

# 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

李嘉怡<sup>1,2,3,4,5</sup>, 董汉英<sup>6</sup>, 牛丽霞<sup>2,3,4,5,7</sup>, 杨清书<sup>2,3,4,5,7</sup>,  
罗向欣<sup>2,3,4,5,7</sup>, 张涛<sup>2,3,4,5,7</sup>

(1.中山大学 海洋科学学院, 广东 珠海 519082; 2.中山大学 河口海岸研究所, 广东 广州 510275; 3.河口水利技术国家地方联合工程实验室, 广东 广州 510275; 4.广东省海岸与岛礁工程技术研究中心, 广东 广州 510275; 5.南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东 珠海 519082; 6.中山大学 大气科学学院, 广东 珠海 519082; 7.中山大学 海洋工程与技术学院, 广东 珠海 519082)

**摘要:**为研究珠江虎门河口悬浮物中重金属的分布特征及其污染风险,为重金属的污染防控和治理提供科学依据,本文于 2017 年 8 月在该海域内布设固定观测点进行 27 h 连续水文观测,共采集了 81 个悬浮物样品,在室内测定其 Zn、Cu、Ni、Mn、Pb 和 Cr 共 6 种重金属元素的含量。在此基础上,利用 Pearson 相关性分析、因子分析和潜在生态风险评价指数等方法,对虎门河口悬浮物中重金属的含量特征、来源和污染风险等进行分析。结果表明:6 种重金属元素的平均含量为 Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni,且其含量变化与悬浮物浓度变化具有显著的正相关性;来源分析表明,Cu、Zn、Mn 主要源于北江采矿业和冶金厂排放,Ni、Pb、Cr 主要源于虎门河口附近的蓄电池等制造业排放;潜在生态风险指数评价结果表明,虎门河口综合潜在生态风险主要为低风险水平,6 种元素中 Cu、Pb 对生态风险贡献率最大,两者贡献率之和高达 80% 以上,为主要污染防治元素。

**关键词:**重金属; 因子分析; 生态风险; 虎门河口

中图分类号:P734;X820.4

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2021)02-0184-06

## The characteristics and risk assessments of heavy metals in suspended particulate matter during summer in the Humen outlet of the Pearl River Estuary

LI Jia-yi<sup>1,2,3,4,5</sup>, DONG Han-ying<sup>6</sup>, NIU Li-xia<sup>2,3,4,5,7</sup>, YANG Qing-shu<sup>2,3,4,5,7</sup>,  
LUO Xiang-xin<sup>2,3,4,5,7</sup>, ZHANG Tao<sup>2,3,4,5,7</sup>

(1.School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 2.Institute of Estuarine and Coastal Research, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3.State and Local Joint Engineering Laboratory of Estuarine Hydraulic Technology, Guangzhou 510275, China; 4.Guangdong Provincial Engineering Research Center of Coasts, Islands and Reefs, Guangzhou 510275, China; 5.Southern Laboratory of Ocean Science and Engineering, Zhuhai 519082, China; 6.School of Atmospheric Sciences, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 7.School of Marine Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China)

收稿日期:2020-01-22, 修订日期:2020-06-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0402600);国家自然科学基金项目(41506104);中山大学青年教师培育项目(76170-31610006)

作者简介:李嘉怡(1995—),女,广东江门人,硕士研究生,主要研究方向为物理海洋学、河口环境过程, E-mail:lijy286@mail2.sysu.edu.cn

通讯作者:罗向欣(1983—),男,湖南娄底人,理学博士,讲师,主要研究方向为河口海岸沉积动力过程、河口环境过程等, E-mail:luoxx6@mail.sysu.edu.cn

