

大亚湾南海石化排污口海域海水总有机碳的分布特征

黄道建¹, 于锡军¹, 陈晓燕¹, 黄献华¹, 范文杰²

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 深圳市宗兴环保科技有限公司, 深圳 518172)

摘要:2013年7月22、23日对大亚湾南海石化排污口海域进行了采样调查,分析了大亚湾南海石化排污口海域海水中总有机碳(TOC)、COD_{Mn}、石油类和叶绿素a含量的分布特征及排污口处连续12h的变化趋势,并讨论了大亚湾南海石化排污口海域TOC与COD_{Mn}、石油类和叶绿素a等环境因子之间的关系。监测结果显示,大亚湾南海石化排污口海域12个调查站位的TOC含量在1.23~1.49 mg/L,各站点差异不大,基本处于同一水平。1号站位连续12h监测结果显示,TOC含量在1.30~1.57 mg/L,各时段差异不大,基本处于同一水平。南海石化排污口附近的站点所监测到的TOC、COD_{Mn}及石油类并没有出现明显的高值,与其他站位监测结果差别不大。监测数据分析结果表明南海石化排污未引起该海域明显有机污染。大亚湾南海石化排污口海域海水中TOC与石油类呈显著正相关,与COD_{Mn}亦呈正相关但未达显著程度。

关键词:大亚湾;排污口;总有机碳;分布特征

中图分类号:X142,X55 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2015)02-0001-05

海洋有机碳以溶解态、颗粒态和挥发性有机态3种形式存在海水中,其循环是全球碳循环研究的重要组成部分,认识海洋中的总有机碳(Total organic carbon, TOC)和溶解有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)的分布、迁移和转化对海洋有机碳循环研究具有重要意义。海水中总有机碳是生物圈中最大的活性有机碳库,约占全球活性有机碳库的1/6(Rainer & Ronald, 1996)。总有机碳是衡量水体有机污染程度的一项综合指标,对海洋有机污染起指示作用(江志坚等,2009)。

惠州大亚湾石化工业区被定位为建设世界级石化工业基地,石化区所产生的废水经处理达标后,利用中海壳牌排污管线排放至桑洲岛东北方及碧甲港区西北处。排污口所在区域为碧甲特殊利用区,排海能力为1 200 m³/h,所排放废水特征污染物为石油类、COD等。该海域有机污染现状是南海石化区投产以来各方关注的焦点之一。

江志坚等(2009)利用2006和2007年度的监测数据,初步研究了大亚湾海域TOC的变化特征及其

影响因素。从目前已发表的研究成果来看,尚未对大亚湾南海石化排污口海域的TOC含量的空间分布及时间变化特征等进行有针对性的系统研究分析。本次研究在大亚湾选择典型污染水域——大亚湾南海石化排污口海域,对TOC、COD_{Mn}、石油类和叶绿素a进行系统监测,并对排污口实施1期连续12h的采样监测,系统研究了大亚湾南海石化排污口海域TOC的空间分布及时间变化特征,分析了该海域TOC与COD_{Mn}、石油类、叶绿素a等的相关关系,了解大亚湾南海石化排污口海域的有机污染现状,初步探讨TOC对大亚湾石化区污染带海水有机污染的指示作用的可行性,以期为大亚湾海域生态环境保护提供科学依据。

1 材料与方法

大亚湾面向南海,没有较大的河川径流汇入,水流运动主要受南海潮波和地形控制,区域为不规则半日潮型。在大亚湾南海石化排污口海域布设12个监测点(图1)。2013年7月22日对12个站点进行采样,7月23日对1号站位(南海石化排污口处)进行了连续12h(08:00~19:00,该时段为南海石化区正常生产时段)采样监测,间隔为1h。监测期间的大亚湾潮汐状况:2013年7月22、23日为大潮期,其中7月23日高潮位出现在09:45(218 cm,潮高基准面:在海平面下120 cm),最低潮位出现在15:43(-2 cm)。

收稿日期:2014-07-01

基金项目:环境保护部华南环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项-大亚湾南海石化排污口海域海水有机碳的分布特征及其对有机污染的指示研究。

