

## ◆海洋科学◆

## 防城港海域沉积物重金属分布特征及风险评价\*

庞国涛<sup>1</sup>, 阎琨<sup>1,2</sup>, 张晓磊<sup>1,3</sup>, 杨源祯<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 谢磊<sup>1</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. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074; 3. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东青岛 266100)

**摘要:**为探究防城港海域沉积物重金属污染水平,于2021年9月在防城港海域采集表层沉积物21件、柱状沉积物1件,对重金属和有机质的时空分布特征、相关性以及污染程度进行分析,并对重金属生态风险进行评价,分析重金属的来源。结果表明,防城港海域表层沉积物中Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As和Hg含量的平均值分别为18.78、34.86、78.90、61.55、0.06、9.27、0.05 mg·kg<sup>-1</sup>,7种重金属含量均符合国家海洋沉积物一类标准。通过C/N值对柱状沉积物中有机质来源进行分析,结果表明研究海域重金属沉积过程中有机质来源以陆源有机质为主。相关性分析和聚类分析结果表明,研究海域表层沉积物中重金属的组成和分布主要受地质背景、近岸工业及人类活动的影响,其次为船舶和海水养殖等。地累积指数评价结果表明,存在轻微及以上污染的元素主要为Pb和Hg。潜在生态风险评价结果显示,重金属的潜在生态风险为Hg>Cd>As>Pb>Cu>Cr>Zn,潜在生态风险指数相对高值区分布在白龙半岛和企沙半岛南部,Hg是主要的潜在生态风险贡献因子。研究海域沉积物重金属的生物毒性风险较低。研究结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;沉积物;重金属;地累积指数;生态风险评价

中图分类号:X55 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2023)05-0931-11

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20230901.001

海洋沉积物中的重金属由于毒性和持久性,往往通过生物累积效应在高等生物体内富集,从而对人类健康产生危害<sup>[1,2]</sup>。海洋中的沉积物是元素地球化学循环的重要载体,是海洋重金属的存储介质,环境中的重金属进入海洋后容易被水体中的生物和悬浮颗粒物体吸附而沉淀,最终富集到沉积物中。当环境

发生变化时,沉积物中的重金属可以重新释放到海水中再次循环污染,因此沉积物既是重金属的“汇”,也可能成为“源”<sup>[3]</sup>。海洋沉积物作为重金属污染物的蓄积库,对其污染情况进行研究可为海洋生态保护治理提供科学依据。

防城港是我国西南地区第一大港,也是我国的深

收稿日期:2022-08-22

修回日期:2022-09-23

\* 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心项目(ZD20220131)和中国地质调查局项目(DD20191024)资助。

【第一作者简介】

庞国涛(1990-),男,硕士,工程师,主要从事海岸带环境地质调查与评价研究,E-mail:pgt5241@163.com。

【引用本文】

庞国涛,阎琨,张晓磊,等.防城港海域沉积物重金属分布特征及风险评价[J].广西科学,2023,30(5):931-941.

PANG G T, YAN K, ZHANG X L, et al. Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Fangchenggang Sea Area [J]. Guangxi Sciences, 2023, 30(5): 931-941.

水良港,是我国西南地区走向世界的海上主门户。防城港海域区域位置突出,随着中国-东盟自由贸易区的建设,海上国际贸易、沿岸冶金工业、海水养殖等行业迅速发展,现已成为中国西南地区极具影响力的经济发展地带,随之而来的海洋环境问题也日益受到关注。黎清华等<sup>[4]</sup>对防城港潮间带表层沉积物中重金属的研究发现,其重金属含量均符合国家海洋沉积物质量一类标准,潜在生态风险较低;王毅等<sup>[5]</sup>对防城港近岸海域及河口溶解态重金属污染情况的研究发现,海水中 Zn、Pb 和 Hg 存在一定程度的污染;刘国强等<sup>[6]</sup>采用污染指数法和潜在生态风险指数法对防城港南部海洋倾倒地沉积物中的重金属进行评价,结果显示 Hg、Pb、As 和 Zn 含量属中等污染水平;笔者曾基于 2020 年样品数据对防城港近岸海域表层沉积物中重金属进行研究,结果显示沉积物中重金属含量均符合港口航运区标准,但 Cu、Hg 含量属于轻微污染,存在一定的潜在生态风险<sup>[7]</sup>。综上,前人多是对防城港近岸沉积物和海水中重金属进行研究,但研究时间较早且未开展反映时间序列的沉积物重金属分布特征的研究,对防城港海域的航道两侧及锚地等受人类经济活动影响相对明显的海域沉积物中的重金属研究还存在空白。因此,本研究基于 2021 年防城港海域采集的表层、柱状沉积物检测数据,利用地累积指数法、潜在生态风险指数法和一致性沉积物质量基准法对防城港海域沉积物中重金属的污染现状进行评价,并对其时空变化规律及趋势进行研究,为探究该区海域环境状况、保护海洋生态环境提供基础数据和理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2021 年 9 月在防城港海域采集表层沉积物样品 21 件,柱状沉积物样品 1 件,采样点分布如图 1 所示。采用箱式取样器采集表层(0-5 cm)沉积物样品(剔除沉积物中的生物质等残体),用洁净木铲装入准备好的聚乙烯袋中密封低温(<4 °C)保存直至送样。柱状沉积物(FC14Z)利用振动活塞取样器取样,取得样品后现场分样,柱状样长 176 cm,重金属样品按 10 cm 间隔分样,并装入聚乙烯袋中密封低温保存。<sup>210</sup>Pb 和<sup>137</sup>Cs 测试样品采集按照 20 cm 间隔分段(最底样间隔 16 cm)进行分样,装入聚乙烯袋中冷冻(<-20 °C)保存。样品的采集与贮存均按照《海洋监测规范:第 3 部分 样品采集、贮存与运输》(GB

