

付涛, 梁海含, 牛丽霞, 等. 夏季珠江口沉积物-水界面重金属分布特征及其影响因子研究[J]. 海洋学报, 2022, 44(10): 182–192, doi:10.12284/hyxb2022166

Fu Tao, Liang Haihan, Niu Lixia, et al. Characteristics of heavy metals and their influential factors between sediments and water of the Zhujiang River Estuary in summer[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(10): 182–192, doi:10.12284/hyxb2022166

# 夏季珠江口沉积物-水界面重金属分布特征及其影响因子研究

付涛<sup>1</sup>, 梁海含<sup>1</sup>, 牛丽霞<sup>1,2,3\*</sup>, 党浩铭<sup>1</sup>, 陶伟<sup>4</sup>, 杨清书<sup>1,2,3</sup>

(1. 中山大学海洋工程与技术学院, 广东 珠海 519082; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519082; 3. 广东省海岸与岛礁工程技术研究中心, 广东 广州 510275; 4. 国家海洋局南海环境监测中心, 广东 广州 510275)

**摘要:** 珠江口受复杂径-潮动力耦合作用的影响, 河口重金属迁移转化机制复杂多变。本文基于2018年夏季珠江口及其邻近海域海水和沉积物的调查资料, 研究了珠江口多动力因子驱动下7种重金属元素汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的沉积、迁移和积累机制。结果表明: 相比于溶解态重金属(水体中)的赋存状况, 吸附态重金属(沉积物中)更稳定, 污染也更严重; 采用皮尔逊相关分析和主成分分析计算出重金属元素与环境因子之间的响应关系, 溶解态重金属主要以稀释混合过程为主, 吸附态重金属受有机碳和氧化还原作用的影响较大; 沉积物-水界面重金属的分配系数显示出铅和铬易被吸附在颗粒物上, 而镉和汞易溶解在水体中, 揭示了河口复杂动力影响下元素在不同介质的形态转换特征; 除了镉-铬、镉-铜和铬-砷这3组元素间不显著相关, 其他元素间的显著相关性表明了重金属元素具有相似的来源, 并采用主成分分析探讨了重金属元素的潜在来源, 主要来源为工业废水, 农业和大气沉降次之。研究结果可为有效控制重金属的排放和河口污染治理提供重要支撑。

**关键词:** 重金属; 河口动力; 分配系数; 沉积环境; 珠江口

中图分类号: P714<sup>+</sup>.4; P76

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)10-0182-11

## 1 引言

重金属在自然界中具有毒性高、生物降解慢、易积累等特点, 会通过生物富集作用对水生生态和人类健康产生不利影响<sup>[1-3]</sup>。河口处于陆地和海洋的过渡带, 不同于陆地, 亦不同于海洋, 其同时受径流、潮流、波浪等多动力因子的影响, 污染问题凸显, 是典型的生态环境脆弱区<sup>[4]</sup>。近年来随着人类活动的加剧, 河口重金属污染日益严重。受河口多动力因子的驱动, 重金属元素的环境行为特征也存在差异<sup>[5-6]</sup>。研究表明, 重金属元素汇入河口, 在不同的水环境条件下, 通过河口动力的驱动作用及环境地球化学过

程, 最终在沉积物中富集<sup>[7]</sup>; 受强径-潮作用影响时, 沉积物中的重金属元素会被释放出来, 再悬浮于水体中, 对水环境造成二次污染<sup>[2,6,8]</sup>。因此, 重金属元素在水体与沉积物中的形态转换主要受吸附-解吸过程影响, 进一步影响水体中重金属的迁移过程<sup>[8-9]</sup>。综上, 研究重金属在水体和沉积物中的环境行为特征及动力机制具有重要科学意义。

本文研究区域为珠江口, 位置如图1所示。珠江口位于中国大陆的南部, 径流携带的污染物通过虎门、蕉门、洪奇沥、横门、磨刀门、鸡蹄门、虎跳门和崖门八大口门汇入南海, 径-潮动力相互作用强烈, 是一个复杂动力控制下污染物源-汇转换区<sup>[10]</sup>, 也是广

收稿日期: 2022-03-14; 修订日期: 2022-05-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51709289)。

作者简介: 付涛(1995—), 男, 湖南省长沙市人, 主要研究方向为河口污染动力学。E-mail: futao3@mail2.sysu.edu.cn

\* 通信作者: 牛丽霞, 女, 副教授, 主要研究方向为河口污染动力学。E-mail: niulixia@mail.sysu.edu.cn

州、东莞和深圳等城市的主要纳污海域,污染较为严重<sup>[9,11]</sup>。该地区是典型的亚热带海洋季风气候,其特征是水文条件随季节发生显著变化。每年约80%的径流量出现在4-9月。近年来对珠江口重金属的研究发现,重金属污染潜在生态风险较高<sup>[12]</sup>。与此同时,随着珠江三角洲地区人口持续增加,对水资源和水环境的荷载也提出了新的考验<sup>[1,2,9]</sup>。珠江口地区重金属贡献最大的依旧是人类的生活生产活动(如工业生产、生活污水和汽车尾气等)。随着粤港澳大湾区经济圈的快速发展,大量工业废水排入,携带的重金属等污染物在河口区不断累积;农业生产中化肥和农药的大量使用,输送了大量的重金属等污染物进入水体中。珠江口海域不同环境介质(水体、悬浮物、沉积物)中的重金属污染特征已有相关研究<sup>[2-3,6,8-9,12]</sup>,已有研究着重描述重金属的分布特征及其对环境因子的响应,但从“水体-沉积物”的界面特性考虑的较少<sup>[2]</sup>,且重金属元素在珠江口盐淡水混合区的源-汇过程极其复杂,从径流和海洋动力相互耦合作用角度的研究仍不足,仍需更多的科学研究阐明其迁移和累积机制。本文基于2018年夏季珠江口水体和沉积物中7种重金属元素汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的观测数据,分析元素在不同环境介质的赋存状况,探讨7种重金属元素与河口动力-沉积环境的响应关系和其来源,阐述沉积物-水界面重金属的分配关系,研究结果可为珠江口重金属污染的综合防治和防灾减灾提供科学依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集与处理

于2018年8月10-25日在珠江口进行水文水质多要素原型观测,共设置了22个采样点(图1),每个采样点采集海水和表层沉积物样品,使用有机玻璃采水器分别采集表层(距水面0.5 m)、中层(0.6H; H代表水深)以及底层(距水底0.5 m)的水样,使用抓斗式采样器采集表层沉积物样品(0~5 cm),样品的采集和处理都按照《海洋监测规范》(GB 17318.3-2007)<sup>[13]</sup>的要求进行。监测项目包括水体和沉积物中的重金属元素[汞(Hg)、砷(As)、锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)和铬(Cr)含量]、动力因子[盐度(S)、水深、悬浮颗粒物(SPM)含量]、化学参数[溶解无机氮(DIN)含量、活性磷酸磷(SRP)含量、水温(T)、溶解氧(DO)含量、酸碱度(pH)、化学需氧量(COD<sub>Mn</sub>)、总有机碳(TOC)含量、硫化物(Sulfide)含量、油(Oil)含量、氧化还原电位( $E_h$ )]和生态指标