作者简介:黄道建,男,1980年生,工程师,主要从事海洋环境研究。E-mail:huangdaojian@scies.org

通信作者:于锡军,男,1973年生,博士,副研究员,主要从事海洋环境研究。E-mail:yuxijun@scies.org

对该海域表层水(水下约 0.5 m 处)的 TOC、COD_{Mn}、石油类和叶绿素 a 含量进行了监测。TOC 样品采集后置于 10mL 闪烁瓶中低温保存,采集样品送至实验室使用 Liqui TOC 分析仪进行分析,采用高温燃烧催化氧化法测定。COD_{Mn} 和石油类调查方法按 GB17378.4-2007(国家海洋标准计量中心,2008)的要求进行。叶绿素 a 的水样按照 GB17378.7-2007(国家海洋标准计量中心,2008)的有关要求采集,采集后尽快进行减压过滤,滤膜孔径为 0.45 μm,样品低温(−20℃)保存,荧光法测定(Turner10 型荧光计)。采用 SPSS 软件统计 TOC 与 COD_{Mn}、石油类及叶绿素 a 的相关性。

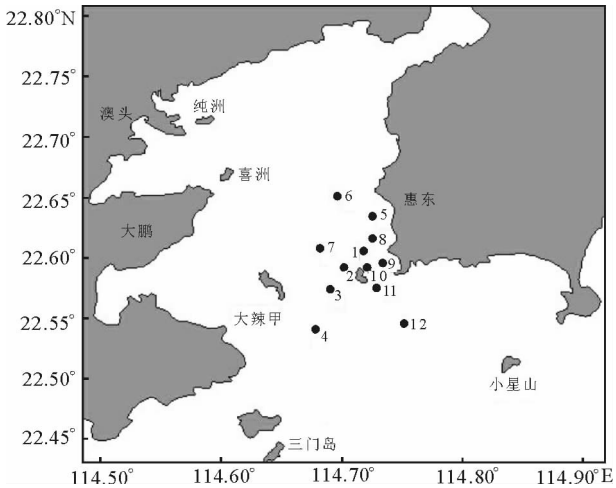


图1 大亚湾监测点示意
Fig.1 Location of sampling stations

2 结果与分析

2.1 TOC、COD_{Mn}、石油类及叶绿素 a 的分布特征

2013 年 7 月 22 日采样分析结果见表 1。12 个调查站位的 TOC 含量在 1.23 ~ 1.49 mg/L,各站点差异不大。COD_{Mn}的含量在 0.50 ~ 0.72 mg/L,位于排污口的 1 号站位 COD_{Mn} 含量较高,但总体而言各站位差异不大。石油类的含量在 0.044 ~ 0.083 mg/L,1、2 及 3 号站位相对较高。叶绿素 a 含量在 0.812 ~ 4.40 mg/m³,各站位有一定的差异性。

1 号站位 7 月 23 日连续 12h 监测结果见图 2 ~ 图 5。TOC 含量在 1.30 ~ 1.57 mg/L,各时段差异不大,基本处于同一水平;COD_{Mn} 的含量在 0.52 ~ 0.80 mg/L;石油类的含量在 0.044 ~ 0.077 mg/L;叶绿素 a 含量在 0.259 ~ 2.10 mg/m³。COD_{Mn}、石油类各时段分布有一定的差异性,但差异亦不明显;叶绿素 a 各时段分布则差异较大。

表 1 TOC、COD_{Mn}、石油类及叶绿素 a 含量
Tab.1 TOC, COD_{Mn}, Oil and Chl-a concentration at each sampling station

站点	TOC/ mg · L ⁻¹	COD _{Mn} / mg · L ⁻¹	石油类/ mg · L ⁻¹	叶绿素 a/ mg · m ⁻³
1	1.48	0.72	0.070	0.812
2	1.43	0.50	0.083	0.864
3	1.49	0.64	0.073	1.36
4	1.41	0.52	0.064	0.902
5	1.44	0.52	0.069	2.89
6	1.49	0.56	0.060	3.56
7	1.36	0.64	0.055	2.11
8	1.48	0.64	0.049	2.58
9	1.39	0.64	0.048	2.00
10	1.24	0.60	0.046	2.21
11	1.26	0.56	0.044	2.61
12	1.23	0.50	0.045	4.40

本次监测结果显示,南海石化排污口海域的 COD_{Mn} 达到《海水水质标准》(国家环境保护局,1998)一类标准(≤1.0 mg/L),石油类达到 GB3097-1997 三类标准(≤0.30 mg/L)。COD_{Mn} 及石油类满足大亚湾排污口海域近岸海洋环境功能区划应执行的 GB3097-1997 三类标准限值要求。

由表 1 还可看出,南海石化排污口附近的 1、2、8、9 号站点所监测到的 TOC、COD_{Mn} 及石油类并没有出现明显的高值,总体而言,与其他站位监测结果差别不大。

