付淑清,杨龙,唐光良,等. 2010—2020 年伶仃洋表层沉积物重金属含量及潜在生态风险变化[J]. 海洋地质前沿, 2024, 40(5): 1-9. FU Shuqing, YANG Long, TANG Guangliang, et al. Changes in heavy metal content and their potential ecological risk in the surface sediments of Lingding Bay from 2010 to 2020[J]. Marine Geology Frontiers, 2024, 40(5): 1-9.

2010—2020 年伶仃洋表层沉积物重金属含量及 潜在生态风险变化

付淑清1,杨龙1,唐光良1,钟霆堃1.2,宗永强1.3

(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香港大学地球科学系,香港 999077)

摘 要:珠江口是中国重金属污染最严重的河口之一,为了解该河口区近十余年来的重金属 污染变化状况,分别于 2010 和 2020 年在污染物最易聚集的伶仃洋海域开展了表层沉积物调 查取样工作,并使用 ICP-MS 方法测试了所有样本的 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属含 量。结果显示,2020 年所取沉积物中 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 的平均含量都比 2010 年样本的含 量显著降低,V和 Ni 的变化基微,Co 的含量则明显上升。富集系数法和潜在生态危害指数 法的评价结果也反映出 2020 年沉积物中 Cd、Cu、Pb、Zn 以及 Cr 的富集程度及潜在生态危害 总体上较 10 年前都有不同程度的缓解,但仍有超过 50% 的样本中 Cd 呈现中度—显著富集。 V和 Ni 在 2 个时期的沉积物中均为轻微富集或基本无富集,但 2020 年属轻微富集的比例相 比 2010 年有所增加。Co 的富集程度及潜在生态危害较 2010 年加剧,但尚属轻微级。空间 上看,伶仃洋 4 大口门水道,尤其是洪奇沥和蕉门水道,仍为珠江口重金属污染的重灾区,其 中,Cd 依然是富集程度最高、受人为影响最大且潜在生态风险最强的重金属,其次是 Cu 和 Pb。

关键词:珠江口; 伶仃洋; 表层沉积物; 重金属; 污染风险
 中图分类号: P736.4 文献标识码: A DOI: 10.16028/j.1009-2722.2023.128

0 引言

重金属一般以天然浓度广泛存在于自然界中, 但由于人类对含重金属矿床的开采、冶炼、加工等 活动造成重金属在水、土和大气中富集,引起环境 污染,特别是自人类迈入工业社会以来,人为造成 的环境重金属污染问题日益严峻,尤其在人口密集、 人类活动强烈的沿海地区^[1-6]。珠江口地处华南沿 海,位于粤港澳大湾区的核心部位,由虎门等八大 口门构成,是珠江水系流经滇、黔、桂、粤、湘、赣 等多个省份,再穿越珠江三角洲平原并最终汇入南 海的门户。珠江三角洲及河口区的沉积物源以西 江、北江等珠江流域的碎屑物质为主^[7],而西、北江 上游均发育有众多富集重金属元素及其化合物的 多金属矿床^[8],自然风化作用以及近现代的采矿活 动等,都给地处下游的珠江口区域带来了大量的重 金属富集^[9-10]。珠江水系主干河流在珠江三角洲平 原内逐级分叉,形成密集河网,珠江河口则是整个 河网的汇,湾区城市群人为排放的污染物质最终也 在河口区域汇聚。入海口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,特别有利于化学物质在该区域的沉 积物中富集^[11]。在多种因素的共同作用下,珠江口 也就成为了中国生态环境变化最快、重金属污染最 严重的河口之一[12]。珠江上游来沙的 80% 沉积在 珠江口, 而其中的 60% 以上又沉积在伶仃洋^[7]。由

收稿日期: 2023-05-15

资助项目:广东省科学院项目(2020GDASYL-20200401001,2023GDASZH-2023010104);广州市科技计划项目(201707010417)

第一作者: 付淑清(1977—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事河口海岸带环 境演变方面的研究工作. E-mail: fsq519@163.com

