

文章编号: 1674 - 5566(2014)01 - 0095 - 07

洋山港海域表层海水中重金属及石油烃污染周年监测与评价

李娟英, 崔 昱, 范清平, 李振华, 苏 磊, 薛俊增

(上海海洋大学 农业部淡水水产种质资源重点实验室, 上海 201306)

摘 要: 为阐明洋山港建设运营期间对其所在海域产生的环境影响, 在对 2012 年洋山港海域水体中溶解性重金属及石油烃进行周年监测的基础上, 对洋山港海域重金属污染现状及特征进行了分析和评价。结果表明, 洋山港海域主要重金属污染物为 Hg, 其余污染物依次为 Cu、Pb 和 Zn; 通过聚类分析将全年污染时段分为上半年(2012 年 1 至 5 月)和下半年(2012 年 6 至 12 月)两个阶段, 时间分布及灰色聚类评价显示较严重的污染情况主要集中出现在上半年, 空间分布显示小洋山码头沿岸及大洋山岛东南一带出现污染物高值区。鉴于洋山港正处于运营与建设同时进行的特殊阶段, 需及时监测控制港区的污染物含量, 本文提出采用 GM(1, 1) 改进模型中发展系数的概念, 深入研究污染物的变化趋势及规律。结果表明, 监测海域各重金属污染物中 Hg、Cr 和 Cd 较难消除, 应重视加强其防治措施。

研究亮点: 目前大多利用灰色预测模型模拟海水污染的研究, 基本都着重于分析预测未来水质浓度的变化, 而本文基于港口正处于建设期间的实情, 提出采用发展系数来评价水体污染物变化趋势及规律, 为港口海域的监测评价提供理论依据。

关键词: 洋山港; 重金属; 石油烃; 时空分布; 灰色聚类; 发展系数
中图分类号: X 131.2
文献标志码: A

船舶频繁进出和停泊可能导致港口存在重金属或石油烃污染的潜在风险^[1-3]。重金属和石油烃作为环境中长期存在的污染物, 因进入水体后通过食物链富集放大, 对海域生态环境和人类食品安全可能构成威胁, 已引起社会的普遍关注^[4]。洋山港港区位于浙江省崎岖列岛海区的小洋山岛上, 通过东海跨海大桥与上海综合交通运输网络连接, 已成为世界最大规模的集装箱港区之一。而邻近洋山港海域的舟山渔场, 渔业资源丰富, 是中国最大的近海渔场。洋山港港区建设和运营可能会对港区和邻近海域的生态环境带来影响。但国内关于洋山港海域的报道主要集中在悬浮泥沙和生物调查等方面^[5], 而对洋山港开港运营之后的海域环境质量现状方面的报道甚少。本文就 2012 年洋山港海域表层海水中重金属与石油烃含量进行了深入调查和评价, 为

洋山港的运行管理及舟山海域海洋环境质量评价和渔业资源保护提供参考。

1 材料与方法

1.1 采样点布设

2012 年 1 月至 12 月在洋山港海域的采样点如图 1 所示, 每月下旬采集一次水深 0.3 m 的表层海水样品。样品参照《海洋监测规范第 4 部分: 海水分析》保存及预处理, 带回实验室待测。

1.2 重金属及石油烃测定方法

重金属及石油烃的测定参照《海洋监测规范第 4 部分: 海水分析》。石油烃的测定采用荧光分光光度法; As、Hg 的测定采用原子荧光法; Cu、Pb、Cd 的测定采用无火焰原子吸收分光光度法; Zn 的测定采用火焰原子吸收分光光度法。

收稿日期: 2013-07-22

修回日期: 2013-10-21

基金项目: 上海市科学技术委员会海洋科技专项(11dz1205000); 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50701)

作者简介: 李娟英(1978—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为海洋化学。E-mail: jyli@shou.edu.cn

