

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2023.243

引用格式: 庞国涛,李伟,杨源祯,等.广西防城港海域表层海水重金属和富营养化特征分析与评价[J].中国地质调查,2024,11(4): 82-91. (Pang G T, Li W, Yang Y Z, et al. Analysis and evaluation of heavy metal and eutrophication characteristics in the surface seawater of Fangchenggang Sea in Guangxi[J]. Geological Survey of China, 2024, 11(4): 82-91.)

# 广西防城港海域表层海水重金属和富营养化特征分析与评价

庞国涛<sup>1,2,3</sup>, 李伟<sup>1,2,3</sup>, 杨源祯<sup>1,2</sup>, 张晓磊<sup>1,2,4</sup>, 罗钧升<sup>1,2</sup>, 马汝强<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心, 山东烟台 264000; 2. 自然资源部黄河入海口陆海交互作用野外科学观测研究站, 山东烟台 264000; 3. 自然资源要素耦合过程与效应重点实验室, 北京 100055; 4. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东青岛 266100)

**摘要:** 海水重金属和营养盐的研究对于了解海洋生态系统平衡、评估海洋环境质量、制定保护策略等方面具有重要意义。为研究防城港海域表层海水水质,于2021年9月在防城港海域开展调查,分析海水中的溶解氧(dissolved oxygen, DO)、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、溶解无机氮(dissolved inorganic nitrogen, DIN)、溶解无机磷(dissolved inorganic phosphorus, DIP)及5种重金属(Cu、Pb、Cd、Zn、As)含量,采用单因子指数、水质综合污染指数、有机污染指数和富营养化指数对海水水质进行评价。结果显示:除DIN和DIP外,防城港海域表层海水中其他因子均优于二类海水水质标准;单因子评价表明超标因子主要为DIP和DIN,超标率分别为70%和98%;水质综合污染指数法评价表明整个海域均处于轻度及以上污染;重金属风险熵评价结果表明防城港海域主要风险元素为Cu、Cd和Zn;富营养化和有机污染指数表明防城港海域均处于有机污染状态,且有55%区域处于富营养化状态,多集中在企沙半岛南部海域及防城港航道。综合分析表明:DIN和DIP主要受海水养殖业和沿岸污水排放的影响;5种重金属主要来源为海洋运输、海水养殖业及工业废水排放、混合输入源,3种来源相对贡献率分别为18%、8%和74%。研究成果可为防城港海域可持续发展、海洋环境保护和治理提供科学依据。

**关键词:** 防城港海域; 表层海水; 重金属; 综合污染指数; 富营养化; 有机污染

中图分类号: P734; X820.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-8706(2024)04-0082-10

## 0 引言

氮、磷和重金属在海水中占有一定的比重,特别是氮和磷在海洋生物生长、发育、繁殖与能量循环方面占据着重要作用,其浓度水平和结构变化能够直接影响海水水质状况<sup>[1-2]</sup>。水体中过高的无机氮和无机磷将会导致水体富营养化,水体中的重金属来源广泛,且具有稳定性、持久性、通过食物链危害人类健康等特征<sup>[2-4]</sup>。随着经济社会的快速发展,入海河口及近岸海域重金属污染和

富营养化程度不断加剧,海洋生态环境遭到持续破坏,严重威胁海洋动植物生存环境和经济可持续发展<sup>[5-6]</sup>。

防城港位于我国西南沿海边陲,面向东南亚,背靠大西南,东临钦州湾,西南与越南接壤。全市海岸线584 km,海域面积约4万km<sup>2</sup><sup>[7]</sup>。在曲折的岸线滩涂上发育有红树林湿地、虾塘养殖区以及大小不一的港湾。近年来,随着国际贸易以及区域经济的发展,防城港市港口建设、临海工业园区建设、海水养殖业等产业迅速发展,与此同时,海洋环境污染等一系列问题也越发凸显。沿岸排污迅速增

收稿日期: 2023-08-23; 修订日期: 2024-06-28。

基金项目: 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心“广西北仑河口—茅尾海一带重要红树林湿地资源调查(编号: ZD20220131)”与中国地质调查局“广西钦州湾海岸带综合地质调查(编号: DD20191024)”项目联合资助。

第一作者简介: 庞国涛(1990—),男,工程师,主要从事海岸带环境地质调查与评价工作。Email: pgt5241@163.com。

加以及海洋贸易、海洋工程等活动导致海水中重金属和有机物迅速升高,从而会引起水体重金属含量超标、水体富营养化,破坏海域的生态平衡并导致赤潮的爆发<sup>[8]</sup>。前人针对北部湾海域营养盐、重金属空间分布特征及来源评价开展了一系列研究<sup>[9-13]</sup>,查明了区域内海水营养盐、重金属分布特征、富营养化现状、重金属污染水平以及潜在来源等信息。关于防城港海域重金属和营养盐浓度及分布的研究相对较少,且多集中在沿岸港湾附近<sup>[7,14-16]</sup>。基于此,本研究采用2021年9月在防城港海域海水调查数据,综合分析研究区海水水质环境及生态风险,旨在为防城港海洋环境保护与治理及资源可持续开发利用提供数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于广西北部湾经济区核心区域,地处我国大陆海岸线最西南端,东邻钦州市,南临北部湾,西南与越南接壤,是中国与东盟陆海相通的城市。研究区属海洋性季风气候,雨量充足,年均降雨量约为2 220 mm;年均气温约为22.5℃;潮汐类型为混合潮,每月有6~8 d为不正规半日潮,其余为正规日潮,潮流方向以SN向为主<sup>[15]</sup>,且落潮流速大于涨潮流速。沿岸港口有防城港、白龙码头和东兴港。入海河流主要有北仑河、江平江和防城江(图1)。