虎门、蕉门、洪奇沥和横门构成的伶仃洋连接广州、 佛山、中山、东莞等工业密集城市,直接受纳的污染 物量相对更大,因而环境问题也更为严峻。

关于珠江口沉积物重金属污染的调查研究工 作自 20 世纪 70 年代已陆续开展了许多, 但因入海 河口的特殊性,沉积物中化学元素含量的空间差异 性显著,而不同时期开展的工作,在调查覆盖范围、 样点布设情况、取样深度和方法、分析测试手段、 分析元素选取等方面几乎各不相同^[13-24]。例如,70 至80年代的珠江口底质环境调查工作中,表层沉积 物取样深度为 0~30 cm^[14-15]; 1997 年, 刘芳文等^[16] 在伶仃洋海域开展的调查工作中,取沉积物柱样顶 部的 0~5 cm 作为表层样; 2003-2005 年, 甘华阳 等^[17]在珠江口及口外近海区域开展的调查工作中, 取沉积物柱样顶部的 0~20 cm 作为表层样。且因 关注点的不同,不同的调查工作在重金属元素的选 取上不尽相同,测试方法包含了阳极溶出法、放射 光谱法、火焰原子吸收光度法、石墨炉原子吸收法、 电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离 子体质谱法等^[13-24],因而所得数据的可比性也较差, 不利于进行区域环境变化趋势分析。伶仃洋是珠 江口各种污染物含量最高的海区^[14],本文以伶仃洋

海域为研究区,在基本相同的采样站点以相同的采 样方法和实验测试手段,分别于 2010 和 2020 年调 查分析了该海域表层沉积物中重金属含量的变化 特征,初步解析变化原因,为珠江河口区域环境治 理和修复提供重要的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 采样与分析

分别于 2010 年 12 月和 2020 年 12 月在珠江 口伶仃洋海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,2 次布设站点的位置基本相同(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本 (约 0~10 cm),现场装入聚乙烯袋中密封,回到室 内冷冻保存。用于实验分析的样本,首先经过低温 干燥—去除砂砾和贝屑—研磨至 200 目(玛瑙研钵) 等前处理,再使用 HF + HNO₃+ HClO₄ 消解后,采用 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试其中的 V、 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属元素的含量。 详细分析测试流程参见文献 [25]。2010 年采集的



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

样本于 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 年的样本于采样当年的 12 月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,分析误差一般<5%。

1.2 评价方法

1.2.1 富集系数法

采用 ZOLLER 等^[26]提出的富集系数(enrichment factor, EF)法判断重金属富集程度,评价人为活动对表层沉积物重金属累积的影响程度,公式如下:

$$\mathrm{EF}_{i} = \left(\frac{C_{i}}{C_{n}}\right)_{\not{\mathrm{F}}_{x}} / \left(\frac{C_{i}}{C_{n}}\right)_{\mathring{\mathrm{F}}_{x}} \tag{(1)}$$

式中: EF_i 为沉积物中第 *i* 种重金属元素的富集 系数;

 C_i 为第 *i* 种重金属元素的含量;

C_n为参比元素的含量。

本研究采用珠江三角洲第四纪沉积物的元素 平均含量作为背景值^[8],其中,重金属元素 V、Cr、 Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的值分别为 95.51、73.94、 13.10、28.59、28.44、94.54、0.28 和 28.41 mg/kg; 选取保守元素 Al 做为参比元素,其背景含量为 69 617.65 mg/kg。

1.2.2 潜在生态风险指数法

采用 HAKANSON 潜在生态危害指数(Potential Ecological Risk Index)法^[27] 评价沉积物重金属 污染的潜在生态危害,公式如下:

$$C_f^i = C_i / C_n^i \tag{2}$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \tag{(}$$

$$\mathbf{RI} = \sum E_r^i \tag{4}$$

式中: C_{f}^{i} 、 C_{i} 和 C_{n}^{i} 分别为第 i种重金属元素的污染 系数、实测值和评价标准值(取值同"1.2.1 富集系 数法"背景值);

 T_r^i 为第 *i* 种重金属的毒性响应系数, V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的毒性系数取值分别为 2、2、5、5、5、1、30 和 5^[27-28];

 E_r^i 为第 *i* 种重金属的潜在生态危害系数,当该 系数分别为 E_r^i <40、40《 E_r^i <80、80《 E_r^i <160、 160《 E_r^i <320和 E_r^i 》320时,指示重金属污染的 潜在生态危害程度分别为轻微、中等、强、很强和 极强;

RI 为潜在生态危害指数,反映某样点多种重金 属综合作用的潜在生态危害。

2 结果与分析

2.1 重金属含量变化特征

伶仃洋表层沉积物中 8 个重金属元素的含量 统计结果见表 1。与 2010 年时相比^[29], 2020 年采 集的样本中 Cd、Cr、Cu、Zn、Pb 的平均含量都有明 显降低(表 1),下降比率分别为 50.30%、36.23%、 29.89%、22.54% 和 20.59%,以 Cd 含量的降低最为 显著; V、Ni 平均含量相当, Co 则不减反增。