通信作者: 薛俊增, E-mail: jzxue@shou.edu.cn

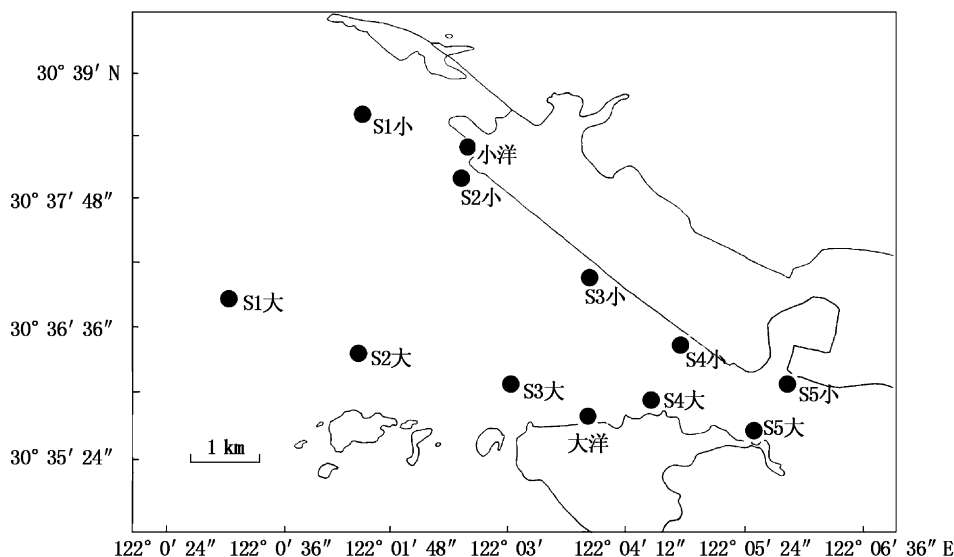


图1 洋山港海域采样点布设

Fig. 1 The sampling sites in Yangshan Port

1.3 评价方法

数据采用统计软件 SPSS 进行系统聚类计算及相关性分析。

单因子评价指数 $P_i = \frac{C_i}{S_i}$, 本文 P_i , C_i 和 S_i 分别为单因子污染指数, 监测数据和第四类海水标准, P_i 越高则水体受重金属污染越严重^[6]。

灰色聚类评价采用海水评价标准作为灰类等级, 计算得到的灰类系数越大, 水质则越接近其灰类等级对应的质量标准^[7]。

发展系数-a 为灰色预测模型中反映拟合值发展趋势的参数, 其数值大小可反映一组序列的变化规律及特征^[8], 本文将监测海域全年污染物浓度用 GM(1, 1) 改进模型拟合^[10], 挑选出通过后验差检验^[11] 达到精度合格及以上等级的污染物拟合曲线, 并计算其发展系数, 若为正, 则相应污染物呈现出衰减趋势, 反之则为上升趋势, $|a|$ 越大则衰减或增长的速度越快^[8]。

2 结果与分析

2.1 洋山港海域污染物时间分布特征与评价

2012 年洋山港海域表层海水各污染物浓度的最高值均出现在年初, 随后整体呈现出逐月下降趋势(表 1)。采用聚类分析将全年分为两个阶段。第一阶段为 1 月至 5 月, 污染物含量较高; 第二阶段为 6 月至 12 月, 污染物含量较低。与邻近海域长江口及杭州湾相比, 洋山港海域污染物浓

度整体较高, 其中 Zn 和 Hg 的污染程度远高于其他海域, Cu 和 Pb 的浓度也比其他大多数海域高(表 1)。将本文洋山港海域与国内其他港口海域相比, 舟山沈家门渔港海域石油烃的含量已与洋山港海域基本持平, 并有逐年上升趋势^[3], 可见洋山港的开发建设及运营所产生的污染可能已经对周边海域产生影响; 连云港与湛江港均为兼具渔港、货运等功能的综合型港口^[1, 14], 其海域重金属污染程度除了湛江港的 Cr 污染之外基本较轻于洋山港海域; 象山港虽为浙东地区一大重要港口, 但可能由于其主要功能为海水养殖而非船舶集疏运^[16], 所以其重金属污染程度也低于洋山港海域; 与国外港口的研究相比, 洋山港海域 Zn 的浓度远大于其在伊兹密尔港中的含量, 其余重金属污染程度也相对较高。