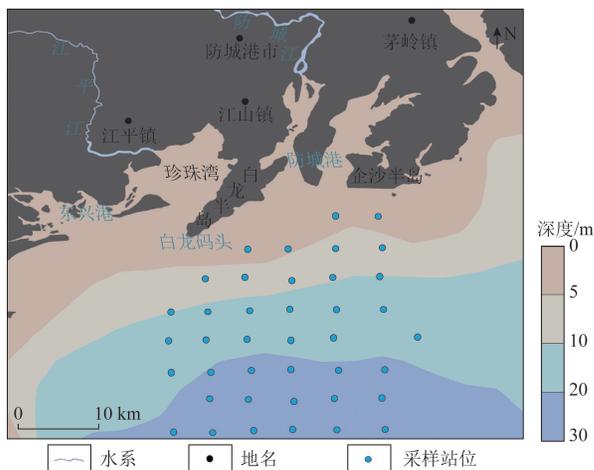


图1 研究区采样站分布

Fig.1 Sampling station location in the study area

### 1.2 采样站及方法

2021年9月在防城港海域采集表层海水40站,具体位置见图1。采用DGPS导航,到达采样区

域后采用有机玻璃取水器采集表层0.5 cm以下海水样品,采集样品出水后利用校准后的上海三信(SANXIN)多参数水质测试仪现场测试水样的酸碱度(pH值)、水温(sea-surface temperature, SST)、盐度(salinity, Sal)和溶解氧(dissolved oxygen, DO)等理化参数,并根据相应的测试项目添加试剂分瓶低温保存直至送样测试。样品的采集、保存及后期处理等均按照我国《GB/T 12763.4—2007 海洋调查规范第4部分:海水化学要素调查》<sup>[17]</sup>和《GB 17378.3—2007 海洋监测技术规范第3部分:样品采集、贮存与运输》<sup>[18]</sup>相关规定进行。

### 1.3 分析测试

样品测试分析在广西南宁矿产资源监督检测中心完成。分析测试依据《GB 17378.4—2007 海洋监测技术规范第4部分:海水分析》<sup>[19]</sup>,其中,Cu、Pb、Cd采用无火焰原子吸收分光光度法测定(Cu检出限0.2 μg/L, Pb检出限0.03 μg/L, Cd检出限0.01 μg/L); Zn采用火焰原子吸收分光光度法测定(检出限3.1 μg/L); As采用原子荧光法测定(检出限0.5 μg/L); NO<sub>3</sub>-N采用镉柱还原法测定(检出限4 μg/L); NO<sub>2</sub>-N采用萘乙二胺分光光度法测定(检出限12 μg/L); NH<sub>3</sub>-N采用靛酚蓝分光光度法测定(检出限20 μg/L); 无机磷(dissolved inorganic phosphorus, DIP)采用磷钼蓝分光光度法测定(检出限3 μg/L); 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)采用碱性高锰酸钾法滴定测定。测试过程中采用国家标准物质,设置空白样、标准样及10%的平行样进行质控,平行样误差低于5%。

### 1.4 评价方法

#### 1.4.1 水质综合污染指数法

水质综合污染指数法(water quality index, WQI)能够基于多种指标综合评价,是一种较为成熟且常用的水质评价方法<sup>[6,20]</sup>,其公式为

$$P_i = \frac{C_i}{B_i} \quad (1)$$

$$W_{Qi} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \quad (2)$$

式中:  $P_i$  为第  $i$  种元素的单因子水质指数;  $C_i$  为第  $i$  种元素的实测浓度, μg/L;  $B_i$  为第  $i$  种指标的的评价标准,本次研究采用国家一类海水水质标准, μg/L;  $P_i > 1$  则表明该指标超标;  $n$  为参与评价因子种类数,本研究为5种;  $W_{Qi}$  为研究站位综合污染指数,具体评价标准见表1。

表1 重金属水质综合污染等级划分

Tab.1 Classification of comprehensive pollution levels of heavy metal water quality

| $W_{Qi}$ 范围 | 污染程度 |
|-------------|------|
| [0, 1]      | 清洁级  |
| (1, 2]      | 轻度污染 |
| (2, 3]      | 中度污染 |
| >3          | 严重污染 |

#### 1.4.2 风险熵评价法

风险熵(risk quotient, RQ)评价法常用于评价海水中某一污染物对区域内海水生态系统的危害程度,已广泛应用于生态风险评价领域<sup>[21-22]</sup>。其公式为

$$R_Q = \frac{E_{EC}}{P_{NEC}}, \quad (3)$$

$$P_{NEC} = \frac{H_{CS}}{S_F}。 \quad (4)$$

式中:  $E_{EC}$  (estimated exposure concentration) 为环境暴露数据,本次研究采用海水中重金属实测值,  $\mu\text{g/L}$ ;  $P_{NEC}$  (predicted no effect concentration) 为预测无效浓度,通过公式(4)计算得到,  $\mu\text{g/L}$ ; 5%物种危害浓度(hazard concentration at 5%,  $H_{CS}$ )为生态系统中95%的物种不受危害时的最大重金属浓度<sup>[23]</sup>,本研究采用杜建国等<sup>[23]</sup>关于海洋生物构建的物种敏感性分析(species sensitivity distribution, SSD值)模型所计算的  $H_{CS}$ 值, Cu、Pb、Zn、Cd、As的  $H_{CS}$ 值分别为 3.46  $\mu\text{g/L}$ 、234.06  $\mu\text{g/L}$ 、25.54  $\mu\text{g/L}$ 、1.07  $\mu\text{g/L}$  和 25.54  $\mu\text{g/L}$ 。  $S_F$  (safety factor) 为安全毒性系数,取保守值5;  $R_Q$  为重金属污染的风险熵,评价标准为:  $R_Q$  处于(0, 0.1)时,为低生态风险,  $R_Q$  处于[0.1, 1)时,为中等生态风险,  $R_Q \geq 1$ 时,为高生态风险。

#### 1.4.3 富营养化指数

富营养化指数法(eutrophication index, EI)最早由 Gangshiyouli<sup>[24]</sup>于1972年提出,后经邹景忠等<sup>[25]</sup>将其与国内相关标准结合,形成多指标综合性相关海域富营养化程度,其公式为

$$E_1 = \frac{C_{OD} \times D_{IP} \times D_{IN} \times 10^6}{4\ 500}。 \quad (5)$$

式中:  $C_{OD}$ 、 $D_{IP}$ 和  $D_{IN}$ 分别为海水中化学需氧量、溶解无机磷和溶解无机氮的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $E_1$ 为富营养化指数,评价标准为:  $E_1$ 处于(0, 1)时,为贫营养化,  $E_1 \geq 1$ 时即为富营养化;其中,  $E_1$ 处于[1, 3]时,为轻度富营养化;  $E_1$ 处于(3, 9]时,为中度富营养化;  $E_1 > 9$ 则为重度富营养化。

#### 1.4.4 有机污染指数

有机污染指数法(organic pollution index, OPI)主要是针对水体中有机污染的一种综合评价方法<sup>[26]</sup>。它根据溶解氧(DO)、溶解无机氮(DIN)、溶解性无机磷(DIP)、化学需氧量(COD)这4项指标的等标污染指数的和来判断水质污染程度。计算公式为

$$O_{PI} = \frac{C_{ODi}}{C_{ODs}} + \frac{D_{INi}}{D_{INs}} + \frac{D_{IPi}}{D_{IPs}} - \frac{D_{Oi}}{D_{Os}}。 \quad (6)$$