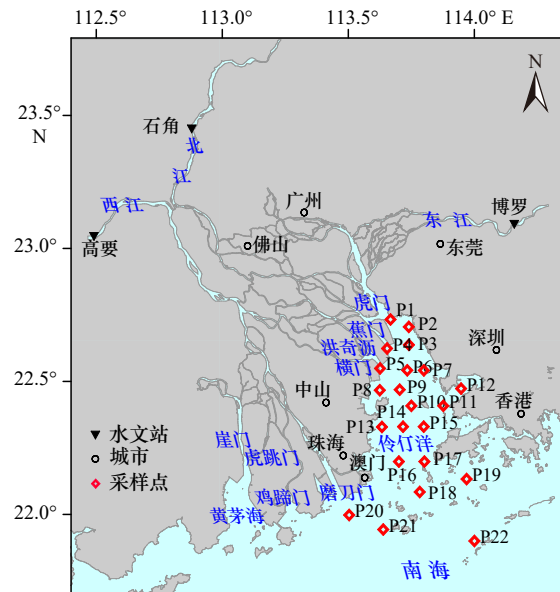


图1 珠江口采样点

Fig. 1 Sampling sites of the Zhujiang River Estuary

[浮游植物叶绿素(Chl *a*)含量]。

### 2.2 分析方法

使用电导率-温度-深度/压力分析仪(美国海鸟电子公司生产的CTD Diver)现场监测盐度、水温和水深;酸碱度、氧化还原电位和溶解氧含量由水质分析仪进行监测;悬浮颗粒物的含量在实验室中采用重量分析法测定;化学需氧量采用碱性高锰酸盐法测定;测定溶解性无机氮[铵盐( $\text{NH}_4$ )、硝酸盐( $\text{NO}_3$ )和亚硝酸盐( $\text{NO}_2$ )的总和]和可溶性活性磷酸盐含量的水样用0.45  $\mu\text{m}$ 醋酸纤维素过滤器当场过滤,滤液在4°C下保存,然后用标准比色法测定营养盐和硫化物的含量;用紫外分光光度法测定叶绿素*a*的含量;采用荧光法监测油的含量。沉积物中的总有机碳用元素分析仪进行检测。

为了测量海水中重金属含量,使用Thermo Scientific Nalagen 300-4100 Poly sulfone过滤器现场对500 mL的水样进行过滤,取100 mL的滤液立即用稀硝酸酸化至pH小于2。使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300x, Perkin Elmer, 美国)测定溶解态重金属的含量。对沉积物中的重金属元素的测定,首先用酸性混合物( $\text{HCl-HClO}_4\text{-HNO}_3$ )对0.1 g( $\pm 0.0001$  g)沉积物样品进行消解,然后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PE Optima 5300DV, 美国)测试。为保证监测数据的可靠性,使用平行样和空白样进行质量控制。对于水样,溶解态重金属的检出限分别为锌3.1  $\mu\text{g/L}$ 、镉0.06  $\mu\text{g/L}$ 、铅0.09  $\mu\text{g/L}$ 、铜0.2  $\mu\text{g/L}$ 、铬0.4  $\mu\text{g/L}$ 、汞0.01  $\mu\text{g/L}$ 、砷0.4  $\mu\text{g/L}$ 。采用重金属加

标回收实验保证检测结果的准确性,即取(10±0.1)mL 滤液样品平行样加入(10±0.1)mL 10 μg/L 的混合标准溶液(GSB 04-1767-2004)。对于沉积物样品,采用广东水系沉积物标准参考样 [GBW 07312(GSD-12)水系沉积物成分分析标准物质],保证实验的准确性和精密密度。回收率在 95%~110% 之间。沉积物重金属的检出限分别为铜 0.055 mg/kg、镉 0.01 mg/kg、锌 0.246 mg/kg、铅 0.006 mg/kg、汞 0.005 mg/kg、砷 0.060 mg/kg、铬 0.028 mg/kg。经多次测量相对标准偏差在 10% 以内的即为合格;否则重新分析。本研究标准曲线的方差大于 0.999 9。

### 2.3 数据分析

采用 IBM SPSS 22、Excel、Surfer13.0 和 Origin2020b 软件进行数据分析和绘图。采用空间变异系数  $C_v$ (%) 来揭示研究区域内重金属元素空间分布的差异程度<sup>[1-2]</sup>。采用重金属元素在沉积物和水体的分配系数来反映

重金属在溶解态和吸附态之间的形态转换关系<sup>[1-2,14]</sup>。采用皮尔逊相关分析和主成分分析探讨重金属与环境因子之间的响应关系和重金属元素的主要来源。

## 3 结果和讨论

### 3.1 水体和沉积物中环境因子分布特征

珠江口海域调查站位水体和沉积物中环境因子的变化如图 2 所示。本研究区域水深在 30 m 内,盐度小于 35。大多数环境因子(如盐度、悬浮物含量、溶解氧含量、化学需氧量、氮磷营养盐含量)均表现出显著的空间差异。底层水的盐度明显高于表层水,且由口门向外海递增。通过探究表底层盐度的差异可以对海水与淡水的混合过程做区分<sup>[1-2,6]</sup>,其计算方法为