17378.3-2007)<sup>[9]</sup>的相关规定进行。

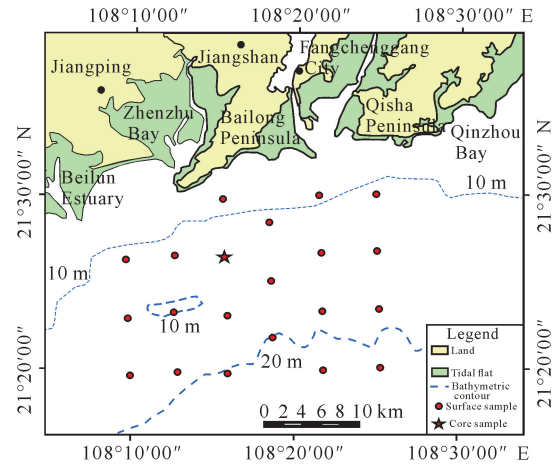


图 1 采样站<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Sampling station<sup>[8]</sup>

### 1.2 样品测定

样品测试分析在中国地质调查局青岛海洋地质研究所海洋地质实验检测中心完成。沉积物样品中的有机质、粒径及重金属元素含量测定均严格按照《海洋监测规范:第 5 部分 沉积物分析》(GB 17378.7-1998)<sup>[10]</sup>进行。总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量采用全自动元素分析仪(EA3000 Elemental Analyzer)测定;总碳(TC)含量采用碳硫分析仪(CORRY200)测定;主量元素 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>采用 X 射线荧光光谱仪(Rigaku ZSX Primus II,日本理学)测定(检出限 0.01%);沉积物粒度采用激光粒度分析仪(Malvern Mastersizer 2000)进行分析,测量范围为 0.02-2 000.00 μm,分辨率为 0.01,分析误差小于 2%;Cu、Zn、Pb、Cr、Cd 和 Ni 元素由电感耦合等离子质谱仪(Thermo X Series 2)测定;Hg 和 As 使用双道原子荧光光度计(AFS-920)测定。重金属元素平行样的相对误差小于 0.5%,标准物的回收率为 110%-125%。柱状沉积物中的<sup>210</sup>Pb、<sup>226</sup>Ra 采用高纯锗 γ 谱仪(CANBERRA-BE3830)测定。本研究采用恒定初始浓度(Constant Initial Concentration, CIC)模式<sup>[11]</sup>对柱状沉积物中的过剩<sup>210</sup>Pb 沉积年代进行计算,CIC 模式的计算公式如下:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_k} \quad (1)$$

式中, $t$ 为沉积物的沉积年代; $A_0$ 为柱状样沉积物表层<sup>210</sup>Pb 的比活度(Bq/kg); $A_k$ 为柱状沉积物深度为 $k$ 时<sup>210</sup>Pb 的比活度; $\lambda$ 为<sup>210</sup>Pb 的衰变常数( $\lambda = 0.03114$ )<sup>[12]</sup>。

### 1.3 评价方法

#### 1.3.1 地累积指数法

地累积指数(Geo-accumulation Index,  $I_{geo}$ )法是评价单一类型重金属污染程度的方法,该方法既考虑自然成岩作用又兼顾人类综合活动等对沉积环境的影响,常用于评价沉积物中重金属污染水平<sup>[13]</sup>,其公式为

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_m^i}{1.5 \times C_{bkgd}^i} \right], \quad (2)$$

式中,  $I_{geo}$  为地累积指数,可分为7个污染程度(表1);  $C_m^i$  和  $C_{bkgd}^i$  分别为第  $i$  种重金属的实测浓度和区域背景值;1.5为考虑成岩作用可能引起的重金属变化而添加的变动系数<sup>[13]</sup>。

表1 地累积指数与污染程度的关系

Table 1 Relationship between  $I_{geo}$  and grades of pollution

地累积指数范围 $I_{geo}$ range	污染程度 Pollution degree
$I_{geo} \leq 0$	Clean
$0 < I_{geo} \leq 1$	Relatively clean
$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderate pollution
$2 < I_{geo} \leq 3$	Moderately pollution
$3 < I_{geo} \leq 4$	Severely pollution
$4 < I_{geo} \leq 5$	Heavy pollution
$I_{geo} > 5$	Heavily pollution

#### 1.3.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数(Potential Risk Index, RI)法是通过先评价单个重金属元素潜在风险而后累计评价多种重金属综合潜在生态风险的方法。该方法综合应用生物毒理学、生态学和环境化学等方面的内容,定量呈现重金属的潜在风险程度,是国内外评价沉积物质量最为有效的方法<sup>[14]</sup>。计算公式为

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_m^i}{C_{bkgd}^i}, \quad (3)$$

其中,  $RI$  为多种重金属综合潜在生态风险指数;  $E_r^i$  和  $T_r^i$  分别为第  $i$  种重金属的潜在生态风险指数和毒性系数,  $C_m^i$  为第  $i$  种重金属的检测浓度;  $C_{bkgd}^i$  为第  $i$  种重金属的区域背景值。本研究的重金属毒性系数采用徐争启等<sup>[15]</sup>的研究结果,背景值采用 Zhao 等<sup>[16]</sup>计算得出的中国近岸沉积物中化学元素的平均值(表2)。不同的  $RI$  值所对应的重金属潜在生态风险程度见表3。

表2 沉积物重金属的背景值和相应毒性系数

Table 2 Background value and corresponding toxicity coefficient of the heavy metals in sediment

参数 Parameter	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
$C_{bkgd}^i \times 10^{-6}$	15	20	65	60	0.065	7.7	0.025
$T_r^i$	5	5	1	2	30	10	40

表3 潜在生态风险指数  $E_r^i$ 、 $RI$  与污染程度的关系

Table 3 Relationship between potential ecological risk index  $E_r^i$ ,  $RI$  and grades of pollution

$E_r^i$	$RI$	潜在生态风险程度 Potential ecological risk level
$E_r^i < 40$	$RI < 150$	Low
$40 \leq E_r^i < 80$	$150 \leq RI < 300$	Medium
$80 \leq E_r^i < 160$	$300 \leq RI < 600$	High
$160 \leq E_r^i < 320$	$RI \geq 600$	Higher
$E_r^i \geq 320$		Very high

#### 1.3.3 一致性沉积物质量基准法

一致性沉积物质量基准法(Consensus-Based Sediment Quality Guidelines, CBSQGs)是基于概率统计来预测沉积物生物毒性风险的重要评价方法<sup>[17]</sup>。针对研究区沉积物中的重金属,一致性沉积物质量基准法设定了各重金属元素相应的阈值效应含量(Threshold Effect Concentration, TEC)和可能效应含量(Probable Effect Concentration, PEC)。当沉积物中重金属实测含量值低于 TEC 时,表明重金属引发的生态危害发生概率通常低于 25%,可认为其不会产生有害生物效应;当重金属实测含量值高于 PEC 时,该重金属引发的生态危害发生的概率通常高于 75%,认为其引发的有害生物效应可能性较大<sup>[18]</sup>。7种重金属的 CBSQGs 值如表4所示。

