0.45 \mu\text{m}$  孔径滤膜过滤后所测定的砷的含量;总砷指未经过滤的样品经消解后所测得的砷的含量. 测得 2020 年 12 月时伶仃洋水体溶解态砷含量为  $1.60$ — $2.50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均  $2.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),变异系数为 0.10,空间差异性小,且与水体的盐度及酸碱度无明显相关性. 这与贾钧博等<sup>[25]</sup> 测得的 2019 年 12 月时伶仃洋四大口门表层水溶解态砷含量( $1.80$ — $2.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均  $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )非常接近. 此外,杜韶娴<sup>[26]</sup> 测得 2011 年珠江口八大口门水体样品的总砷含量为  $1.0$ — $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;张亚南等<sup>[27]</sup> 测得 2006—2007 年珠江口及其附近海域水体总砷含量为  $0.90$ — $4.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均约  $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;张银英等<sup>[28]</sup> 测得 1992 年 11 月时珠江口近岸水体总砷平均含量为  $2.30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;20 世纪 70 年代开展的珠江口大面积基线污染调查结果显示,1976—1978 年珠江口水体的总砷含量为  $0.40$ — $4.50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,从河口、沿岸往外海,水体砷浓度无明显梯度变化<sup>[29]</sup>. 通常,水体的总砷含量高于溶解态砷含量,因此,通过以上对比可见,珠江口水体砷平均含量在过去的 40 多年间并未发生明显变化,甚至接近于世界未污染海水中总砷的平均含量(一般介于  $1.00$ — $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[30]</sup>,这可能与珠江水系径流量大,河口海域开阔,潮流显著,水体交换频繁,对陆源污染物有较强的稀释和自净能力有关<sup>[29]</sup>. 关于珠江口咸淡水交汇区水体中砷的自净规律试验结果也证实,砷污染物进入水体后,基本可以在 1 d 内完成大部分自净作用,特别是在最开始的 6 h 自净作用速度最快,且动态条件比静态条件更有利于水中砷的自净<sup>[28]</sup>. 因此,进入水体中的砷大部分通过各种物理、化学和生物途径迅速由水相转入固相(悬浮颗粒物和沉积物)并最终进入到沉积物中累积.

### 2.3 伶仃洋表层沉积物砷含量及其时空变化特征

分析结果显示,2020 年 12 月采集的伶仃洋表层沉积物样品中砷含量范围为  $19.20$ — $89.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,

平均含量为  $52.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较 2010 年时 ( $7.00\text{—}47.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均  $25.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 增加了 1 倍. 依据中国海洋沉积物质量标准 GB 18668—2002, 沉积物砷的质量标准为: 一类  $\leq 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 二类  $\leq 65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 三类  $\leq 93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 按砷质量标准划分, 伶仃洋水域表层沉积物在 2010 年时, 82.1% 为二类, 17.9% 为一类; 2020 年时, 30.8% 为三类, 61.5% 为二类, 7.7% 为一类.

变异系数可以较好地反映数据的空间分布情况. 计算得到 2010 年时砷含量的变异系数为 0.35, 2020 年时为 0.38, 均表现为中等变异, 即, 以上两个时段的伶仃洋表层沉积物砷含量空间差异性都较为显著. 但在分布规律上又有明显不同(图 2), 2010 年时沉积物砷含量大致呈现从口门、近岸区域向河口下游和远岸方向递减的特征, 2020 年时则表现为与 10 年前基本相反的趋势, 沉积物砷含量由近岸区域向远岸方向递增, 与其上部水体的盐度及酸碱度的空间变化趋势相似.