$$N = \frac{S_b - S_s}{S}, \quad (1)$$

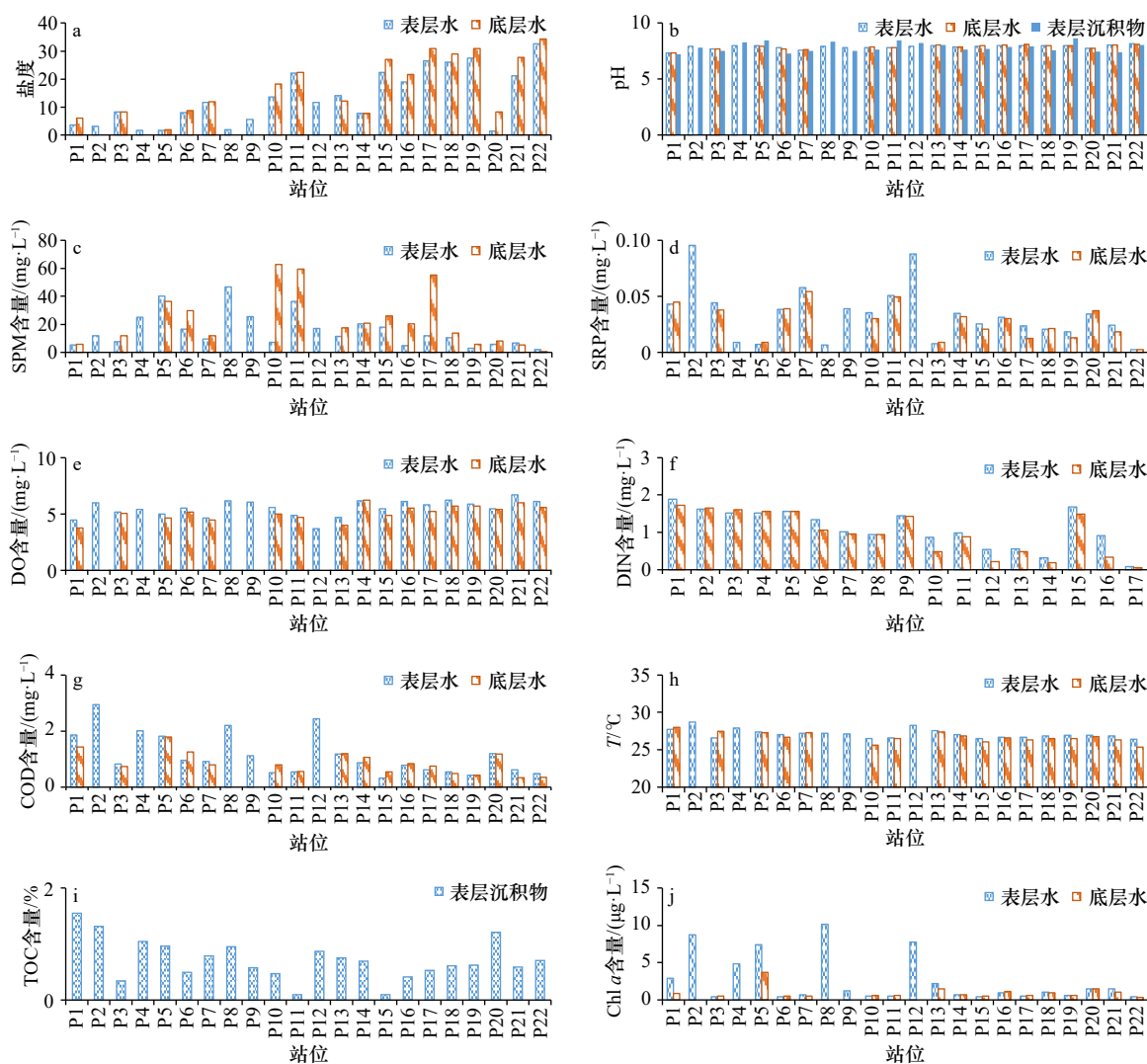


图 2 珠江口海域水体和沉积物中的环境因子

Fig. 2 Environmental factors in sea waters and sediments in the Zhujiang River Estuary

式中,  $S_b$  和  $S_s$  分别表示底层水和表层水的盐度水平;  $\bar{S}$  表示垂向上盐度的均值。  $N < 0.1$ , 代表水体完全混合;  $0.1 \leq N \leq 1.0$ , 代表水体发生部分混合;  $N > 1.0$ , 代表水体明显分层。总体而言, P3、P6、P7、P11、P14、P22 站位(深圳沿海、河口东部区域)为部分混合, 属于潮汐主通道; P20 站位(磨刀门河口)表现为明显分层, 受强径流的主导作用; 其余站位表现为完全混合, 受径流和潮流耦合作用的影响。

珠江口海域水体总体趋于碱性( $\text{pH} > 7.0$ )。悬浮物含量垂向变化表现为表层  $2.1 \sim 46.7 \text{ mg/L}$ , 底层  $0.8 \sim 62.8 \text{ mg/L}$ 。西岸海域的悬浮物含量较高, 是由于最大混浊带的存在。因调查取样正值珠江汛期(8月), 溶解氧含量和化学需氧量的值相对较高。在伶仃洋河口湾顶, 溶解氧含量相对较低, 在湾口, 溶解氧通过积累含量较高。在湾中和湾口的低氧海流与含氧水混合后, 溶解氧含量也会有效增加。表层沉积物样品的总有机碳平均含量为  $0.71\%$ , 范围为  $0.09\% \sim 1.55\%$ 。油含量范围为  $17.2 \sim 1150 \text{ mg/kg}$ , 硫化物的浓度范围为  $4 \sim 262 \text{ mg/kg}$ 。

营养物质含量与溶解氧含量和盐度呈相反的趋势。河口动力的驱动作用对其分布有着较大的影响。在科氏力和近岸海流的影响下, 河流输入的陆源污染物(重金属、氮、磷等)一般从东四口门(虎门、蕉门、洪奇沥和横门)迁移到河口湾的西南部。溶解无机氮的含量高值位于东四口门附近, 由西北向东南递减, 其中表层水含量均值为  $1.23 \text{ mg/L}$ , 变化范围为  $0.09 \sim 1.95 \text{ mg/L}$ ; 底层水含量均值为  $0.98 \text{ mg/L}$ , 变化范围为  $0.06 \sim 1.73 \text{ mg/L}$ 。在溶解无机氮的组成中, 硝酸氮为其主要形态, 占  $80\%$ ; 其次为亚硝酸氮; 氨氮占比最小, 仅占  $3\%$ 。活性磷酸盐含量从东北向西南递减, 表层水含量均值为  $0.034 \text{ mg/L}$ , 变化范围为  $0.002 \sim 0.096 \text{ mg/L}$ , 底层水含量均值为  $0.027 \text{ mg/L}$ , 变化范围为  $0.003 \sim 0.055 \text{ mg/L}$ 。活性磷酸盐高值区位于虎门口和深圳湾附近, 有向海递减的趋势。通过富营养化状态指数(  $\text{TRIX}$  )评估珠江口富集的氮和磷引起的富营养化风险<sup>[15]</sup> 公式为

$$\text{TRIX} = \frac{\lg(\text{Chl } a \times aD\%O_2 \times \text{DIN} \times \text{SRP}) + 1.5}{1.2}, \quad (2)$$

式中,  $aD\%O_2$  为氧饱和度标准差的绝对值;  $\text{Chl } a$ 、 $\text{DIN}$  和  $\text{SRP}$  分别代表相应含量。富营养化状态指数可分为 4 个等级: 低营养水平 ( $\text{TRIX} < 4$ )、中等富营养水平 ( $4 \leq \text{TRIX} < 5$ )、中高富营养水平 ( $5 \leq \text{TRIX} < 6$ ) 和高富营养水平 ( $\text{TRIX} \geq 6$ )。在本研究中, 富营养化风险等级为中高富营养水平(均值为  $5.47$ )。水质条件最

差的站位于在东莞深圳沿海(如 P1、P2 站)和深圳湾(如 P12 站), 与磷的高值区基本一致, 说明富营养化水平的高低主要由磷的含量决定。这些结果表明, 因深圳的工业、农业和城市污水大量输入导致附近海域磷的含量大大提升, 引发了富营养化, 促进了浮游植物的生长。水质条件较好的站位于湾口处(如 P22 站)。

### 3.2 重金属在水体和沉积物中的赋存状况及其驱动因子分析

#### 3.2.1 重金属污染水平

珠江口水体中溶解态重金属元素汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬含量的空间分布如图 3 所示。在表层水中, 汞含量变化范围为  $0.016 \sim 0.024 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $0.020 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 砷的含量范围为  $1.2 \sim 2.4 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $1.74 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 锌的含量范围为  $3.1 \sim 12.1 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $6.19 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 镉的含量范围为  $0.10 \sim 0.50 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $0.30 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 铅的含量范围为  $0.2 \sim 1.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $0.51 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 铜的含量范围为  $0.6 \sim 4.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $1.69 \text{ } \mu\text{g/L}$ ); 铬的含量范围为  $0.31 \sim 0.65 \text{ } \mu\text{g/L}$ (均值为  $0.47 \text{ } \mu\text{g/L}$ )。在底层水中, 汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的含量均值分别为  $0.02 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.84 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $4.47 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $0.33 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $0.55 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.71 \text{ } \mu\text{g/L}$  和  $0.44 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。海水中溶解态重金属的含量从大到小依次为锌、砷、铜、铅、铬、镉、汞。锌、镉、铅和铜的空间分布差异显著, 而汞、铬、砷的空间分布差异不显著。锌的高值区位于东部沿海, 铜的高值区位于虎门和西滩, 镉的高值区位于湾中和湾口, 铅的高值区位于东四口门处和香港沿海。野外调查期间珠江口盛行西南季风, 强径流和极端天气(如台风、风暴潮等)将溶解态重金属输送到外海。

