深圳西部近海湿地沉积物中金属的扩散、迁移行为及生态风险评价研究

刘 伟[1,2]，魏 巍[1,2]，卢光远[3]，罗 涛[2]，
吴燕华[1,2]，王文雄[3]

（1.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 510300; 2.自然资源部深圳海洋中心, 广东 深圳 518000; 3.香港城市大学深圳研究院海洋与人类健康研究中心, 深圳 518000）

摘 要: 为了解典型近海湿地沉积物−水环境中金属的扩散、迁移等环境行为及其影响因子，本研究结合薄膜扩散梯度法与传统方法，分析深圳西部三个代表性近海湿地——东宝河（DBH）、机场排水渠（JC）和深圳湾（SZW）的悬浮颗粒物、沉积物、上覆水及孔隙水中 12 种金属元素（V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb）垂向分布特征。结果表明：Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Pb 更倾向富集于悬浮颗粒物中，而 V、Mo、Cd 则主要富集于沉积物中。DBH、JC 和 SZW 沉积物孔隙水向上覆水的金属扩散通量范围分别为−5.9～3088 μg/m^2/d、−8.6～2550 μg/m^2/d 和 0.1～88.6 μg/m^2/d。铜是深圳西部近海湿地沉积物最主要的金属生态风险因子，特别是 DBH 沉积物表现为强生态危害。工业废水、交通及城市废水排放是深圳西部近海沉积物中金属的主要潜在来源。

关键词: 薄膜扩散梯度法；金属；近海湿地沉积物；环境行为
中图分类号: P736; X820.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2025)06-0850-10

Diffusion, migration behavior and ecological risk assessment of metals in the sediments of coastal wetlands in western Shenzhen

LIU Wei[1,2], WEI Wei[1,2], LU Guangyuan[3], LUO Tao[2],
WU Yanhua[1,2], WANG Wenxiong[3]

[1.Key Laboratory of Marine Environmental Survey Technology and Application of Ministry of Natural Resources (MNR), Guangzhou 510300, China; 2.Shenzhen Marine Center, Ministry of Natural Resources, Shenzhen 518000, China; 3.Research Center for the Oceans and Human Health, City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518000, China]

Abstract: To investigate the environmental behaviors (diffusion, migration, etc.) and influencing factors of metals in typical coastal wetland sediment-water systems, this study integrated the diffusive gradient in thin-films (DGT) technique with traditional methods to analyze the vertical distribution characteristics of 12 metals (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd and Pb) in suspended particles matter(SPM), overlying water, sediment and porewater in three representative coastal wetlands (DBH, JC and SZW) in western Shenzhen. The results showed that Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, and Pb are easily enriched in suspended particles, whereas V,

收稿日期: 2025-02-07, **修订日期:** 2025-05-06
基金项目: 自然资源部海洋环境探测技术与应用重点实验室自主设立研究课题（MESTA-2022-D005）；国家自然科学基金青年基金（42006147）
作者简介: 刘 伟（1994−），男，广西南宁人，工程师，主要从事海洋生态预警监测方面的研究，E-mail: Liuw0514@126.com
通信作者: 魏 巍（1982−），男，高级工程师，主要从事海洋调查观测和生态预警监测工作，E-mail: warcherw@163.com

Mo and Cd were predominantly enriched in sediments. The diffusion fluxes of metals from the porewater into the overlying water ranged from −5.9−3088 μg/m^2/d, −8.6−2550 μg/m^2/d and 0.1−88.6 μg/m^2/d in the sediment-water interfaces of DBH, JC and SZW, respectively. Cu was the main metal ecological risk factor in the western coastal sediments of Shenzhen. Notably, DBH sediments were classified as a considerable potential ecological hazard with higher index. Industrial, transportation, urban wastewaters discharges constituted the potential main pollution sources of metals in the western coastal of Shenzhen.