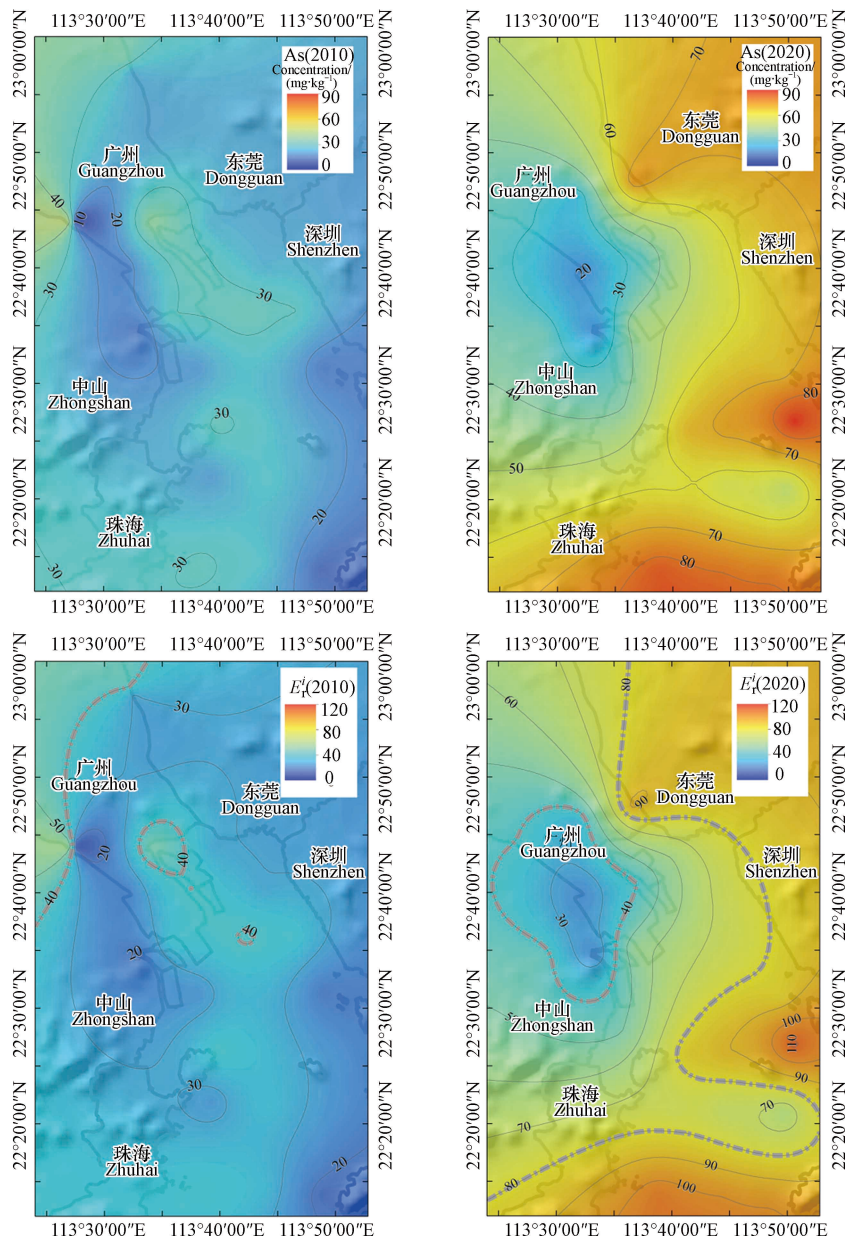


图 2 2010 与 2020 年伶仃洋表层沉积物砷含量及潜在生态危害对比

Fig.2 Comparison of arsenic content and Potential ecological risk in surface sediments of Lingding Bay in 2010 and 2020

虽然关于珠江口沉积物污染的调查研究工作自 20 世纪 70 年代以来已陆续开展了很多, 但如上文所述, 不同时期开展的调查研究工作在覆盖范围、取样情况、分析测试手段等方面差异显著. 例如, 温伟英与何悦强 1981 年开展的调查工作中, 表层沉积物取样深度为  $0\text{—}30 \text{ cm}$ , 采用 Ag-DDC 比色法测得珠江口(涵盖八大口门)45 个沉积物样的砷含量范围为  $3.00\text{—}27.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均  $16.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [11];