参照海洋沉积物质量标准 GB 18668—2002 中 各重金属元素的对照值, 2010 年时伶仃洋海域以二 类沉积物为主, Cd、Cu 含量达到三类标准的站点比 例也相对较高; 到 2020 年时, 属于一类沉积物的比 例明显增加, Cd、Cu 含量达三类沉积物标准的站点 显著减少(表 2)。

为更直观地展示每个采样站点所在小片区表

表 1 伶仃洋表层沉积物重金属含量对比

3)

T 11 1	<u> </u>	C1 /	1 4 4 5	(1 C	1	ст і 11 і	D.
I anie I	1 omnaricon	of heavy met	al content in	the surface	sediments of	i l ingaing	Raw
I able I	Companson	of neavy met		inc surrace	soundents of	Linguing	Dav
						£ 2 ··· £ 2	/

	-		2						
		V	Cr	Со	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
	最大值/(mg/kg)	165.52	151.83	20.36	60.07	161.31	360.06	7.04	108.13
2010年	最小值/(mg/kg)	加(mg/kg) 165.52 151.83 20.36 60.07 161.31 360.06 7.04 108.13 缸/(mg/kg) 62.24 51.6 8.21 22.82 32.38 96.04 0.40 30.52 缸/(mg/kg) 104.68 95.56 14.14 39.65 76.23 180.79 1.62 59.25 异系数 0.25 0.25 0.20 0.23 0.41 0.36 0.84 0.24 缸/(mg/kg) 163.00 119.00 24.30 69.20 189.00 401.00 2.77 101.00							
(<i>n</i> =28)	平均值/(mg/kg)	104.68	95.56	14.14	39.65	76.23	180.79	1.62	59.25
	变异系数	0.25	0.25	0.20	0.23	0.41	0.36	0.84	0.24
	最大值/(mg/kg)	163.00	119.00	24.30	69.20	189.00	401.00	2.77	101.00
2020年	最小值/(mg/kg)	42.80	13.30	8.04	16.50	16.30	66.90	0.23	25.00
(<i>n</i> =26)	平均值/(mg/kg)	103.87	60.94	18.91	39.41	53.44	140.03	0.81	47.05
	变异系数	0.27	0.41	0.19	0.27	0.59	0.44	0.74	0.32
2020年较20	10年平均变幅/%	0.77↓	36.23↓	33.72↑	0.61↓	29.89↓	22.54↓	50.30↓	20.59↓

Classification in surface sediment quality in Lingding Bay		衣 2 伶仃 洋衣 层 机 枳 物 质 重 等 级
	Table 2	Classification in surface sediment quality in Lingding Bay

左四	沉积物	各等级样本占比/%								
平切	质量标准	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb				
	一类	28.57	7.14	39.29	3.57	67.86				
2010	二类	67.86	71.43	57.14	64.29	32.14				
	三类	3.57	21.43	3.57	32.14	0.00				
	一类	80.77	19.23	69.23	38.46	88.46				
2020	二类	19.23	76.92	26.92	53.85	11.54				
	三类	0.00	3.85	3.85	7.69	0.00				

180 160 140 (¹²⁰ (¹²⁰ ¹⁰⁰ ⁸⁰ ⁸⁰ ⁶⁰ 60 40 20 0 ☑ 2020 年 ■ 2010 年 站位



Cu/(mg/kg) 100 100 80 60 水道 小水道 水道 60 40 20 0 ☑ 2020 年 ■ 2010 年 站位

> 崎沥水道 门水道

SSERIE SSERIES SSERIES

☑ 2020 年 ■ 2010 年

站位

8

7

6

4

3

2

1 0

Cd/(mg/kg) 5 层沉积物中重金属含量的变化趋势,将2次调查结 果以柱状图进行对比展示(图 2)。由图可知,与 2010年相比, 2020年绝大多数站点的沉积物中典 型重金属 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 含量都有明显降低, 仅个别站点发生了进一步的富集。其中, Cd 发生进 一步富集的2个站点分别位于蕉门(C3)和洪奇沥 (C4)水道顶端; Cr 仅在横门(C7)和洪奇沥(C4)水 道顶端发生进一步富集; Cu、Zn和 Pb在四大口门 水道内均有发生进一步富集(C3、C4、C7、B8、B6)。



图 2 2010 与 2020 年伶仃洋表层沉积物重金属含量对比

Fig.2 Comparison in heavy metal contents in surface sediments of Lingding Bay between 2010 and 2020