Key words: diffusive gradient in thin-films; metals; coastal wetland sediments; environmental behavior

金属污染因具有高生态毒性、环境持久性以及对人类健康的潜在危害而备受关注[1]。沿海地区作为海陆交互的过渡地带，受陆源输入、水动力交换、水体−沉积物生物地球化学耦合过程及高强度人类活动的相互作用，是典型的金属污染区域[2]。表层沉积物在此系统中呈现显著的“源−汇”属性，一方面作为金属的埋藏载体，将溶解态金属迁出水体；另一方面在河口强水动力的作用下，沉积物中金属污染物通过一系列生物地球化学过程被重新活化，形成二次污染[3]。因此，追溯河口地区金属元素的源与汇过程，了解金属迁移机制及其控制因子对构建海岸带金属污染物循环理论及优化风险管理具有深远意义[4]。

在沉积物−水环境的金属元素分析中，传统采集技术因其操作易引发沉积物原位环境的变化，导致分析误差系统性累积，制约河口环境变化及金属迁移过程的研究。近年来，沉积物原位被动采集技术发展迅速，薄膜扩散梯度法（diffusive gradients in thin films, DGT）自优化改进精准度以来，被广泛用于土壤、农田、海洋金属元素的原位监测与研究[5]。该方法显著减少传统采样带来的分析误差，同时具备高分辨率、低检出限、操作简便快捷等优点，受到各研究领域的关注[6]。然而，现有研究中，利用 DGT 技术同步研究近海湿地沉积物−水环境中多种金属元素迁移过程的文献依旧较为稀少。

本研究选取深圳西部三个典型近海湿地为研究对象，利用 DGT 技术与传统现场采集方法相结合，获取悬浮颗粒物、沉积物、上覆水和孔隙水中 12 种金属元素（V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb）的赋存状况，以期更准确地评估深圳西部近海湿地金属元素垂直分布及环境行为。通过分析金属的扩散行为、空间变化规律和分配系数差异，获得金属垂向的迁移行为特征，并结合主成分分析（PCA）探讨近海湿地沉积物的潜在主要污染来源。本研究结果旨在为近海湿地金属源、汇过程提供科学数据支持，也为河口金属污染的环境治理和生态修复评估提供了理论依据。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

深圳西部近海海域位于珠江河口的东侧，气候特征表现为温暖湿润，属于亚热带季风气候。该海域的年均气温为 23.3 ℃，年均降水量为 1933 mm；潮汐类型为不规则的半日潮，最大潮差可达 3.38 m。深圳湾地处香港与深圳市之间的半封闭海湾，与珠江口相通，海域面积约 90 km^2，平均水深为 2.9 m。

本研究于 2020 年 7 月分别在深圳西部三个不同污染环境的近海湿地区域东宝河（DBH）、机场排水渠（JC）、深圳湾（SZW）采集上覆水、孔隙水、悬浮颗粒物和沉积物。DBH（113°47′04″ E, 22°44′54″N）位于珠江口支流东宝河的出口处，地处深圳市与东莞市的西北边界，该区域于 2018 年进行湿地红树林修复，集中了众多电子和高端制造企业，主要受到珠江口上游及东宝河电镀废水的影响；JC（113°49′51″ E, 22°36′34″N）位于深圳市宝安国际机场南侧码头的航道排污附近，同样面临多种航运和机场工业废水的影响；SZW（113°57′44″ E, 22°31′06″N）位于深圳湾湿地公园北部的北湾鹭港观景台，该区域于 2012 年完成湿地红树林修复，主要受到生活污水的影响。

1.2　样品采集

本研究采用的 ZrO-Chelex-AgI DGT（ZCA DGT）采样装置由中科智感（南京）环境科技有限

公司提供。装置使用前须在低浓度 $NaNO_3$ 溶液中充氮 16 h, 随后置于充氮的自封袋中, 避光常温保存。实地操作时, 于每个站位的月最低潮将 DGT 装置垂直缓慢插入湿地泥质沉积物, 确保 2 ~ 4 cm 长度的 DGT 滤膜暴露在上覆水中, 并现场标记沉积物−水界面位置。装置在沉积物−水环境中放置 48 h 后取出, 随即用超纯水仔细清洗 DGT 装置表面附着的残留沉积物, 之后将其置于密封袋中, 避光密闭湿保存。

在 DGT 装置旁(防止扰动 DGT 装置)使用 PVC 管采集深度超过 10 cm 的沉积物柱状样本, 密封避光保存, 于实验室内进行分析。柱状沉积物按 1 cm 间隔分层处理, 以供后续沉积物特征参数的测定。同时小心采集未扰动的原位上覆水, 通过 0.2 μm 聚碳酸酯膜(GE water & Process Technologies)过滤, 用于悬浮颗粒物(SPM)分析。现场溶解氧、水温、盐度和 pH 值通过 YSI-6600 多探头传感器进行原位测定, 所有采样站位的底层水均表现为缺氧状态(DO<3 mg/L)。