1997年刘芳文等开展的伶仃洋沉积物调查中,首先使用重力采样器获取柱状样品,再取沉积物柱样顶部的0—5 cm作为表层样,采用原子吸收法和比色法测得21个表层样的砷含量范围为1.00—9.00 mg·kg<sup>-1</sup>,平均5.24 mg·kg<sup>-1</sup>[12];甘华阳等于2003—2005年在珠江口采集一批沉积物柱样,并取其顶部0—20 cm的沉积物作为表层样,采用ICP-OES法测得76个样品的砷含量范围为5.54—104.00 mg·kg<sup>-1</sup>,平均26.36 mg·kg<sup>-1</sup>[14];Bi等于2005—2008年使用与甘华阳等[14]同样的采样方法,获得291个珠江口表层沉积物样,并采用原子荧光法测得样品的砷含量范围为1.93—39.49 mg·kg<sup>-1</sup>,平均21.90 mg·kg<sup>-1</sup>[16];等等,导致统计数据的可比性较差,因此,这里暂时不做更长时间尺度的详细对比分析。

#### 2.4 伶仃洋表层沉积物砷来源及其含量的时空变化原因探析

珠江三角洲及河口区的沉积物主要为西江、北江等珠江流域的碎屑物质经风化、剥蚀、搬运而来[18],流域内的岩石类型对下游沉积物中的砷含量影响显著[31]。唐志敏等[20]曾在珠江三角洲平原选择了从西、北江交汇区向现代河口方向纵列分布的4个站点采集沉积物岩芯(位置见图1)并做化学分析,结果显示,该地区的第四纪沉积物砷含量普遍小于10.00 mg·kg<sup>-1</sup>,平均为8.17 mg·kg<sup>-1</sup>,可将其视为该研究区域沉积物砷的背景值,即,自然来源的砷总量。地壳中砷的含量一般为1.50—2.00 mg·kg<sup>-1</sup>[32-33],与之相比,研究区域的沉积物砷背景值本身已显著高于地壳平均水平,这与西、北江上游发育有众多富砷多金属矿床直接相关[22,34]。

除去自然背景,则沉积物中剩余的砷源自人为排放。富集系数法是分析表生环境中污染物富集程度和受人为影响程度的有效手段[35],据Sutherland[36]和Blaser等[37]的分级方案,统计了伶仃洋表层沉积物中砷的富集系数(EF)(表1)。结果显示,2010年时砷的EF值介于0.94—4.99间,平均为2.61,反映沉积物中砷的富集程度及受人为影响程度以中度级为主(71.43%),其次为轻微级(25%)。2020年时砷的EF值介于2.17—12.73间,平均为6.47。砷的EF值均大于2,指示2020年时所有调查站点的表层沉积物都受到了中度以上人为污染影响,其中中度级的占比约30%,显著级的占比约70%,人为排放量的增加应是伶仃洋表层沉积物中的砷较10年前进一步富集的主因。

表1 伶仃洋表层沉积物中砷富集系数统计表

Table 1 Statistics of enrichment factor of arsenic in surface sediments of Lingding Bay

富集系数 Enrichment factor	富集(人为影响)程度 Enrichment (human impact) degree	占比/% Percentage	
		2020年	2010年
≤1	无	0.00	3.57
1—2	轻微	0.00	25.00
2—5	中度	34.62	71.43
5—20	显著	65.38	0.00

西江和北江流域盆地内有色金属矿床的开采活动被认为是珠江流域所有河流沉积物中砷的最重要来源[34,38-40]。以西江的刁江流域为例,前人研究指出,该流域沉积物中锌、铅、镉和砷含量的90%以上来源于硫化物矿床开采活动[34]。尽管近年来环保措施逐步出台,但据2015年采集的珠江流域样本分析结果,其时西江和北江表层沉积物中砷的平均含量依然在30.00 mg·kg<sup>-1</sup>左右,最高含量超过100.00 mg·kg<sup>-1</sup>[38-39](表2)。北江输沙量虽然相对西江要少很多[18],但北江沉积物重金属含量也非常高[39-40],因而其贡献也不可忽视。