表4 重金属一致性沉积物基准值

Table 4 CBSQGs of heavy metals Unit:  $mg \cdot kg^{-1}$

重金属 Heavy metal	一致性沉积物质量基准法 CBSQGs	
	阈值效应含量 TEC	可能效应含量 PEC
Cu	38.20	214.60
Pb	53.00	296.00
Zn	153.50	396.20
Cd	1.04	5.76
Cr	78.30	268.50
Hg	0.18	0.66
As	16.10	54.30

## 2 结果与分析

### 2.1 表层沉积物中重金属含量特征

研究区沉积物重金属含量统计特征如表5所示, 7种重金属含量均符合国家海洋沉积物一类质量标准。变异系数能够反映元素空间分布特征及受人类活动影响的程度<sup>[19]</sup>, 研究区内7种重金属的变异系数相对较小(<36%), 初步判断防城港海域表层沉积物中重金属分布相对均匀且主要受自然沉积的影响。TN的变异系数较大(129%), 说明其分布较为离散且在沉积过程中受人类活动影响较明显。

表5 研究区表层沉积物中重金属、主量元素和 TOC、TN 的含量特征

Table 5 Content characteristics of heavy metals, major elements, TOC and TN in surface sediments of the study area

统计值 Statistics	含量/(mg · kg <sup>-1</sup> ) Content/(mg · kg <sup>-1</sup> )							含量/(g · kg <sup>-1</sup> ) Content/(g · kg <sup>-1</sup> )			
	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TOC	TN
Minimum	5.60	18.00	19.90	18.90	0.04	3.80	0.02	5.19	1.58	0.17	0.013
Maximum	23.80	44.20	97.10	75.90	0.10	16.30	0.09	19.28	5.86	1.00	0.937
Average	18.78	34.86	78.90	61.55	0.06	9.27	0.05	15.46	4.89	0.71	0.226
Standard deviation	4.73	6.88	19.55	14.82	0.01	3.04	0.01	3.45	1.12	0.18	0.291
Coefficient of variation	0.25	0.20	0.25	0.24	0.20	0.33	0.29	0.22	0.23	0.26	1.290
Class I standard	35	60	150	80	0.5	20	0.2			2.0	

表6 研究区与国内典型海域表层沉积物重金属元素平均含量比较

Table 6 Comparison of the average content of heavy metal elements in surface sediment between the study area and typical domestic sea areas

海域 Sea areas	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
Study area	18.78	34.86	78.90	61.55	0.06	9.27	0.05
Bohai Bay <sup>[20]</sup>	32.60	26.90	95.20	75.20	0.30	12.90	0.072
Meishan Bay <sup>[21]</sup>	21.76	19.36	52.58	67.70	0.29	13.30	0.73
Guangdong Coast <sup>[22]</sup>	43.83	44.29	139.93	86.97	0.38	20.83	0.13
Maowei Sea <sup>[23]</sup>	9.00	13.10	31.50		0.13	9.48	0.04
Tieshangang <sup>[24]</sup>	10.40	10.70	37.00	25.70	0.07	9.42	0.042
Beibu Gulf <sup>[25]</sup>	11.30	19.97	45.73	21.90	0.07	9.11	0.04

研究区表层沉积物中重金属含量分布如图2所示。Cu和Pb分布相似, 高值区均位于研究海域东北部; Zn和Cr分布相似, 高值区均位于研究海域的中东部; Cu、Pb、Zn和Cr低值区分布相似, 均位于研究海域偏西部; Cd高值区位于研究海域西北角, 靠近白龙半岛, 低值区位于研究海域中部及东南部; As和Hg分布相似, 高值区均位于白龙半岛和企沙半岛的

与国内其他典型海域相比(表6), 防城港海域表层沉积物中重金属平均含量处于中等水平。防城港海域表层沉积物与渤海表层沉积物相比, 仅有Pb的平均含量较高; Pb和Zn的平均含量高于眉山湾表层沉积物; 防城港海域表层沉积物中重金属的平均含量均低于广东沿海表层沉积物; 与临近区域茅尾海表层沉积物相比, 仅有Cd和As的平均含量低于茅尾海表层沉积物; 防城港海域表层沉积物中重金属的平均含量除Cd与As外均高于铁山港海域; 与北部湾海域相比, 除Cd低于往年重金属平均含量外, 其余元素均超过北部湾。

南部海域, 低值区均位于西南部海域。TOC高值区位于研究海域中部、东部, 低值区分布在研究海域西部; TN高值区分布在中北部, 即防城江入海河口区域, 其他地区含量均较低。此外Cu、Zn、Cr、Cd等同粉砂和黏土含量的相关性较强, 即沉积物粒径越小, 重金属含量较高, 表明细颗粒物含量有利于重金属的富集。