1.3 DGT 样品测量

DGT 样品分析遵循 Wang 等[6] 提出的方法进行操作。取出 DGT 装置中的固定膜, 利用陶瓷排刀以 2 mm 间隔进行切片, 依次放置于 1.5 mL 离心管中, 加入 0.8 mL HNO_3(1 mol/L), 确保固定膜完全被浸没, 室温下静置提取 16 h 以上。酸提取液用于 8 项金属元素(Fe、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn)的分析。使用超纯水将固定膜进行 2 h 的浸泡清洗, 弃去清洗液后, 加入 0.8 mL 混合碱性提取液(0.2 mol/L NaOH 和 0.5 mol/L H_2O_2), 在 4 ℃ 条件下静置提取 3~5 h。碱提取液用于分析另外 4 种金属元素(V、Cr、As、Mo)。所有提取液通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent 7800)进行各元素分析。为确保数据的可靠性, 本研究采用操作空白样和标准样品进行质量控制。水质标准样品选用 SLEW-3 河口中微量金属标准物质(加拿大国家研究委员会), 金属元素的回收率在 87.8% ~ 108%。所有样品均采用三重样分析, V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd 和 Pb 的检出限分别为 0.01 μg/L、0.01 μg/L、0.01 μg/L、0.17 μg/L、0.01 μg/L、0.08 μg/L、0.01 μg/L、0.06 μg/L、0.01 μg/L、0.03 μg/L、0.01 μg/L、0.01 μg/L。

1.4 沉积物样品测量

沉积物进行湿重记录后, −45 ℃ 下冷冻干燥(FDU-1200, Eyela, 日本)>72 h, 记录其干重, 并计算含水率。为测定沉积物中的金属含量, 取 0.1 g 冻干沉积物置于 10 mL 浓 HNO_3(puriss p.a ≥ 65%,Sigma-Aldrich, 美国)中, 采用微波消解程序(EPA 3051 A 方法)消化处理, 稀释定容后利用 ICP-MS(Agilent 7800, 美国)进行分析。沉积物质控样选用国际原子能机构(IAEA 158)海洋沉积物标准物质, 标准物质的回收率为 82.5% ~ 91.9%。沉积物中金属含量结果基于干重计算, 单位为 mg/kg 或 g/kg。

1.5 数据处理

1.5.1 孔隙水中金属浓度(C_{DGT})

DGT 固定膜中金属 Me^{x+} 的累积量可以根据提取液浓度计算:

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (1)$$

式中: M 为 2 mm 固定膜切片中金属的累积量(mg); C_e 是提取液 Me^{x+} 浓度(mol/L); V_g 和 V_e 分别是固定膜和提取液体积(mL); f_e 是提取效率[7]。

孔隙水中 Me^{x+} 浓度(C_{DGT})根据以下公式计算:

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DAt} \quad (2)$$

式中: Δg 为扩散层厚度(0.8 mm); D 为溶质在扩散层中的扩散系数(cm^2/s); t 为 DGT 的放置时间(48 h); A 为 DGT 开口的膜面积(0.4 cm^2)。

1.5.2 沉积物−水界面金属的扩散通量

当沉积物被上覆水体覆盖时, 根据上覆水与沉积物−水界面之间扩散边界层处的金属离子浓度(C_{DGT}, μg/L)梯度可以计算金属在沉积物−水界面的扩散通量。沉积物−水界面金属的扩散通量符合菲克第一定律:

$$F = -\varphi D_s\left(\frac{\partial C_{DGT}}{\partial z}\right) \quad (3)$$

$$D_s = D_{sw}/\theta \quad (4)$$

$$\theta = 1 - 2\ln\varphi \quad (5)$$

式中: F 为沉积物−水界面金属的扩散通量

（μg/m^2/d）；$\partial C_{DGT}/\partial z$ 为界面处孔隙水中金属的浓度梯度（μg/L/cm）；D_s、D_{sw} 分别为 Me^{x+} 在沉积物与海水中的扩散系数[8-9]；φ 为沉积物的孔隙度。