Co基本在全区域均呈增加趋势; V 和 Ni 则有增有 减,规律性不明显。整体上看,伶仃洋海域四大口 门水道依然是重金属污染的重灾区,特别是洪奇沥 和蕉门水道,应仍存在较严重的点状重金属污染源。 从口门向外海方向,表层沉积物重金属含量趋于 减小。

2.2 重金属污染程度及潜在生态危害变化

富集系数法是评价表生环境污染物富集程度 和受人为影响程度的有效手段^[30],按照 SUTHER-LAND^[31]和 BLASER等^[32]的划分方案(表 3),将 采用公式(1)计算得到的伶仃洋表层沉积中各重金 属元素的富集系数(EF)进行统计分析。结果显示, 按 EF 均值排序,2010年为 Cd(5.03) > Cu(2.25) >Pb(1.74) > Zn(1.62) > Ni(1.16) > Cr(1.09) > V(0.91) > Co(0.90),2020年为 Cd(2.83) > Cu(1.82) >Pb(1.61) > Zn(1.45) > Co(1.39) > Ni(1.34) > V(1.04) > Cr(0.79), Cd、Cu、Pb和Zn始终排在前 4 位且次序未变,即在2个时段中这4个元素都是 研究区域沉积物中的主要污染元素,且富集程度 (或受人为影响程度)始终为Cd>Cu>Pb>Zn。但 与 2010年相比,2020年 Cd、Cu、Pb、Zn及Cr的 EF 均值都较 2010 年有所降低, 反映在沉积物中的 污染强度总体上较 10 年前有不同程度的缓解, 但 仍有>50% 的样本中 Cd 呈现了中度一显著富集。 V、Co和 Ni 在 2 个时段的沉积物中均为轻微富集 或基本无富集, 但 2020 年属轻微富集的比例相比 2010 年有所增加, 特别是 Co, 从 2010 年以无富集 为主(75% 的样本 EF ≤1)发展为了 2020 年以轻微 富集为主(92.31% 的样本 EF 值为 1~2)(表 3), 受 人为污染影响程度呈加剧趋势。

HAKANSON 潜在生态风险指数法^[27] 除考虑 重金属含量之外,同时把重金属的生态效应、环境 效应与毒理学联系在一起,综合评价环境重金属污 染程度与潜在生态危害。利用公式(2)—(4),计算 并统计了伶仃洋表层沉积物中 8 种重金属的潜在 生态危害系数 *E'*,和潜在生态危害指数 RI(表 4)。 由表可知,2010 年时各重金属的*E'*,平均值从大到小 依次为 Cd>Cu>Pb>Ni>Co>Cr>V>Zn;2020 年为 Cd>Cu>Pb>Ni>Co>Cr>V>Zn;2020 年为 Cd>Cu>Pb>Co>Ni>V> Cr>Zn,Co 排 到了 Ni 的前面,V 排到了 Cr 的前面,其他元素顺 序不变。潜在生态危害程度排在前 3 位的始终是 Cd、Cu 和 Pb。虽然 Zn 的富集程度高于 Co、Cr 和 V(表 3),但因其毒性系数低,潜在生态危害反而

	富集系数(EF) ≤1 1~2 2~5 5~20 ≤1 1~2	富集程度/											
	晶果糸奴(EF)	受人为影响程度	V	Cr	Со	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb			
	≤1	无	46.15	80.77	7.69	11.54	7.69	15.38	7.69	0.00			
富集系数(EF) 富集程度/ 受人为影响程度 ≤1 无 2020年 1~2 2020年 2~5 5~20 显著 ≤1 无 2010年 1~2 2010年 2~5 5~20 显著 2010年 2~5 5~20 显著	53.85	19.23	92.31	84.62	61.54	76.92	38.46	88.46					
	2~5	中度	0.00	0.00	0.00	3.85	26.92	7.69	42.31	11.54			
	5~20	显著	0.00	0.00	0.00	0.00	3.85	0.00	11.54	0.00			
	≤1	无	67.86	67.86	75.00	28.57	0.00	7.14	0.00	0.00			
	1~2	轻微	32.14	32.14	25.00	71.43	50.00	67.86	14.29	75.00			
20104-	2~5	中度	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00	25.00	57.14	25.00			
2020年 2010年	5~20	显著	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	28.57	0.00			

表 3 伶仃洋表层沉积物中重金属富集系数统计结果 Table 3 Statistics of enrichment factors of heavy metals in surface sediments of Lingding Bay

表 4 伶仃洋表层沉积物潜在生态危害系数 Er 和潜在生态危害指数 RI 统计

Table 4 Statistics of potential ecological risk factor E_r^i and potential ecological risk index RI