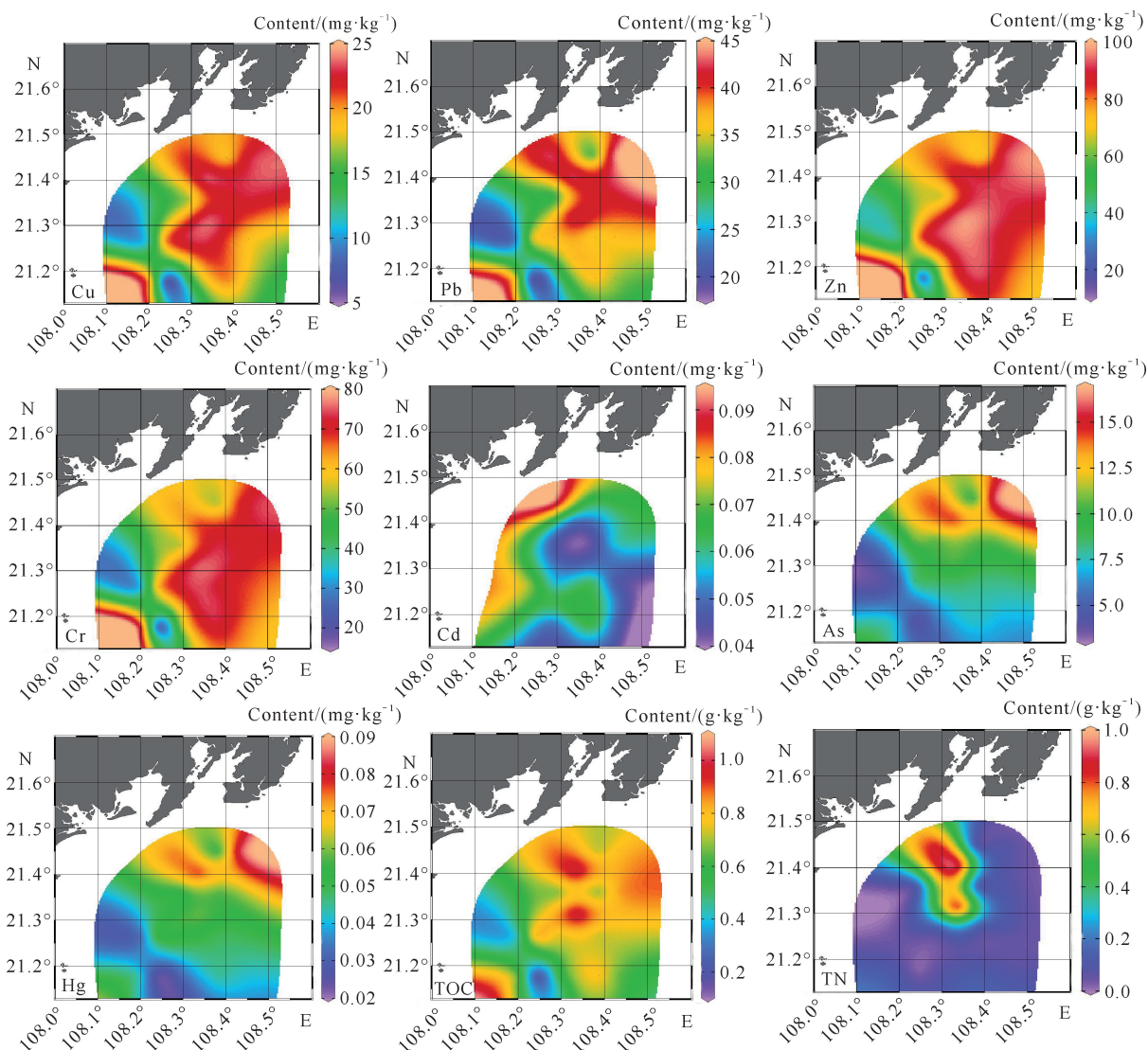


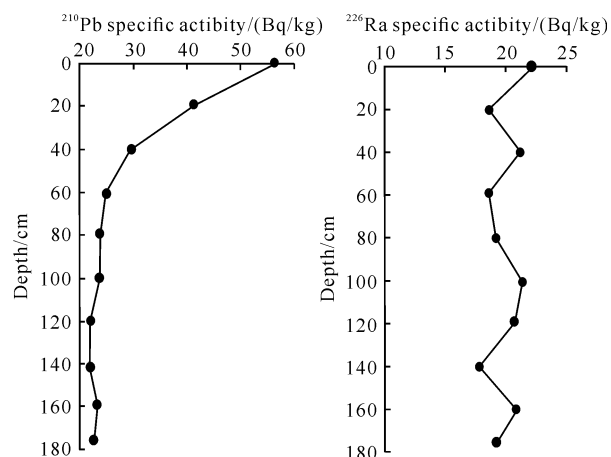
图2 表层沉积物重金属和 TOC、TN 含量的分布

Fig. 2 Distribution of heavy metals, TOC and TN content in surface sediments

## 2.2 柱状沉积物中重金属变化特征

### 2.2.1 柱状沉积物<sup>210</sup>Pb 年代测定

<sup>210</sup>Pb 是沉积物地球化学的有效示踪剂,海洋沉积物中的<sup>210</sup>Pb 主要来自河流陆源输入、大气沉降以及沉积物母体<sup>226</sup>Ra 衰变<sup>[26]</sup>,<sup>210</sup>Pb 的放射性活度随着深度的增加逐渐衰变减少,并最终趋于恒定。柱状沉积物(FC14Z)的 10 个样品中<sup>210</sup>Pb 和<sup>226</sup>Ra 的比活度分布特征如图 3 所示,柱状沉积物中<sup>210</sup>Pb 随着深度的增加呈减少的趋势,而<sup>226</sup>Ra 的含量变化呈波动性,证明数据可靠。表层至 76 cm 段,过剩<sup>210</sup>Pb 的比活度值随着深度的增加呈衰减趋势;76 cm 以下层位<sup>210</sup>Pb 的比活度平均值为 2.945 Bq/kg(剔除 114 cm 层位的异常值),认为其已达到<sup>210</sup>Pb 本底值,则通

图3 柱状沉积物<sup>210</sup>Pb 和<sup>226</sup>Ra 比活度变化Fig. 3 Variation of <sup>210</sup>Pb and <sup>226</sup>Ra specific activity in core sediments

过 CIC 模式法计算得到表层至 76 cm 处的平均沉积速率为 1.09 cm/a(图 4)。从  $^{210}\text{Pb}$  比活度值分布情况来看, 该站位的沉积环境相对比较稳定, 由此反演出该柱状样所经历的沉积年代为 1860–2021 年。

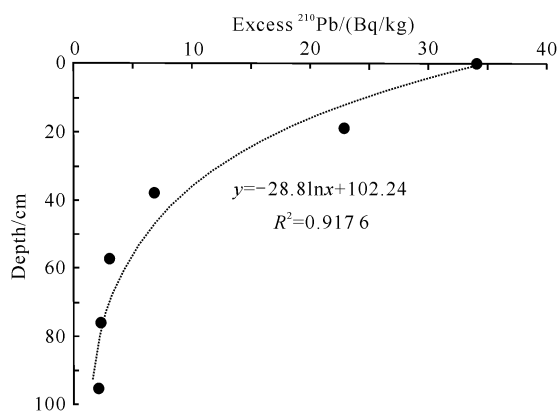


图 4 柱状沉积物中过剩 $^{210}\text{Pb}$ 与深度的拟合关系

Fig. 4 Fitting relationship between excess  $^{210}\text{Pb}$  and depth in core sediments