式中:  $C_{ODi}$ 、 $D_{INi}$ 、 $D_{IPi}$ 和  $D_{Oi}$ 分别为研究海域各因子的实测浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_{ODs}$ 、 $D_{INs}$ 、 $D_{IPs}$ 和  $D_{Os}$ 分别为相应因子的二类海水水质标准,依次为 3  $\text{mg/L}$ 、0.3  $\text{mg/L}$ 、0.03  $\text{mg/L}$ 和 5  $\text{mg/L}$ ;  $O_{PI}$ 为对应站点的有机污染指数,评价标准为:  $O_{PI} < 0$ 时,水质良好;  $O_{PI}$ 处于(0, 1]时,水质较好;  $O_{PI}$ 处于(1, 2]时,水质轻微污染;  $O_{PI}$ 处于(2, 3]时,水质轻度污染;  $O_{PI}$ 处于(3, 4]时,水质中度污染;  $O_{PI} > 4$ 时,水质严重污染。

## 2 结果与分析

### 2.1 海水各因子含量及分布特征

防城港海域表层海水环境因子含量统计如表2所示,通过与《GB 3097—1997 海水水质标准》<sup>[27]</sup>对比发现研究区表层海水中重金属除 Cd 有1站位为二类水质外,其他均符合一类水质标准;  $D_0$ 有26站位处于一类水质,14站位为二类水质;  $C_{OD}$ 均为一类水质;对海洋环境影响较大的因子为  $D_{IN}$ 和  $D_{IP}$ ,  $D_{IN}$ 仅有2站位为一类水质,二类水质和三类水质各11站位,四类水质16站位;  $D_{IP}$ 有14站位为一类水质,10站位为二类水质,16站位为四类水质。综合来看,对研究海域海水影响较大的因子主要为  $D_{IN}$ 和  $D_{IP}$ ,  $D_{IN}$ 含量为0.12~1.13  $\text{mg/L}$ ,均值为0.4  $\text{mg/L}$ ;  $D_{IP}$ 含量为0.4~149  $\mu\text{g/L}$ ,均值为40  $\mu\text{g/L}$ 。二者三类及以下水质分别占研究区域的68%和40%。

变异系数(coefficient of variation, CV)常用来衡量因子的空间波动变化规律和受人类影响程度,一般认为  $C_V \leq 0.1$  属弱变异;  $C_V$  处于(0.1, 1)属中等变异;  $C_V \geq 1$  则为强变异<sup>[28]</sup>。研究海域表层海水中  $D_0$ 的  $C_V$  值为0.08,属弱变异,表明其空间离散性较小,分布较均匀。  $C_d$ 和  $D_{IP}$ 的  $C_V$  值均大于1,属强变异,说明其分布离散性较大,空间分布不均匀,受人类活动影响相对较大。海水中其他环境因子  $C_V$  值范围为0.23~

0.79,属中等变异,说明其离散性和空间分布均处于中等水平,受到不同程度的外界环境影响。

表2 研究区表层海水水质各因子统计

Tab.2 Statistics of the various factors for the surface seawater quality in study area

| 因子        | 含量范围        | 平均值   | 标准差  | $C_V$ | 一类水质 | 二类水质 | 三类水质 | 四类水质 |
|-----------|-------------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| Cu        | 0.3~2.00    | 0.80  | 0.37 | 0.47  | ≤5   | ≤10  | ≤50  | —    |
| Pb        | 0.06~0.77   | 0.17  | 0.13 | 0.77  | ≤1   | ≤5   | ≤10  | ≤50  |
| Zn        | ND~35.00    | 6.72  | 5.31 | 0.79  | ≤20  | ≤50  | ≤100 | ≤500 |
| Cd        | 0.01~1.34   | 0.20  | 0.31 | 1.56  | ≤1   | ≤5   | ≤10  | —    |
| As        | ND~1.30     | 1.00  | 0.23 | 0.23  | ≤20  | ≤30  | ≤50  | —    |
| $D_{O_2}$ | 5.12~7.48   | 6.20  | 0.50 | 0.08  | >6   | >5   | >4   | >3   |
| $C_{OD}$  | 0.23~1.43   | 0.70  | 0.27 | 0.39  | ≤2   | ≤3   | ≤4   | ≤5   |
| $D_{IN}$  | 0.12~1.13   | 0.40  | 0.20 | 0.49  | ≤0.2 | ≤0.3 | ≤0.4 | ≤0.5 |
| $D_{IP}$  | 0.40~149.00 | 40.00 | 0.06 | 1.30  | ≤15  | ≤30  | ≤45  | —    |

注:“ND”表示未检测到,“—”表示未规定限值。除  $D_{O_2}$ 、 $C_{OD}$ 、 $D_{IN}$  单位为 mg/L,所有因子单位均为  $\mu\text{g/L}$ 。

防城港海域表层海水主要环境因子含量分布如图2所示,平面图利用 Ocean data view 的 DIVA 插值法制作<sup>[29]</sup>。可以看出,各因子平面分布存在明显差异,Cu 高值区主要分布在研究区西北部 and 北部区域;Cd 高值区主要分布在研究区东北部;

As 高值区主要位于研究区中西部、西北部区域; $D_{IP}$  高值区位于防城港东湾出口区域; $D_{O_2}$  和  $C_{OD}$  高值区均分布在研究区西北部;Pb、Zn 和  $D_{IN}$  大部分区域均为低值区,高值区多由部分站位含量相对较高引起。