监测海域参比国家四类海水标准的结果。如表 1 所示, 其中各污染物浓度范围分别为 Cu: 1.8 ~ 47.6 $\mu\text{g/L}$; Pb: 0.49 ~ 29.08 $\mu\text{g/L}$; Cd: 0.03 ~ 1.38 $\mu\text{g/L}$; Zn: 42.81 ~ 144.00 $\mu\text{g/L}$; As: 0.37 ~ 5.12 $\mu\text{g/L}$; Hg: 0.14 ~ 0.64 $\mu\text{g/L}$ 和石油烃: 11.71 ~ 119.30 $\mu\text{g/L}$ 。结果表明, 监测海域表层海水中除 Hg 外, 其他重金属和石油烃的浓度都低于四类海水标准, 整体污染水平不高。对上述单因子指数进行系统聚类分析的结果表明, Hg、Cu、Pb 的污染程度相对其他指标较重, 尽管 Zn 的浓度相比标准较低, 但远高于邻近海域, 仍需引起重视。

表 1 表层海水污染物浓度的时间分布和其他海域及标准对比
 Tab.1 The temporal distribution of contamination in surface sea water and contrast with other sea areas and the standard

污染物分布	Cu		Pb		Cd		Zn		As		Hg		Cr		石油烃		参考文献
	均值	SD	均值	SD	均值	SD	均值	SD	均值	SD	均值	SD	均值	SD	均值	SD	
洋山港海域																	
1 月	39.8	29.2	25.7	21.2	1.4	1.3	144.0	35.9	5.1	2.4	0.51	0.62	3.3	0.9	65.2	59.4	
2 月	47.6	26.6	22.6	15.9	1.2	0.8	94.0	40.2	3.7	1.4	0.64	0.43	4.7	1.3	90.0	28.5	
3 月	45.7	33.8	29.1	16.0	1.0	0.8	104.1	36.7	3.1	1.8	0.50	0.44	4.3	1.4	14.9	23.5	
4 月	38.5	23.0	23.0	14.7	0.9	0.6	118.7	26.2	4.4	0.5	0.51	0.57	2.3	1.3	119.3	46.4	
5 月	12.7	3.7	15.8	4.3	0.8	0.3	108.0	24.0	4.4	2.0	0.48	0.43	3.4	1.5	44.6	51.9	
6 月	4.5	3.2	16.0	6.1	0.1	0.1	98.4	49.2	1.8	1.3	0.24	0.18	2.5	1.1	97.1	64.7	
7 月	2.0	1.8	3.9	0.9	0.5	0.4	93.8	18.2	1.9	0.4	0.23	0.20	0.5	0.5	78.5	18.5	
8 月	2.0	2.8	1.6	0.4	0.2	0.3	85.7	18.8	0.9	0.2	0.27	0.08	1.0	0.4	29.9	23.5	
9 月	1.8	1.4	0.5	0.1	0.2	0.2	48.9	14.0	3.3	1.1	0.14	0.11	1.4	0.7	67.5	57.4	
10 月	2.4	0.7	1.3	0.6	0.0	0.0	46.6	21.8	1.4	0.2	0.21	0.26	1.0	2.2	11.7	7.0	
11 月	2.1	1.6	1.4	1.1	0.3	0.3	69.4	27.8	1.2	0.3	0.20	0.04	1.6	1.7	12.9	9.8	
12 月	1.8	1.3	0.9	0.8	0.5	0.4	42.8	23.9	0.4	0.3	0.14	0.03	1.0	0.5	39.6	13.0	
长江口	7.7		0.5		0.11		7.1		3.8		0.06		ND		ND		[12]
长江口、杭州湾及邻近海域	1.0		0.68		0.08		7.6		ND		ND		0.4		ND		[13]
连云港港口邻近海域	1.9		0.21		0.01		0.4		ND		ND		ND		ND		[1]
湛江港	ND		ND		ND		14.2		ND		ND		26.5		ND		[14]
象山港主港	1.6		2.5		0.12		17.8		1.8		0.02		0.2		ND		[15]
舟山沈家门渔港	ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		55		[3]
伊兹密尔港	3.0		1.5		0.24		3.7		ND		0.01		1.2		ND		[17]
顿斯维尔港	0.58		2.07		<0.9		ND		ND		ND		ND		ND		[18]
海水水质标准第四类	50		50		10		500		50		0.5		500		500		[19]