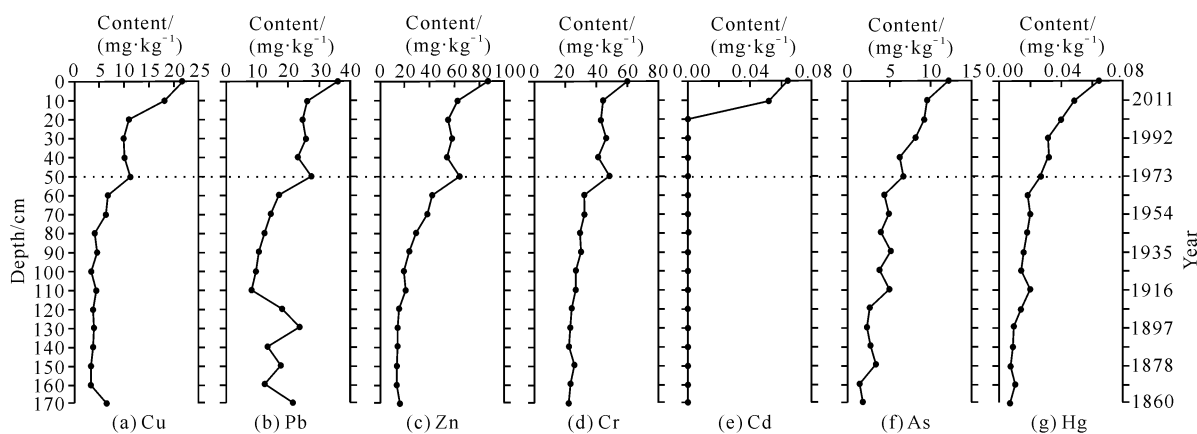


图 5 柱状沉积物重金属含量时空变化

Fig. 5 Temporal and spatial variation of heavy metal content in core sediments

### 2.2.3 柱状沉积物中 TOC、TN 时空变化特征及来源

柱状沉积物中 TOC、TN 含量分布如图 6 所示。TOC 的含量为  $0.04 - 1.02 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.26 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; TN 含量为  $0.003 - 0.110 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值为  $0.030 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。TOC 和 TN 在 1934 年前的沉积物中含量较稳定, 变化范围较小; 在 1934 年后才开始显著增加; 在 1973 年出现极大值, 随后呈较快的增长趋势。C/N 值可用于判断有机质的来源, 当 C/N 值为 3–8 时, 有机质主要来源于海洋藻类; 而大于 8 时, 则主要来源于陆生植物<sup>[27,28]</sup>。柱状沉积物中 C/N 值为 3.4–22.2 (图 6), 其中有 6 个层位值小于 8, 推测有机质的主要来源为海洋藻类, 其余则为陆源植物。研究海域距离岸线较近且有防城江、江平江及沿

### 2.2.2 柱状沉积物重金属时空变化特征

研究区海域柱状样沉积物重金属含量变化如图 5 所示。7 种重金属除 Cd 在 1997 年以前未检出外, 其他元素均有检出。Cu、Zn、Cr 在 1959 年之前变化较小, 呈缓慢增加的趋势, 在 1973 年左右出现极大值, 而后先减少后增加, 这与港口的建设较为吻合, 说明这 3 种元素的沉积富集开始受到人类活动的影响。Pb 在沉积过程中变化较大, 分别在 1893 年和 1973 年时出现高值。As 和 Hg 的沉积过程较为相似, 在整个沉积过程中均呈缓慢增加的趋势, 且在 1973 年以后沉积增速明显变快。综合来看, 7 种重金属元素的最大值均出现在表层沉积物中, 说明近年来随着港口经济的快速发展, 研究海域的重金属富集程度也显著增加, 需引起重视。

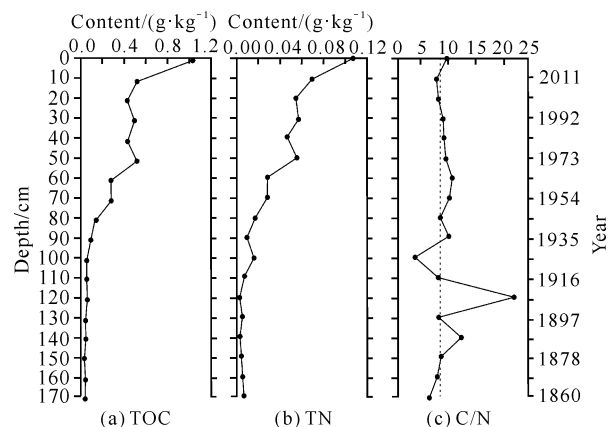


图 6 柱状沉积物中 TOC、TN 含量时空变化及 C/N 值关系

Fig. 6 Temporal and spatial variation of TOC, TN contents and C/N value in core sediments

岸溪流的汇入,河流所携带的泥沙、陆源植物等物质受潮流影响多在此沉积。综合分析表明,研究区柱状沉积物中有机质来源表现为陆源和海源相混合,但以陆源有机质为主。

## 2.3 表层沉积物中重金属来源分析

### 2.3.1 相关性分析

沉积物中7种重金属、2种主量元素与TOC的数据符合正态分布,利用Pearson相关性进行分析,结果如表7所示。Cu、Pb、Zn、Cr、Hg 5种重金属两两之间呈显著相关性( $P < 0.01$ ),且与 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 表现为强相关,说明其具有相似的来源和迁移途径。As与Cu、Pb、Hg、 $Al_2O_3$ 在0.01级别相关性显著,与Zn、Cr、 $Fe_2O_3$ 在0.05级别相关性显著。Cd与

$Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 在0.01级别相关性显著,与其他5种重金属(除As外)在0.05级别相关性显著,推测As和Cd来源具有多源性。

TOC中的腐殖质可以通过吸附、离子交换、整合等反应与水体中的重金属产生络合,生成重金属-有机碳复合体从水中析出并沉淀;同时,当外界环境发生变化时,其复合体降解释放重金属,从而影响沉积物重金属的含量和分布<sup>[29]</sup>。研究区表层沉积物中7种重金属与TOC含量呈正相关,Cd、As与TOC相关性系数分别为0.774、0.724,其他5种重金属与TOC相关系数均大于0.8,表明TOC是控制研究区表层沉积物重金属分布的主要因素。