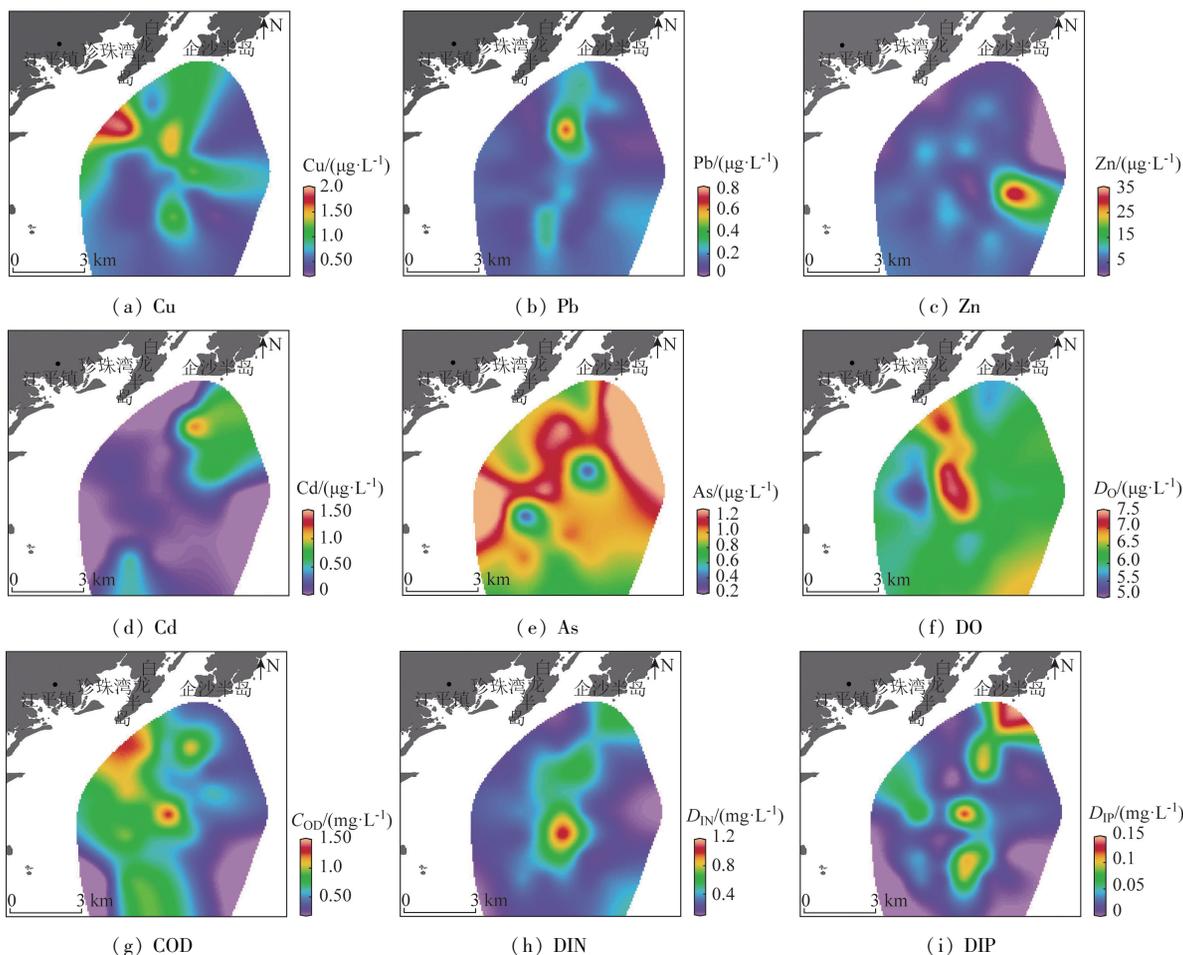


图2 研究区表层海水环境因子分布平面图

Fig.2 Distribution plan of the surface seawater environmental factors in the study area

## 2.2 污染评价

### 2.2.1 水质污染与风险评价

按照公式(1)和(2)计算得到防城港海域表层海水中水质单因子指数和水质综合指数,参与水质评价的因子有5种重金属以及 $C_{OD}$ 、 $D_{IN}$ 和 $D_{IP}$ ,结果如图3所示,单因子指数结果排序为 $D_{IP}$  (2.67) >  $D_{IN}$  (2.0) >  $C_{OD}$  (0.35) > Zn (0.34) > Cd (0.20) > Pb (0.167) > Cu (0.16) > As (0.05)。超标因子有 $D_{IP}$  (28 站位)、 $D_{IN}$  (39 站位)、Zn 和 Cd 各 1 站位。超标率分别为 70%、98%、2.5% 和 2.5%。

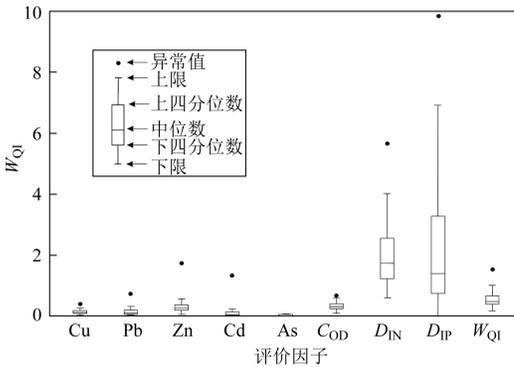


图3 研究区表层海水水质指数

Fig.3 Surface seawater quality index in the study area

$W_{QI}$ 值范围为0.19~1.53,均值为0.61,对 $W_{QI}$ 贡献较大的为 $D_{IP}$ 和 $D_{IN}$ ,贡献率分别为43%和34%。其中有34 站位 $W_{QI}$ 值小于1,为清洁级;6 站位处于轻微污染。 $W_{QI}$ 值分布情况如图4所示,其高值区主要分布在企沙半岛南部以及研究区中部海域,与 $D_{IP}$ 和 $D_{IN}$ 分布范围相似,表明受到这两个指标的影响明显,推测与企沙半岛工业污水排放及钦州湾沿岸海水养殖有关。

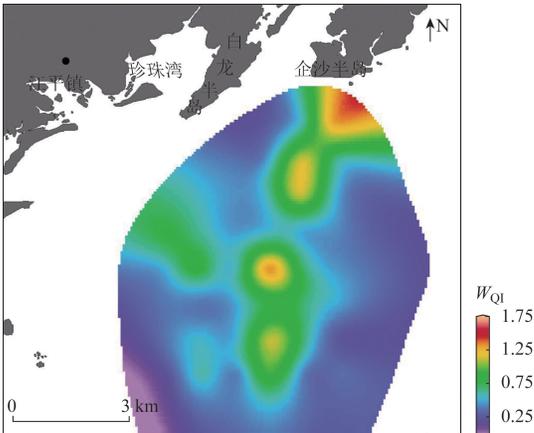


图4 研究区 $W_{QI}$ 分布

Fig.4  $W_{QI}$  distribution in the study area

### 2.2.2 重金属生态风险评价

利用公式(3)和(4)计算出防城港海域表层海水中5种重金属对海洋生物的风险熵如图5所示。可以看出,Pb的风险熵 $R_Q$ 值远低于0.1,表明Pb在研究海域生态风险较低,这可能与Pb对海洋生物的毒性较低有关<sup>[23]</sup>。As有2 站位为低生态风险,其他站位均为中等生态风险,Cu和Zn整体处于中-高生态风险,二者中等生态风险站位分别为11和18,高生态风险站位分别为29和22。Cd分布较为广泛,7 站位处于低生态风险,中等生态风险有24 站位,高生态风险有9 站位。综合来看,部分站位Cu、Cd和Zn对海洋生态环境具有较高生态风险,虽然评价结果与本次安全毒性系数 $S_F$ 取值保守有关,但结果也需引起重视。