					F^{i}					
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ph	- RI
		•				Cu	20	Cu	10	
2020年 (<i>n</i> =26)	最大值	3.41	3.22	9.27	12.10	33.23	4.24	296.79	17.77	338.56
	最小值	0.90	0.36	3.07	2.89	2.87	0.71	24.54	4.40	45.93
	平均值	2.18	1.65	7.22	6.89	9.39	1.48	86.39	8.28	123.47
2010年 (<i>n</i> =28)	最大值	3.47	4.11	7.77	10.50	28.36	3.81	754.18	19.03	818.98
	最小值	1.30	1.40	3.14	3.99	5.69	1.02	42.75	5.37	68.26
	平均值	2.19	2.59	5.40	6.93	13.40	1.91	173.82	10.43	216.67
2020较201	2020较2010年变幅/%		36.29↓	33.70↑	0.58↓	29.93↓	22.51↓	50.30↓	20.61↓	43.01↓

最低。

通过对比还发现, 2020 年沉积物重金属 Cr、Cu、 Zn、Cd 和 Pb 的*E*^{*i*}^{*i*}均值相比 2010 年有明显降低, 降 低比率均>20%, 元素 Cd 甚至达到了 50%(表 4), 指示伶仃洋表层沉积物中 Cr、Cu、Zn、Cd 和 Pb 单 元素作用的潜在生态危害较 10 年前整体上都有减 弱。2 个时段的表层沉积物中, V 和 Ni 的*E*^{*i*}_{*i*}相当, 潜在生态危害程度基本无变化。元素 Co 的平均*E*^{*i*}_{*i*} 值则从 2010 年的 5.40 上升到了 2020 年的 7.22, 潜 在生态危害加剧。但 2 个时段的沉积物中, 除 Cd 外, 其他重金属的*E*^{*i*}_{*i*}值均<40, 都属轻微生态 危害。

2010 年采集的所有样本中 Cd 的 Eⁱ/值均>40, 潜在生态危害都在中等及以上,属于中等、强、很强 和极强级别的占比分别为 21.4%、46.5%、21.4% 和 10.7%。2020 年的沉积物 Cd 平均 Eⁱ/值较 10 年前 降低了约 50%,潜在生态危害等级属于轻微、中等、 强和很强危害级别的占比分别为 11.54%、50.00%、 30.77% 和 7.69%,无极强级别。虽然总体上有好转, 但 Cd 依然是研究区现时潜在生态风险最高的重 金属。

多种重金属综合作用的潜在生态危害指数 RI, 无论最大值还是平均值,2020年都较 2010年有了 明显减小,即综合潜在生态风险降低。未变的是, 研究区域内沉积物重金属污染综合潜在生态危害 最强的点始终都位于洪崎沥水道和蕉门水道。

3 讨论

受纳的重金属量,包括来自珠江流域的自然风 化产物和人为排污,以及大湾区城市群的生活、生 产废弃物等,是影响珠江口沉积物重金属含量的关 键因素,它们均主要经由各口门进入珠江口。据 《广东省海洋环境状况公报》^[33]公布的截面监测数 据显示,2002—2017年,经珠江口八大口门排放入 海的重金属含量(Cu、Zn、Pb、Cd和Hg含量的总 和)以2005—2008年最高,2009年起大幅回落,之 后大致呈现波动下降趋势(图3)。按照现代珠江河 口区约2 cm/a的平均沉积速率^[34:39]估算,2010和 2020年采集的样本分别大概包含了2006—2010 和2016—2020年间的沉积,则2次所获沉积物样 本中主要重金属的含量变化特征与公报公布的重 金属入海量变化趋势相吻合。南海北部的西部陆 架区域直接接受经珠江口而来的陆源物质,对该区 域表层沉积物重金属污染情况的调查结果显示, 2017年时的 Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量^[40] 都明显低于 2011年^[41],这也进一步证实了该区域近年受纳的 来自珠江流域和珠江三角洲的重金属量在减少。 参考富集系数统计结果判断(表 3),减少的入海重 金属量应主要为人为源。自 2011年起,中国接连 施行了多项流域及近岸海域水环境保护措施,本项 工作以实际监测数据证实,这些环保措施的实施在 珠江流域及珠江口沿海的成效总体是显著的。