Table 7 Correlation analysis of heavy metals, major elements and TOC in sediments

	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	TOC	砂 Sand	粉砂 Silt	黏土 Clay
Cu	1												
Pb	0.948**	1											
Zn	0.951**	0.900**	1										
Cr	0.935**	0.887**	0.995**	1									
Cd	0.549*	0.537*	0.486*	0.484*	1								
As	0.646**	0.769**	0.496*	0.475*	0.369	1							
Hg	0.741**	0.841**	0.591**	0.560**	0.467*	0.976**	1						
$Al_2O_3$	0.951**	0.931**	0.925**	0.925**	0.875**	0.736**	0.778**	1					
$Fe_2O_3$	0.929**	0.899**	0.994**	0.0994**	0.985**	0.499*	0.587**	0.920**	1				
TOC	0.912**	0.906**	0.848**	0.822**	0.774**	0.724**	0.802**	0.905**	0.826**	1			
Sand	-0.570**	-0.442*	-0.523*	-0.489*	-0.481*	-0.195	-0.300	-0.437*	-0.459*	-0.437*	1		
Silt	0.579**	0.440*	0.542*	0.517*	0.509*	0.186	0.276	0.456*	0.479*	0.418	-0.979**	1	
Clay	0.511*	0.408	0.451*	0.408	0.404	0.175	0.292	0.364	0.391	0.417	-0.960**	0.884**	1

Note: \*\* indicates that the correlation is significant at the 0.01 level (double tailed); \* indicates that the correlation is significant at 0.05 (double tailed).

### 2.3.2 聚类分析

聚类分析是在对象相似的基础上收集数据来分类,将数据对象分为多个类的过程<sup>[30]</sup>。表层沉积物中7种重金属和 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 的Q型聚类分析结果如图7所示。聚类分析中距离表示各因子间的关联程度,其值越低表示因子间关联越显著<sup>[30]</sup>。9种因子在距离为10时可分为两簇,第一簇因子有Cd、Hg、 $Fe_2O_3$ 、As、Cu、 $Al_2O_3$ 、Pb,第二簇因子有Zn和Cr。

主量元素主要来源于地壳<sup>[30]</sup>,第一簇的重金属与 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 距离值较小,说明第一簇的重金属元素受地质背景的影响明显,地壳中的重金属经自然

风化、河流搬运入海沉积。Cu、Pb、As和Hg高值区主要分布在白龙半岛和企沙半岛沿岸(图2),推测其含量与沿岸沉积物风化、生活污水排放、工业发展等有关;Cd与 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 相关性较强,而与其他重金属(除As外)相关性显著,说明Cd的来源具有多源性。Cd主要来源于工业污染后的大气沉降<sup>[31-33]</sup>,通过对柱状样中Cd的含量进行分析发现,研究区Cd的沉积始于20 cm处,1993年防城港建市以来,工业发展迅速,与Cd含量的增加具有较好的对应关系。

第二簇中Zn、Cr分布相似,二者高值区位于企沙半岛南部和锚地,其分布可能与企沙工业园区和船

船停靠等有关。水体沉积物中的 Zn 多来源于电池、船体涂料等, Cr 主要通过工业污水和渔业养殖饵料等方式进入水体后沉积<sup>[33-35]</sup>。因此研究海域表层沉积物中的 Zn 和 Cr 可能来自船舶、企沙工业园区污水以及海洋牧场投放的饵料等。

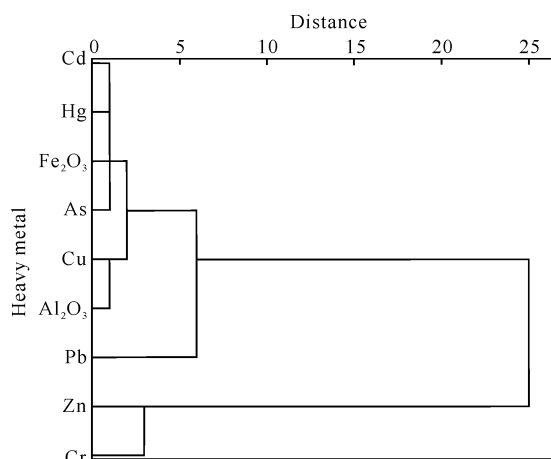


图7 表层沉积物重金属聚类分析树

Fig. 7 Cluster analysis tree of heavy metals in surface sediments

## 2.4 表层沉积物中重金属潜在生态风险评价

### 2.4.1 重金属污染程度分析

防城港海域表层沉积物中重金属地累积指数评价结果见图8。根据地累积指数分级标准, Cu、Zn、Cr 和 Cd 整体处于无污染级别; As 有3个站位处于轻微污染状态, 其他站位均为无污染; Pb 有81%的站位处于轻微污染状态; Hg 有9.5%的站位处于偏中度污染状态, 有76.2%的站位处于轻微污染状态。综合来看, 防城港海域表层沉积物重金属存在污染现象, Hg 为主要污染物, 在空间分布上主要集中在研究区东北部。

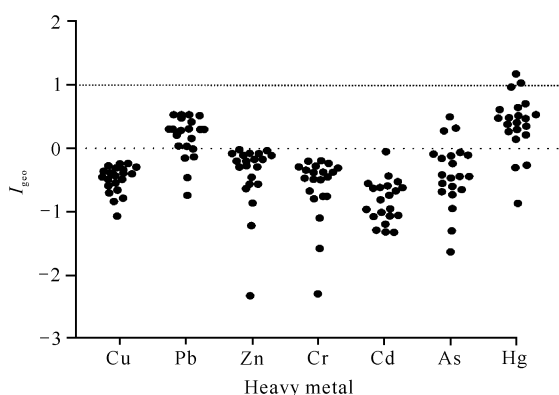


图8 表层沉积物重金属地累积指数

Fig. 8 Accumulation index of heavy metals in surface sediments

### 2.4.2 重金属潜在生态风险评价

防城港海域表层沉积物中重金属的潜在生态风险指数如图9所示。Cu、Pb、As、Zn、Cr、Cd 和 Hg 的潜在生态风险指数(平均值)分别为 1.87 - 7.93 (6.26)、4.50 - 11.05 (8.71)、4.94 - 21.17 (12.04)、0.30 - 1.49 (1.21)、0.63 - 2.53 (2.05)、18.46 - 43.85 (26.13) 和 33.60 - 136.00 (83.05)。Cd 有1个站位处于中等生态风险, 位于白龙码头南部海域, 说明其受船舶停靠等的影响较为明显; Hg 有42.86%的站位处于中等生态风险, 有52.38%的站位处于高生态风险, 中、高生态风险区分别位于白龙半岛和企沙半岛南部海域, 说明 Hg 受人类经济活动较为显著, Hg 是造成研究区生态风险的主要因素, 该结论与地累积指数分析结果一致; 其余重金属元素在所有采样站位均处于低生态风险。