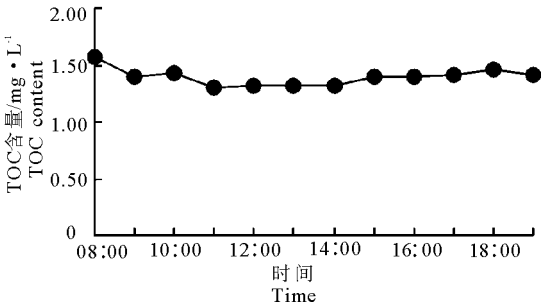


图2 1号站位 TOC 连续 12 h 含量分布
Fig.2 TOC distribution for 12 consecutive hours at No.1 station

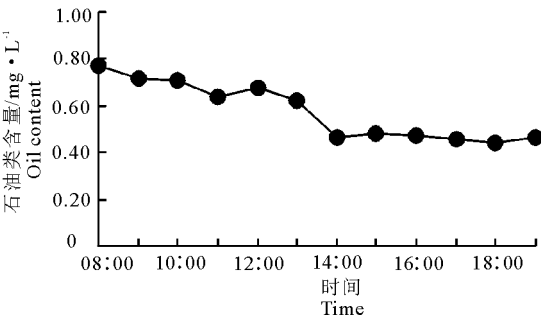


图3 1号站位石油类连续 12 h 含量分布
Fig.3 Oil distribution for 12 consecutive hours at No.1 station

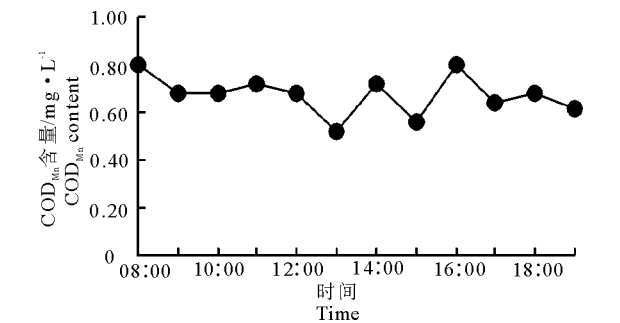


图 4 1 号站点 COD_{Mn}连续 12 h 含量分布

Fig.4 COD_{Mn} distribution for 12 consecutive hours at No.1 station

2.2 TOC 与 COD_{Mn}、石油类及叶绿素 a 含量的关系

大亚湾南海石化排污口海域 TOC 含量与 COD_{Mn}、石油类及叶绿素 a 之间的关系见图 6(共 24 组数据)

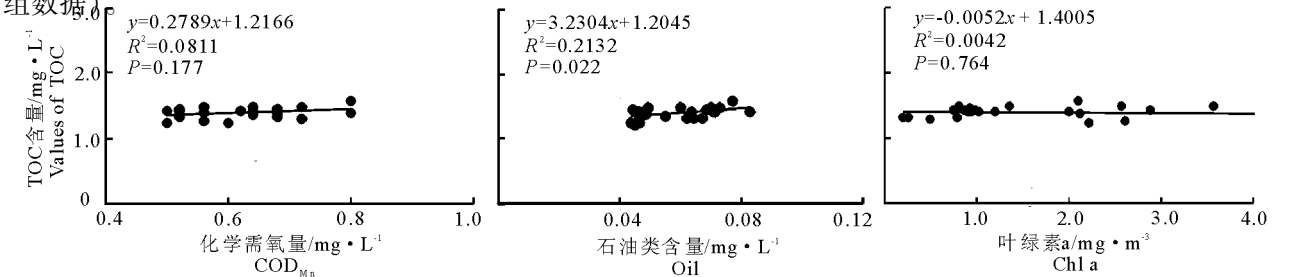


图 6 TOC 与 COD_{Mn}、石油类和叶绿素 a 的关系

Fig.6 Correlation between TOC and oil, COD_{Mn}, Chl-a

结合前面分析结果可知,大亚湾南海石化排污口附近海域 TOC、COD_{Mn}、石油类和叶绿素 a 无论是平面分布还是排污口处不同时段的内容量差异均不明显,尤其是 TOC 含量。在此基础上,对本次采集的 TOC、COD_{Mn}、石油类和叶绿素 a 进行系统聚类分析(图 7)。聚类统计表明,1、2、3、4 号站组为一类,而