注:洋山港海域各月的浓度值为当月所有样点的均值。

2.2 洋山港海域污染物空间分布特征与评价
 将洋山港海域各样点表层海水污染物的年

均浓度作为其空间分布,参比国家四类海水标准的结果如图 2 所示。

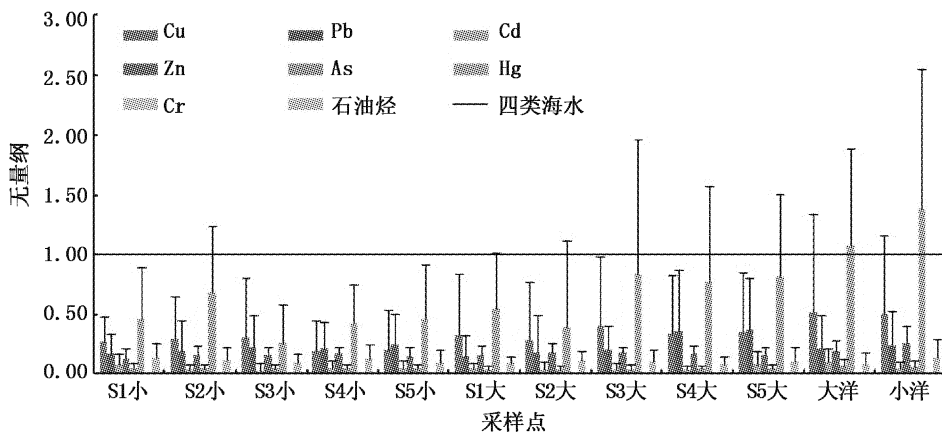


图 2 表层海水污染物空间分布污染指数

Fig.2 Pollution index of the spatial distribution of contamination in surface sea water

由图 2 可知,洋山港海域大洋和小洋样点的 Hg 浓度已超过四类海水标准,其他样点的单因子

指数均未超过 1。监测海域主要污染物 Hg、Cu、Zn 与 Pb 空间分布上的高值区出现在小洋山码头

沿岸一带及大洋山岛的东南地区。对各污染物指标进行相关性分析的结果如表 2 所示,由表可

知,Cu、Zn、Hg 两两具有极显著相关性,说明 Cu、Zn、Hg 的污染具有同源性。

表 2 洋山港海域表层海水污染物空间分布相关性分析

Tab. 2 Correlation analysis of the spatial distribution of contamination in surface sea water

	Cu	Pb	Cd	Zn	As	Hg	Cr	石油烃
Cu	1							
Pb	0.111	1						
Cd	0.427	0.139	1					
Zn	0.728 **	0.031	-0.034	1				
As	0.646	0.077	0.630	0.461	1			
Hg	0.871 **	0.254	0.398	0.773 **	0.652	1		
Cr	0.176	-0.492	0.374	0.144	0.496	0.092	1	
石油烃	-0.027	-0.305	0.019	0.311	0.153	0.161	0.591	1

