

## ◆ 全流域生态环境治理 ◆

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<sup>\*</sup>雷学铁<sup>1,2</sup>, 粟启仲<sup>1,2</sup>, 刘国强<sup>1,2</sup>, 孙燕<sup>1,2</sup>, 张春华<sup>1</sup>, 劳齐斌<sup>1</sup>, 申友利<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 国家海洋局北海海洋环境监测中心站, 广西北海 536000; 2. 自然资源部海洋环境探测技术与应用重点实验室, 广东广州 510000)

**摘要:**为评估防城港市西湾及邻近海域水体重金属的污染状况,本研究获取了2020年6月、9月和12月及2011–2018年西湾水体重金属的监测数据,2010–2020年防城江的监测数据,采用单因子污染指数( $P_i$ )法、综合污染指数(Water Quality Index, WQI)法、内梅罗污染指数( $F$ )法和主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)法进行分析与评价。2020年防城江水体各重金属含量无季节性差异,基本上符合第一类海水水质标准。2020年西湾水体重金属含量为锌(Zn) > 铜(Cu) > 砷(As) > 铅(Pb) ≈ 铬(Cr) > 镉(Cd) > 汞(Hg), Pb、Zn和Hg存在超第一类海水水质标准的情况,超标率分别为(9.1 ± 0)%、(10.6 ± 14.6)%和(24.2 ± 22.9)%。 $F$ 显示局部区域处于轻污染状态,超标率为(7.5 ± 5.3)%。WQI和 $F$ 显示,2010–2020年防城江重金属污染水平随时间呈变好趋势,2019–2020年处于较清洁状态。WQI和 $F$ 显示2011–2020年西湾水体污染水平随时间虽然有波动,但是整体有向好趋势。西湾水体中重金属的来源和污染程度受到人类活动和生物地球化学过程的共同影响。防城港市钢工业的持续发展,仍存在加重防城港湾重金属污染水平的风险,应继续加强对周边污染源的治理与评估。

**关键词:**西湾 水体 重金属 污染 评估

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2022)03-0511-11

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20220720.014

铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)和砷(As)是我国近岸海域重金属污染的主要元素。近岸海域水体重金属污染的主要来源有自然来源、河流与地下水输入和大气沉降,其中陆源河流与地下水输入是最重要的;钢铁、化工、造船、机械

制造等重工业都会排放大量含重金属的污水入海<sup>[1,2]</sup>。过去30年,重工业成为我国沿海城市的重要经济增长点,致使多条入海河流及其邻近海域水体出现重金属超标的现象<sup>[3,4]</sup>。由于重金属的累积效应,受污染的海域易出现沉积物和生物体重金属超标的

收稿日期: 2022-03-14

\* 广西科技基地和人才专项(桂科 AD20238018)和广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA297065)资助。

【作者简介】

雷学铁(1988–),男,博士,工程师,主要从事海洋环境评价、典型海洋生态系统调查与评估研究, E-mail: xueteilei@yeah.net。

【\*\*通信作者】

申友利(1986–),男,博士,高级工程师,主要从事海洋环境评价与模拟研究, E-mail: youli0131@126.com。

【引用本文】

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.

情况<sup>[5,6]</sup>,因此需加强对近岸海域重金属污染的长期监测与评价研究。

广西拥有丰富的有色金属矿,其开采过程会造成周边土壤严重的重金属污染,如Pb污染和Cd污染<sup>[7]</sup>。在雨季,受污染的土壤会在雨水冲刷下进入河流,最终汇入广西近岸海域。广西近岸海域水体受到重金属的污染,如钦州湾、茅尾海和廉州湾<sup>[8-10]</sup>。防城港市近岸海域不仅受到防城江输入的影响,还会受到重工业产生的污水输入的影响,出现了水体重金属污染的状况。防城港市近岸海域水体重金属研究主要集中在防城港湾的某一年<sup>[11,12]</sup>或较早时段(2009-2013年)<sup>[13]</sup>,而对于防城港市西湾及其邻近海域近十年(2011-2020年)的研究相对匮乏。本研究采用防城港市西湾海域2020年全面监测、2011-2018年定点监测以及防城江2010-2020年定点监测的数据,通过主成分、污染评价等方法分析西湾海

域重金属的季节性和年际变化特征,揭示出防城港西湾重金属污染状况及影响因素,为进一步改善防城港市近岸海域的海水质量提出建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域及样品采集

本研究在2020年开展了防城港西湾3个航次的样品采集,其中6月11-12日和9月25-26日处于雨季,12月3-5日处于旱季。22个站位(图1)的海水样品用Niskin瓶采集,1-14号站位位于西湾的内侧,15-22号站位位于西湾的外侧。2011-2018年,西湾的2个长时间站位和防城江的1个河流站位每年在3月、5月、8月和/或10月进行样品采集。2020年防城江站位的数据收集自广西壮族自治区生态环境厅网站(<http://sthjt.gxzf.gov.cn/zfxxgk/zfxxgkgl/fdzdgnr/hjglywxx/>)。

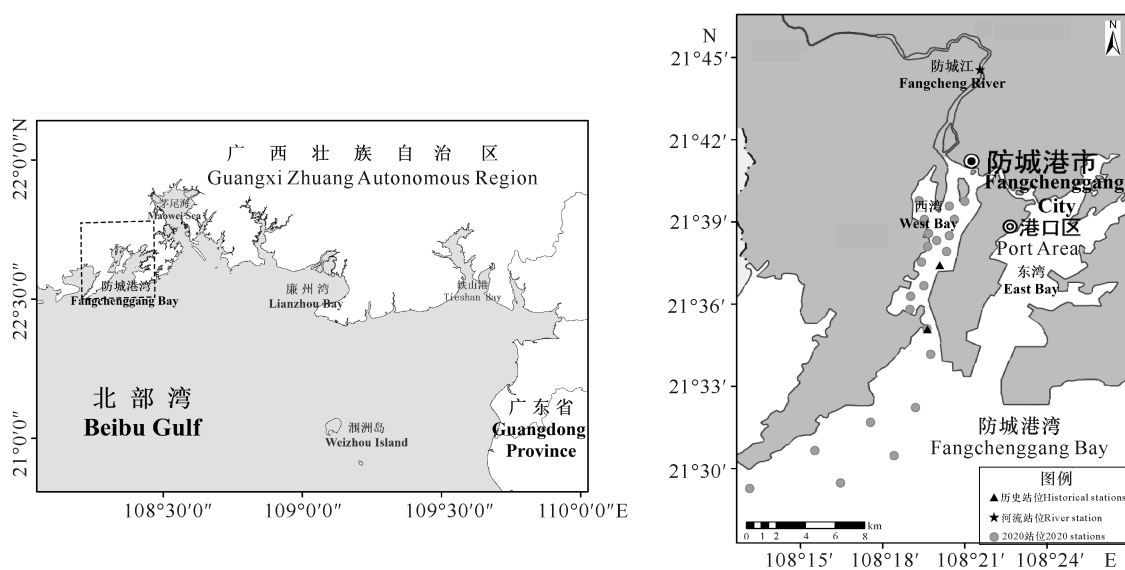


图1 防城港西湾站位图

Fig. 1 Sampling stations in West Bay of Fangchenggang Bay

### 1.2 分析方法

样品的采集、预处理和保存参照《海洋监测规范》(GB 17378.3-2007)<sup>[14]</sup>执行。本次分析的重金属为Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Hg和As,其中Cu、Pb、Zn和Cd采用阳极溶出伏安法(伏安极谱仪,797,瑞士)测定,Cr采用无火焰原子吸收分光光度法(原子吸收分光光度计,ZEE nit 700P,德国)测定,Hg和As采用原子荧光法(原子荧光光度计,AFS-9530,北京)测定,其检出限分别为0.6 μg/L,0.3 μg/L,1.2 μg/L,0.09 μg/L,0.40 μg/L,0.007 μg/L和0.50 μg/L<sup>[15]</sup>。盐度(S)采用盐度计(SYA2-2,北京)测定,其