1.5.3　分配系数

分配系数（K_p）常用于评估金属在其水相和颗粒相之间的迁移性和保留能力[3]。本文采用悬浮颗粒物和上覆水（$K_{p\text{-SPM}}$）、表层沉积物和上覆水（$K_{p\text{-RES}}$）以及表层沉积物和孔隙水（$K_{p\text{-SED}}$）的分配系数进行表层沉积物再悬浮过程金属迁移行为的分析，$K_{p\text{-RES}}$ 和 $K_{p\text{-SED}}$ 代表表层沉积物再悬浮和未扰动时的分配系数。其计算公式为

$$K_P = \frac{C_s}{C_{DGT}} \qquad (6)$$

式中：C_s 表示沉积物（或悬浮颗粒物）中金属的含量（mg/kg）；C_{DGT} 表示 DGT-金属有效态含量（μg/L）。

2　结果与讨论

2.1　悬浮颗粒物与沉积物的金属分布特征

表层沉积物柱状样（0 ~ 10 cm）及 SPM 中 12 种金属元素（V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb）的垂向分布总量如图 1 所示。各采样点沉积物柱状样中金属元素含量垂向剖面均未表现出显著差异。沉积物中，DBH 与 JC 的 Cr、Ni、Cu 平均含量分别为 SZW 的 4.2、7.5、7.1 倍和 2.2、2.9、8.0 倍；DBH 与 SZW 中 Cd、Pb 含量分别为 JC 的 3.9、1.5 倍和 2.1、1.6 倍；SPM 中，DBH 与 JC 的 Cr、Co、Ni、Cu、Zn 含量分别为 SZW 的 5.7、1.6、6.7、8.3、1.8 和 3.1、1.6、3.5、12.8、1.6 倍。表明不同研究区沉积物与 SPM 中金属元素含量存在显著空间异质性，其中，DBH 和 JC 的高金属富集特征可能对近岸沉积物环境构成潜在的生态威胁。

SPM 中金属含量受到多种环境因素的共同作用，是影响河口区域金属分布的关键因素[3]。水体溶解态金属元素经物理化学作用被 SPM 吸附，并伴随沉降作用向表层沉积物迁移，显著影响表层沉积物中金属库存。反之，一些氧化还原敏感的金属元素作为电子受体，亦可从沉积物表面解吸并释放至上覆水体中，导致上覆水溶解态金属浓度升高，加剧生态毒性风险[10]。本研究中，三个支流 SPM 金属含量（SPM_{DBH}、SPM_{JC}、SPM_{SZW}）显著高于对应站位的表层沉积物，平均含量分别为表层沉积物金属含量的 1.4 倍、1.5 倍和 1.2 倍，指示 SPM 的持续沉降是研究区