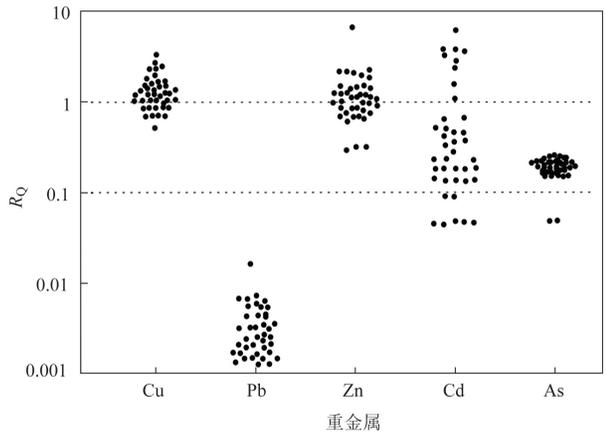


图5 研究区表层海水中5种重金属风险熵分布

Fig.5 Risk entropy distribution of five heavy metals in the surface seawater of the study area

## 2.3 富营养化及有机污染评价

利用公式(5)和(6)计算防城港海域表层海域海水富营养化指数及有机污染指数如图6所示,富营养化指数 $E_1$ 值范围为0.004 2~15.098,均值为2.777,有18 站位值小于1,为贫营养化,11 站位为轻度营养化,6 站位为中度营养化,5 站位为重度营养化;有机污染指数 $Q_{PI}$ 值均大于1,范围为1.960~9.546,均值为4.138,其中2 站位水质轻微污染,7 站位水质轻度污染,16 站位水质中度污染,15 站位水质严重污染。富营养化指数及有机污染指数分布相似,高值区均集中在企沙半岛南部海域及防城港航道。

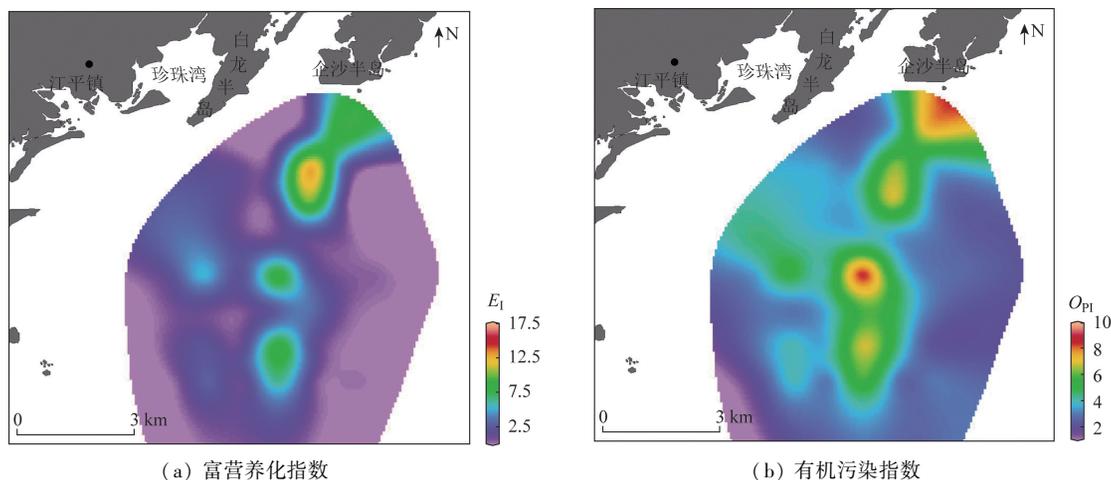


图6 研究区海水富营养化指数和有机污染指数统计及分布

Fig.6 Statistics and distribution of seawater eutrophication index and organic pollution index in the study area

### 3 讨论

#### 3.1 DIN 和 DIP 来源分析

DIN 和 DIP 是海洋动植物代谢循环的重要组成部分,也是海洋底层微生物和食物链的基础,其含量浓度能够指示海洋中生物新陈代谢规律以及有机物被利用程度<sup>[2]</sup>。研究区表层海水中 DIN 和 DIP 是导致水质状况超标的主要因子,其二类以下海水水质站分别占采样站位的 95% 和 65%。二者分布具有相似性,高值区均位于企沙半岛南部及研究区中部海域,通过收集资料和实地调查发现中部南北向的高值区为防城港航道,研究区潮流类型以往复流的全日潮为主,落潮流速大于涨潮流速,流向主要为 SN 向<sup>[30]</sup>,结合研究区位置,防城港东湾及企沙半岛沿岸遍布虾塘养殖,加之沿岸生活污水排放等导致企沙半岛南部海域 DIN 和 DIP 浓度较高。落潮时,近岸海水沿航道向南运移,所以航道上出现高值。综合来看,研究区 DIN、DIP 主要受

沿岸人类活动的影响。

#### 3.2 海水环境因子与重金属相关性

海水的理化性质会不同程度的影响海水中重金属分布<sup>[31]</sup>,本研究选取常用海水指标酸碱度(pH 值)、盐度(Sal)和水温(SST)与海水中重金属含量进行相关性分析(表3)。结果表明,Cu 与 Pb 呈显著正相关性显著( $p < 0.05$ ),Cu 与 Sal、Cd 与 pH 值呈显著负相关( $p < 0.01$ ),表明 Sal 对 Cu 含量具有一定的控制作用,pH 值则是影响 Cd 分布的主要因素,一般来说人类活动下废水排放是影响海水 Sal 和 pH 值的主要因素<sup>[6]</sup>,这表明 Cu 和 Cd 可能受人类活动影响明显; Cu、Pb、Zn、Cd、As 与 SST 之间不具有相关性。一般来说高水温有利于重金属的溶解扩散<sup>[6]</sup>,因此往往低纬度地区出现一定程度的重金属富集。研究区海水理化性质与重金属基本不具有显著相关性,这表明重金属含量受海水理化性质影响较小可能主要受潮汐、入海河流及沿岸物质输入<sup>[14,16]</sup>、人类经济活动等因素的影响,因此需要对其来源进一步分析。