**Abstract:** Based on the 27-hour continuous investigations in August 2017 in the Humen outlet of the Pearl River Estuary, this study aimed to examine the characteristics and risks of heavy metals in suspended particulate matter, and thus to provide a scientific basis for the pollution prevention of heavy metals. Field samples of suspended particulate matter ( $N=81$ ) were collected, and the contents of six heavy metal elements, namely Zn, Cu, Ni, Mn, Pb and Cr were measured in lab. In this study, Pearson correlation analysis, factor analysis and potential ecological risk assessment index were introduced to analyze the characteristics, sources, and pollution risks of heavy metals in suspended particulate matter. The findings showed that the averaged contents of six heavy metals exhibited a clear decreasing trend as Mn, Zn, Cu, Cr, Pb and Ni, and their contents have a significant positive correlation with the concentrations of suspended particulate matter. The source analyses demonstrated that Cu, Zn, and Mn were mainly originated from mining industry and metallurgical plants from the North river, while Ni, Pb, and Cr were mainly originated from manufacturing industry such as batteries near the Humen outlet. In addition, the overall potential ecological risk was classified at a low risk level based on the results of potential ecological risk assessment. Moreover, Cu and Pb contributed the most to the ecological risks, the combined contribution rate accounting for  $>80\%$ . Therefore, Cu and Pb were the main pollution controls, which should be paid more attention for safety.

**Key words:** heavy metal; factor analysis; ecological risk; Humen outlet

重金属是海洋环境中主要的污染物之一,具有环境持久性、毒性和生物累积性的特点<sup>[1-2]</sup>。一旦生物体吸入重金属,它们将通过食物网保存并累积起来<sup>[3]</sup>,对生态环境具有潜在的危害性<sup>[1]</sup>。珠江河口地处海洋、河流和陆地间的过渡地区,是自然环境与人类开发活动相互作用的活跃区域<sup>[4]</sup>,也是典型的生态环境脆弱区域。随着经济社会发展,珠江流域的城市污水、工业排污和农业废水等逐渐增多<sup>[5]</sup>,近年来重金属污染事件常有发生,如2005年广东北江韶关段出现严重的镉污染、2011年云南曲靖南盘江(珠江西江源头)出现铬污染等,重金属对环境的危害应引起各方的重视。

虎门河口是珠江八大河口之一,因其径流量小、槽床容积大,造成进潮量大并发育成潮汐作用占优势的河口<sup>[6]</sup>,其潮汐类型属于不规则半日混合潮型<sup>[7]</sup>。虎门上游流经广东省会城市广州市和制造业非常发达的东莞市,两城市的生活排污和工业废水对水环境的污染不可忽视。《2017年中国海洋生态环境状况公报》数据显示<sup>[8]</sup>,珠江携带入海的重金属量高达2935 t,仅次于长江。水环境中的重金属不仅可以溶解于水中,还可以附着于悬浮物上,随着水流迁移转化。悬浮物的比表面积大,吸附重金属的能力强<sup>[9]</sup>,是重金属在水环境中输移的重要载体。目前,珠江三角洲重金属的研究以沉积物<sup>[1, 10-11]</sup>为主,对悬浮

物中重金属的研究<sup>[9, 12]</sup>还比较少。在这一背景下,探究虎门河口悬浮物中重金属含量分布特征及其污染风险,对虎门河口及珠江水系重金属污染防治具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与分析

2017年8月在虎门河口布设固定测点(图1),进行垂线27 h连续水文观测及水样采集。现场每1 h采集垂线3层(表层、中层、底层)水样,共81个样品,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,保存滤膜,并运回实验室待处理。样品运回实验室后,

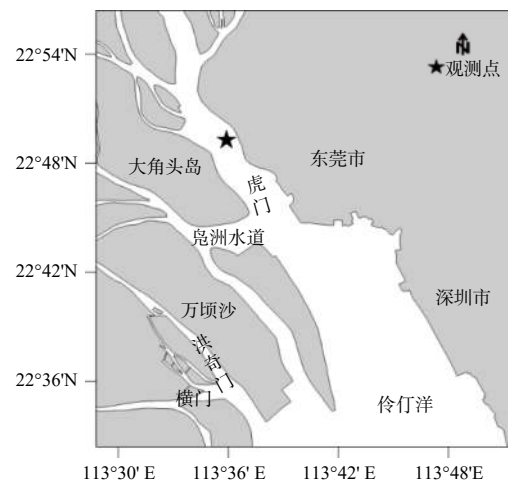


图1 观测点

Fig. 1 Observation site

分析测定水样的悬沙浓度以及6种重金属元素Zn、Cu、Ni、Mn、Pb和Cr的颗粒相含量。样品的采集、贮存和运输均按照海洋监测规范<sup>[13]</sup>的相关要求进行。