除来自珠江流域的砷外,环珠江口城市群排放的废弃物也是导致河口沉积物砷污染的重要因素。珠江口作为三角洲河网的汇,自改革开放以来,伴随三角洲地区工业的快速发展和人口的急剧增加,接纳的近源的(相对于珠江流域盆地)生产和生活废物量也激增。例如,环伶仃洋的广州、东莞、佛山、中山等一度都是化工、电镀、印染等重金属污染行业的聚集地带,工业生产排放的含重金属和砷的污染物主要经虎门、蕉门、洪奇门和横门等各口门水道进入河口区。农业生产中含砷化肥和农药的大量使用致使土壤砷污染不断加剧[41-42],据统计,改革开放后的40年间,珠三角地区表层土壤的砷平均含量

从  $9.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  上升到了  $17.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[43]</sup>, 而土壤中的砷又可通过地表径流或渗流等形式进入河口. 因此, 农业生产中含砷化肥和农药的使用也是造成水系砷污染的另外一个来源<sup>[44]</sup>.

表 2 沉积物砷含量统计表( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 2 The statistical characteristics of arsenic in the Pearl River Estuary and Delta( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

样本类型 Sample type	采样时间 Sampling time	含量范围 Range	平均值 Average	样本数 Number of samples	文献 Reference	分析方法 Method
伶仃洋表层沉积物	2010	7.00—47.30	25.40	28	本研究	ICP-MS
	2020	19.20—89.90	52.98	26	本研究	ICP-MS
珠江三角洲第四纪沉积物	—	1.00—45.71	8.17	171	[20]	ICP-OES
西江沉积物(河池以下)	2015	11.12—107.18	34.23	68	[38]	ICP-MS
西江沉积物(梧州以下)	2015	12.88—68.10	29.74	22	[39]	ICP-OES
北江沉积物(韶关以下)	2015	1.44—95.80	28.39	16	[39]	ICP-OES
东江沉积物(惠州以下)	2015	3.44—22.54	9.59	10	[39]	ICP-OES

以上来自陆域的污染物主要经由各口门进入珠江口. 据《广东海洋环境质量公报》公布的数据显示, 2002 至 2017 年间经珠江口八大口门排放入海的砷总量以 2005—2008 年最高, 2009 年起大幅回落, 之后开始小幅度逐年减少, 但截至 2017 年, 年通量依然高于 2002 年(图 3). 据此数据判断, 近 10 年间经八大口门进入珠江口的陆域来源的砷量虽然依然较大, 但应不足以导致伶仃洋表层沉积物砷的含量增加 1 倍. 因此推测, 来自海域上的某些因素应该也起到了一定的作用, 例如人类海上活动的加剧等.

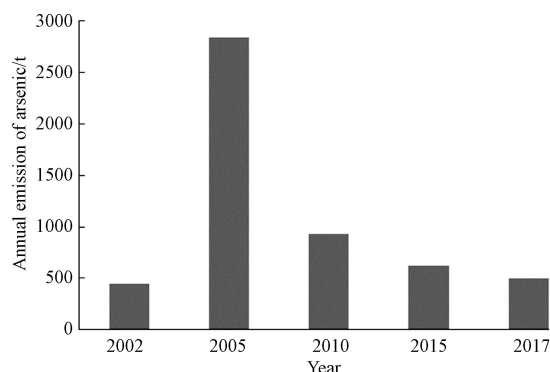


图 3 珠江口经八大口门携带入海的砷(吨)

数据来源:《广东省海洋环境状况公报》(2001—2017)

Fig.3 Arsenic carried into the sea by the Pearl River Estuary through the eight gates (tons) Data source Bulletin of Guangdong Marine Environmental Status (2001—2017)

珠江口伶仃洋是我国乃至世界沿海地区航线最密集、船舶密度最大的水域之一. 伶仃洋沿岸主要分布有广州、东莞、佛山、中山、珠海等港口, 据 2022 年的《广东统计年鉴》, 2000—2020 年间, 这些港口的年货物吞吐量呈直线上升趋势, 其中 2020 年(107463 万吨)比 2010 年(64447 万吨)增加了近 1 倍. 此外, 水上工程项目的施工活动增加, 如位于伶仃洋上的大型建设项目港珠澳大桥、深中通道等, 主要施工期均在 2010—2020 年间. 船舶活动以及海上建设工程都可直接向水中排污, 其中可能含有砷; 同时也会加剧对伶仃洋海域底泥的扰动作用, 使吸附有砷的较早期沉积的颗粒物重新进入水体, 经过再悬浮—再沉降作用, 成为表层沉积物中的一部分.