表3 研究区重金属元素与 pH 值、Sal 及 SST 的相关系数

Tab.3 Correlation coefficients of heavy metal elements and pH, Sal, SST in the study area

| 元素及海水指标 | Cu        | Pb     | Zn     | Cd        | As     | pH     | Sal    | SST |
|---------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|-----|
| Cu      | 1         |        |        |           |        |        |        |     |
| Pb      | 0.301 *   | 1      |        |           |        |        |        |     |
| Zn      | 0.30      | 0.096  | 1      |           |        |        |        |     |
| Cd      | 0.001     | -0.085 | -0.036 | 1         |        |        |        |     |
| As      | 0.172     | -0.092 | -0.026 | 0.066     | 1      |        |        |     |
| pH 值    | -0.076    | -0.025 | 0.158  | -0.449 ** | -0.180 | 1      |        |     |
| Sal     | -0.409 ** | -0.034 | 0.180  | -0.03     | -0.195 | -0.076 | 1      |     |
| SST     | 0.083     | 0.05   | -0.058 | -0.197    | 0.028  | 0.221  | -0.423 | 1   |

注: \* 在 0.05 级别(单尾),相关性显著; \*\* 在 0.01 级别(双尾),相关性显著。

### 3.3 重金属来源分析

为进一步讨论防城港海域表层海水中重金属来源,利用 SPSS 进行主成分分析经因子分析后提取 3 个主成分(表 4),方差累计贡献率为 75.291%,可以代表主要污染源信息。其中主成分 1(PC1)的方差贡献率为 29.835%,重金属 Cu 和 Pb 载荷较高,表明二者可能具有相似的来源,相关性分析二者也具有显著相关性。前人研究表明船舶尾气是海水中 Pb 的主要来源,大型船只多含有 Cu<sup>[32]</sup>,研究区 Cu 和 Pb 高值区主要分布在航道附近,白龙码头南部海域也分布 Cu 高值区,因此可以认为 PC1 主要代表海洋运输的污染源。主成分 2(PC2)的方差贡献率为 24.203%,重金属 Cd 和 As 因子载荷相对较高,As 高值区大致呈 NW 向分布在研究区北部海域,Cd 高值区在研究东北部,富 As 饵料是海洋中 As 的主要来源,而研究区东北部企沙半岛近岸的工业废水是研究区 Cd 污染的主要来源<sup>[15,33]</sup>。研究区东部的钦州湾海域及其近岸养殖业及工业较发达<sup>[6]</sup>,钦州湾海域较高浓度的 Cd 和 As 在北部湾逆时针环流<sup>[34]</sup>的作用下向西输送,在研究区相对富集,因此可以认为 PC2 主要来自于海水养殖业和工业废水。主成分 3(PC3)的方差贡献率为 21.253%,载荷较高的元素为 Zn,达到 0.961,其他重金属在该主成分上载荷均较低,王毅等<sup>[16]</sup>研究表明防城港近岸海域及河口溶解态重金属中 Zn 含量最高且由河口到海浓度呈下降趋势,说明陆源输入是研究区海水中 Zn 的主要来源,此外船舶合金、冶金、电子产品制造和核电项目等工业废水、农业废水及生活污水,因此推测 PC3 代表了自然背景的岩石风化物及制造业、污水排放等混合源输入。

表 4 研究区表层海水重金属主成分载荷分布  
Tab. 4 Main component load distribution of heavy metals in the surface seawater of the study area

| 变量      | 因子载荷   |        |        |
|---------|--------|--------|--------|
|         | PC1    | PC2    | PC3    |
| Cu      | 0.822  | 0.246  | -0.047 |
| Pb      | 0.745  | -0.303 | 0.156  |
| Zn      | 0.074  | 0.010  | 0.961  |
| Cd      | -0.204 | 0.650  | 0.169  |
| As      | 0.212  | 0.748  | -0.171 |
| 特征值     | 1.742  | 1.560  | 1.363  |
| 贡献率/%   | 29.835 | 24.203 | 21.253 |
| 累计贡献率/% | 29.835 | 54.038 | 75.291 |

主成分 - 多元线性回归模型(Principal Component Analysis - Multiple Linear Regression, PCA - MLR)是利用降维的方法,将原有多个变量通过线性变换转化为数目较少的新变量(主成分),利用新变量在各组分上的载荷,推断其所反映的污染物来源,而后通过多元线性回归方差定量计算各种来源贡献率<sup>[35]</sup>。为了进一步讨论 3 种重金属主要来源的相对贡献率,以标准化后的 5 种重金属含量之和为因变量,以 3 种主成分因子得分为自变量,得到标准化后的回归方程为

$$C = 0.211 \times P_{C1} + 0.093 \times P_{C2} + 0.865 \times P_{C3} \quad (7)$$

式中:  $C$  为标准化后的 5 种重金属含量之和;  $P_{C1}$ 、 $P_{C2}$ 、 $P_{C3}$  分别代表因子分析提取的 3 种主成分。该回归方程  $R^2$  为 0.941,表明拟合效果较高。通过计算,海洋运输来源的贡献率为 18%,海水养殖及工业废水的贡献率为 8%,混合输入源贡献率为 74%。

## 4 结论

(1)防城港海域表层海水状况整体较好,5 种重金属和 DO、COD 等指标均优于二类海水水质标准,对该海域影响较大的因子为 DIN 和 DIP,表层海水受 DIN 和 DIP 影响的三类及以下水质分别占研究区域的 68% 和 40%。

(2)单因子评价表明防城港海域表层海水中超标因子主要为 DIP 和 DIN,超标率分别为 70% 和 98%。水质综合污染指数法评价表明大部分区域为清洁级,仅 6 站位处于轻微污染级别。重金属风险熵评价结果显示,防城港海域主要风险重金属元素为 Cu、Cd 和 Zn。

(3)防城港表层海水富营养化指数  $E_I$  值为 0.004 2 ~ 15.098,均值 2.777,有 55% 站位处于富营养化状态;有机污染指数  $O_{PI}$  值范围为 1.960 ~ 9.546,均值为 4.138,均处于污染状态。富营养化和有机污染严重区域均集中在企沙半岛南部海域及防城港航道。

(4)防城港海域表层海水中 DIN 和 DIP 主要受海水养殖业和沿岸污水排放的影响。通过主成分分析表明 5 种重金属主要来源有海洋运输、海水养殖及工业废水和混合输入源,相对贡献率分别为 18%、8% 和 74%。