在实验室内,滤膜经45℃烘干后称重,测定水样的悬沙浓度后,采用HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>对样品进行前处理,再用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定样品中各种重金属元素的含量。为保证实验的准确性,在每批前处理样品中,加入两个0.1 g(±0.0001 g)水系沉积物标准参考样(GBW07312)和两个空白滤膜样进行质量控制。质量控制样品按实验步骤进行前处理,并测定回收率,各元素的回收率为90%~110%。实验过程所使用的器皿均用25%硝酸(GR)浸泡24 h,并用去离子水清洗3~5次后自然晾干,实验用水均为去离子水,实验用酸均为优级纯。

使用IBM SPSS Statistics 22数理统计软件对实验数据进行特征统计、相关性分析、因子分析等数据处理分析。

## 1.2 污染评价方法及标准

本文采用的潜在生态风险指数评价方法<sup>[14]</sup>是由瑞典学者Hakanson在1980年提出的,作为一种水污染防治的诊断工具,被国内外学者广泛应用<sup>[1, 12, 15]</sup>,其计算公式为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i = T_r^i \cdot \frac{C_i}{C_n^i} \quad (1)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (2)$$

式中:RI为n种重金属的综合潜在生态风险指数;E<sub>r</sub><sup>i</sup>为重金属i的潜在风险系数;T<sub>r</sub><sup>i</sup>为重金属i的毒性响应系数,Cu、Zn、Pb、Cr的毒性响应系数分别为5、1、5、2,Hakanson并未对Ni、Mn的毒性响应系数进行赋值,本文参照海水水质标准<sup>[16]</sup>及相关文献<sup>[1, 12]</sup>,对Ni、Mn的毒性响应系数分别取值5、1;C<sub>f</sub><sup>i</sup>为重金属i的污染系数;C<sub>i</sub>为

重金属i的实测含量;C<sub>n</sub><sup>i</sup>为重金属i的评价参比值,本文采用珠江口沉积物中重金属背景值<sup>[17-18]</sup>,Zn、Cu、Ni、Mn、Pb、Cr的背景值分别为94.3 mg/kg、16.1 mg/kg、30.3 mg/kg、306.8 mg/kg、21.9 mg/kg、69.3 mg/kg。

根据Hakanson对RI的分级原则,结合本文的实际情况对RI的分级标准进行适当调整,确定了适合本文的分级标准(表1)。

表1 潜在生态风险指数分级

Tab.1 The degree of potential ecological risk index

潜在生态 风险程度	指数类型	
	潜在风险系数 E <sub>r</sub> <sup>i</sup>	综合潜在生态 风险指数RI
低	E <sub>r</sub> <sup>i</sup> <40	RI<95
中等	40≤E <sub>r</sub> <sup>i</sup> <80	95≤RI<190
中高	80≤E <sub>r</sub> <sup>i</sup> <160	190≤RI<380
高	160≤E <sub>r</sub> <sup>i</sup> <320	—
极高	E <sub>r</sub> <sup>i</sup> ≥320	RI≥380

## 2 结果与讨论

### 2.1 重金属的含量特征

虎门河口夏季颗粒相重金属含量的变化范围分别是:Zn为1.915~54.662 μg/L、Cu为2.411~17.498 μg/L、Ni为0~6.233 μg/L(0表示低于检出限)、Mn为16.514~119.361 μg/L、Pb为0.667~11.682 μg/L、Cr为0.88~11.889 μg/L。由表2可知,各元素含量排序为Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni。在垂向上,底层各元素含量较表层和中层有明显的增大;而表层和中层各元素的平均含量差异较小,且6种元素表层>中层的比例均约为(50±5)%,表明表层和中层各元素的含量没有显著差异。在6种重金属元素中,Mn、Zn含量占累计含量的绝大部分,约为80%,其中Mn含量超过50%。各元素的平均含量满足海水水质标准<sup>[16]</sup>二类或以上水质要求。

表2 虎门河口夏季悬浮物中重金属平均含量(μg/L)

Tab.2 Average concentration of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

层次	Zn	Cu	Ni	Mn	Pb	Cr	累计含量
表层	16.649	6.164	1.301	40.432	3.175	3.779	71.500
中层	16.714	6.411	1.526	41.766	2.968	3.669	73.053
底层	18.809	8.117	2.095	53.365	3.735	4.903	91.025
垂线平均	17.691	6.771	1.592	44.682	3.224	4.180	78.138