另外, 据《中国海洋生态环境状况公报》(2001—2021 年), 珠江口水体的富营养化逐年加剧, 其结果会导致: 一方面可使更多的砷等化学物质在河口区被有机质吸附截留; 另一方面还可促进还原条件的增强, 这有利于沉积物中的铁、锰、铝水合氧化物和氢氧化物还原, 使受之吸附的砷被释放并重新进入上覆水体, 这部分砷在向上迁移的过程中随着氧化环境的增强再次被吸附并沉淀到沉积物的表面<sup>[9-10]</sup>.

人类海域活动排污量的增加, 以及因扰动或者水环境变化从底泥中重新进入上覆水中的砷在再

次沉降之前可随水流向远岸方向又运移一段距离,这些可能都是导致 2020 年伶仃洋表层沉积物砷含量空间分布特征较 10 年前发生变化的重要原因。

### 2.5 伶仃洋表层沉积物砷污染潜在生态危害

本文使用 Hakanson 潜在生态危害指数法评估伶仃洋表层沉积物砷污染的潜在生态危害,其结果显示,2010 年时伶仃洋表层沉积物砷的潜在生态危害系数  $E_r^i$  值为 8.74—59.12(平均 31.76),以轻微生态危害为主;2020 年时的  $E_r^i$  值为 24.00—112.38(平均 66.22),以中等—强生态危害为主(表 3),砷污染潜在生态危害程度较 10 年前加剧。

表 3 伶仃洋表层沉积物砷污染潜在生态危害系数  $E_r^i$  统计表

Table 3 Potential ecological risk factor of arsenic pollution in surface sediments of Lingding Bay

$E_r^i$	风险程度 Risk degree	占比/% Percentage	
		2020年	2010年
$E_r^i < 40$	轻微	15.38	82.14
$40 \leq E_r^i < 80$	中等	53.85	17.86
$80 \leq E_r^i < 160$	强	30.77	0.00
$160 \leq E_r^i < 320$	很强	0.00	0.00
$E_r^i \geq 320$	极强	0.00	0.00

此外还应引起关注的是,在有氧条件中砷主要以五价态存在,在缺氧环境中则更易以三价态的形式存在,而三价砷的毒性更大<sup>[45]</sup>。因此,珠江河口区富营养化的加剧可促进沉积物中的五价砷向三价砷转变,从而进一步增加砷的潜在生态风险<sup>[46]</sup>。

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 珠江口水体砷含量在最近的 40 余年间变化甚微,平均含量均在  $2.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,且空间上无明显梯度变化。这应与河口区水体对污染物有较强的稀释和自净能力有关。

(2) 珠江口伶仃洋表层沉积物中的砷含量较其上覆水中的含量要高的多,且呈现了逐渐累积的特征,2020 年的表层沉积物砷含量较 2010 年时增加了 1 倍。初步分析认为,导致近 10 年来伶仃洋海域表层沉积物砷进一步富集的原因主要有:①来自陆域的砷输入总量依然较大;②加剧的水上人为活动向水域中输入了更多的含砷污染物;③人类活动的强烈扰动以及水环境变化导致了底泥中的砷释放并转移到了表层。

(3) 伶仃洋表层沉积物砷含量的空间分布特征在最近的 10 年间也发生了明显变化,总体上由 2010 年的“由近岸向远岸方向递减”发展为了 2020 年的“由近岸向外海方向递增”的特点。导致这一变化的主要原因包括:①人类水上活动的排污量增加,而其排放活动主要发生在离岸较远的区域;②从底泥中释放并重新进入上覆水中的砷,在再次沉降之前随水流向远岸方向运移了一段距离。