检出限为2.000<sup>[15]</sup>。pH值采用pH计(pHs-3C型,上海)测定。溶解氧(DO)采用碘量法测定,其检出限为0.042 mg/L<sup>[15]</sup>。化学需氧量(COD<sub>Mn</sub>)采用碱性高锰酸钾法测试,其检出限为0.15 mg/L<sup>[15]</sup>。悬浮物(SS)采用重量法测定,其检出限为2.0 mg/L<sup>[15]</sup>。叶绿素a(Chl a)采用分光光度法(紫外可见分光光度计,UV-8000S,上海)测定。

### 1.3 评价方法

采用单因子污染指数( $P_i$ )法对海水和入海河水的重金属含量进行评价,以《海水水质标准》(GB 3097-1997)<sup>[16]</sup>的第一类海水水质标准的限值作参

考标准,按式(1)计算。

$$P_i = C_i / C_0, \quad (1)$$

式中: $C_i$  为污染物实测浓度; $C_0$  为第一类海水水质标准限值,Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Hg 和 As 的第一类海水水质标准限值依次为  $5 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 、 $0.05 \mu\text{g/L}$  和  $20 \mu\text{g/L}$ 。

综合污染指数(WQI)法对重金属污染进行综合评价<sup>[13]</sup>,按式(2)计算。

$$\text{WQI} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i. \quad (2)$$

内梅罗污染指数(F)法广泛应用于评价湖泊、河流、地下水及近岸海域的污染程度<sup>[17,18]</sup>。本研究采用内梅罗污染指数法对西湾及其邻近海域重金属污染进行综合评价,按式(3)计算。

$$F = \sqrt{\frac{P_{\max}^2 + \text{WQI}^2}{2}}, \quad (3)$$

式中: $P_{\max}$  为污染指标中最大值。

综合污染指数法和内梅罗污染指数法的污染等级见表 1。

表 1 综合污染指数<sup>[12]</sup>和内梅罗污染指数<sup>[18]</sup>的污染等级

Table 1 Pollution degree of comprehensive pollution index and Nemerow pollution index

| 污染等级<br>Pollution degree | WQI 值<br>WQI value | F 值<br>F value |
|--------------------------|--------------------|----------------|
| Clean                    | $\leq 1$           | $\leq 0.6$     |
| Relatively clean         | $\leq 1$           | 0.6-1.0        |
| Lightly polluted         | 1-2                | 1.0-2.6        |
| Moderately polluted      | 2-3                | 2.6-5.0        |
| Seriously polluted       | $> 3$              | $> 5.0$        |

某一种重金属和综合评价的超标率( $\omega$ )均按式(4)计算。

$$\omega(\%) = (n_i/n) \times 100\%, \quad (4)$$

式中: $n_i$  为某一种重金属  $P_i > 1$ 、综合评价  $\text{WQI} > 1$  或  $F > 1$  的站位数; $n$  为监测的站位数。

#### 1.4 数据分析处理

本研究采用 Sigmaplot 12.5 进行含量变化图绘制,使用 SPSS 25.0 进行显著性差异、相关性和主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 防城江水平重金属季节性特征

防城江 2020 年各月份重金属含量的变化见图

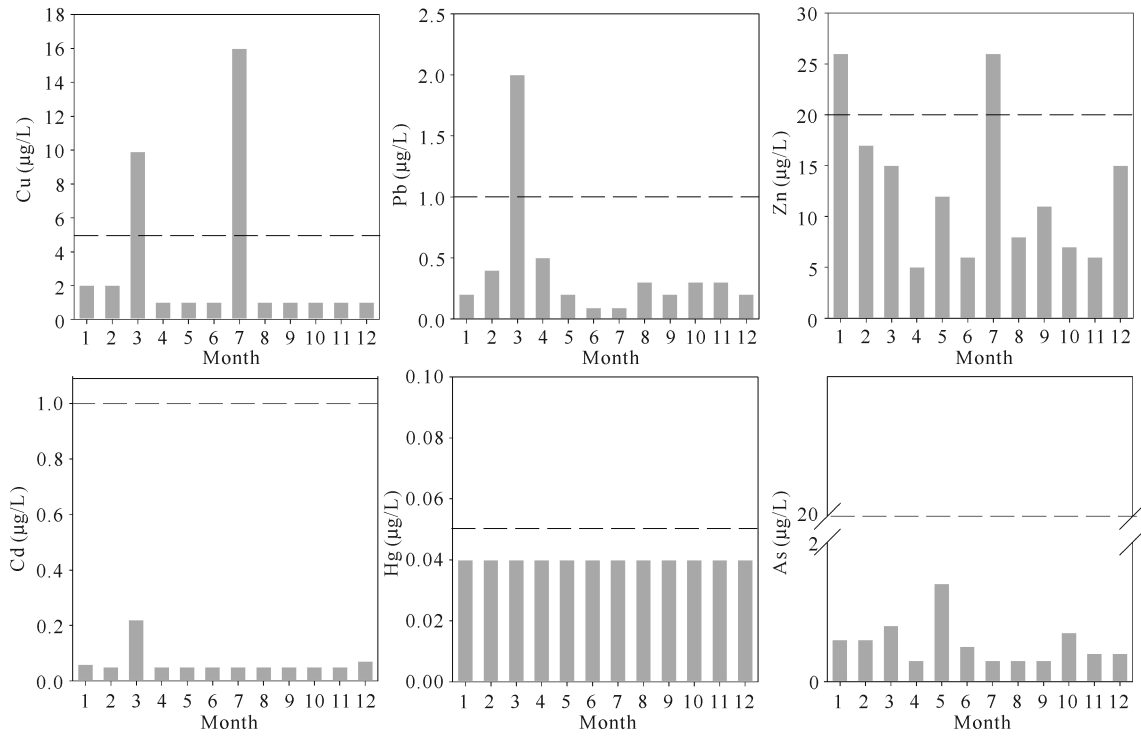
2。防城江 Hg 的含量在各月份都接近检出限。Cu 的含量在 3 月和 7 月较高,而其他月份均较低,只有  $1-2 \mu\text{g/L}$ 。Zn 含量为  $5-26 \mu\text{g/L}$ ,均值为  $(12.8 \pm 8.8) \mu\text{g/L}$ ,其含量只在 1 月和 7 月超过第一类海水水质标准限值。Pb 含量除了 3 月,其他月份均低于第一类海水水质标准限值。As 含量在各月含量较低,均低于第一类海水水质标准限值。SPSS 显著性差异分析结果显示,6 种重金属在雨季(4-9 月)的含量与旱季(10 月至次年 3 月)无明显差异( $P > 0.05$ )。防城江的重金属含量为  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$ ,且符合第一类海水水质标准的特征。