但调查结果也显示, 2010 和 2020 年的表层沉 积物中 V、Ni 平均含量变化甚微, Co 则基本在全域 范围内不降反升(图2)。分析认为,一方面,研究区 沉积物中的 V、Co、Ni 等含量主要受地质背景控制, 受人为影响相对较弱(表3),且它们通常都不被列 入主要防控的重金属行列,人为输入量也有可能在 近年无明显减少甚至有所增加。以 Co 为例, 它是 耐热合金、硬质合金、防腐合金、磁性合金和各种 钴盐的重要原料,同时也被广泛应用于电镀、玻璃、 染色、医药医疗等方面,在未被列为主要防控重金 属的情形下,随着珠江流域及大湾区城市群工业的 发展,其人为排放量极有可能进一步增大。此外, 珠江三角洲地处南亚热带,区内土壤绝大多数为酸 性,且土壤类型以水稻土为主^[42],在酸性且长期淹 水的土壤中,金属元素尤其是铁族元素 Co、Ni等, 特别容易随铁锰氧化物发生淋溶进入水体^[43],并最 终汇入河口区域。另一方面,水体环境的变化也会 在一定程度上影响重金属的迁移转化^[44-45]。据《中 国海洋生态环境状况公报》[46](2001-2021年)报 道,珠江口水体的富营养化呈逐年加剧趋势,而水 体及水-沉积物界面有机质含量的增加可使重金属 更易在河口区域被吸附截留。此外,水体的富营养

化还可促进还原条件的增强。前人研究发现,Fe 和 Mn 的氢氧化物对多种金属来说都是最有效的吸 附剂,其中,铁矿物以吸附 Co、V等为特征,锰矿物 则以吸附 Cu、Zn等更有效^[47]。伶仃洋表层沉积物 中元素间的相关性分析结果也显示(表 5),V、Co、 Cr、Ni 与 Fe 呈极强-强相关性,与 Mn 的相关性也 较强;而 Cu、Zn、Cd、Pb 与 Fe 的相关性差,但与 Mn 的相关性较强,这也说明了它们的共生特征。 由于氧化还原条件发生变化时,Fe、Mn 变化的不一 致性,即还原条件下 Mn 比 Fe 易活化和搬运,氧化 条件下 Fe 则比 Mn 易氧化和沉淀^[47],与之共生的 重金属元素也会随之发生一定的迁移转化。在还 原性增强的环境下,浅层沉积物中 Mn 的氧化物或 氢氧化物首先被还原,使受之吸附的重金属也被释 放并重新进入上覆水体。这部分元素在向上迁移 的过程中,随着氧化环境的增强,亲 Fe 的元素优先 被再次吸附并沉淀到沉积物的表面,成为表层沉积 物的一部分。而 Co 又是除 Fe 以外在海水中停留 时间最短的元素,更易被吸附并在沉积物中富集^[47]。 分别于 2020 和 2010 年采集的伶仃洋表层沉积物 样本中,总 Fe 的平均含量相当,分别为 6.56% 和 6.54%;但 2020 年的 Mn 含量较 2010 年的降低了 12.4%,也说明上述推断是合理的,即珠江口水体富 营养化条件下增强的还原作用应导致了沉积物中 部分 Mn 及受其吸附的重金属元素的释放和迁移, 而后铁矿物对 Co 等的优先吸附性,促进了以 Co 为 代表的元素在表层沉积物中的累积。此外还应引 起关注的是,水体富营养化等水体环境的变化除影 响沉积物中重金属的重新分配外,也会造成水体的 二次污染。

Table 5	Correlation among all the elements in surface sediments of Lingding Bay
---------	-------------------------------------------------------------------------

		Mn	V			Ni	 		Cd	Ph	
		IVIII	v	CI	0	141	Cu	ZII	Cu	10	
	Fe	1									
	Mn	0.713**	1								
	V	0.970**	0.753**	1							
	Cr	0.562**	0.781**	0.624**	1						
	Co	0.931**	0.799**	0.959**	0.649**	1					
2010 年 (<i>n</i> =28)	Ni	0.692**	0.676**	0.691**	0.898**	0.698**	1				
	Cu	0.295	0.480**	0.312	0.816**	0.326	0.816**	1			
	Zn	0.196	0.579**	0.218	0.839**	0.265	0.745**	0.859**	1		
	Cd	0.046	0.593**	0.105	0.726**	0.18	0.473*	0.570**	0.847**	1	
	Pb	0.248	0.381*	0.232	0.638**	0.191	0.622**	0.497**	0.729**	0.689**	1
	Fe	1									
	Mn	0.653**	1								
	V	0.971**	0.630**	1							
	Cr	0.713**	0.637**	0.699**	1						
	Co	0.853**	0.661**	0.840**	0.698**	1					
2020年(<i>n</i> =26)	Ni	0.691**	0.669**	0.640**	0.861**	0.718**	1				
	Cu	0.245	0.479*	0.181	0.684**	0.237	0.798**	1			
	Zn	0.191	0.472*	0.109	0.639**	0.223	0.751**	0.964**	1		
	Cd	0.229	0.651**	0.23	0.456*	0.219	0.394*	0.481*	0.575**	1	
	Pb	0.148	0.331	0.041	0.551**	0.149	0.650**	0.821**	0.865**	0.479*	1