(4) 2020 年时伶仃洋表层沉积物砷污染的潜在生态危害较 10 年前进一步加剧,应予以持续关注。

### 参考文献 (References)

- [1] 董飞,卢瑛,张建国,等. 珠江三角洲稻田土壤砷及其向水稻籽粒迁移特征 [J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2137-2140. DONG F, LU Y, ZHANG J G, et al. Soil arsenic concentration in paddy fields and its transfer to rice (*Oryza sativa* L.) grain in Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6): 2137-2140 (in Chinese).
- [2] 陈保卫, LE X C. 中国关于砷的研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30(11): 1936-1943. CHEN B W, LE X C. Recent progress in arsenic research in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1936-1943 (in Chinese).
- [3] FLORA S J S (Edited). *Handbook of Arsenic Toxicology* [M]. Academic Press, Oxford: Academic Press, 2015.
- [4] WANG J W, WAN Y J, CHENG L, et al. Arsenic in outdoor air particulate matter in China: Tiered study and implications for human exposure potential [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020, 11(4): 785-792.
- [5] MATSCHULLAT J. Arsenic in the geosphere—a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 249(1/2/3): 297-312.



- [6] 王奎克, 朱晟, 郑同, 等. 砷的历史在中国 [J]. 自然科学史研究, 1982, 1(2): 115-126.  
WANG K K, ZHU S, ZHENG T, et al. The history of arsenic in China [J]. Studies in the History of Natural Sciences, 1982, 1(2): 115-126(in Chinese).
- [7] 胡文渊, 赵帅营, 张涛, 等. 砷污染下阳宗海浮游动物群落特征及其影响因素 [J]. 生态学杂志, 2021, 40(10): 3195-3204.  
HU W Y, ZHAO S Y, ZHANG T, et al. Characteristics and driving factors of zooplankton community in arsenic-polluted Yangzong Lake [J]. Chinese Journal of Ecology, 2021, 40(10): 3195-3204(in Chinese).
- [8] 蓝先洪. 珠江口表层沉积物的地球化学特征 [J]. 海洋湖沼通报, 1989(4): 53-61.  
LAN X H. Geochemical characteristics of surface sediment in the Pearl River Estuary [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 1989(4): 53-61(in Chinese).
- [9] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.
- [10] GORNY J, BILLON G, LESVEN L, et al. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 423-434.
- [11] 温伟英, 何悦强. 珠江口海岸带底质污染现状分析[C]//珠江口海岸带和海涂资源综合调查研究文集(二). 广州: 广东科技出版社, 1985.  
WEN W Y, HE Y Q. Analysis on the current situation of sediment pollution in the coastal zone of the Pearl River Estuary[C]//Collected papers on the comprehensive investigation of the coastal zone and sea beach resources in the Pearl River Estuary (II). Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1985(in Chinese).
- [12] 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 F W, YAN W, HUANG X P, et al. Distributional characteristics of heavy metal and its available phases in sediments from Zhujiang River mouth [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2003, 22(5): 16-24(in Chinese).
- [13] 石要红, 梁开, 夏真. 珠江口伶仃洋海底表层沉积物重金属污染及潜在生态危害评价 [J]. 南海地质研究, 2006(1): 52-59.  
SHI Y H, LIANG K, XIA Z. Pollution of heavy metals in the Lingdingyang of Pearl River Estuary and its assessment of potential ecological risk [J]. Geological Research of South China Sea, 2006(1): 52-59(in Chinese).