注: ** 表示极显著相关。

2.3 洋山港海域污染物灰色聚类评价

采用灰色聚类法计算洋山港海域表层海水中污染物时间分布的聚类系数如表 3 所示。由表可知,根据最大隶属度原则,即各月的水质等级为其最大聚类系数所对应的灰类^[7],洋山港海域各月表层海水的水质均为 I 类,整体情况良好,但部分月份Ⅲ级灰类的聚类系数较大。其中

满足Ⅲ级灰类的聚类系数大于 0.20 或Ⅳ级灰类的聚类系数大于 0.1 的月份为第一阶段即 1 月至 5 月,可认为当时监测海域受到的综合污染较大,而在第二阶段中,8 月至 12 月 I 级灰类的聚类系数均超过 0.8,Ⅲ级、Ⅳ级的几乎为 0,综合污染程度明显减小。

表 3 表层海水污染物时间分布聚类系数

Tab. 3 The clustering coefficient of temporal distribution of surface sea water

聚类系数	I 类水质	II 类水质	III 类水质	IV 类水质	结论
1 月	0.66	0.09	0.30	0.09	I
2 月	0.58	0.19	0.45	0.06	I
3 月	0.68	0.01	0.41	0.09	I
4 月	0.65	0.08	0.39	0.07	I
5 月	0.68	0.07	0.13	0.13	I
6 月	0.77	0.16	0.13	0.03	I
7 月	0.78	0.21	0.07	0.00	I
8 月	0.82	0.14	0.04	0.00	I
9 月	0.86	0.16	0.00	0.00	I
10 月	0.83	0.20	0.00	0.00	I
11 月	0.82	0.19	0.02	0.00	I
12 月	0.88	0.14	0.00	0.00	I

2.4 洋山港海域污染物发展系数评价

灰色系统理论已广泛应用于环境评价领域,灰色预测模型作为其重要分支,在水质分析中一般侧重于预测污染程度^[20-21],针对模型中发展系数评价的研究甚少,而本文则将发展系数作为分析重点,深入研究污染物的变化规律。监测海域污染物拟合模型精度等级及发展系数的计算结果如表 4 所示。

由表 4 可知,本研究拟合污染物的曲线通过后验差检验得出 Cu、Pb、Cd、Hg、Cr 模型拟合的精度达到合格及以上的等级,通过比较发展系数可以得出其衰减的速率由慢到快依次为 Hg、Cr、Cd、Pb、Cu。洋山港工程规划至 2020 年,且施工建设期间造成的水体污染程度较高于正常投入运营时段,结合前文监测海域污染研究,Hg 的污染程度最重且消除速率最慢,应优先作为预防及治理的重

点指标;Cr 和 Cd 虽然消除的速率较慢,但目前的污染程度并不严重,可将其预防措施作为研究重点。

表 4 GM(1,1)改进模型拟合污染物的
发展系数及精度等级

Tab.4 Development coefficient and accuracy grade of fitting contamination by improved GM(1,1) model

污染物指标	发展系数	模型精度等级
Hg	0.161	好
Cr	0.187	合格
Cd	0.217	合格
Pb	0.267	合格
Cu	0.397	合格
Zn	-	勉强
As	-	不合格
石油烃	-	不合格

3 讨论

造成 2012 年洋山港海域污染物含量上下半年明显差异的原因可能与港口的建设施工有关,根据洋山港建设规划,从 2009 年开始,洋山深水港区建设的重点为西港区,2011 至 2012 年间在西港区建成洋山港海关,2012 年初由于建设施工影响,大量污染物进入海域,导致监测海域整体污染水平上升,而年中港口建成后排污量减少,水污染压力得以缓解,污染物含量逐渐下降。