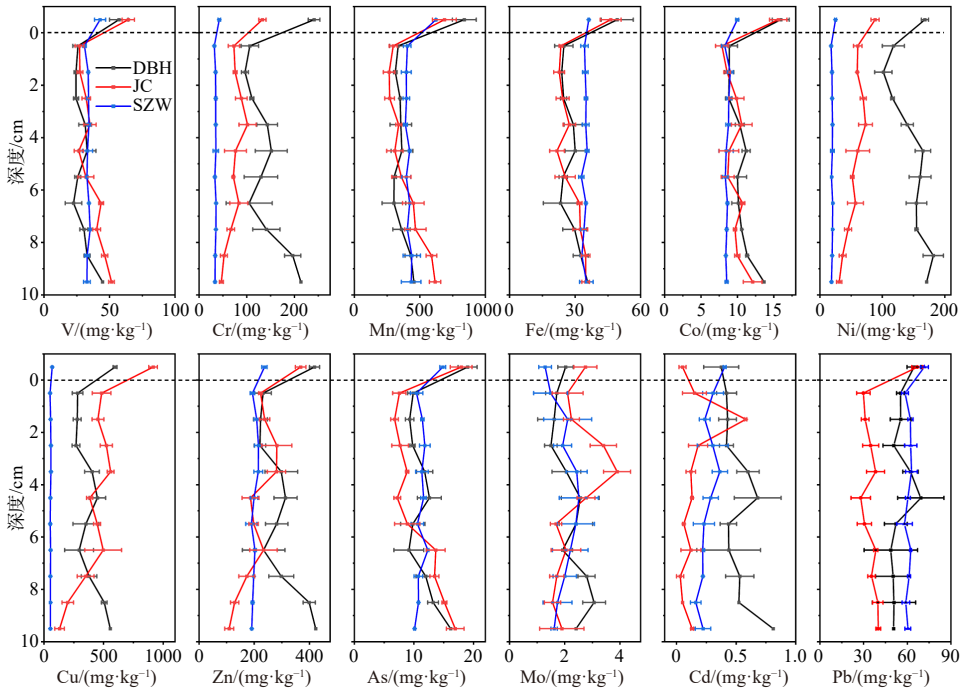


图 1　沉积物金属含量垂向分布

Fig. 1　Vertical profiles of total metal concentrations in sediments

表层沉积物金属累积的重要输入途径。珠江口支流上游的工业排放导致高金属负荷的 SPM 随着水动力作用迁移至珠江口并沉降，进而引发河口沉积物金属的持续累积。此现象与 Yang 等[11]在珠江口东部沿海沉积物重金属高值区的研究结论相印证，表明珠江口接纳了来自支流的高金属负荷的悬浮物，并在河口区域不断沉降和累积，成为珠江口沉积物金属污染的重要来源。

2.2 沉积物−水界面金属的垂向分布特征

图 2 展示了 DBH、JC 及 SZW 站位沉积物−水界面 DGT 有效态金属（V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cr、Cd 和 Pb）浓度的垂向分布情况。各金属元素垂向浓度剖面表明深圳西部湿地沉积物−水界面存在相似的氧化还原梯度特征，并在这种特征驱动下具有相近的形态转化过程。具体而言，上覆水中 V、Ni、Mo 表现出较高的 DGT 有效态浓度，在沉积物界面处呈现急剧衰减趋势，并在沉积物孔隙水中维持低稳态水平。三站位之间 DGT-V 未显示出显著空间异质性；DBH 上覆水中 DGT-Mo 显著高于 JC 与 SZW，平均浓度为后两者的 2.2 倍，而孔隙水中无显著差异；DGT-Ni 在三个站位中表现出显著的浓度差异（DBH>JC>SZW），DBH、JC 上覆水中 DGT-Ni 的平均浓度分别是 SZW 的 4.8 倍和 2.7 倍。