### 2.2 西湾水体重金属季节性特征

2020 年 6 月、9 月和 12 月防城港西湾水体重金属含量见表 2。整体上看,2020 年西湾及邻近海域水体重金属含量为  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} \approx \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。Cu 在 6 月的平均含量高于 9 月和 12 月( $P < 0.05$ ),9 月与 12 月的平均含量相近( $P > 0.05$ )。Cd 在 6 月的平均含量低于 9 月( $P < 0.05$ ),与 12 月的平均含量相近( $P > 0.05$ )。Cr 在 6 月的平均含量低于 9 月和 12 月( $P < 0.05$ )。As 在 6 月的平均含量高于 9 月和 12 月( $P < 0.05$ )。Cu、Cd、Cr 和 As 的平均含量在 2020 年的季节性变化特征不一致,但均低于第一类海水水质标准限值。

Pb 在 6 月和 9 月的平均含量相近( $P > 0.05$ ),高于 12 月( $P < 0.05$ ),均存在超过第一类海水水质标准限值的情况,超标率均为 9.1%,但站位并不一样(图 3),2020 年超标率为  $(9.1 \pm 0)\%$ 。Zn 在 6 月和 9 月的平均含量相近( $P > 0.05$ ),均低于 12 月( $P < 0.05$ );其在 6 月和 9 月的超标率分别为 0% 和 4.5%,在 12 月的超标率为 27.3%,2020 年超标率为  $(10.6 \pm 14.6)\%$ 。Hg 在 9 月和 12 月的平均含量相近( $P > 0.05$ ),均低于 6 月( $P < 0.05$ );其在 6 月和 9 月的超标率分别达到 45.5% 和 27.3%,但 12 月的含量符合第一类海水水质标准,2020 年超标率为  $(24.2 \pm 22.9)\%$ 。

综合污染指数法评价结果显示,WQI 值在 6 月、9 月和 12 月均小于 1,表明水体重金属污染状况呈较清洁状态。内梅罗污染指数法评价结果显示,F 值在 6 月、9 月和 12 月分别为 0.52-1.52、0.31-1.05 和 0.52-1.29,表明西湾水体部分站位处于重金属轻污染状态,超标率在 6 月、9 月和 12 月分别为 4.5%、4.5% 和 13.6%,2020 年超标率为  $(7.5 \pm 5.3)\%$ 。



Dotted lines represent the limited values of the quality standards for Grade I sea water

图2 2020年各月防城江水体重金属含量

Fig. 2 Contents of heavy metals in Fangcheng River in each month of 2020

表2 防城港西湾水体重金属2020年6月、9月和12月监测结果

Table 2 Monitoring results of heavy metals in West Bay of Fangchenggang Bay in June, September and December, 2020

| 月份<br>Month    | 类别<br>Category | 盐度<br>S | pH值<br>pH<br>value | 溶解氧<br>DO<br>(mg/L) | 化学需<br>氧量<br>COD <sub>Mn</sub><br>(mg/L) | 悬浮物<br>SS<br>(mg/L) | 叶绿<br>素 a<br>Chl a<br>(μg/L) | 铜 Cu<br>(μg/L) | 铅 Pb<br>(μg/L) | 锌 Zn<br>(μg/L) | 镉 Cd<br>(μg/L) | 铬 Cr<br>(μg/L) | 汞 Hg<br>(μg/L) | 砷 As<br>(μg/L) | WQI 值<br>WQI<br>value | F 值<br>F<br>value |
|----------------|----------------|---------|--------------------|---------------------|--|---------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|-------------------|
| June           | Minimum        | 24.13   | 7.82               | 5.64                | 0.61                                     | 8.8                 | 1.3                          | ND             | ND             | 5.60           | 0.17           | ND             | 0.031          | 0.69           | 0.27                  | 0.52              |
|                | Maximum        | 31.77   | 8.10               | 6.80                | 1.38                                     | 86                  | 4.3                          | 3.97           | 2.04           | 15.3           | 0.32           | 0.60           | 0.068          | 0.96           | 0.67                  | 1.52              |
|                | Average        | 28.84   | 7.95               | 6.23                | 1.00                                     | 16.1                | 3.0                          | 1.45           | 0.59           | 7.58           | 0.21           | 0.33           | 0.050          | 0.82           | 0.37                  | 0.79              |
|                | 1σ             | 2.44    | 0.11               | 0.29                | 0.22                                     | 16.3                | 0.9                          | 0.96           | 0.37           | 2.47           | 0.04           | 0.18           | 0.011          | 0.09           | 0.09                  | 0.22              |
|                | P <sub>i</sub> | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0-0.79         | 0-2.04         | 0.28-0.77      | 0.17-0.32      | 0-0.01         | 0.62-1.36      | 0.03-0.05      | -                     | -                 |
|                | ω (%)          | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0              | 9.1            | 0              | 0              | 0              | 45.3           | 0              | 0                     | 4.5               |
| Sept-<br>ember | Minimum        | 19.48   | 7.85               | 5.38                | 0.70                                     | 3.4                 | 2.4                          | ND             | ND             | 2.75           | 0.14           | ND             | 0.010          | 0.50           | 0.21                  | 0.31              |
|                | Maximum        | 29.00   | 8.18               | 7.55                | 1.55                                     | 21.3                | 10.9                         | 2.08           | 1.21           | 27.1           | 0.84           | 0.85           | 0.062          | 0.71           | 0.64                  | 1.05              |
|                | Average        | 24.51   | 8.01               | 6.29                | 1.00                                     | 11.3                | 5.3                          | 0.81           | 0.48           | 8.87           | 0.32           | 0.50           | 0.039          | 0.56           | 0.33                  | 0.64              |
|                | 1σ             | 3.00    | 0.11               | 0.69                | 0.24                                     | 4.1                 | 2.2                          | 0.58           | 0.29           | 5.92           | 0.17           | 0.13           | 0.013          | 0.06           | 0.12                  | 0.20              |
|                | P <sub>i</sub> | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0-0.42         | 0.15-1.21      | 0.14-1.36      | 0.14-0.84      | 0-0.02         | 0.20-1.24      | 0.03-0.04      | -                     | -                 |
|                | ω (%)          | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0              | 9.1            | 4.5            | 0              | 0              | 27.3           | 0              | 0                     | 4.5               |
| Dece-<br>mber  | Minimum        | 26.44   | 7.97               | 7.33                | 0.36                                     | 3.4                 | 0.5                          | ND             | ND             | 3.71           | ND             | 0.44           | 0.031          | 0.50           | 0.17                  | 0.52              |
|                | Maximum        | 32.08   | 8.19               | 8.11                | 1.62                                     | 18.3                | 3.0                          | 3.51           | 1.57           | 35.3           | 0.65           | 0.65           | 0.046          | 0.69           | 0.57                  | 1.29              |
|                | Average        | 30.22   | 8.08               | 7.73                | 0.82                                     | 9.6                 | 1.4                          | 0.78           | 0.23           | 16.5           | 0.25           | 0.50           | 0.038          | 0.57           | 0.34                  | 0.75              |
|                | 1σ             | 1.53    | 0.06               | 0.24                | 0.30                                     | 4.6                 | 0.7                          | 1.10           | 0.37           | 7.63           | 0.16           | 0.06           | 0.004          | 0.05           | 0.09                  | 0.21              |
|                | P <sub>i</sub> | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0-0.07         | 0-1.57         | 0.19-1.77      | 0-0.65         | 0.01-0.01      | 0.62-0.92      | 0.03-0.04      | -                     | -                 |
|                | ω (%)          | -       | -                  | -                   | -  | -                   | -                            | 0              | 9.1            | 27.3           | 0              | 0              | 0              | 0              | 0                     | 13.6              |