监测海域以 Hg、Cu、Pb 和 Zn 的污染较为严重,其成因由多因素造成。焦月英等的研究指出,港口海域受到 Cu、Hg 污染的原因可能是在接卸矿石、运输煤炭等过程中,含 Cu、Hg 的矿石或煤炭等进入海水后溶出所致^[22],胡朝晖等的研究认为船体防护漆中的 Cu 和 Zn 含量分别高达 300 g/kg 和 100 g/kg,是港口 Cu 和 Zn 污染的主要原因^[2],Cu 和 Zn 由于易受 Fe-Mn 氧化物和有机物的吸附而沉降到底层沉积物,因此溶解态的 Cu 和 Zn 不能有效地向远岸运输,Hg 由于其质量浓度极低,其空间分布与海水流动密切相关,而近岸处海流缓慢,自净能力差,因此易在沿岸处含量较高^[12]。

Pb 易被水体中的悬浮颗粒物吸附^[12],而洋山港海域属于高悬沙水域^[23],导致 Pb 被颗粒吸附后,在纵向上仍停留于水体中而非沉入底泥,同时也增加了悬浮物再解吸的概率,造成整个海域水体中溶解态 Pb 的含量相对较高,而空间分布中 Pb 与其余污染物没有显著相关性,是由于 Pb 的分布

与海水中悬浮颗粒物含量有密切关系,在低颗粒物含量的站点由于悬浮物清除效率降低往往出现较高的溶解态浓度^[12],而洋山港海域悬浮颗粒质量浓度的分布为由东向西逐渐递增^[23],因此监测海域溶解态 Pb 的浓度整体呈现出东高西低的分布模式,并与其他主要污染物的空间分布特征相异。

监测海域污染物在空间分布上形成两块高值区域,小洋山码头沿岸高值区的出现可能与港区内船舶停靠、流动货运等的频繁操作有关;而大洋山岛东南部为村落密集区,生活污水、地表径流等的陆源排放会使该地区的邻近海域易受污染^[4]。

4 结论

洋山港海域表层海水中 Hg 污染最为严重,其次分别为 Cu、Pb 和 Zn;上半年 1 月至 5 月由于港口施工导致重金属污染浓度较高,水质评价中 III 级或 IV 级灰类的聚类系数较大,海域污染程度较重。

监测海域的主要污染物在空间上形成以小洋山码头沿岸及大洋山岛东南一带的高值区。Cu、Zn、Hg 出自同一污染源,且与 Pb 的分布模式相异。

监测海域各污染物消除的速率由慢到快依次为 Hg、Cr、Cd、Pb、Cu。其中 Hg 的消除速率最小,污染程度最难减缓,应作为防治重点,并同时着重研究 Cr 和 Cd 污染的预防措施。

参考文献:

- [1] 葛修军,吴少杰,吴建新. 连云港港口附近海水中重金属的分布特征及其规律[J]. 淮海工学院学报:自然科学版, 2010, 19(2): 89-92.
- [2] 胡朝晖,李平,徐维海,等. 深圳蛇口渔港沉积物重金属分布及潜在生态风险评价[J]. 生态环境, 2008, 17(6): 2145-2149.
- [3] 姚建波,金敬林,范莹,等. 舟山沈家门渔港海水中石油烃含量调查分析[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(s1): 69-71.
- [4] 肖利. 洋山港及其邻近海域重金属污染研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011: 1-71.
- [5] 王宝强. 洋山深水港海域附着生物生态学研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011: 1-73.
- [6] 黄厚见,平仙隐,李磊,等. 春、夏季长江口海水、沉积物及生物体中重金属含量及其评价[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 898-903.
- [7] 孙维萍,于培松,潘建明,等. 灰色聚类法评价长江口、杭