注:**表示相关性在0.01水平上显著(双尾);*表示相关性在0.05水平上显著(双尾)。

4 结论

(1)2020年的伶仃洋表层沉积物中重金属元素 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 的平均含量比 2010年显著降低, Co 的平均含量则明显上升, V 和 Ni 的变化

也甚微。但综合多种评价方法的评估结果,2020年 该海域的底质环境较10年前总体上有了显著改善, 重金属污染的潜在生态风险降低。

(2)近十余年来, Cd、Cu、Pb都是研究区域沉 积物中的主要污染元素,且富集程度(或受人为影 响程度)和潜在生态危害程度始终表现为 Cd> $Cu > Pb_{\circ}$

(3)伶仃洋海域4大口门水道依然是重金属污染的重灾区,特别是洪奇沥和蕉门水道,可能依然存在较严重的点状污染源。

(4)在经珠江口各大口门排放入海的重金属量 持续减少的背景下,伶仃洋海域依然发生沉积物 Co显著富集的现象应引起关注。

参考文献:

- [1] 高斌,曹珂,印萍,等.近10年三门湾海域表层沉积物重金属
 含量变化及来源解析 [J].海洋地质前沿,2023,39(3):51-60.
- [2] 胡睿,窦衍光,邹亮,等.胶州湾海域表层沉积物重金属元素 分布特征与风险评价 [J].海洋地质前沿,2021,37(11):11-21.
- [3] 雷雁翔,张斌,吴治国,等.长岛北部海域表层沉积物重金属 分布特征与风险评价及来源分析 [J].海洋地质前沿,2023, 39(3):40-50.
- [4] 阎琨, 庞国涛, 邢新丽, 等. 广西钦州湾表层沉积物中重金属的分布、来源及污染评价 [J]. 海洋环境科学, 2023, 42(2): 237-245.
- [5] 闫兴国,袁庆政,赵明杰,等.广东吴川市近岸海域表层沉积物重金属分布特征与污染评价[J].海洋地质前沿,2022, 38(11):82-90.
- [6] 义家吉,颜历,王洋,等.粤东近岸海域表层沉积物重金属污染评价及来源解析 [J]. 海洋环境科学, 2023, 42(2): 200-208, 216.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 阳金希,张彦峰,祝凌燕.中国七大水系沉积物中典型重金属 生态风险评估 [J].环境科学研究,2017,30(3):423-432.
- [13] 柯东胜. 珠江口海区表层沉积物中重金属的含量分布及其与 环境因素的关系 [J]. 海洋学报, 1985, 7(5): 641-645.
- [14] 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.
- [15] 邱礼生.珠江口海区表层沉积物中重金属的分布模式 [J].海 洋通报, 1989, 8(1): 36-43.
- [16] 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.
- [17] 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.

- [18] 王增焕,林钦,李纯厚,等.珠江口表层沉积物铜铅锌镉的分 布与评价[J].环境科学研究,2004,17(4):5-9,24.
- [19] 马玉,李团结,王迪,等.珠江口滨海湿地沉积物重金属污染 现状及潜在生态危害 [J]. 热带地理,2011,31(4):353-356.
- [20] 陈康,方展强,安东,等.珠江口沿岸水域表层沉积物中重金 属含量分布及污染评价[J].应用海洋学学报,2013,32(1):20-28.
- [21] 王建华,黄楚光,倪志鑫,等.珠江口伶仃洋沉积物中重金属 元素分布、赋存形态及来源分析 [J]. 海洋通报,2014.33(3): 259-267.
- [22] 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.
- [23] 刘解答, 郭亮, 柯志新. 珠江口表层沉积物中重金属污染及生态风险评价 [J]. 水生态学杂志, 2017, 38(1): 46-53.
- [24] XIAO H, SHAHAB A, YE F, et al. Source-specific ecological risk assessment and quantitative source apportionment of heavy metals in surface sediments of Pearl River Estuary, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 179: 113726.
- [25] 徐方建, 闫慧梅, 田旭, 等. 海南岛东部陆架表层沉积物重金 属污染评价 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1530-1539.
- [26] 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.
- [27] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [28] 徐争启, 倪师军, 庹先国, 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.
- [29] 付淑清,韦振权,袁少雄,等.珠江口沉积物与土壤的重金属 特征及潜在生态危害评价[J].安全与环境学报,2019,19(2): 600-606.
- [30] 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.
- [31] SUTHERLAND R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611-627.
- 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.
- [33] 广东省海洋与渔业厅. 广东省海洋环境状况公报 [R].广州: 广 东省海洋与渔业厅, 2002-2017.
- [34] 陈耀泰.珠江口沉积分区 [J].中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(3): 109-114.
- [35] 闻平,刘沛然,雷亚平,等.近 50 年伶仃洋滩槽冲淤变化趋势 分析[J].中山大学学报(自然科学版),2003,42(增刊2):240-243.
- [36] IP C C M, LI X D, ZHANG G, et al. Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China[J]. Environmental Pollution, 2004, 132(1): 157-172.