Note: S indicates salinity; DO indicates dissolved oxygen; COD indicates chemical oxygen demand; SS indicates suspended solids; "-" indicates no data; ND indicates below the detection limit

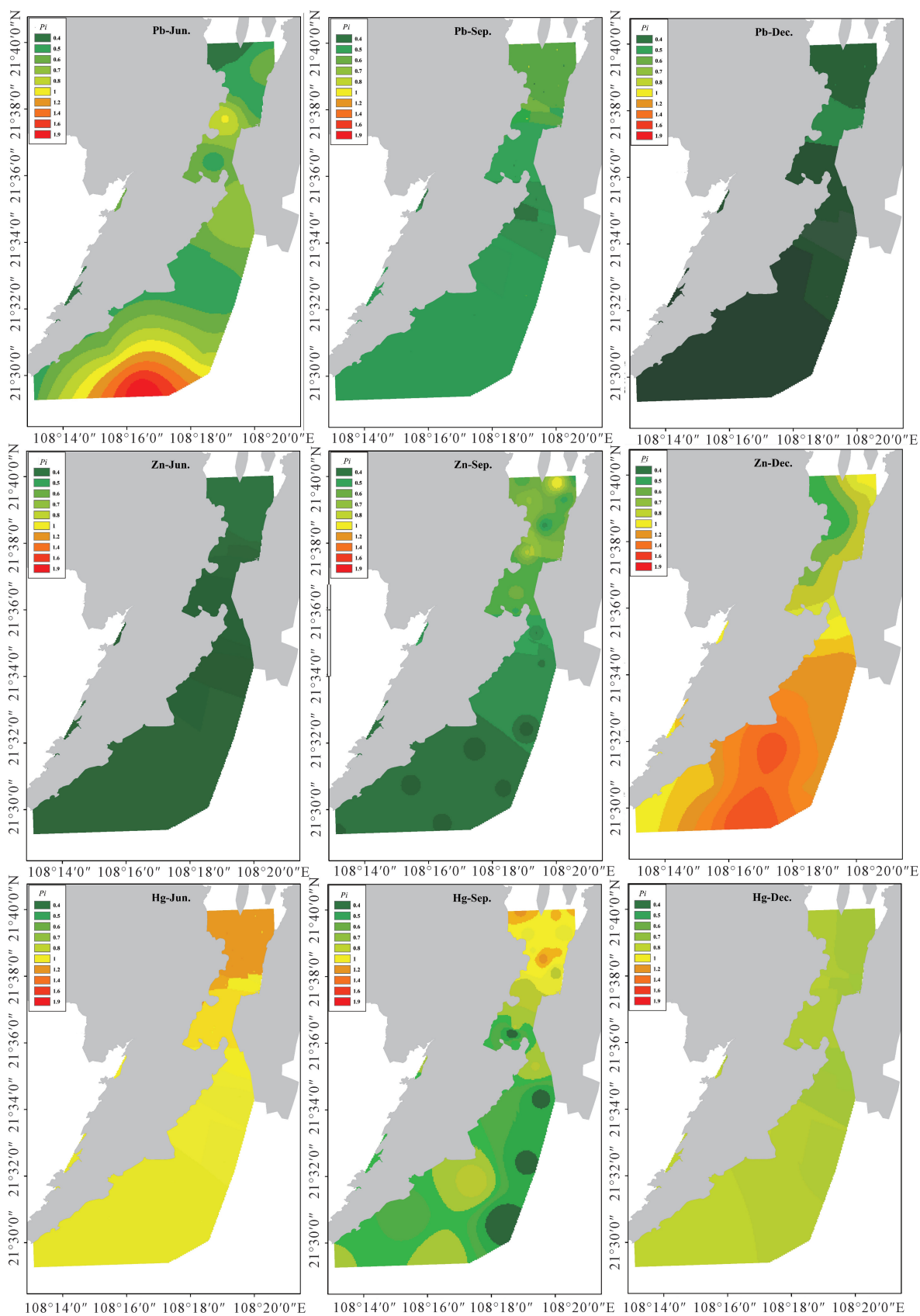


图3 2020年西湾及邻近海域水体Zn、Pb和Hg的6月、9月和12月 $P_i$ 空间分布图

Fig. 3 Regional distributions of the  $P_i$  results of dissolved Zn, Pb and Hg in the West Bay and adjacent area in June, September and December in 2020, respectively

### 2.3 防城江水体重金属年际变化特征

2010–2020年防城江的重金属含量年际变化见图4。重金属各组分在不同年份的含量并不完全一致,但都呈现出Zn含量最高、Cu含量次之、Hg含量最低的特征,这与防城江的其他研究结果一致<sup>[19]</sup>。

2010–2020年,Cu的含量随时间保持基本稳定的趋势,Cd和As的含量呈降低趋势;3种重金属的含量都低于其对应的第一类海水水质标准限值。2010–2018年,Cr的含量随时间保持基本稳定的趋

势,含量低于第一类海水水质标准限值。Pb的含量随时间呈明显的降低趋势,除2015年外,2010–2018年其含量超过第一类海水水质标准限值。Zn的含量随时间呈波动性变化,2014–2016年期间的含量较高;2017年以后含量较稳定,其含量低于第一类海水水质标准限值。Hg的含量随时间呈波动性变化,除2014年外,2012–2018年其含量超过第一类海水水质标准限值,2019–2020年其含量整体上低于第一类海水水质标准限值。WQI显示,2010–2020年防