## 参考文献(References):

- [1] Chen Y. Analysis on the evolution trend of seawater quality and eutrophication in Tianjin Hangu agricultural and fishery area from 2010 to 2019[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 245: 02024.
- [2] 朱志雄, 骆丽珍, 陈石泉, 等. 海南小海海水富营养化和重金属特征分析与评价[J]. 海洋湖沼通报, 2020(5): 131-138.  
Zhu Z X, Luo L Z, Chen S Q, et al. Analysis and evaluation of eutrophication of seawater and characteristics of heavy metal in Xiaohai, Hainan [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2020(5): 131-138.
- [3] Ding X G, Ye S Y, Yuan H M, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in coastal surface sediments in the Hebei Province offshore area, Bohai Sea, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 131: 655-661.
- [4] Guo G H, Wu F C, Xie F Z, et al. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(3): 410-418.
- [5] 杨静, 张仁铎, 赵庄明, 等. 近25年广西北部湾海域营养盐时空分布特征[J]. 生态环境学报, 2015, 24(9): 1493-1498.  
Yang J, Zhang R D, Zhao Z M, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of nutrients in the coastal seawater of Guangxi Beibu gulf during the past 25 years[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(9): 1493-1498.
- [6] 阎琨, 庞国涛, 邢新丽, 等. 广西企沙半岛近岸表层海水重金属分布、来源及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2023, 42(1): 89-96.  
Yan K, Pang G T, Xing X L, et al. Distribution, source analysis and ecological risk assessment of heavy metals in surface seawater near Qisha Peninsula, Guangxi [J]. Marine Environmental Science, 2023, 42(1): 89-96.
- [7] 赖俊翔, 陈宪云, 柯珂, 等. 广西防城港市近岸海域营养盐分布及富营养化研究[J]. 海洋技术, 2013, 32(3): 63-69, 91.  
Lai J X, Chen X Y, Ke K, et al. Study on nutrients distribution and eutrophication in the coastal waters of Fangchenggang, Guangxi[J]. Ocean Technology, 2013, 32(3): 63-69, 91.
- [8] 李志文, 左秀玲, 滕君灿. 基于GIS的中国近岸海域1950-2020年赤潮时空变异格局[J]. 环境科学学报, 2023, 43(6): 203-214.  
Li Z W, Zuo X L, Teng J C. GIS-based temporal and spatial patterns of red tides in the coastal waters of China from 1950 to 2020[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(6): 203-214.
- [9] 徐敏, 韩保新, 龙颖贤. 钦州湾海域氮磷营养盐近30年变化规律及其来源分析[J]. 环境工程技术学报, 2012, 2(3): 253-258.  
Xu M, Han B X, Long Y X. Analysis of the variation trend and sources of nitrogen and phosphorus in Qinzhou Bay in the last 30 years [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2012, 2(3): 253-258.
- [10] 劳齐斌, 刘国强, 高劲松, 等. 钦州湾养殖区营养盐分布特征及富营养化状况研究[J]. 海洋环境科学, 2021, 40(3): 407-416.  
Lao Q B, Liu G Q, Gao J S, et al. Study on the characteristics and eutrophication of nutrients in the mariculture farms of Qinzhou Bay, South China [J]. Marine Environmental Science, 2021, 40(3): 407-416.
- [11] 温玉娟, 徐轶肖, 黎慧玲, 等. 广西北部湾近岸海域营养盐与富营养化状态研究[J]. 广西科学, 2022, 29(3): 541-551.  
Wen Y J, Xu Y X, Li H L, et al. Nutrient and Eutrophication in Coastal Waters of Beibu Gulf in Guangxi [J]. Guangxi Sciences, 2022, 29(3): 541-551.
- [12] 黄向青, 林进清, 张顺枝, 等. 广西钦州湾-北海海域海水重金属分布与评价[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(5): 729-735, 762.  
Huang X Q, Lin J Q, Zhang S Z, et al. Seawater heavy metal distribution and quality assessment in Qinzhou Bay-Beihai waters of Guangxi coast [J]. Marine Environmental Science, 2013, 32(5): 729-735, 762.
- [13] 许尤厚, 廖日权, 粟佳, 等. 钦州湾东部海域表层水和浮游生物中六种重金属含量和污染评价研究[J]. 海洋与湖沼, 2017, 48(5): 960-969.  
Xu Y H, Liao R Q, Su J, et al. The content and pollution evaluation of six heavy metals in surface water and plankton in the eastern area of Qinzhou Bay [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2017, 48(5): 960-969.
- [14] 雷学铁, 粟启仲, 刘国强, 等. 防城港西湾及邻近海域水体重金属的季节性和年际变化特征[J]. 广西科学, 2022, 29(3): 511-521.  
Lei X T, Su Q Z, Liu G Q, et al. Seasonal and interannual variation of heavy metals in west bay and its adjacent area of Fangchenggang Bay [J]. Guangxi Sciences, 2022, 29(3): 511-521.
- [15] 庞国涛, 阎琨, 李伟. 广西防城港近岸表层沉积物重金属分布特征及污染评价[J]. 中国地质调查, 2022, 9(1): 82-90.  
Pang G T, Yan K, Li W. Distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in coastal surface sediments of Fangchenggang in Guangxi [J]. Geological Survey of China, 2022, 9(1): 82-90.
- [16] 王毅, 王少鹏, 王英辉, 等. 防城港近岸海域及河口溶解态重金属污染特征[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2018, 43(5): 2069-2078.  
Wang Y, Wang S P, Wang Y H, et al. Pollution characteristics of dissolved heavy metals in nearshore and estuary of Fangchenggang [J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2018, 43(5): 2069-2078.
- [17] 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/T12763.4—2007 海洋调查规范第4部分: 海水化学要素调查[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. GB/T12763.4—2007 Specifications for Oceanography