- [37] 刘志勇, 潘少明, 程功弼, 等. 珠江口沉积物(210)Pb 分布特征 及环境意义 [J]. 沉积学报, 2010, 28(1): 166-175.
- [38] 王爱军,叶翔,李团结,等.近百年来珠江口淇澳岛滨海湿地 沉积物重金属累积及生态危害评价[J].环境科学,2011, 32(5):1306-1314.
- [39] 唐诚, 赵艳, 张华, 等. 珠江口近 30 年海底表层沉积物粒度分 布及其环境变化 [J]. 海洋科学, 2013, 37(5): 61-70.
- [40] 陈斌, 尹晓娜, 姜广甲, 等. 珠江口外陆架海域表层沉积物重 金属潜在生态风险评价及来源分析 [J]. 应用海洋学学报, 2021, 40(3): 520-528.
- [41] 黄楚光,王建华,曹玲珑,等.珠江口外内陆架表层沉积物重 金属元素形态特征、控制因素及生态风险分析[J].海洋湖沼 通报,2014,3:175-185.

- [42] 东省土壤普查办公室编著. 广东土壤 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [43] 张甘霖, 龚子同. 淹水条件下土壤中元素迁移的地球化学特征[J]. 土壤学报, 1993, 30(4): 355-365.
- [44] 张亚宁,朱维晃,董颖,等.氧化还原和微生物作用对沉积物 中重金属迁移转化的影响[J].环境工程,2023,41(6):101-108.
- [45] 范成新,刘敏,王圣瑞,等.近20年来我国沉积物环境与污染 控制研究进展与展望[J].地球科学进展,2021,36(4):346-374.
- [46] 中华人民共和国生态环境部.中国海洋生态环境状况公报 [R].北京:中华人民共和国生态环境部,2001-2021.
- [47] 陶平, 邵秘华, 鲍永恩, 等. 海洋地球化学 [M]. 北京: 科学出版 社, 2020.

Changes in heavy metal content and their potential ecological risk in the surface sediments of Lingding Bay from 2010 to 2020

FU Shuqing¹, YANG Long¹, TANG Guangliang¹, ZHONG Tingkun^{1,2}, ZONG Yongqiang^{1,3}

 (1 Key Laboratory 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 Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The Pearl River estuary (PRE) is one of the estuaries with the most serious heavy metal pollution in China. To understand the changes of heavy metal pollution in this area in the last 10 years, sampling at surface sediments was carried out in 2010 and 2020 at nearly the same locations and quantities in the Lingding Bay area, where pollutants were most likely to accumulate. In addition, the contents of heavy metals (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb) in all the samples were measured by using ICP-MS. Results show that the average contents of Cd, Cr, Cu, Zn, and Pb in the sediment samples collected in 2020 significantly decreased than those of 2010, except for V and Ni whose contents changed slightly, and Co increased significantly. The evaluation results of the enrichment factor method and potential ecological risk index method reflected that the enrichment degree and potential ecological risk of Cd, Cu, Pb, Zn, and Cr in surface sediment of 2020 have been alleviated to varying degrees compared to that 10 years ago. Cd was in moderate to significant enrichment in over half of the samples. V and Ni were not or slightly enriched in both time periods, but the proportion of slight enrichment in 2020 increased compared to 2010. The enrichment degree and potential ecological risk of Co increased compared to 2010, but it was still at a low level. From a spatial perspective, the four major waterways in Lingding Bay, especially the Hongqili and Jiaomen Waterways, were still the places with the most severe heavy metal pollution in PRE. Among the 8 heavy metals in concentration, Cd concentration was the highest, the greatest human impact and the strongest potential ecological risk, followed by Cu and Pb.

Key words: Pearl River Estuary; Lingding Bay; surface sediment; heavy metal; potential ecological risk