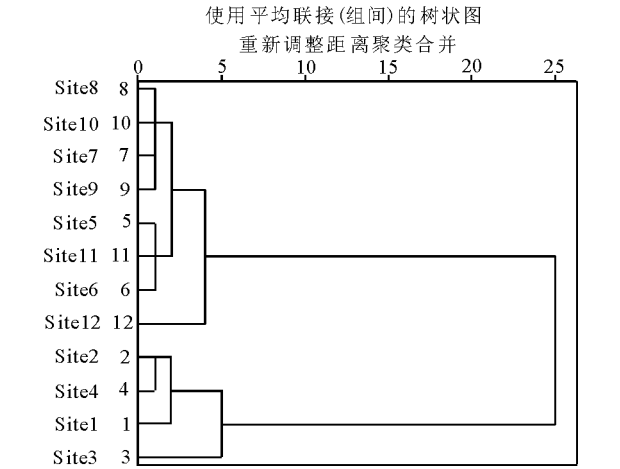


图 7 系统聚类分析统计

Fig.7 Dendrogram of the monitoring stations by hierarchical cluster analysis

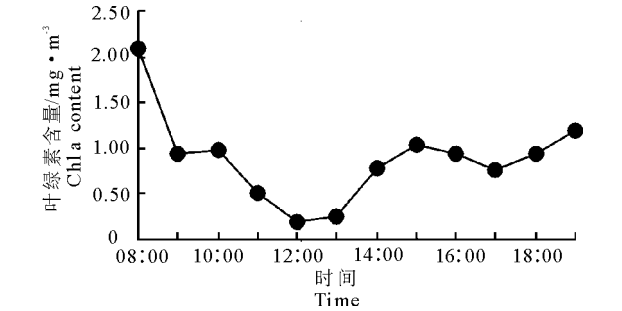


图 5 1 号站点叶绿素 a 连续 12 h 含量分布

Fig.5 Chl-a distribution for 12 consecutive hours at No.1 station

相关性分析结果表明,本次监测的 TOC 与石油类含量显著正相关($R=0.462, P<0.05$); TOC 与 COD_{Mn}亦呈现正相关关系,但并未达到显著程度($R=0.285, P=0.177$); TOC 与叶绿素 a 未达到显著正相关关系。

其他站点归为一类,组内距离短,组间距离长;结合观察源数据,同组内叶绿素 a 含量差别较小,组间叶绿素 a 含量差别较大,说明系统聚类主要受叶绿素 a 含量控制,且站点之间 COD_{Mn}、TOC 和石油类等有机污染差异不明显。总体而言,数据分析结果表明南海石化排污尚未引起该海域明显有机污染。

3 讨论

江志坚等(2009)没有报告 2006 年 7 月在该研究区域的实测数据,但根据其大范围插值的含量分布图推算 TOC 含量为 2.1~2.4 mg/L。本次研究结果与其相比,TOC 没有出现增量。

TOC 与石油类呈现显著正相关,石油类含量升高,TOC 含量也随着升高,与 Emara 等(1998)的研究结果一致。同时,一些研究也发现 TOC 与有机污染物含量存在正相关的关系(Arza Yus et al, 2001; Accardi-Dey & Gschwend, 2002; Chen et al, 2006),这是因为 DOC、POC 可以通过氢键、范德华力、疏水作用等多种作用吸附结合有机污染物(郑伟等, 2007),并作为其运载体(Wu et al, 2007)。江志坚

等(2009)的研究结果显示,水体中 TOC 与叶绿素 a 呈现极显著正相关关系;林晶(2007)和刘子琳等(2004)的研究结果也显示,水体中 POC 与叶绿素 a 有很好的相关性。实际上水体中 TOC 所受到的影响因素是多重而复杂的,除了受到浮游植物的影响,还受到石油类等有机污染的影响,亦受到细菌及径流等的影响(江志坚等,2009;彭兴跃等,1997)。

石油类及 COD_{Mn} 是海水水体中较为常用的有机污染指标。本次研究显示,大亚湾南海石化排污口海域海水中 TOC 与石油类呈显著正相关关系 ($P < 0.05$),而与 COD_{Mn} 亦正相关,但尚未达到显著程度 ($P = 0.177$)。TOC 含量与季节性径流、季风、水动力、生物地球化学、生物等环境因子密切相关,特别是季节性径流输入和浮游植物的影响。本次初步探讨性研究尽管取得了一些成果,但由于监测频次和采集样品数量较少,因此尚需开展进一步研究,以期能准确地判断并验证采用 TOC 指示大亚湾南海石化排污口水域有机污染的可行性。