- graphic Survey – Part 4; Survey – Part 4; Survey of Chemical Parameters in Sea Water [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [18] 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. GB 17378.3—2007 The Specification for Marine Monitoring – Part 3: Sample Collection Storage and Transportation [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [19] 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 17378.4—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, 2008. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. GB 17378.4—2007 The Specification for Marine Monitoring – Part 4: Seawater Analysis [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [20] 宁阳明, 尹发能. 水污染指数法和模糊综合评价法在水质评价中的应用 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 48(6): 57–63. Ning Y M, Yin F N. Application of water pollution index method and fuzzy comprehensive evaluation method in water quality evaluation [J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2020, 48(6): 57–63.
- [21] Wheeler J R, Grist E, Leung K, et al. Species sensitivity distributions; data and model choice [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1–12): 192–202.
- [22] Zhi W, Yun D, Chao Y, et al. Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China [J]. Science of The Total Environment, 2017, 609: 1423–1432.
- [23] 杜建国, 赵佳懿, 陈彬, 等. 应用物种敏感性分布评估重金属对海洋生物的生态风险 [J]. 生态毒理学报, 2013, 8(4): 561–570. Du J G, Zhao J Y, Chen L, et al. Assessing ecological risks of heavy metals to marine organisms by species sensitivity distributions [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(4): 561–570.
- [24] Gangshiyouli. The pollution of shallow sea and the occurrence of red tide, mechanism of the occurrence of red tide in Inner Bay [R]. Japan Aquatic Resources Protection Association, 1972: 58–76.
- [25] 邹景忠, 董丽萍, 秦保平. 渤海湾富营养化和赤潮问题的初步探讨 [J]. 海洋环境科学, 1983, 2(2): 45–58. Zhou J Z, Dong L P, Qin B P. Preliminary discussion on eutrophication and red tide in Bohai Bay [J]. Marine Environmental Science, 1983, 2(2): 45–58.
- [26] 国家海洋局. HY/T084–2005 海湾生态监测技术规程 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. State Oceanic Administration. HY/T084–2005 Technical Specification for Eco – Monitoring of Bay [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [27] 国家环境保护局. GB 3097—1997 海水水质标准 [S]. 北京: 环境科学出版社, 2004. State Environmental Protection Agency. GB 3097—1997 Marine Water Quality Standard [S]. Beijing: China Environmental Press, 2004.
- [28] 崔志谋, 史小红, 赵胜男, 等. 基于 PCA – APCS – MLR 模型的乌梁素海表层沉积物重金属时空分布及来源解析 [J]. 环境科学, 2024, 45(3): 1415–1427. Cui Z M, Shi X H, Zhao S N, et al. Spatiotemporal distribution and source analysis of heavy metals in surface sediments in lake ulansuhai based on PCA – APCS – MLR model [J]. Environmental Science, 2024, 45(3): 1415–1427.
- [29] Schlitzer R. Ocean Data View [EB/OL]. (2022–04–04). <https://odv.awi.de>.
- [30] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志. 第十二分册, 广西海湾 [M]. 北京: 海洋出版社, 1993. Editorial Committee of Chinese Gulf. Chinese Gulf; vol. 12 [M]. Beijing: Ocean Press, 1993.
- [31] 贺志鹏, 宋金明, 张乃星, 等. 南黄海表层海水重金属的变化特征及影响因素 [J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1153–1162. He Z P, Song J M, Zhang N X, et al. Variation characteristics and controlling factors of heavy metals in the South Yellow Sea surface seawaters [J]. Environmental Science, 2008, 29(5): 1153–1162.
- [32] 罗万次, 苏搏, 刘熊, 等. 广西北仑河口红树林保护区表层海水溶解态重金属时空分布及其影响因素 [J]. 海洋通报, 2014, 33(6): 668–675. Luo W C, Su B, Liu X, et al. Spatial and temporal distributions and influence factors of the dissolved heavy metals in surface water in the mangrove reserve at the Beilun River Estuary in Guangxi [J]. Marine Science Bulletin, 2014, 33(6): 668–675.
- [33] 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. Yan K, Pang G T, Xing X L, et al. Distribution, source and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of Qinzhou bay, Guangxi [J]. Marine Environmental Science, 2023, 42(2): 237–245.
- [34] 许冬. 北部湾东部末次冰消期以来的沉积记录及现代沉积格局的形成 [D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2014. Xu D. Sedimentary Records Since Last Deglaciation and the Formation of Modern Sedimentary Pattern in Eastern Beibu Gulf [D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [35] 边璐, 李田, 侯娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源 [J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3840–3846. Bian L, Li T, Hou J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China [J]. Environmental Science, 2013, 34(10): 3840–3846.

## Analysis and evaluation of heavy metal and eutrophication characteristics in the surface seawater of Fangchenggang Sea in Guangxi

PANG Guotao<sup>1,2,3</sup>, LI Wei<sup>1,2,3</sup>, YANG Yuanzhen<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaolei<sup>1,2,4</sup>, LUO Junsheng<sup>1,2</sup>, MA Ruqiang<sup>1,2</sup>  
(1. *Yantai Center of Coastal Zone Geological Survey, China Geological Survey, Shandong Yantai 264000, China*; 2. *Ministry of Natural Resources Observation and Research Station of Land – Sea Interaction Field in the Yellow River Estuary, Shandong Yantai 264000, China*; 3. *Key Laboratory of Natural Resource Coupling Process and Effects, Beijing 100055, China*;  
4. *College of Marine Earth Sciences, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China*)

**Abstract:** The research on heavy metals and nutrients in seawater is of great significance to the understanding of the balance of marine ecosystems, the assessing of the quality of marine environment, and the formulating of the protection strategies. In order to study the water quality of the surface seawater in Fangchenggang sea, the authors carried out an investigation in Fangchenggang sea in September 2021 to analyze the Dissolved Oxygen (DO), Chemical Oxygen Demand (COD), Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN), Dissolved Inorganic Phosphorus (DIP), and 5 heavy metal contents (Cu, Pb, Cd, Zn, As) of the seawater. The seawater quality was evaluated using single factor index, water quality index, organic pollution index, and eutrophication index. The results show that except for DIN and DIP, all the other factors in the surface seawater of Fangchenggang sea are superior to Class II seawater quality standard. The single factor evaluation show that the main exceeding factors were DIP and DIN, with the exceeding rates of 70% and 98%, respectively. The comprehensive pollution index method for water quality evaluation indicates that the entire sea is in mild or above pollution. The evaluation results of heavy metal risk entropy show that the main risk elements in Fangchenggang sea are Cu, Cd, and Zn. The whole sea area is in organic pollution state based on eutrophication index and organic pollution index, and 55% of the area is in eutrophic state, mostly concentrated in the southern waters of Qisha Peninsula and Fangchenggang waterway. Further analysis indicates that DIN and DIP are mainly affected by the marine aquaculture industry and coastal sewage discharge. The main sources of the five heavy metals are marine transportation, marine aquaculture and industrial wastewater discharge, mixed input source, with the relative contribution rates of 18%, 8%, and 74%, respectively. This could provide some scientific basis for the sustainable development, marine environmental protection, and governance of Fangchenggang sea.

**Keywords:** Fangchenggang sea; surface water; heavy metal; comprehensive pollution index; eutrophication; organic pollution

(责任编辑: 王晗)