根据广东省水体中重金属的背景值<sup>[6]</sup>, 计算各个站位的重金属风险熵(Risk Quotient, RQ)<sup>[16]</sup>, 公式为

$$\text{RQ} = \text{MEC}/\text{PNEC}, \quad (3)$$

式中, MEC 为实测重金属含量; PNEC 为对应的背景值。其中,  $\text{RQ} < 0.1$  为低生态风险(即低污染水平);  $0.1 \leq \text{RQ} < 1.0$  为中度生态风险(即中度污染水平);  $\text{RQ} \geq 1.0$  为高生态风险(即重度污染水平)。结果表明(表 1): 2018 年夏季表层水体中这 7 种重金属元素没有出现高生态风险, 汞、砷、镉和铅 4 种重金属元素在所有站位均处于低生态风险, 铜和铬处于中度生态风险, 锌在  $38\%$  的站位处于中度生态风险,  $62\%$  的站位处于低生态风险; 底层水体中汞、砷、镉和铅 4 种重金属元素在所有站位中均处于低生态风险, 锌、铜和铬分别在  $13\%$ 、 $100\%$  和  $94\%$  的站位处于中度生态

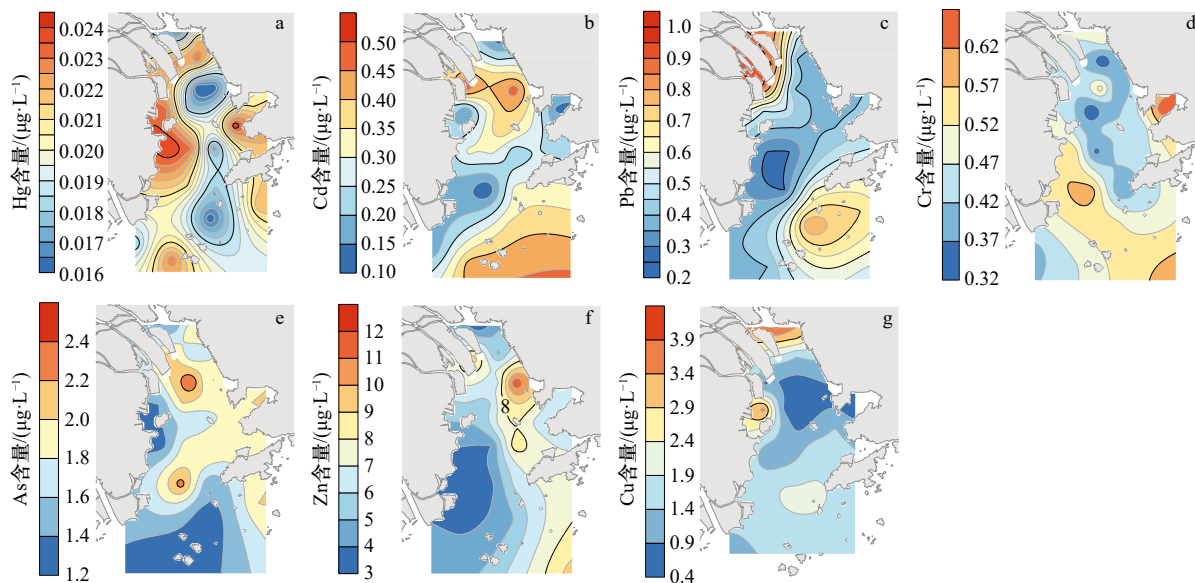


图3 珠江口表层海水重金属元素的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of heavy metals in surface water of the Zhujiang River Estuary

表1 不同重金属风险熵水平中站位比例

Table 1 The ratio of stations in different heavy metal risk quotient levels

	风险熵	汞	砷	锌	镉	铅	铜	铬
表层水体风险熵	RQ<0.1	100%	100%	62%	100%	100%		
	0.1≤RQ<1			38%			100%	100%
	RQ≥1.0							
底层水体风险熵	RQ<0.1	100%	100%	88%	100%	100%		
	0.1≤RQ<1			13%			100%	94%
	RQ≥1.0							6%

注: RQ<0.1为低生态风险; 0.1≤RQ<1.0为中度生态风险; RQ≥1.0为高生态风险。

风险, 值得注意的是, 铬高生态风险的站位仅占有所有站位的6%。

沉积物不仅是水体重金属的重要归宿, 也是潜在的污染源, 在河口强动力驱动下, 重金属易从沉积物中解吸, 形成二次污染<sup>[1,8]</sup>。相比于水体中重金属的含量, 沉积物重金属的含量更高, 表现出较明显的分布规律。珠江口表层沉积物中7种重金属元素(汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬)的空间分布如图4所示。伶仃洋河口湾接纳了珠江径流输入的大部分污染物, 并在河口处不断沉降和累积。表层沉积物中的重金属元素汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的含量均值分别为0.08 mg/kg、15.68 mg/kg、95.15 mg/kg、0.28 mg/kg、36.24 mg/kg、43.45 mg/kg和31.37 mg/kg。其中汞、镉和铜的平均值大于广东省土壤中重金属的背景值, 汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的土壤背景值分别为

0.078 mg/kg、8.9 mg/kg、47.3 mg/kg、0.056 mg/kg、36 mg/kg、17 mg/kg和50.5 mg/kg<sup>[16]</sup>。沉积物中重金属的空间分布呈现显著差异, 变异系数 $C_v$ 范围为51%~180%, 由大到小依次为镉(180%)、铅(66.5%)、铜(66.3%)、锌(61%)、汞(55%)、砷(52%)、铬(51%)。重金属平均含量由大到小依次为铅、铬、铜、锌、砷、汞、镉, 高值区主要分布在口门处, 且由西岸向东岸递减。受深圳陆源排入的影响, 铅和锌的另一高值区位于深圳湾。

### 3.2.2 环境因子对重金属的影响机制

河口重金属的分布特征通常受到pH、水温、溶解氧含量、盐度、悬浮物含量等多种环境因子的共同影响<sup>[1-2]</sup>。基于主成分分析探讨了水体中7种重金属元素与影响因子之间的关系。提取主成分分析中的前6个主成分(特征值大于1), 占总方差的88%, 可代