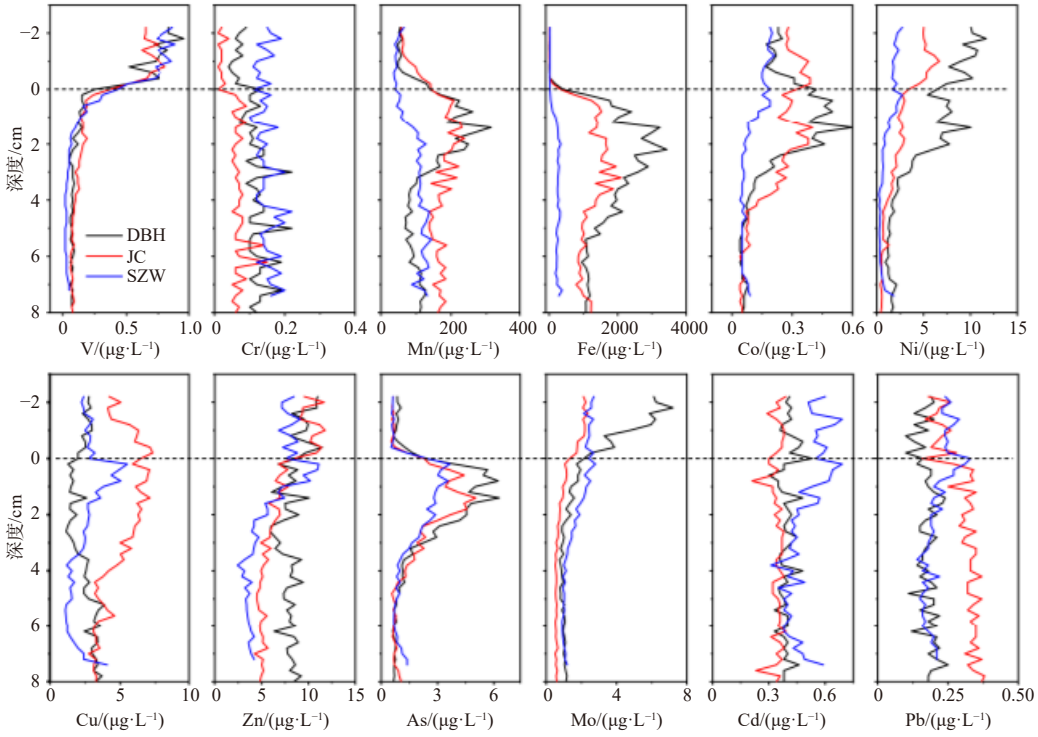


图 2 沉积物−水界面中 DGT 有效态金属浓度垂向分布

Fig. 2 Vertical distribution of DGT-labile metals concentration in the sediment-water interface

Mn、Fe、Co、As 的 DGT 有效态浓度在沉积物−水界面的垂向分布趋势则与 V、Ni、Mo 相反。具体表现为：上覆水体中这些金属元素具有相对较低的有效态浓度，接近沉积物界面时浓度梯度剧增，并在 0 ~ 2 cm 深度达到峰值，随着深度的增加，浓度逐渐降低，最终渐趋稳态。相较于古海洋研究中侧重 V、Mo 等氧化还原敏感元素的分析，在近海沉积物−水环境中，Fe、Mn 氧化还原相变过程调控着多种金属元素的迁移行为，该模式是典型的 Fe-Mn-S 耦合循环机制。在沉积物−水环境中，Fe、Mn 是重要的氧化还原敏感元素，氧化状态下 Fe、Mn 主要以 $Fe(OH)_x$/MnO_x 的颗粒形态存在[12]，无法被 DGT 吸附；还原条件下，$Fe(OH)_x$/MnO_x 被迅速还原为游离态的 Fe^{2+}、Mn^{2+}。在更还原的沉积物环境中，SO_4^{2-}还原为 S^{2-}，高浓度的 S^{2-}与游离态的 Fe^{2+}、Mn^{2+}结合形成金属硫化物，重新将游离态的 Fe^{2+}、Mn^{2+}附着在沉积物颗粒中，使孔隙水中 Fe^{2+}、Mn^{2+}迅速下

降。因此孔隙水中 Fe^{2+}、Mn^{2+}的浓度变化趋势在一定程度上可以反映当地沉积物中的氧化还原条件[13]。若以 Mn^{2+}、Fe^{2+}浓度开始显著升高作为氧化还原边界的标志，那么 DBH、JC、SZW 的 Mn、Fe 氧化还原界面分别为−0.8 cm、−1.2 cm、0.6 cm（Mn 界面）和−0.4 cm、−0.8 cm、0.6 cm（Fe 界面）。相较于已有文献报道[5, 14-15]，深圳西部湿地沉积物的 Mn、Fe 氧化还原界面呈现显著偏浅特征，尤其是 DBH、JC 站位的 Mn、Fe 氧化还原界面位于上覆水中，这可能是该地区上覆水体缺氧，沉积物呈现极度还原状态所致。

2.3　沉积物−水界面金属的扩散通量

基于 DGT 技术获取的沉积物−水界面金属浓度垂向分布特征，采用 Fick 第一定律计算了界面金属扩散通量（表 1）。鉴于沉积物−水界面厚度通常在毫米级别[16]，本研究选取界面−0.6 ~ 0.4 cm 溶解态金属浓度进行稳态扩散模型拟合，以确定金属的扩散通量。正通量表征溶解态金属由沉积物孔隙水向上覆水体迁移，而负通量则反之。DBH、JC 和 SZW 各金属元素的扩散通量范围分别为−5.9 ~ 3088 μg/(m^2·d)、−8.6 ~ 2550 μg/(m^2·d)和 0.1 ~ 88.6 μg/(m^2·d)。表 1 展示了不同文献报道的沉积物−水界面处金属的扩散通量，本研究结果与现有文献报道的范围基本一致。