悬沙是重金属迁移转换的载体, 重金属的含量特征与悬沙浓度有着非常密切的联系<sup>[9,12]</sup>。悬浮物中6种重金属元素的含量、累计含量和悬沙浓度在不同水层及垂线平均的逐时变化如图2所示。在涨潮或落潮过程中, 不同水层中重金属含量变化趋势与悬沙浓度变化一致, 在憩流时段转向急流时段有上升趋势, 而后又下降至下一憩流时段。因此, 在涨、落潮周期内, 重金属含量变化呈现周期性变化, 急流和憩流时段分别

出现极大值和极小值。例如, 在第25时刻出现了观测期间的重金属含量最高值, 此时正处于落向低低潮的急流时段, 流速达到最大值, 接近1 m/s, 同时悬沙浓度也达到了最大值。相关性分析表明, 各元素含量、累计含量与悬沙浓度间的相关系数高达0.70以上, 在 $p<0.01$ 水平下显著正相关。因此, 虎门口颗粒相重金属含量受控于悬沙浓度的变化, 在涨、落潮周期内的变化呈现出与悬沙浓度相似的周期性变化特征。

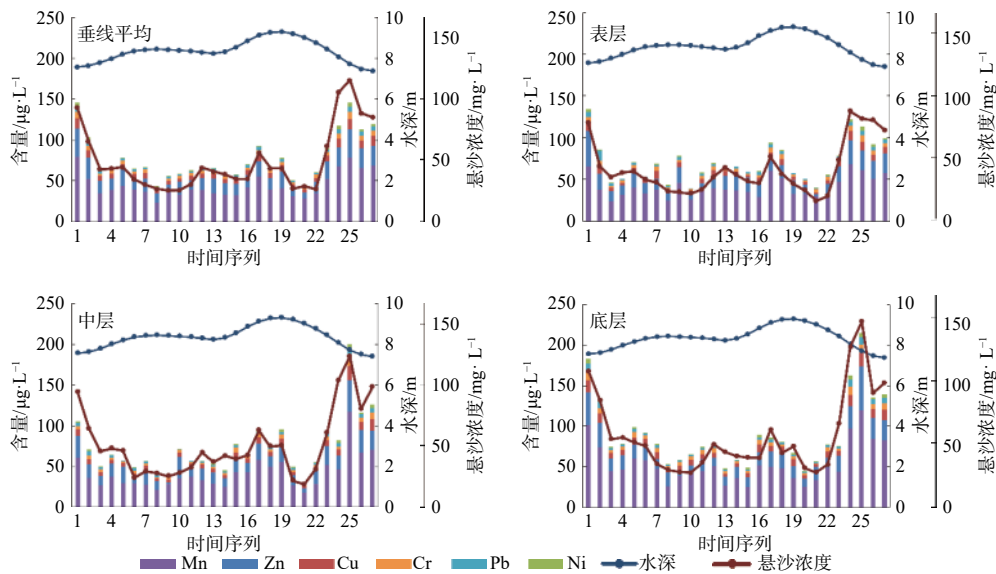


图2 虎门口夏季悬浮物中重金属含量逐时分布

Fig. 2 Temporal distribution of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

## 2.2 重金属同源性分析

水环境中重金属容易受到水动力及周围环境的影响, 产生相态之间的转化, 并随水流发生迁移, 因此水环境中重金属来源较为复杂。水环境中重金属元素含量之间表现出较高的相关性, 说明其污染水平相似或具有同一污染源<sup>[19-20]</sup>, 因此可以通过重金属之间的相关性分析判断其同源性。

为消除量纲影响, 本文利用虎门口夏季单位质量悬浮物中重金属的含量(g/kg)进行了Pearson相关性分析。由表3可知, 除了Ni和Zn、Ni和Mn之间的相关性不显著外, 其他各元素两两之间都在 $p<0.01$ 水平下具有显著的相关性, 这表明多种元素具有相同的来源或相似的污染水平, 可进一步对其进行同源性分析。

表3 虎门口夏季悬浮物中重金属间的相关系数

Tab.3 Correlation coefficients between heavy metals in suspended matter at Humen in summer

	Zn	Cu	Ni	Mn	Pb	Cr
Zn	1					
Cu	0.474**	1				
Ni	0.075	0.425**	1			
Mn	0.399**	0.742**	0.111	1		
Pb	0.275**	0.513**	0.449**	0.329**	1	
Cr	0.231**	0.675**	0.534**	0.717**	0.414**	1