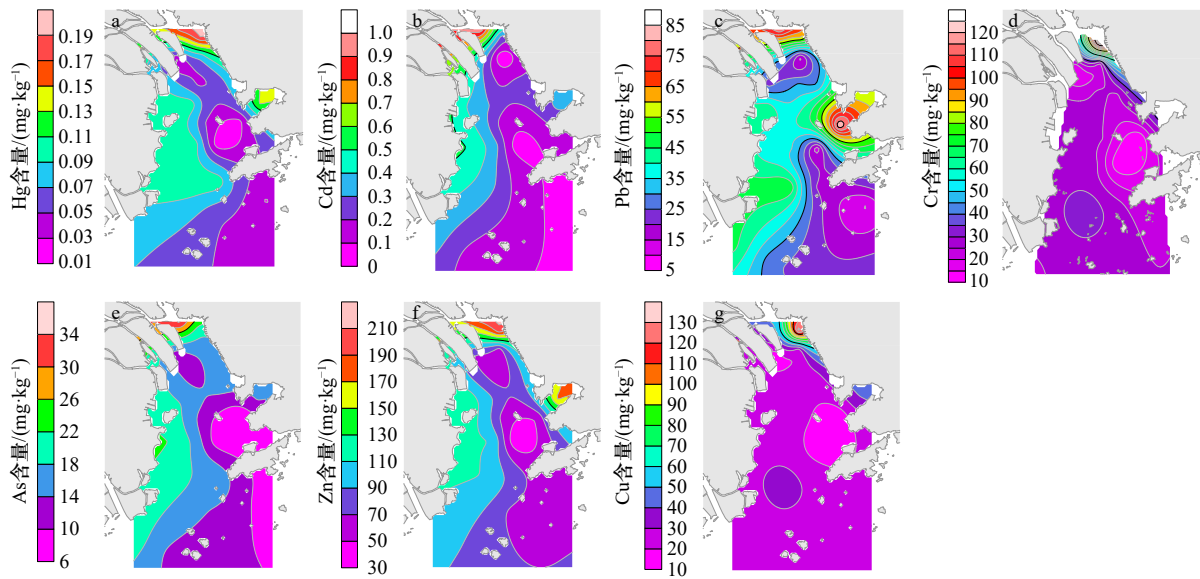


图4 珠江口表层沉积物中重金属元素的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of heavy metals in surface sediments of the Zhujiang River Estuary

表重金属的大部分信息,前4个主成分分析结果如图5所示。第一主成分占总方差的31.1%,富营养化指数、无机氮含量、水温、化学需氧量、叶绿素 $a$ 含量和盐度有较高的载荷,表征第一主成分由富营养化指标占主导;第二主成分占总方差的17.6%,镉、锌和铅有较高的荷载,这3种重金属与悬浮物含量和活性磷酸盐含量都紧密相关;第三主成分以铬为主导,其主要影响因子为pH;第四主成分显示铜的贡献最大,溶解氧含量为其主要驱动因子;第五主成分和第六主成分分别由汞和砷主导。同时,悬浮物和活性磷酸盐含量在第五主成分和第六主成分中都占有较高的荷载,即悬浮物含量影响着汞的分布,活性磷酸盐是砷的主要驱动因子。因此,悬浮物含量、盐度和营养盐含量是溶解态重金属的关键影响因子,与前人研究结果一致<sup>[17-18]</sup>。

对表层沉积物中的重金属和影响因子进行了皮尔逊相关分析(图6)。表层沉积物中吸附态重金属的分布和迁移在很大程度上受各种物理和生化过程的相互作用控制,这些过程直接影响水体和沉积物的物理化学性质<sup>[19]</sup>。皮尔逊相关分析结果显示,表层沉积物中吸附态重金属元素两两之间基本具有显著相关性,表明它们可能具有同源性或类似的生物地球化学过程。有机碳和硫化物与7种重金属都呈现出显著正相关,主要因为珠江口表层沉积物中有机碳主要来源于藻类,藻类生长吸收了大量的重金属元素,当藻类死亡分解时,携带大量重金属元素在沉积物中富集<sup>[20]</sup>。再者,有机碳和硫化物是吸附态重金属与沉积

物的重要胶结物质,在调控和分配重金属中占据主导地位<sup>[14]</sup>。

### 3.3 重金属在沉积物-水界面的分配系数

重金属在不同介质的分配系数( $K_p$ )反映了其吸附能力和迁移过程,其值越高表明沉积物对重金属的吸附能力越强<sup>[2,14]</sup>,其计算方法为

$$K_p = \frac{C_s}{C_w}, \quad (4)$$

式中, $C_s$ 表示沉积物中重金属含量(单位:mg/kg); $C_w$ 表示水体中重金属含量(单位:μg/L)。珠江口沉积物-水界面7种重金属元素的分配系数如图7所示。结果显示,铅的分配系数值最高(71.74 L/g),镉最低(1.28 L/g)。其余5种重金属分配系数由大到小依次为铬、铜、锌、砷、汞。铅和铬易被吸附在颗粒物上,镉和汞易溶解在水体中。汞、镉、铬、砷、锌的分配系数高值主要分布在口门附近,特别是虎门口。砷的分配系数另一高值区分布在珠海沿岸。铜的分配系数高值集中在洪奇沥、横门、淇澳岛(珠海)和澳门周边海域。铅的分配系数高值出现在河口的西南部。汞、镉、砷、铜和锌的分配系数值从西岸向东岸递减;铅和铬的分配系数空间分布规律比较复杂,有由陆到海递减的趋势,但波动幅度较大,甚至在高盐区出现高分配系数值。

重金属沉积物-水界面的分配系数对环境因子的响应分析如表2所示。结果显示,盐度、水温、化学需氧量、氧化还原电位和有机碳含量是重金属元素分配系数的关键影响因子。汞、铜、砷和锌的分配系

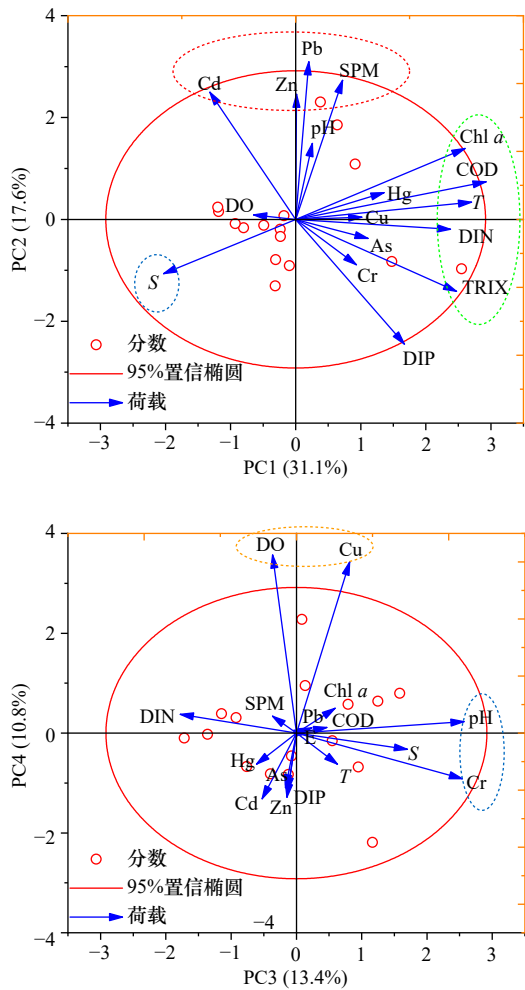


图5 珠江口水体中溶解态重金属和环境因子的主成分分析(前4个主成分)