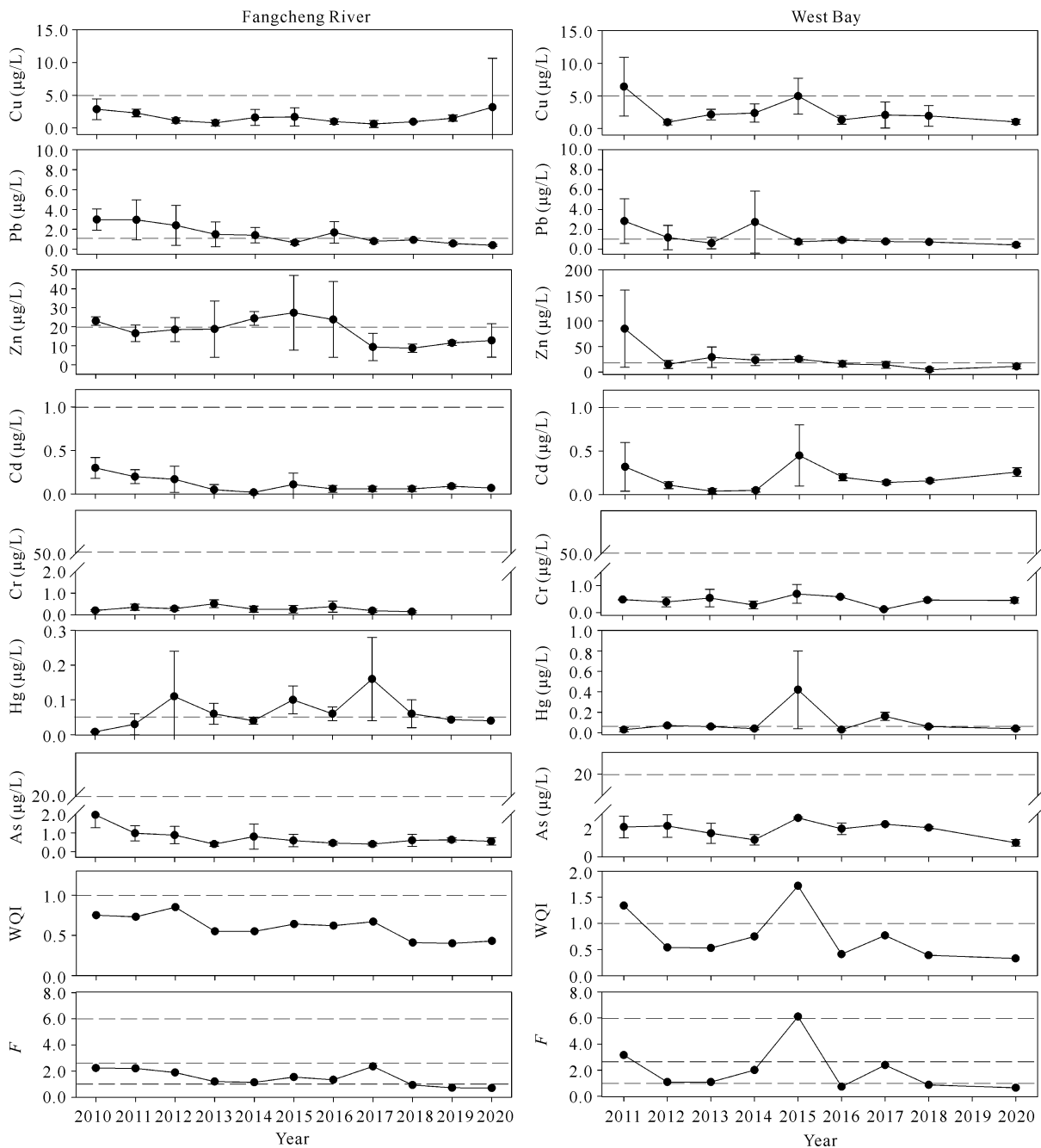


图4 防城江和西湾水体重金属及污染指数的年际变化

Fig. 4 Interannual variations of heavy metals and pollution indexes in water of the Fangcheng River and West Bay

城江重金属综合污染水平为清洁状态。 $F$  显示, 防城江重金属综合污染水平随时间呈变好趋势, 2019 - 2020 年处于较清洁状态。

#### 2.4 西湾水体重金属年际变化特征

2011 - 2020 年西湾及邻近海域水体重金属含量的年际变化见图 4。整体上看, 西湾水体重金属各组分的含量为  $Zn > Cu > As \approx Pb > Cr > Cd > Hg$ 。

2011 - 2020 年,  $Cu$ 、 $Cd$ 、 $Cr$  和  $As$  的含量随时间呈相对稳定的趋势, 大体上都低于其对应的第一类海水水质标准限值, 且 4 种重金属在西湾的含量均与防城江相近 ( $P > 0.05$ , 图 4)。 $Pb$  含量随时间呈略微降低的趋势, 除 2013 年, 其含量 2011 - 2018 年整体上超过第一类海水水质标准限值。 $Zn$  含量在 2012 - 2020 年随时间保持相对稳定的趋势, 在第一类海水水质标准限值附近波动, 2011 年其含量明显高于第一类海水水质标准限值。 $Hg$  含量在 2011 - 2020 年随时间大体上呈稳定的趋势, 其含量在第一类海水水质标准限值附近波动, 但 2015 年  $Hg$  含量较为异常; 大体上,  $Hg$  在西湾的多年平均含量与防城江相近 ( $P > 0.05$ )。WQI 显示, 除 2011 年和 2015 年外, 其他年份西湾水体重金属综合污染水平呈清洁状态。 $F$  显示, 除 2016 和 2020 年外, 西湾水体重金属的综合污染水平呈污染状态。综上可知, 西湾水体重金属污染因子一直是  $Pb$ 、 $Zn$  或  $Hg$ , 三者含量在 2020 年处于相对较低水平。

#### 2.5 主成分分析

2020 年西湾及邻近海域 6 月、9 月和 12 月重金属及其他理化因子的 PCA 分析结果见表 3。Kaiser-Meyer-Olkin(KMO) 值为 0.55 ( $> 0.50$ ), Bartlett 的球形检验显著性概率  $P < 0.01$ , 两种检验方法结果表明数据适合做主成分分析。利用特征值大于 1.0 的原则筛选提取出前 5 个主成分, 它们解释了原始变量 76.13% 的结果, 基本反映了原数据所包含的信息。PC1 描述了原始信息的 21.12%, PC2 描述了 14.61%, PC3 描述了 14.07%, PC4 描述了 14.05%, PC5 描述了 12.27%, 各主成分的贡献率相差不大。

### 3 讨论

#### 3.1 重金属分布及污染状况

我国主要近岸海域和北部湾海域水体重金属含

量的比较结果见表 4。对比我国主要近岸海域可知,  $Pb$  和  $Hg$  是最为主要的污染因子。 $Cu$  是长江口和黄河口主要的污染因子<sup>[3,20]</sup>。北部湾海域各区域水体重金属含量呈现出  $Zn$  最高、 $Cu$  次之、 $Hg$  最低, 其余 4 个组分相差不大的特征<sup>[4,9-12,21]</sup>, 与 2020 年防城江及西湾水体的结果基本一致。整体上看, 茅尾海、珍珠湾及防城港湾的重金属污染水平都处于轻污染状态<sup>[9,12]</sup>, 其中茅尾海和珍珠湾的污染因子为  $Hg$ , 防城港湾的污染因子为  $Pb$  和  $Zn$ 。西湾及邻近海域水体重金属在 2020 年的污染因子为  $Pb$ 、 $Zn$  和  $Hg$ , 各因子在不同季节污染程度不一样。先前研究<sup>[11,12]</sup> 和本研究均表明, 西湾及防城港湾水体重金属的污染因子主要为  $Pb$ 、 $Zn$  和  $Hg$ 。