- [14] 甘华阳, 梁开, 郑志昌. 珠江口表层沉积物中微量元素地球化学 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(4): 131-139.  
GAN H Y, LIANG K, ZHENG Z C. Trace elements geochemical characteristics of the surface sediments of pear river estuary [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30(4): 131-139(in Chinese).
- [15] 倪志鑫, 张霞, 蔡伟叙, 等. 珠江口沉积物中重金属分布、形态特征及风险分析 [J]. 海洋环境科学, 2016, 35(3): 321-328.  
NI Z X, ZHANG X, CAI W X, et al. Distribution, speciation and risk assessment of trace metals in surface sediment of the Zhujiang Estuary [J]. Marine Environmental Science, 2016, 35(3): 321-328(in Chinese).
- [16] BI S P, YANG Y, XU C F, et al. Distribution of heavy metals and environmental assessment of surface sediment of typical estuaries in Eastern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 121(1/2): 357-366.
- [17] 吴鹏, 刘永, 李纯厚, 等. 珠江口沉积物中重金属和石油污染对微生物群落结构的影响 [J]. 海洋湖沼通报, 2022, 44(1): 106-114.  
WU P, LIU Y, LI C H, et al. Effects of heavy metals and oil in sediments of Pearl River Estuary on microbial community [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2022, 44(1): 106-114(in Chinese).
- [18] 黄镇国, 李平日, 张仲英. 珠江三角洲形成发育演变[M]. 广州: 科学普及出版社广州分社, 1982.  
HUANG Z G, LI P R, ZHANG Z Y, et al. Formation, development and evolution of Pearl River Delta[M]. Guangzhou: Guangzhou Branch of Science Popularization Press, 1982(in Chinese).
- [19] XIONG H X, ZONG Y Q, HUANG G Q, et al. Human drivers accelerated the advance of Pearl River Deltaic shoreline in the past 7500 years [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2020, 246: 106545.
- [20] 唐志敏, 侯青叶, 游远航, 等. 珠三角平原区第四系剖面重金属分布特征及其影响因素 [J]. 地球科学进展, 2017, 32(8): 885-898.  
TANG Z M, HOU Q Y, YOU Y H, et al. Distribution characteristics and influencing factors of heavy metals in Pearl River Delta quaternary boreholes [J]. Advances in Earth Science, 2017, 32(8): 885-898(in Chinese).
- [21] ZOLLER W H, GLADNEY E S, DUCE R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South pole [J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198-200.
- [22] 李文胜, 窦磊, 刘子宁. 珠江三角洲平原区第四纪沉积物地球化学特征及其控制因素 [J]. 华南地质与矿产, 2016, 32(1): 68-77.  
LI W S, DOU L, LIU Z N. Element geochemical characteristics and controlling factors of the Quaternary Sediments in the Pearl River Delta plain [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2016, 32(1): 68-77(in Chinese).
- [23] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [24] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.  
XU Z Q, NI S J, TUO X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2): 112-115(in Chinese).
- [25] 贾钧博, 张嘉成, 张浩楠, 等. 珠江口水体中重金属含量及其生态风险评价 [J]. 东莞理工学院学报, 2021, 28(1): 54-60.  
JIA J B, ZHANG J C, ZHANG H N, et al. Content and ecological risk assessment of heavy metal in Pearl River Estuary [J]. Journal of Dongguan University of Technology, 2021, 28(1): 54-60(in Chinese).