Fig. 5 PCA qualification of dissolved heavy metals and environmental factors in the Zhujiang River Estuary seawater (the four most important principal components)

数值从水体混合区到部分混合区逐步递减,说明盐度对其分配过程影响较大;铬、镉和铅的分配系数在分层区最低,混合区最高,特别是铅,受盐度影响较小,与前人研究结果一致<sup>[1]</sup>。盐度与7种重金属元素的分配系数均呈负相关,其中汞、铜、砷和锌分配系数呈显著负相关,因为盐度的增加会产生“盐度效应”,使吸附在沉积物/悬浮物上的重金属离子发生解析和再悬浮,从而降低了表层沉积物中重金属的含量<sup>[8, 19]</sup>。此外,盐度还会影响河口地区的泥沙絮凝,盐度增加时絮凝作用更为强烈,因此,悬沙粒径增大进一步降低了悬浮物对重金属的吸附能力<sup>[18]</sup>。除铅的分配系数与悬浮物含量呈正相关外,其他6种重金属元素的分配系数都与悬浮物含量呈负相关。水温与7种重金属的分配系数均呈正相关(汞、镉、砷和锌呈显著正相关),吸附为放热过程,而解吸为吸热过程,水体

温度的升高有利于重金属的物理吸附<sup>[21]</sup>。除了铅外,有机碳含量与其他6种重金属分配系数呈现显著正相;有机碳为重金属元素的一种配位体和吸附载体,能通过吸附、络合和沉淀等一系列反应对重金属产生影响<sup>[14]</sup>。

### 3.4 重金属的来源

采用皮尔逊相关分析和主成分分析(图8)识别珠江口重金属的主要来源<sup>[10, 12]</sup>。相关分析结果显示,镉、砷和铅3种重金属元素两两之间存在显著的正相关关系,表明镉、砷和铅具有相似的来源或污染水平;锌、汞、铜和铬的来源相似。在主成分分析中,提取前两个主成分代表7种重金属元素的主要信息,占总方差的86.3%。其中,第一主成分(PC1)占总方差的71.3%,第二主成分(PC2)占总方差的15.0%。

在第一主成分中,锌、铬、汞和铜有较高正荷载。相关研究表明,锌、汞和铜主要来源于北江和东江中上游采矿和冶金等排放的工业废水、废渣,工业废水中的重金属元素通过吸附在悬浮物(如细砂)被径流输送到了河口<sup>[22]</sup>。根据Niu等<sup>[12]</sup>和李嘉怡等<sup>[9]</sup>的研究表明,锌和铜主要来源于珠三角的工业废水排放。因此,第一主成分主要为工业污染源。

在第二主成分中,镉和砷有较高的正荷载,铬有较高的负荷载,贡献率为57%。根据前人研究,镉主要来自于珠江口附近的蓄电池制造业、电子及通讯设备制造业<sup>[6, 10, 18]</sup>;在农业生产中化肥和农药的大量使用也会增加镉和砷的含量<sup>[23-24]</sup>。与镉呈显著相关的铅主要来源于化石燃料的燃烧与大气沉降的输入<sup>[25]</sup>。因此,第二主成分主要为农业和大气沉降的混合污染源。

## 4 结论

本文基于2018年夏季珠江口海域水体和沉积物现场调查资料,分析了该河口沉积物-水界面7种重金属元素汞、砷、锌、镉、铅、铜和铬的赋存状况,探讨了7种重金属元素对河口动力因子和沉积环境的响应机制。得出的主要结论如下:

(1)受沉积环境、河口径-潮动力耦合作用及元素地球化学性质的影响,珠江口重金属空间分布差异显著( $p < 0.05$ )。皮尔逊相关分析和主成分分析结果显示,悬浮物含量、盐度和营养盐含量是溶解态重金属分布的关键影响因子,吸附态重金属的分布则受有机碳和硫化物的影响显著。相比于水体中重金属的含量,沉积物重金属的含量明显更高,规律也更明显,大量吸附在沉积物中的有机碳和硫化物上,各元素变

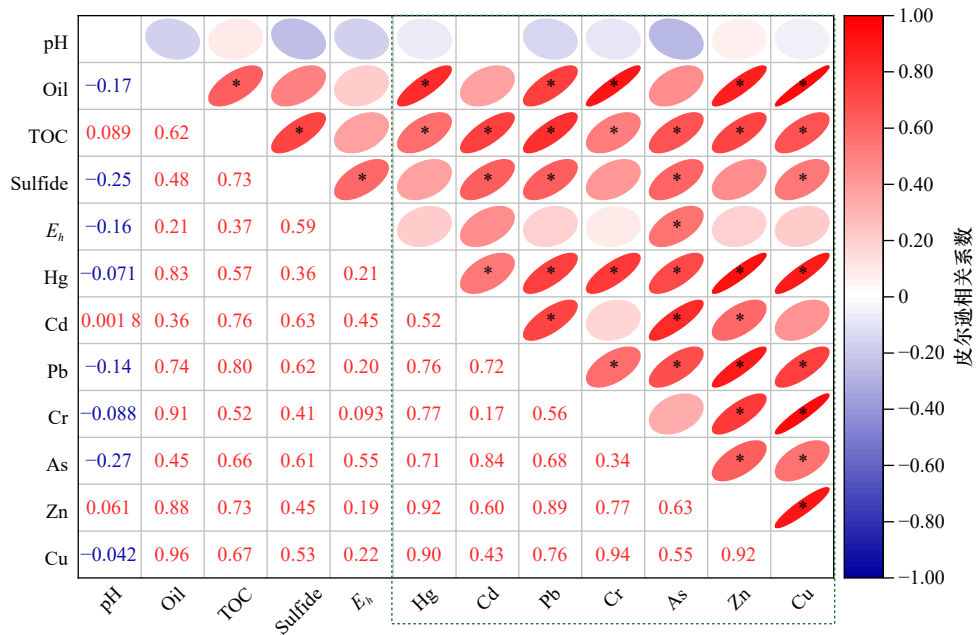


图6 珠江口表层沉积物中重金属元素与环境因子的皮尔逊相关分析

Fig. 6 Pearson correlation analysis of heavy metals and environmental factors in surface sediments of the Zhujiang River Estuary