注: \*\* 相关性在 $p<0.01$ 下显著(双尾检验); \* 相关性在 $p<0.05$ 下显著(双尾检验)

为了进一步确定各元素的同源性, 对各元素的含量进行因子分析, 并结合其相关性分析结果, 讨论其来源特征。

由表4可知, 颗粒相重金属特征可由两个主

成分反映 71.85% 的贡献率。其中,第一主成分的贡献率为 36.97%, Zn、Cu、Mn 在第一主成分具有较高的正载荷;第二主成分的贡献率为 34.88%, Ni、Pb、Cr 在第二主成分具有较高的正载荷(图 3)。

表 4 虎门河口夏季悬浮物中重金属含量因子分析统计特征  
Tab.4 Statistical characteristics of factor analysis of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

统计值	第一主成分	第二主成分
特征值	2.22	2.09
贡献率/(%)	36.97	34.88
累积贡献率/(%)	36.97	71.85

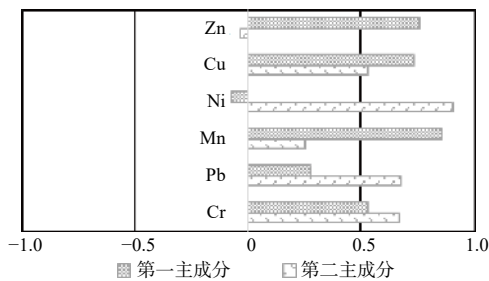


图 3 虎门河口夏季悬浮物中重金属因子载荷分布

Fig. 3 Factor loads of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

相关研究表明<sup>[12, 20-21]</sup>, Zn、Cu、Mn 主要源于北江上游采矿业、冶金厂等排放工业废水、废

渣,通过附着在悬浮物上经水流迁移搬运进入虎门河口,而 Ni、Pb、Cr 主要是由于虎门河口附近的蓄电池制造业、电子及通讯设备制造业等工业排污造成的,这与因子分析的结果相吻合。因此,第一主成分表征北江采矿业、冶金厂排放造成的重金属来源;第二主成分表征虎门河口附近的蓄电池制造业、电子及通讯设备制造业等工业排放造成的重金属来源。

此外, Cu 和 Cr 在两个主成分的正载荷都较高,表明两种来源对这两个元素的含量都有较大贡献。

### 2.3 污染风险评价

本文对虎门河口夏季悬浮物中重金属的垂线平均含量(g/kg)进行了生态风险评价,根据公式(1)和公式(2)计算各重金属元素的潜在风险系数及 6 种重金属元素的综合潜在生态风险指数,并分析夏季潮周期内悬浮物中重金属的污染风险。由表 5 和图 4 可知, Cu 的潜在风险系数最高,有 74.07% 的时刻达到中等污染水平;而其他各重金属元素均属于低污染水平。在涨、落潮过程中, 6 种重金属元素的综合潜在生态风险有 11.11% 达到中等风险水平,其余时段为低风险水平,整体风险为低风险。

表 5 虎门河口夏季悬浮物中重金属潜在生态风险评价结果

Tab.5 Potential ecological risk assessment results of heavy metals in suspended matter at Humen in summer		Zn	Cu	Ni	Mn	Pb	Cr	RI
所占比例/(%)	低风险	100	25.93	100	100	100	100	88.89
	中等风险		74.07					11.11
	中高风险							
	高风险							
	极高风险							
潜在生态风险系数	最小值	2.41	31.52	1.24	2.09	11.27	1.79	55.49
	最大值	6.28	70.97	7.64	4.64	28.34	4.59	109.35
	平均值	4.15	46.01	5.05	3.24	15.33	2.66	76.45

各重金属元素对综合潜在生态风险指数的贡献率排序为 Cu(60.19%)>Pb(20.05%)>Ni(6.6%)>Zn(5.43%)>Mn(4.24%)>Cr(3.49%)。Cu 由于其含量较高,加之其毒性响应系数较高且背景值最低,导致了其对综合潜在生态风险的贡献率最

高;其次, Pb 含量虽然较低,但低背景值和高毒性导致了其对综合潜在生态风险的贡献率较高。而 Mn 和 Zn 元素虽然含量较高,但因其高背景值和低毒性使得这两种元素对于综合潜在生态风险的贡献率较低。在测试的 6 种元素中,