参考文献

- 国家海洋标准计量中心. 2008. GB17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分:海水分析[S]. 北京:中国标准出版社.
- 国家海洋标准计量中心. 2008. GB17378.7-2007 海洋监测规范 第7部分:近海污染生态调查和生物监测[S]. 北京:中国标准出版社.
- 国家环境保护局. 1998. GB3097-1997 海水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社.
- 江志坚,黄小平,张景平. 2009. 大亚湾海水中总有机碳的时空分布及其影响因素[J]. 海洋学报, 31(1):91 - 98.
- 林晶. 2007. 长江口及其毗邻海区溶解有机碳和颗粒有机碳的分布[D]. 上海:华东师范大学.
- 刘子琳,潘金明,陈忠元. 2004. 南大洋浮游植物现存量对颗粒有机碳的贡献[J]. 海洋科学, 28(5):44 - 49.
- 彭兴跃,洪华生,商少凌. 1997. 台湾海峡真光层有机碳动力学研究 - DOC 大幅度的日变化[J]. 海洋学报, 19(3):57 - 65.
- 郑伟,杨溪,张金凤. 2007. 水环境中有机污染物与溶解性有机质相互作用研究[J]. 水污染防治, 33(6):17 - 20.
- Accardi-Dey A, Gschwend P M. 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments[J]. Environmental Science and Technology, 36:21 - 29.
- Arza Yus K M, Dickhut R M, Canuel E A. 2001. Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake Bay[J]. Environmental Science and Technology, 35:2178 - 2183.
- Chen S J, Luo X J, Mai B X, et al. 2006. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea[J]. Environmental Sciences and Technology, 40:709 - 714.
- Emara H I. 1998. Total organic carbon content in the waters of the Arabian Gulf[J]. Environmental International, 24(1/2):97 - 103.
- Rainer M W A, Ronald B. 1996. Bacterial utilization of different size classed of dissolved organic matter[J]. Limnology and Oceanography, 41(1):41 - 51.
- Wu Y, Zhang J, Liu S M, et al. 2007. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system[J]. Estuarine, coastal and Shelf Science, 71:13 - 25.

(责任编辑 张俊友)

Distribution of Total Organic Carbon in Wastewater Discharged from Daya Bay
Petrochemical Industrial Zone to the South China Sea

HUANG Dao-jian, YU Xi-jun, CHEN Xiao-yan, HUANG Xian-hua, FAN Wen-jie

(South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, P. R. China)

Abstract: Total organic carbon is a comprehensive index of the degree of organic pollution in a water body and can be used to evaluate organic pollution in the sea. Huizhou Daya Bay petrochemical industrial area is world-class and the wastewater from this industrial area is discharged, after standard treatment, into the northeast sea area of Sangzhou Island and the northwest sea area of Bijia Port. The primary contaminant is petroleum wastes, causing a high chemical oxygen demand (COD), and this has become the most critical concern of all the interested parties since the industrial area was put into production. In this study, we investigated the spatial distribution and temporal changes in four water quality parameters in Daya Bay near the petrochemical wastewater outlet: total organic carbon (TOC), permanganate chemical oxygen demand (COD_{Mn}), oil and chlorophyll-a (Chl-a). TOC was determined on a Liqui TOC analyzer, COD_{Mn} and petroleum content were determined according to the national marine measurement standard (GB17378.4-2007), and Chl-a concentration was detected by the fluorescence method. The correlation between TOC and the other three parameters was analyzed using SPSS software to help understand the organic pollution level and provide scientific data to better protect the environment and conserve the ecology of Daya Bay. Twelve monitoring stations (No. 1 – No. 12) were selected in the study area and samples were collected at 0.5m below the surface on July 22, 2013. Hourly sampling of 12 consecutive hours for the same parameters at station No. 1 was conducted on July 23 (08:00 – 19:00). TOC concentration in the study area ranged from 1.23 to 1.49 mg · L⁻¹, with no significant differences among the twelve monitoring stations. The hourly samples collected at station No. 1 ranged from 1.30 to 1.57 mg · L⁻¹, indicating little temporal variation in TOC concentration. No elevated levels of TOC, COD_{Mn} or oil pollution were detected in the waters around the Daya Bay petrochemical wastewater outlet, indicating that petrochemical wastewater discharges do not cause obvious organic pollution. Correlation analysis reveals a significant positive correlation between TOC concentration and oil pollution, and positive correlation was also observed between TOC and COD_{Mn}, but was not statistically significant. It is well known that TOC is associated with many environmental variables including monsoon rains and seasonal runoff, hydrodynamic factors, biogeochemistry and biology. This study is a preliminary exploration of the feasibility of TOC as organic pollutant indicator for the waters around Daya Bay petrochemical wastewater outlet because of insufficient monitoring frequency and samples. Further study must be carried out in terms of the feasibility of TOC as organic pollution indicator and the accuracy of TOC for organic pollution assessment in Daya Bay.

Key words: Daya Bay, petrochemical sewage discharging waters, total organic carbon (TOC), distribution patterns