\*代表相关性在0.05水平上显著

\* Represent correlation is significant at the 0.05 level

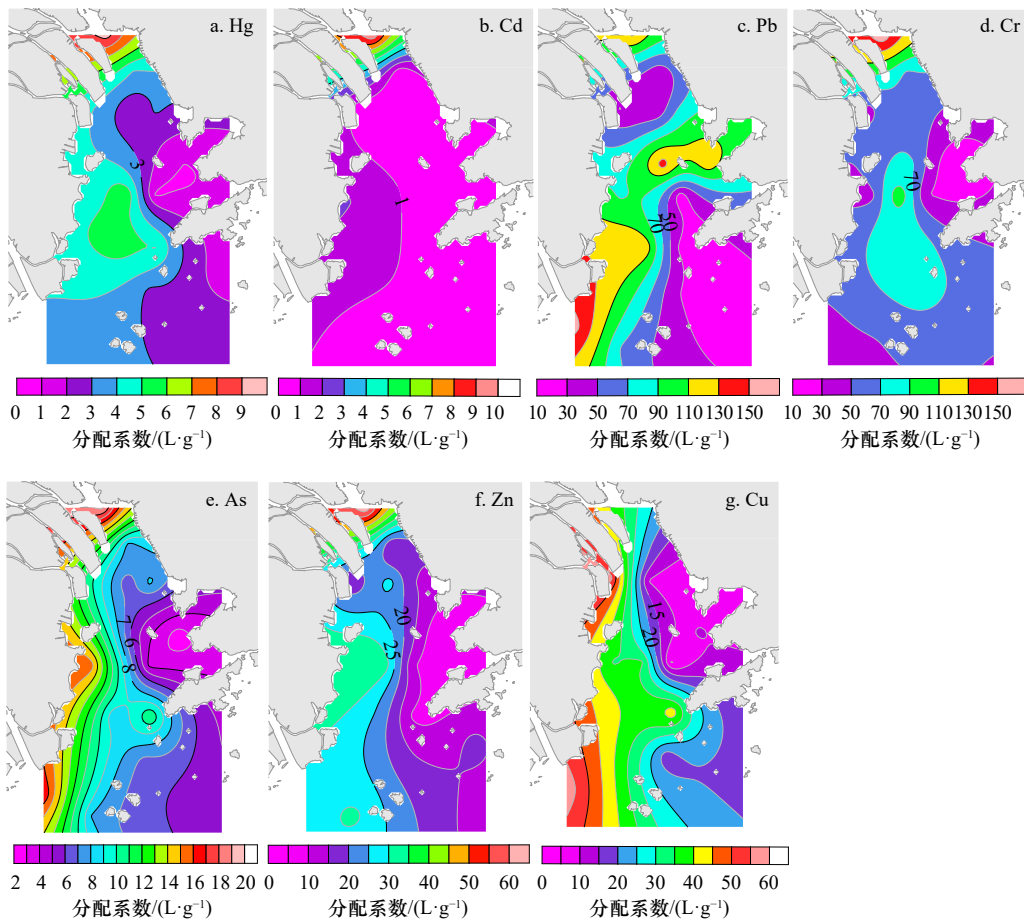


图7 珠江口重金属元素在水体和沉积物界面的分配系数

Fig. 7 Heavy metal partition coefficient between water and sediments of the Zhujiang River Estuary

表 2 重金属分配系数与环境因子的皮尔逊相关系数

Table 2 Pearson correlation coefficient of heavy metal distribution coefficient and environmental factors

分配系数	<i>S</i>	<i>T</i>	DO含量	COD	Chl <i>a</i> 含量	SPM含量	DIN含量	SRP含量	Sulfide含量	<i>E<sub>h</sub></i>	TOC含量
Hg	-0.51*	0.54*	-0.24	0.52*	0.16	-0.21	0.38	0.10	0.40	0.59*	0.69*
Cd	-0.33	0.54*	-0.51*	0.43	0.01	-0.29	0.34	0.25	0.67*	0.51*	0.71*
Pb	-0.29	0.18	-0.23	0.27	0.01	0.14	0.42	0.54*	0.53	0.16	0.33
Cr	-0.28	0.38	-0.09	0.34	-0.14	-0.20	0.32	0.23	0.44	0.28	0.55*
As	-0.54*	0.65*	-0.41	0.66*	0.36	-0.30	0.44	0.05	0.55	0.57*	0.85*
Zn	-0.52*	0.52*	-0.29	0.49*	0.07	-0.35	0.43	0.21	0.57	0.44	0.70*
Cu	-0.51*	0.32	0.02	0.65*	0.68*	-0.08	0.22	-0.33	-0.03	0.32	0.65*

注: \*代表相关性在0.05水平上显著。

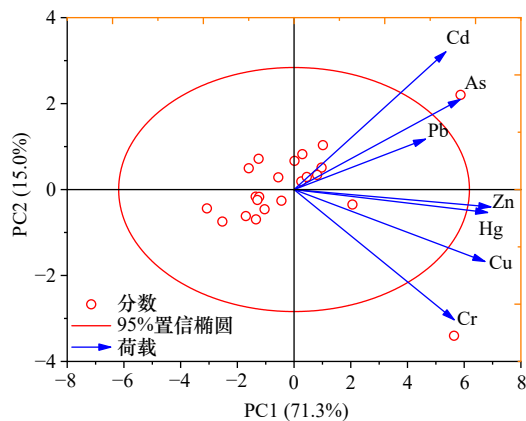


图 8 珠江口表层沉积物中 7 种重金属元素主成分分析结果

Fig. 8 PCA results of seven heavy metals in surface sediments of the Zhujiang River Estuary

异系数排序由大到小依次为镉 (180%)、铅 (66.5%)、铜 (66.3%)、锌 (61%)、汞 (55%)、砷 (52%)、铬 (51%)。

(2) 珠江口沉积物-水界面重金属分配系数均呈向海方向递减趋势, 各元素分配系数排序由大到小依次为铅、铬、铜、锌、砷、汞、镉, 铅和铬易被吸附在颗粒物上, 镉和汞易溶解在水体中。盐度、悬浮物含量和有机碳含量是影响该河口分配系数的主要因素。

(3) 主成分分析方法表明, 珠江口海域重金属主要来源于工业废水, 其次是农业和大气沉降。通过重金属元素风险熵的计算, 珠江口海域重金属整体上没有出现重度污染水平 (铬除外, 占 6%), 锌、铜和铬整体上处于中度污染水平, 是珠江口水环境污染治理的首要考虑因子。

## 参考文献:

- [1] 廖宝淦, 刘秋辛, 贾珍珍, 等. 珠江口磨刀门水体中重金属分布、分配特征及其影响因素[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(1): 8-15.  
Liao Baogan, Liu Qiuxin, Jia Zhenzhen, et al. Heavy metal distribution patterns and their influence factors in Modaomen Estuary of the Pearl River[J]. *Marine Environmental Science*, 2021, 40(1): 8-15.
- [2] Jia Zhenzhen, Li Shiyu, Liu Qiuxin, et al. Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): the effect of water density stratification associated with salinity[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 287: 117277.
- [3] 李嘉怡, 董汉英, 牛丽霞, 等. 珠江虎门河口夏季悬浮物中重金属分布特征及其风险评价[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(2): 184-189, 199.  
Li Jiayi, Dong Hanying, Niu Lixia, et al. The characteristics and risk assessments of heavy metals in suspended particulate matter during summer in the Humen outlet of the Pearl River Estuary[J]. *Marine Environmental Science*, 2021, 40(2): 184-189, 199.
- [4] 鲁晶晶. 河口环境综合管理的美国经验及借鉴——以美国“国家河口计划”为中心[J]. *太原理工大学学报(社会科学版)*, 2020, 38(2): 70-76.  
Lu Jingjing. US experiences and references on integrated management of estuary environment—Focus on the U. S. “National Estuary Program”[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology (Social Sciences Edition)*, 2020, 38(2): 70-76.
- [5] Zhuang Wen, Zhou Fengxia. Distribution, source and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments of the Yangtze River Estuary and its adjacent East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 164: 112002.
- [6] Niu Lixia, Li Jiayi, Luo Xiangxin, et al. Identification of heavy metal pollution in estuarine sediments under long-term reclamation: ecological toxicity, sources and implications for estuary management[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 118126.
- [7] 旷泽行, 汪慧娟, 谷阳光, 等. 海南岛昌化江河口海域生物体重金属富集特征与概率健康风险评价[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(5):