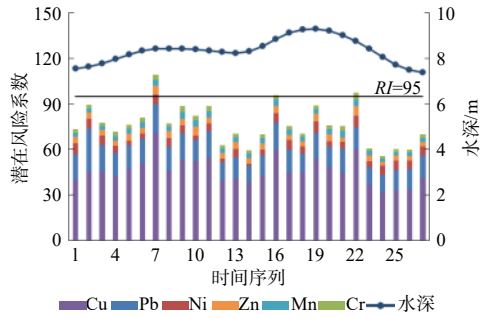


图4 虎门河口夏季悬浮物中重金属潜在风险系数逐时分布

Fig. 4 Temporal distribution of potential ecological risk coefficients of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

虎门河口悬浮物中重金属的潜在生态风险主要是由 Cu 和 Pb 引起, 因此, 今后在针对该区域的水环境污染治理中, 可以优先考虑对 Cu 和 Pb 元素排放的控制。

6 种重金属的综合潜在生态风险的时空分布如图 5 所示, 总体来看, 在垂向上, 从表到底综合潜在生态风险呈减小的趋势, 高风险区多出现在表层水体中; 在时间上, 高风险时段多出现在憩流时段附近(如第 3、9、22 时刻), 急流时段的第 25 时刻附近出现了综合潜在生态风险的最低值区。与表层水体和憩流时段相比, 底层水体和急流时段的悬沙浓度较高, 但由于泥沙的稀释效应<sup>[9]</sup>, 单位质量泥沙中的重金属含量在底层水体和急流时段较低, 而在表层水体和憩流时段较高, 这导致了表层水体和憩流时段出现潜在生态风险较高的时空分布特征。

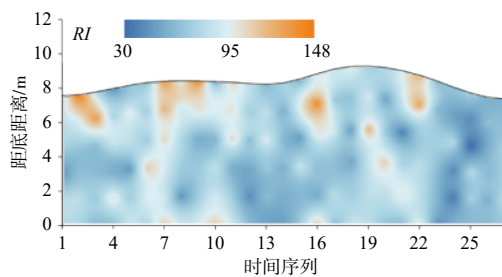


图5 虎门河口夏季悬浮物中重金属综合潜在生态风险时空分布

Fig. 5 Spatiotemporal distribution of comprehensive potential ecological risk of heavy metals in suspended matter at Humen in summer

### 3 结论

(1) 虎门河口各种重金属元素颗粒相的平均含量排序为  $Mn(44.682 \mu g/L) > Zn(17.691 \mu g/L) > Cu(6.771 \mu g/L) > Cr(4.180 \mu g/L) > Pb(3.224 \mu g/L) > Ni(1.592 \mu g/L)$ , 其累计平均含量是  $78.138 \mu g/L$ 。各元素含量在潮周期内的变化受控于悬沙浓度的变化, 其变化规律呈现出与悬沙浓度相似的周期性变化特征。

(2) Pearson 相关性分析及因子分析结果表明: 虎门河口 6 种重金属元素有两个主要来源, 北江采矿业、冶金厂排放和虎门河口附近的蓄电池制造业、电子及通讯设备制造业等工业排放。其中, Cu、Zn、Mn 主要源于北江采矿业和冶金厂排放; Ni、Pb、Cr 主要源于虎门河口附近的蓄电池等制造业排放。

(3) 潜在生态风险指数评价方法结果表明, Cu、Pb 对虎门河口综合潜在生态风险贡献率最大, 其中 Cu 高达 60.19%, 是虎门河口水环境污染治理的首要考虑因子。各元素潜在风险指数及其综合潜在生态风险指数的时空分布规律为: 憩流时段附近的表层水体出现较高值, 而落向低低潮的急流时刻附近出现较低值; 在垂线方向上从表到底呈减小的趋势。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] WANG X Y, ZHAO L L, XU H Z, et al. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the surface seawater of the Yellow River Estuary, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 137: 465-473.
- [3] XIA J, WANG W W, WANG S H, et al. Initial identification of heavy metals contamination in Taihu Lake, a eutrophic lake in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(9): 1539-1548.
- [4] 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.
- [5] ZHEN G C, LI Y, TONG Y D, et al. Temporal variation and regional transfer of heavy metals in the Pearl (Zhujiang) River, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8410-8420.

(下转第 199 页)