表 3 2020 年西湾及邻近海域水体重金属和其他理化因子的主成分分析结果

Table 3 Results of principal component analysis of heavy metals contents and other physical and chemical factors in seawater of West Bay and its adjacent area in 2020

| 成分<br>Components               | PC1          | PC2          | PC3           | PC4          | PC5           |
|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| S                              | <b>0.867</b> | -0.002       | -0.312        | 0.093        | 0.261         |
| pH value                       | <b>0.878</b> | -0.094       | 0.16          | -0.294       | -0.174        |
| COD <sub>Mn</sub>              | <b>-0.71</b> | -0.026       | -0.143        | -0.023       | -0.25         |
| DO                             | <b>0.624</b> | -0.293       | 0.09          | -0.335       | 0.285         |
| Chl a                          | -0.183       | 0.037        | 0.128         | -0.061       | <b>-0.836</b> |
| SS                             | 0.058        | -0.036       | 0.142         | <b>0.818</b> | -0.195        |
| Cu                             | -0.064       | <b>0.886</b> | -0.112        | 0.019        | 0.138         |
| Pb                             | -0.046       | <b>0.925</b> | -0.012        | 0.075        | -0.178        |
| Zn                             | 0.201        | 0.011        | <b>0.438</b>  | -0.13        | <b>0.688</b>  |
| Cd                             | -0.347       | 0.231        | <b>0.695</b>  | 0.16         | 0.226         |
| Cr                             | 0.161        | -0.283       | <b>0.743</b>  | -0.075       | -0.039        |
| Hg                             | -0.211       | 0.114        | -0.178        | <b>0.754</b> | 0.17          |
| As                             | -0.237       | 0.118        | <b>-0.607</b> | <b>0.569</b> | 0.109         |
| Eigenvalue                     | 3.648        | 2.061        | 1.65          | 1.481        | 1.056         |
| Variance contribution rate (%) | 21.12        | 14.61        | 14.07         | 14.05        | 12.27         |
| Cumulative variance (%)        | 21.12        | 35.73        | 49.80         | 63.85        | 76.13         |

Note: The bold values indicate strong loadings

表4 我国主要近岸海域和北部湾海域水体重金属含量比较

Table 4 Comparison of heavy metal contents in main coastal waters and Beibu Gulf waters in China

| 区域<br>Area                 | 年份<br>Year | Cu<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Pb<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Zn<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Cd<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Cr<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Hg<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | As<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | WQI 值<br>WQI<br>value | F 值<br>F value | 参考文献<br>Reference |
|----------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|-------------------|
| Liaodong Bay               | 2020       | 1.81                      | 1.44                      | 18.7                      | 0.43                      | -                         | 0.02                      | 1.52                      | 0.53                  | 1.08           | [22]              |
| Yellow River Estuary       | 2011       | 11.6                      | 5.61                      | 14.9                      | 0.66                      | -                         | 0.24                      | 2.59                      | 2.04                  | 4.22           | [3]               |
| Changjiang Estuary         | 2009       | 6.97                      | 0.49                      | 15.4                      | 0.13                      | -                         | 0.06                      | 3.66                      | 0.59                  | 1.07           | [20]              |
| Pearl River Estuary        | 2019       | 1.64                      | 1.61                      | 13.5                      | 0.12                      | -                         | -                         | 2.55                      | 0.48                  | 1.19           | [23]              |
| Beibu Gulf                 | 2017       | 3.03                      | 0.71                      | 10.0                      | 0.17                      | 0.69                      | 0.1                       | 0.74                      | 0.52                  | 1.46           | [4]               |
| Weizhou Island             | 2018       | 1.12                      | 0.55                      | 4.57                      | 0.05                      | 0.43                      | 0.012                     | -                         | 0.17                  | 0.41           | [21]              |
| Tieshan Bay                | 2016       | 2.14                      | 0.34                      | 13.6                      | 0.6                       | -                         | 0.027                     | -                         | 0.37                  | 0.55           | [10]              |
| Lianzhou Bay               | 2018       | 2.69                      | 0.78                      | 9.62                      | 0.17                      | 1.4                       | 0.052                     | 0.89                      | 0.42                  | 0.79           | [9]               |
| Maowei Sea                 | 2018       | 3.69                      | 0.85                      | 15.3                      | 0.11                      | 0.98                      | 0.099                     | 0.81                      | 0.58                  | 1.46           | [9]               |
| Pearl Bay                  | 2018       | 1.63                      | 0.84                      | 4.77                      | 0.14                      | 0.27                      | 0.094                     | 1.56                      | 0.44                  | 1.37           | [9]               |
| Fangchenggang Bay          | 2013       | 2.73                      | 1.25                      | 21.8                      | 0.08                      | -                         | 0.042                     | 1.43                      | 0.55                  | 0.97           | [11]              |
| Fangchenggang Bay          | 2016       | 3.23                      | 2.14                      | 24.1                      | 0.28                      | -                         | 0.041                     | 0.91                      | 0.73                  | 1.60           | [12]              |
| West Bay and adjacent area | 2020       | 1.01                      | 0.44                      | 11.00                     | 0.26                      | 0.45                      | 0.04                      | 0.65                      | 0.35                  | 0.73           | This study        |
| Grade I                    | -          | 5                         | 1                         | 20                        | 1                         | 50                        | 0.05                      | 20                        | -                     | -              | [16]              |

Note: "-" denotes no data; Grade I denotes the limited values of the quality standards for Grade I sea water

### 3.2 重金属来源及影响因素

近岸海域水体重金属的来源除了河流中溶解态重金属的输入外,还包括生活污水、工业废水、河流输入和大气沉降的颗粒物及沉积物等来源,这些来源的重金属在理化因子发生变化时,都存在向近岸水体释放重金属的风险<sup>[2,6]</sup>。基于相关性和主成分分析,本研究探讨环境要素与重金属的关系,以便厘清西湾及邻近海域水体重金属的潜在来源及影响因素。

盐度、pH值、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 和DO在PC1中具有较高的载荷量(表3),反映了咸淡水混合过程。西湾及邻近海域的盐度变化主要受咸淡水混合过程的影响,淡水主要来自于防城江、周边的城市污水和地下水等陆源输入,与其正相关的pH值和DO反映了咸淡水混合过程中的理化因子变化,与其负相关的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 反映了陆源输入的有机物受到海水稀释的影响。

Cu和Pb在PC2中具有较高的正载荷量(表3)和极显著的正相关(表5,  $P < 0.01$ ),反映了Cu和Pb具有相近的来源或生物地球化学过程。西湾及邻近海域水体中Cu和Pb与盐度等理化因子没有明显的相关性,且与防城江水体中溶解态Cu和Pb含量相近(图2、表2),表明淡水输入的溶解态Cu和Pb对于西湾影响较小。大气沉降和河流等方式输入的Cu和Pb会在河口近岸区域主要以颗粒态或者络合态存在,络合态Cu占水体中总Cu的比例达99%以上,

Pb以颗粒态或络合态存在的比例达95%以上<sup>[24,25]</sup>。水体中的Cu和Pb受多个生物地球化学过程的影响,造成较低比例的溶解态Cu和Pb,从而西湾水体显示出Cu和Pb具有共同来源的特征。

Cd和Cr在PC3中具有高的正载荷,As具有高的负载荷,PC3描述了原始信息的14.07%(表3),但三者的相关性不明显(表5),表明西湾水体Cd、Cr和As的来源不一样。防城江流经的广西西南地区,土壤中Cd污染严重<sup>[7]</sup>,受污染的土壤在雨水冲刷下进入防城江,汇入到西湾及邻近海域。Cd与盐度和pH值存在显著的负相关,表明Cd受到陆源输入的明显影响。