- 699–706.
- Kuang Zexing, Wang Huijuan, Gu Yangguang, et al. The characteristics of heavy metal enrichment and probabilistic health risk assessment of organisms from Changhua River Estuary in Hainan Island[J]. *Marine Environmental Science*, 2021, 40(5): 699–706.
- [8] Liu Qiuxin, Jia Zhenzhen, Li Siyu, et al. Assessment of heavy metal pollution, distribution and quantitative source apportionment in surface sediments along a partially mixed estuary (Modaomen, China)[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 829–838.
- [9] 李平, 郭晓娟, 杨清书, 等. 珠江磨刀门河口表层沉积物中重金属的分布特征及生态风险评价[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(5): 746–753.
- Li Ping, Guo Xiaojuan, Yang Qingshu, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments in Modaomen distributary mouth of Pearl River Estuary[J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(5): 746–753.
- [10] Niu Lixia, Luo Xiangxin, Cai Huayang, et al. Seasonal dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and sediment in a tide-dominated estuary and ecological risks for estuary management[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 162: 111831.
- [11] 陈斌, 吕向立, 王中瑗, 等. 珠江口表层沉积物重金属潜在生态风险及生物富集评价[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(7): 73–82.
- Chen Bin, Lü Xiangli, Wang Zhongyuan, et al. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the surface sediments and biological accumulation in Pearl River Estuary[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2021, 51(7): 73–82.
- [12] Niu Lixia, Cai Huayang, Jia Liangwen, et al. Metal pollution in the Pearl River Estuary and implications for estuary management: the influence of hydrological connectivity associated with estuarine mixing[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 225: 112747.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.3–2007, 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB 17378.3–2007, The specification for marine monitoring. Part 3: Sample collection storage and transportation[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [14] 赵华林. 城市半封闭河道水体重金属污染分配特征研究[J]. *四川环境*, 2019, 38(6): 120–124.
- Zhao Hualin. Study on distribution characteristics of heavy metal pollution in semi-closed rivers in cities[J]. *Sichuan Environment*, 2019, 38(6): 120–124.
- [15] Ollenweider R A, Giocanardi F, Montanari G, et al. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic Sea: proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index[J]. *Environmetrics*, 1998, 9(3): 329–357.
- [16] 左平, 汪亚平, 程珺, 等. 深圳湾海域表层和柱样沉积物中的重金属分布特征[J]. *海洋学报*, 2008, 30(4): 71–79.
- Zuo Ping, Wang Yaping, Cheng Jun, et al. Distribution characteristics of heavy metals in surface sediments and core sediments of the Shenzhen Bay in Guangdong Province, China[J]. *Haiyang Xuebao*, 2008, 30(4): 71–79.
- [17] Zhao Shou, Feng Chenghong, Wang Dongxin, et al. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 977–984.
- [18] 杜佳, 王永红, 黄清辉, 等. 珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 625–632.
- Du Jia, Wang Yonghong, Huang Qinghui, et al. Temporal and spatial characteristics of heavy metals in suspended particulate matter in Pearl River Estuary and its influencing factors[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 625–632.
- [19] 徐程, 杨斌, 朱雪菁, 等. 大风江口海域沉积物酸可挥发性硫化物、重金属分布及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1530–1538.
- Xu Cheng, Yang Bin, Zhu Xuejing, et al. Distribution and risk assessment of acid volatile sulfide and heavy metals in sediments of Dafengjiang River Estuary[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(6): 1530–1538.
- [20] 刘士涛, 吕小鸿, 姚然, 等. 菌藻共生高效产氢体系研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(S1): 48–53.
- Liu Shitao, Lü Xiaohong, Yao Ran, et al. Research progress on bacteria-algal symbiosis system for efficient production of hydrogen[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(S1): 48–53.
- [21] 张日旭, 蒋旭光, 池涌, 等. 酸洗污泥与煤共燃烧过程中重金属的迁移分布研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(7): 790–797.
- Zhang Rixu, Jiang Xuguang, Chi Yong, et al. Migration and distribution of heavy metals during co-combustion of pickling sludge and coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(7): 790–797.
- [22] Zhao Guangming, Ye Siguan, Yuan Hongming, et al. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 2966–2979.
- [23] Gu Yangguang, Li Qusheng, Fang Jianhong, et al. Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the Pearl River Estuary in China using a multivariate geostatistical approach[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 105: 7–12.
- [24] Lu Qiongqiong, Bai Junhong, Zhang Guangliang, et al. Effects of coastal reclamation history on heavy metals in different types of wetland soils in the Pearl River Delta: levels, sources and ecological risks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122668.
- [25] Zhang Hanxiao, Huo Shouliang, Yeager K M, et al. Accumulation of arsenic, mercury and heavy metals in lacustrine sediment in relation to eutrophication: impacts of sources and climate change[J]. *Ecological Indicators*, 2018, 93: 771–780.

## Characteristics of heavy metals and their influential factors between sediments and water of the Zhujiang River Estuary in summer

Fu Tao<sup>1</sup>, Liang Haihan<sup>1</sup>, Niu Lixia<sup>1,2,3</sup>, Dang Haoming<sup>1</sup>, Tao Wei<sup>4</sup>, Yang Qingshu<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Marine Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 2. Southern Laboratory of Ocean Science and Engineering (Zhuhai), Zhuhai 519082, China; 3. Guangdong Provincial Engineering Research Center of Coasts, Islands and Reefs, Guangzhou 510275, China; 4. South China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Characteristics of heavy metals in the Zhujiang River Estuary are mainly influenced by the interacting river-tide dynamics. Water and sediment samples were collected in the Zhujiang River Estuary and its adjacent zones in the summer of 2018. The present study aimed to investigate the estuarine behaviors (i.e., sedimentary, transportation, accumulation) of seven metals Hg, As, Zn, Cd, Pb, Cu, and Cr, which were co-influenced by the physicochemical properties in the estuary. The levels of heavy metals in sediments were higher than those dissolved in water. The heavy metals in sediments were more stable and the pollution was thus more serious. The results of Pearson correlation and principal component analysis showed that dissolved metals were more easily diluted and mixed, and the sediment metals were significantly influenced by the total organic carbon and redox. The metal partitioning between sediments and water was discussed as well in this study under the influence of estuarine dynamics, which indicated the phase exchange between multimedia in the estuary; Pb and Cr were more easily absorbed in the particulate particles, while Cd and Hg were intended to dissolve in water. The significant correlations between metals (e.g., Hg, Pb, and Zn) indicated the similar sources, and the principal component analysis was used to probe into the source contributions of heavy metals in sediments of the Zhujiang River Estuary, contributed mainly by industrial pollution, followed by agricultural pollution and atmospheric deposition. These findings will provide important information for the effective controls of heavy metal inputs and estuary management.

**Key words:** heavy metals; estuarine dynamics; metal partitioning; sedimentary environment; Zhujiang River Estuary