- [26] 杜韶娟. 珠江出海口门水环境中砷、汞、铅、镉的测定及评价[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.  
DU S X. Determination and evaluation of arsenic, mercury, lead and cadmium in the water environment of the Pearl River Estuary[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [27] 张亚南, 贺青, 陈金民, 等. 珠江口及其邻近海域重金属的河口过程和沉积物污染风险评价[J]. 海洋学报, 2013, 35(2): 178-186.  
ZHANG Y N, HE Q, CHEN J M, et al. Heavy metals' process in water and pollution risk assessment in surface sediments of the Zhujiang River Estuary [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2013, 35(2): 178-186 (in Chinese).
- [28] 张银英, 郑庆华, 何悦强, 等. 珠江口咸淡水交汇区水中COD<sub>Mn</sub>、油类、砷自净规律的试验研究[J]. 热带海洋, 1995, 14(3): 67-74.  
ZHANG Y Y, ZHENG Q H, HE Y Q, et al. An experimental study on the self-purification of COD<sub>Mn</sub>, oil and As in the mixing area of saltwater and freshwater in Zhujiang River Estuary [J]. Tropic Oceanology, 1995, 14(3): 67-74 (in Chinese).
- [29] 柯东胜. 珠江口水体中砷的含量和分布[J]. 海洋环境科学, 1985, 4(2): 24-27.  
KE D S. Content and distribution of arsenic in seawater of the Pearl River Estuary [J]. Marine Environmental Science, 1985, 4(2): 24-27 (in Chinese).
- [30] KALIA K, KHAMBHOLJA D B. Arsenic contents and its biotransformation in the marine environment//Hand-book of arsenic toxicology[M]. Oxford: Academic Press, 2015: 675-700.
- [31] 柳青青, 杨忠芳, 周国华, 等. 中国东部主要入海河流As元素分布、来源及影响因素分析[J]. 现代地质, 2012, 26(1): 114-124.  
LIU Q Q, YANG Z F, ZHOU G H, et al. Distribution, sources and impact factors of arsenic in the major rivers of Eastern China [J]. Geoscience, 2012, 26(1): 114-124 (in Chinese).
- [32] TAYLOR S R, McLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(2): 241-265.
- [33] HANS WEDEPOHL K. The composition of the continental crust [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(7): 1217-1232.
- [34] WU W H, QU S Y, NEL W, et al. Tracing and quantifying the sources of heavy metals in the upper and middle reaches of the Pearl River Basin: New insights from Sr-Nd-Pb multi-isotopic systems [J]. Chemosphere, 2022, 288: 132630.
- [35] 张秀芝, 鲍征宇, 唐俊红. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用[J]. 地质科技情报, 2006, 25(1): 65-72.  
ZHANG X Z, BAO Z Y, TANG J H. Application of the enrichment factor in evaluating of heavy metals contamination in the environmental geochemistry [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25(1): 65-72 (in Chinese).
- [36] SUTHERLAND R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611-627.
- [37] BLASER P, ZIMMERMANN S, LUSTER J, et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils [J]. Science of the Total Environment, 2000, 249(1/2/3): 257-280.
- [38] 汝旋. 人类活动对河流表层沉积物中重金属分布区域差异性的影响评估: 以西江为例[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.  
RU X. Impact assessment of human activities on regional difference of heavy metals distribution in river surface sediments-Taking Xijiang River as an example[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [39] 唐志敏. 珠江水系对冲积平原区土壤环境质量的影响[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.  
TANG Z M. Influence of Pearl River system on soil environmental quality in alluvial plain area[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017 (in Chinese).
- [40] 赵艺, 刘子宁, 陈恩. 珠江水系沉积物重金属元素含量特征及评价[J]. 地球, 2013, 7: 273-273, 120.  
ZHAO Y, LIU Z N, CHEN E. Content characteristics and evaluation of heavy metals in sediments of Pearl River system [J]. The Earth, 2013, 7: 273-273, 120 (in Chinese).
- [41] LI C, SANCHEZ G M, WU Z F, et al. Spatiotemporal patterns and drivers of soil contamination with heavy metals during an intensive urbanization period (1989–2018) in Southern China [J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114075.
- [42] 安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(2): 234-246.  
AN L H, LIU M C, ZHANG J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review [J]. Soils, 2020, 52(2): 234-246 (in Chinese).
- [43] 黄光庆, 杨龙, 蒋冲, 等. 粤港澳大湾区城市群生态系统变化研究[M]. 广州: 广东省科技出版社, 2022.  
HUANG G Q, YANG L, JIANG C, et al. Study on the ecosystem change of urban agglomeration in the Greater Bay Area of Guangdong, Hong Kong and Macao [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2022 (in Chinese).
- [44] 吴万富, 徐艳, 史德强, 等. 我国河流湖泊砷污染现状及除砷技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(增刊1): 190-197.  
WU W F, XU Y, SHI D Q, et al. The arsenic pollution status of the rivers and lakes in China and the research progress on arsenic removal techniques [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(Sup 1): 190-197 (in Chinese).
- [45] DANG D H, TESSIER E, LENOBLE V, et al. Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach [J]. Marine Chemistry, 2014, 161: 34-46.
- [46] LI L, REN J L, CAO X H, et al. Process study of biogeochemical cycling of dissolved inorganic arsenic during spring phytoplankton bloom, southern Yellow Sea [J]. Science of the Total Environment, 2017, 593/594: 430-438.