悬浮物在PC4中具有高的正载荷,Hg具有高的正载荷(表3);Hg与悬浮物成正相关,与pH值成负相关。在6月和9月,西湾水体中的Hg在近防城江区域出现较高含量(图3),表明雨季淡水输入颗粒物较多,咸淡水混合过程中向水体释放Hg。Hg易与气溶胶结合,通过降雨的方式进入海水中<sup>[26]</sup>。河流、降雨输入及再悬浮产生的颗粒态Hg,在河口区因pH等理化因子的变化,有部分向水体释放<sup>[27]</sup>,从而造成了西湾水体中Hg的时空分布特征的区域性变化。

Chl a在PC5具有高的负载荷,Zn具有高的正载荷(表3);Zn与DO存在正相关关系、与 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 和



Chl a 存在极显著的负相关关系(表 5,  $P < 0.01$ ), 表明 Zn 受到藻类生长及有机质吸附的影响。Zn 作为生命元素, 会促进藻类繁殖生长<sup>[28]</sup>, 在藻类生长较强的夏季, 会造成一定量的 Zn 吸收到生物体中。同

时, 夏季近岸水体受到大量淡水输入的影响(表 2), 在一定程度上会稀释 Zn 的含量(图 3)。珠江口<sup>[29]</sup>和防城港市红沙湾<sup>[9]</sup>水体也出现过 Zn 在夏季的含量低于其他季节的现象。

表 5 2020 年西湾及邻近海域水体重金属及其他理化因子之间的相关性分析结果

Table 5 Correlation analysis results of heavy metals and other physical and chemical factors in the waters of West Bay and its adjacent sea areas in 2020

|                   | S        | pH       | COD <sub>Mn</sub> | DO       | Chl a    | SS      | Cu      | Pb     | Zn      | Cd     | Cr       | Hg      | As |
|-------------------|----------|----------|-------------------|----------|----------|---------|---------|--------|---------|--------|----------|---------|----|
| S                 | 1        |          |                   |          |          |         |         |        |         |        |          |         |    |
| pH                | 0.645**  | 1        |                   |          |          |         |         |        |         |        |          |         |    |
| COD <sub>Mn</sub> | -0.557** | -0.558** | 1                 |          |          |         |         |        |         |        |          |         |    |
| DO                | 0.566**  | 0.642**  | -0.275*           | 1        |          |         |         |        |         |        |          |         |    |
| Chl a             | -0.428** | 0.037    | 0.259*            | -0.286*  | 1        |         |         |        |         |        |          |         |    |
| SS                | 0.014    | -0.168   | 0.14              | -0.171   | 0.023    | 1       |         |        |         |        |          |         |    |
| Cu                | 0.023    | -0.198   | 0.121             | -0.217   | -0.121   | 0.009   | 1       |        |         |        |          |         |    |
| Pb                | -0.081   | -0.148   | 0.064             | -0.359** | 0.159    | 0.064   | 0.709** | 1      |         |        |          |         |    |
| Zn                | 0.176    | 0.157    | -0.372**          | 0.397**  | -0.366** | -0.128  | 0.007   | -0.117 | 1       |        |          |         |    |
| Cd                | -0.398** | -0.228*  | 0.065             | -0.148   | 0.004    | 0.094   | 0.11    | 0.164  | 0.275*  | 1      |          |         |    |
| Cr                | -0.069   | 0.249*   | -0.171            | 0.207    | 0.019    | 0       | -0.252  | -0.262 | 0.274*  | 0.207  | 1        |         |    |
| Hg                | -0.025   | -0.41**  | 0.094             | -0.364** | -0.099   | 0.345** | 0.167   | 0.13   | -0.133  | 0.139  | -0.237   | 1       |    |
| As                | 0.089    | -0.518** | 0.15              | -0.393** | -0.024   | 0.268   | 0.18    | 0.159  | -0.226* | -0.151 | -0.511** | 0.539** | 1  |

Note: \*\* and \* donate correlations with significance at the 0.01 and the 0.05 level, respectively

### 3.3 工业发展的影响

防城港市是我国西南的沿边开放城市, 具有优良港口, 已成为北部湾经济区的核心城市。2010-2020 年, 防城港市年生产总值从 320.42 亿元增长到 732.81 亿元, 工业生产值从 138.19 亿元增长到 284.88 亿元<sup>[30]</sup>。2010-2020 年规模以上工业的增长速度随时间呈减缓趋势, 尤其是 2017-2020 年; 但黑色金属和有色金属加工业增速仍非常高<sup>[31]</sup>。因此, 钢铁工业在防城港市工业发展中的地位越发重要。

防城港市钢铁工业的发展, 在很大程度上会带动广西南部矿业开采和市区重工业发展。通常情况下, 矿业开采和重工业发展都易造成河流以及沿海区域水体重金属污染<sup>[2,32]</sup>。2016 年以来, 广西政府开始实施《广西水污染防治行动计划工作方案》(桂政办发[2015]131 号), 对防城江等诸多河流、城市污水及工业废水加以治理。通过十年来对防城江和西湾水体的监测, 发现重金属污染程度随时间呈变轻趋势(图 4), 表明了政府的污染治理工程取得了一定的效果。虽然防城港市海洋环境质量随着经济发展呈现出先恶化后改善的发展态势<sup>[33]</sup>, 但 2020 年西湾及邻近海域的局部区域仍面临着 Pb、Zn 和 Hg 的轻污染, 因此需继续加强对存在重金属污染的河流、工业污水及土壤等潜在来源的治理。

### 4 结论

2020 年防城江水体各重金属无季节性差异, 各重金属基本上符合第一类海水水质标准。西湾及邻近海域水体重金属含量呈现出 Zn 最高、Cu 次之和 Hg 最低的特征; 西湾水体各重金属的季节性特征存在差异, Pb、Zn 和 Hg 在局部区域存在超第一类海水水质标准的情况, 超标率分别为(9.1±0)%、(10.6±14.6)%和(24.2±22.9)%。内梅罗污染指数法显示局部区域处于轻污染状态, 超标率为(7.5±5.3)%。

2010-2020 年防城江的 Pb、Cd 和 As 含量随时间呈降低趋势, 内梅罗指数(F)显示防城江重金属综合污染水平随时间呈变好趋势, 2019-2020 年处于较清洁状态。2011-2020 年西湾水体中的 Cu、Cd、Cr 和 As 含量随时间呈相对稳定的趋势, WQI 和 F 显示西湾水体综合污染水平随时间虽然有波动, 但是整体有向好趋势。F 显示除 2016 年和 2020 年外, 其他年份的综合污染水平处于污染状态, 污染因子主要是 Pb、Zn 或 Hg。

### 参考文献

- [1] 吕永龙, 苑晶晶, 李奇锋, 等. 陆源人类活动对近海生态系统的影响[J]. 生态学报, 2016, 36(5): 1183-1191.