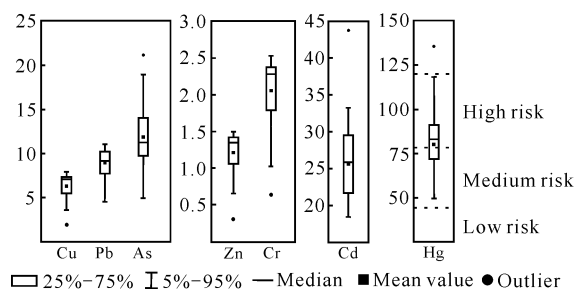


图9 表层沉积物重金属潜在生态风险指数

Fig. 9 Potential ecological risk index of heavy metals in surface sediments

研究区综合潜在生态风险指数如图10所示。所有采样站位的 RI 值为 64.3 - 209.9, 平均值为 139.5。有5个站位处于中等生态风险, 占比23.8%, 其余采样站位均为低生态风险。中等生态风险区域位于研究区的东北角和西北角区域, 与 Hg 分布图相似。各重金属元素对 RI 平均值贡献率排序为 Hg(59.55%) > Cd(18.74%) > As(8.64%) > Pb(6.25%) > Cu(4.49%) > Cr(1.47%) > Zn(0.87%), 其中 Hg 的贡献率为 52.26% - 65.78%, 远高于其他重金属, 说明 Hg 是造成研究区潜在生态风险增加的主要因素。

### 2.4.3 毒性效应预测

按照一致性沉积物重金属质量基准对防城港海域表层沉积物重金属的生物毒性风险进行划分(表8), 研究海域有21个站位的7种重金属含量均低于 PEC, 说明该区域表层沉积物发生生物中毒的概率不大。除 As 元素有1个站位处于 TEC 和 PEC 之间外, 其他元素各站位均小于 TEC, 说明研究海域的生



物毒性风险较低。

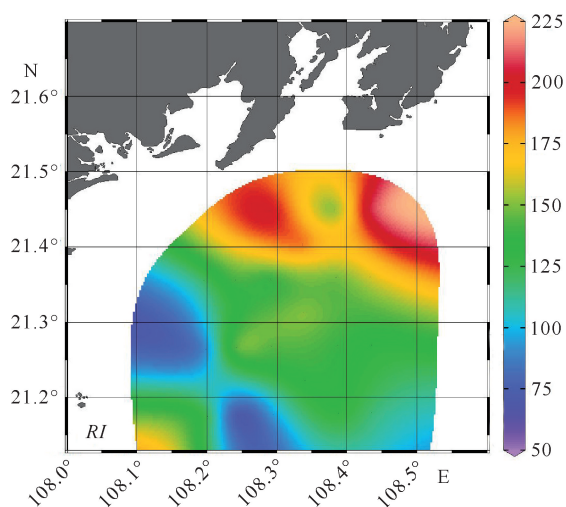


图 10 研究区综合潜在生态风险指数分布

Fig. 10 Distribution of comprehensive potential ecological risks index in the study area

表 8 沉积物重金属生物毒性风险

Table 8 Biological toxicity risk of heavy metals in sediments

重金属 Heavy metal	站位数 Position number		
	小于 TEC Below TEC	TEC-PEC Between TEC and PEC	大于 PEC Exceed PEC
Cu	21	0	0
Pb	21	0	0
Zn	21	0	0
Cd	21	0	0
Cr	21	0	0
Hg	21	0	0
As	20	1	0

### 3 结论

(1)防城港海域表层沉积物中 7 种重金属含量均符合国家海洋沉积物一类标准,且其在沉积过程中受人类活动影响较小,含量高值区多分布在白龙半岛、企沙半岛南部海域及港口锚地区域。柱状沉积物中重金属含量结果显示,Cd 在 1998 年开始沉积,Pb 沉积过程变化较大,而其他 5 种元素沉积过程变化不大,总体表现为增长趋势。研究海域重金属沉积过程中有机质来源表现为陆源和海源相混合,但以陆源有机质为主。

(2)表层沉积物中 Cu、Pb、As、Cd 和 Hg 的来源主要受地质背景和近海人类活动的影响,此外 Cd 来

源还受工业污染等的影响;Zn 和 Cr 来源主要为船舶、企沙工业园区污水以及海洋牧场投放的饵料等。

(3)地累积指数法评价显示,Pb 有 81% 的站位、Hg 有约 86% 的站位存在轻微污染及以上污染;潜在生态风险评价显示,研究海域表层沉积物重金属总体处于较低的潜在生态风险水平,Hg 为主要的生态风险因子,RI 相对高值区主要分布在白龙半岛和企沙半岛南部。

### 参考文献

- [1] BUAT-MENARD P, CHESSELET R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1979, 42(3): 399-411.
- [2] CHEN L, ZHOU S L, WU S H, et al. Concentration, fluxes, risks, and sources of heavy metals in atmospheric deposition in the Lihe River watershed, Taihu region, eastern China [J]. Environmental Pollution, 2019, 255(Pt2): 113301-113301.
- [3] HAN D M, CHENG J P, HU X F, et al. Spatial distribution, risk assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 115(1/2): 141-148.
- [4] 黎清华, 万世明, 李安春, 等. 广西钦州湾防城港潮间带表层沉积物重金属生态风险评价[J]. 海洋科学进展, 2012, 30(1): 141-154.
- [5] 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.
- [6] 刘国强, 刘保良, 青尚敏, 等. 防城港临时性海洋倾倒地沉积物重金属污染现状及其生态风险评价[J]. 生态科学, 2013, 32(2): 177-182.
- [7] 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.
- [8] 张亮, 梁开, 甘华阳, 等. 广西防城港海域沉积物特征及输运趋势[J]. 热带地理, 2014, 34(5): 690-695.
- [9] 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.
- [10] 国家质量技术监督局. 海洋监测规范: 第 5 部分 沉积物分析: GB 17378.7 - 1998 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [11] APPLEBY P G, NOLAN P J, GIFFORD D W, et al. <sup>210</sup>Pb dating by low background gamma counting [J].