- 州湾海域表层海水中的重金属污染程度[J]. 海洋学报, 2009, 31(1): 79-84.
- [8] 孙广明, 张素青, 李洪光, 等. 灰色系统理论用于海水养殖生产评估和预测的探讨[J]. 天津水产, 1996(00): 18-23.
- [9] 王钟羨, 吴春筠. GM(1,1)改进模型及其应用[J]. 数学的实践与认识, 2003, 33(9): 20-25.
- [10] 张军. 巢湖流域水环境质量评价与水质预测模型研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2008: 1-53.
- [11] 李磊, 平仙隐, 沈新强. 春、夏季长江口溶解态重金属的时空分布特征及其污染评价[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2011, 38(5): 541-549.
- [12] 孙维萍, 潘建明, 吕海燕, 等. 2006年夏冬季长江口、杭州湾及邻近海域表层海水溶解态重金属的平面分布特征[J]. 海洋学研究, 2009, 27(1): 37-41.
- [13] 曲念东, 田秀蕾, 易志全, 等. 湛江港海水中总锌、总铬的含量变化与水质评价[J]. 海洋开发与管理, 2011, 28(11): 69-73.
- [14] 王金辉, 秦玉涛, 孙亚伟. 象山港重点增殖区重金属残留量分布及污染源分析[J]. 海洋渔业, 2005, 27(3): 225-231.
- [15] 张丽旭, 蒋晓山, 蔡燕红. 象山港海水中营养盐分布与富营养化特征分析[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(5): 488-491.
- [16] AYDIN O S, KUCUKSEZGIN F, KOCAK F. Temporal and spatial biomonitoring of heavy metals in eastern Aegean coastal waters using *Amphibalanus Amphitrite* [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(11): 2548-2556.
- [17] GRAEME E. Heavy metals in seawater, marine sediments and corals from the Townsville section, Great Barrier Reef Marine Park, Queensland [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71(3/4): 215-231.
- [18] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 12-13.
- [19] 冯启言, 马长文, 何康林, 等. 京杭运河徐州段水污染趋势预测[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(6): 588-591.
- [20] 王睿. 巢湖流域水环境质量评价与水质预测模型研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009: 1-48.
- [21] 焦月英, 李君, 关维俊, 等. 某沿海工业区周边海水及土壤的重金属污染状况调查[J]. 环境与职业医学, 2010, 27(11): 645-649.
- [22] 左书华, 李蓓, 杨华. 上海洋山深水港区海域悬沙分布特征及运动规律分析[J]. 海洋通报, 2009, 28(3): 62-69.

Annual monitoring and analysis of pollution characters of heavy metal and petroleum hydrocarbon in surface seawater from Yangshan Port

LI Juan-ying, CUI Yu, FAN Qing-ping, LI Zhen-hua, SU Lei, XUE Jun-zeng

(Key Laboratory of Freshwater Fishery Germplasm Resources, Ministry of Agriculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Based on the annual monitoring on the dissolved heavy metal and petroleum hydrocarbon in 2012, the present pollution situation and features were analyzed to clarify the environmental impact caused by the construction and operation of the Yangshan Port. The results indicated that the dominant heavy metal in Yangshan Port was Hg, followed by Cu, Pb and Zn. It can be classified into two stages throughout the year of 2012, that is, the first stage was from January to May and the second stage was from June to December. Contaminant levels were relatively high in the first stage which were mainly caused by construction and drainage based on the time distribution and cluster analysis of pollutants. The results of spatial distribution showed that areas of high concentration appear at the edge of Xiaoyangshan and the southeast region of Dayangshan Island. For the Yangshan Port was in the special stage that construction and operation is simultaneously underway, it was necessary to control the pollution of harbor. It is proposed to take the concept of development coefficient by using the modified GM(1,1) model in order to evaluate the variation tendency and pattern of contamination deeply. The results indicated that, of all heavy metals, Hg, Cr and Cd are difficult to be eliminated in the investigated waters. Measures need to be strengthened to prevent and control these pollutants.

Key words: Yangshan Port; heavy metals; petroleum hydrocarbon; temporal and spatial distribution; gray clustering; development coefficient