- [2] WANG S L, XU X R, SUN Y X, et al. Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1/2): 7-15.
- [3] 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.
- [4] LAO Q B, SU Q Z, LIU G Q, et al. Spatial distribution of and historical changes in heavy metals in the surface seawater and sediments of the Beibu Gulf, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 427-434.
- [5] 雷富, 韦重霄, 何小英, 等. 钦州湾近岸海域底栖生物体内重金属含量与污染评价[J]. *广西科学院学报*, 2011, 27(4): 351-354.
- [6] ZHANG M, SUN X, XU J L. Heavy metal pollution in the East China Sea: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 159: 111473.
- [7] 王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 等. 桂西南地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 876-885.
- [8] 林红梅, 王伟力, 林彩, 等. 钦州湾及其邻近海域重金属的时空变化特征和影响因素[J]. *应用海洋学学报*, 2020, 39(4): 490-500.
- [9] LIU G Q, LAO Q B, SU Q Z, et al. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the aquaculture areas of Beibu Gulf, South China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2019, 26(7): 1957-1965.
- [10] 李萍, 莫海连, 郭钊. 广西铁山港区域用海环境质量评价[J]. *科技通报*, 2018, 34(11): 242-250.
- [11] 罗万次, 雷富, 叶朝放, 等. 防城港湾夏季水质及表层沉积物重金属污染评价[J]. *广西科学院学报*, 2015, 31(2): 83-88.
- [12] 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): 2769-2078.
- [13] 何祥英. 近5 a 北部湾防城港近岸海水重金属的含量分布特征及影响因素[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(23): 7956-7959, 7978.
- [14] 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. 海洋监测规范: 第3部分 样品采集、贮存与运输: GB 17378. 3 - 2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [15] 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. 海洋监测规范: 第4部分 海水分析: GB 17378. 4 - 2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [16] 国家环境保护局, 国家海洋局. 海水水质标准: GB 3097 - 1997[S]. 北京: 环境科学出版社, 2004.
- [17] 周长松, 邹胜章, 李录娟, 等. 几种地下水水质评价方法的对比研究[J]. *中国农村水利水电*, 2015, 8: 87-93.
- [18] 雷富, 陈宪云, 张荣灿, 等. 北部湾近岸海域夏季海洋环境质量评价[J]. *广西科学*, 2014, 21(1): 84-88.
- [19] 李斌, 谭趣孜, 李蕾鲜, 等. 2014年北部湾主要河流污染状况及污染物入海通量[J]. *广西科学*, 2018, 25(2): 172-180.
- [20] 李磊, 平仙隐, 沈新强. 春、夏季长江口溶解态重金属的时空分布特征及其污染评价[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2011, 38(5): 541-549.
- [21] 陈丽雯, 戴圣生, 雷富, 等. 涠洲岛近岸海域重金属污染状况研究[J]. *广西科学院学报*, 2021, 37(1): 37-45.
- [22] 王召会, 胡超魁, 田金, 等. 结冰期辽东湾北部海冰和海水典型污染物分析与评价[J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(1): 59-64.
- [23] 贾钧博, 张嘉成, 张浩楠, 等. 珠江口水体中重金属含量及其生态风险评价[J]. *东莞理工学院学报*, 2021, 28(1): 54-60.
- [24] 阮雅青, 张瑞峰. 海水中铜的生物地球化学研究进展[J]. *地球科学进展*, 2020, 35(12): 1243-1255.
- [25] CULLEN J T, MCALISTER J. Biogeochemistry of lead. Its release to the environment and chemical speciation [M]//SIGEL A, SIGEL H, SIGEL R K O. Lead: Its effects on environment and health. Berlin, Boston: De Gruyter, 2017: 21-48.
- [26] QIN X F, WANG F W, DENG C R, et al. Seasonal variation of atmospheric particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, 7(5): 876-883.
- [27] GOSNELL K, BALCOM P, ORTIZ V, et al. Seasonal cycling and transport of mercury and methylmercury in the turbidity maximum of the Delaware Estuary [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2016, 22(4): 313-336.
- [28] MOREL F M M, REINFELDER J R, ROBERTS S B, et al. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton [J]. *Nature*, 1994, 369(6483): 740-742.
- [29] ZHANG D, ZHANG X, TIAN L, et al. Seasonal and spatial dynamics of trace elements in water and sediment from Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 68(4): 1053-1063.
- [30] 广西壮族自治区统计局, 国家统计局广西调查总队. 广西统计年鉴: 2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [31] 防城港市统计局. 2013 - 2020年防城港市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2021-04-06)[2022-03-

- 05]. <http://www.fcgs.gov.cn/xxgk/jcxxgk/tjxx/ndtjgb/>.
- [32] HE B, YUN Z, SHI J, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status and toxicity [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(2):134-140.
- [33] 郑华敏, 张建兵, 周游游, 等. 广西海洋环境与沿海经济发展的关系 [J]. 广西科学院学报, 2017, 33(3): 200-208.

## Seasonal and Interannual Variation of Heavy Metals in West Bay and Its Adjacent Area of Fangchenggang Bay

LEI Xuetic<sup>1,2</sup>, SU Qizhong<sup>1,2</sup>, LIU Guoqiang<sup>1,2</sup>, SUN Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Chunhua<sup>1</sup>, LAO Qibin<sup>1</sup>, SHEN Youli<sup>1,2</sup>

(1. Marine Environmental Monitoring Centre of Beihai, State Oceanic Administration, Beihai, Guangxi, 536000, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Survey Technology and Application, Ministry of Natural Resources, Guangzhou, Guangdong, 510000, China)

**Abstract:** In order to evaluate the pollution status of heavy metals in West Bay (WB) of Fangchenggang City and its adjacent waters, the monitoring data of heavy metals in West Bay in June, September and December 2020 and from 2011 to 2018, and the monitoring data of Fangchengjiang River in 2010–2020 were obtained in this study. Single factor index ( $P_i$ ), Water Quality Index (WQI), Nemerow pollution index ( $F$ ) and Principal Component Analysis (PCA) methods were used for analysis and evaluation. There was no seasonal difference in contents of heavy metals in Fangchengjiang River in 2020, which basically met the first class of seawater quality standards. Contents of heavy metals in WB exhibited the following order:  $Zn > Cu > As > Pb \approx Cr > Cd > Hg$  in 2020. Contents of Pb, Zn and Hg exceeded the first class of seawater quality standards, and the exceeding rates were  $(9.1 \pm 0)\%$ ,  $(10.6 \pm 14.6)\%$  and  $(24.2 \pm 22.9)\%$ , respectively.  $F$  showed that partial area was in a light pollution state and the exceeding rate was  $(7.5 \pm 5.3)\%$ . WQI and  $F$  indicated that the heavy metal pollution level of Fangchengjiang River showed a good trend over time from 2010 to 2020, and it was in a relatively clean state from 2019 to 2020. WQI and  $F$  showed that although the water pollution level in West Bay fluctuated over time from 2011 to 2020, the overall trend was positive. Sources and pollution levels of heavy metals in WB were jointly affected by human activities and biogeochemical processes. With the sustainable development of the steel industry in Fangchenggang City, there is still a risk of increasing the level of heavy metal pollution in Fangchenggang Bay. It is necessary to strengthen the management and evaluation of surrounding pollution sources.

**Key words:** West Bay; seawater; heavy metals; pollution; evaluation