- Hydrobiologia, 1986, 143(1): 21-27.
- [12] 夏小明, 杨辉, 李炎, 等. 长江口-杭州湾毗连海区的现代沉积速率[J]. 沉积学报, 2004, 22(1): 130-135.
- [13] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the rhine river [J]. GeoJournal, 1969, 2(3): 109-118.
- [14] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [15] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 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.
- [16] ZHAO Y Y, YAN M C, JIANG R H. Abundance of chemical elements in continental shelf sediment of China [J]. Geo-Marine Letters, 1995, 15(2): 71-76.
- [17] MACDONALD D D, INGERSOLL C G, BERGER T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. Archives Environmental Contamination Toxicology, 2000, 39(1): 20-31.
- [18] APITZ S E, BARBANTI A, BERNSTEIN A G, et al. The assessment of sediment screening risk in Venice Lagoon and other coastal areas using international sediment quality guidelines [J]. Journal of Soils and Sediments, 2007, 7(5): 326-341.
- [19] 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.
- [20] DING X G, YE S Y, LAWS E A, et al. The concentration distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of the Bohai Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 149: 110497.
- [21] ZHANG M, CHEN G, LUO Z T, et al. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of heavy metals in seawater and sediments from Meishan Bay, Zhejiang coast, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 156: 111217.
- [22] ZHAO G M, LU Q Y, YE S Y, et al. Assessment of heavy metal contamination in surface sediments of the west Guangdong coastal region, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 108(1/2): 268-274.
- [23] 雷富, 陈宪云, 陈默, 等. 广西茅尾海夏季海水和表层沉积物中重金属污染现状及评价[J]. 广西科学, 2013, 20(3): 205-209.
- [24] 青尚敏, 陈海南, 孙燕, 等. 广西铁山港邻近海域表层沉积物中重金属污染现状[J]. 广西科学, 2021, 28(6): 568-576.
- [25] LIN H Y, LAN W L, FENG Q, et al. Pollution and ecological risk assessment, and source identification of heavy metals in sediment from the Beibu Gulf, South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 168: 112403.
- [26] YE Z P, CHEN J Y, GAO L, et al. <sup>210</sup>Pb dating to investigate the historical variations and identification of different sources of heavy metal pollution in sediments of the Pearl River Estuary, Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 150: 110670.
- [27] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(5/6): 213-250.
- [28] THORNTON S F, MCMANUS J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1994, 38(3): 219-233.
- [29] 王浩, 章明奎. 污染土壤中有有机质和重金属互相作用的模拟研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2009, 35(4): 460-466.
- [30] LIU P, ZHAO H J, WANG L L, et al. Analysis of heavy metal sources for vegetable soils from Shandong Province, China [J]. Agricultural Sciences in China, 2011, 10(1): 109-119.
- [31] YANG B, WU B Y, CHEN W S, et al. Influences of energetic typhoons on the redistributions of heavy metals in sediments along the Leizhou Peninsula coast, southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 174: 113268.
- [32] 黄顺生, 华明, 金洋, 等. 南京郊区某菜地土壤镉污染水平及其来源调查[J]. 土壤通报, 2008, 39(1): 129-132.
- [33] 杨安, 邢文聪, 王小霞, 等. 西藏中部河流、湖泊表层沉积物及其周边土壤重金属来源解析及风险评价[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10): 4557-4567.
- [34] WEN Z, GAO X L, WEI C C. Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: comparison among typical marine sediment quality indices [J]. PLoS One, 2014, 9(4): e94145.
- [35] 卢明龙, 毛硕乾, 林霞, 等. 象山港表层沉积物6种重金属的污染特征及生态风险分析[J]. 生物学杂志, 2015, 32(4): 30-34.

## Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Fangchenggang Sea Area

PANG Guotao<sup>1</sup>, YAN Kun<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaolei<sup>1,3</sup>, YANG Yuanzhen<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, XIE Lei<sup>1</sup>

(1. Yantai Geological Survey Center of Coastal Zone, China Geological Survey, Yantai, Shandong, 264000, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei, 430074, China; 3. College of Marine Earth Sciences, Ocean University of China, Qingdao, Shandong, 266100, China)

**Abstract:** In order to explore the pollution level of heavy metals in the sediments of Fangchenggang sea area, 21 surface sediments and 1 columnar sediment were collected in September 2021. The spatial and temporal distribution characteristics, correlation and pollution degree of heavy metals and organic matter were analyzed. The ecological risk of heavy metals was evaluated and the sources of heavy metals were analyzed. The results show that the average contents of Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As and Hg in the surface sediments of Fangchenggang sea area are 18.78, 34.86, 78.90, 61.55, 0.06, 9.27 and 0.05 mg · kg<sup>-1</sup>, respectively. The contents of 7 kinds of heavy metals all meet the first-class standard of national marine sediments. The source of organic matter in core sediments was analyzed by C/N value. The results showed that the source of organic matter in the heavy metals sedimentary process of the study area was mainly terrestrial organic matter. The results of correlation analysis and cluster analysis showed that the composition and distribution of heavy metals in the surface sediments of the study area were mainly affected by geological background, offshore industry and human activities, followed by ships and marine aquaculture. The results of geo-accumulation index evaluation showed that the elements with slight and above pollution were mainly Pb and Hg. The results of potential ecological risk assessment showed that the potential ecological risk of heavy metals was Hg>Cd>As>Pb>Cu>Cr>Zn. The relatively high value areas of potential ecological risk index were distributed in the Bailong Peninsula and the southern part of Qisha Peninsula, and Hg was the main potential ecological risk contribution factor. The biological toxicity risk of heavy metals in sediments of the study area is low. The study results can provide scientific basis for the sustainable development, marine environment protection and management of Fangchenggang sea area.

**Key words:** Fangchenggang; sediments; heavy metals; geo-accumulation index; ecological risk assessment

责任编辑:唐淑芬



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>