各站位中，Fe 呈现最大扩散通量，而 Cd 的扩散通量最小，Fe、Mn、Cr、As、Pb 均表现为正通量，而 V 呈现系统性负通量。表明在深圳西部湿地中，沉积物是上覆水体 Fe、Mn、Cr、As、Pb 固有的源，同时也是 V 的汇。其他金属在不同站位的扩散趋势并不一致，特别是 Ni、Cu、Zn、Cd，具有较高金属含量的 DBH、JC 沉积物反而成为上覆水体金属的汇。这可能与环境条件的差异导致金属在沉积物中的扩散释放过程存在差异有关。相关报道指出，DBH 沉积物中硫化物含量远高于 SZW[21]，金属元素与硫化物的结合影响了金属在沉积物中的源汇迁移过程[22]。缺氧条件下，部分溶解态金属与硫化物在沉积物−水界面快速反应，形成稳定的金属硫化物络合物，导致沉积物孔隙水中有效态金属浓度未见明显增长，因此有效态金属无法通过扩散过程从沉积物中释放[4]。硫化物的持续释放可能会快速与上覆水体中的金属结合，导致其沉降至表层沉积物，这可能是 DBH 与 JC 站位呈现多种金属负通量的原因。

表 1　不同地点沉积物−水界面处金属的扩散通量

Tab.1　Diffusion fluxes of metal elements at sediment-water interface in different areas

地点	扩散通量/μg·m^{-2}·d^{-1}												来源
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb	
东宝河湿地	−1.3	0.19	263	3088	0.4	−5.4	−2.1	−4.9	11.1	−5.9	−0.2	0.1	本论文
深圳机场湿地	−1.3	0.13	199	2550	−0.2	−5.7	0.2	−8.6	9.1	−2.6	−0.1	0.3	本论文
深圳湾湿地	−2.1	0.08	63.6	88.6	0.1	2.6	9.6	10.4	15.8	1.5	0.4	0.4	本论文
西溪河口	−0.27 ~ 3.96	−1.90 ~ 10.6	188 ~ 5420	−146 ~ 1070	Null	−0.75 ~ 9.96	Null	−55.8 ~ 88.5	0.34 ~ 9.35	−0.11 ~ 5.60	Null	Null	文献[5]
宋卡湖	Null	Null	Null	−949.5 ~ 25803	0 ~ 5.8	0 ~ 5.3	−3.4 ~ 1.9	−78.5 ~ 20.9	Null	Null	−0.15 ~ 0.05	−2.5 ~ 3.3	文献[17]
大亚湾	Null	6.27	2619.13	872.27	Null	2.54	1.63	14.51	Null	Null	0.057	4.79	文献[18]
金州湾	Null	Null	Null	Null	23 ~ 125	−3.4 ~ 44	−59 ~ 18	−9.0 ~ 1066	Null	Null	−23 ~ 18	0.1 ~ 6.8	文献[19]
秘鲁缺氧区	Null	1.84 ~ 79.8	3.91 ~ 82.9	Null	~ 0.48	−1.12 ~ 11.3	−2.14 ~ 0.62	−355 ~ 3.62	Null	Null	Null	Null	文献[13]
珠江口	Null	−15.6 ~ 11.6	−2438 ~ 1201	−2793 ~ 1506	−5.15 ~ 5.05	−27.2 ~ 13.5	Null	−286 ~ 328	−18.7 ~ 9.11	Null	−0.01 ~ 0.17	−1.08 ~ 2.02	文献[20]

注：表中“Null”表示没有数据

2.4　金属在沉积物−水环境中的分配系数

金属的吸附和迁移能力可以通过其在不同介质的分配系数（K_P）反映，分配系数进一步反映了颗粒态与溶解态金属之间的相互作用[23]，当

K_p 高值表明金属更易于吸附在颗粒相中；反之，则容易从颗粒相中迁移出去[3]。本研究采用 DGT 技术原位获取沉积物−水界面有效态金属，结合 SPM 与表层沉积物的金属含量计算原位环境 K_P 值（表 2）。数据表明：Cr 的分配系数最高，而 Cd 最低。本研究中所有金属元素的分配系数与珠江口调查的结果相似[3]。

表 2 悬浮物及沉积物中金属的分配系数

Tab.2 Distribution coefficient of metals in SPM and sediments

采样点	分配系数	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
DBH	$K_{p\text{-SPM}}$	88.2	4692	10.9	1094	66.1	19.3	243	43.0	18.3	0.56	0.88	471
	$K_{p\text{-RES}}$	39.9	2071	4.35	552	36.8	13.5	115	23.8	9.52	0.47	0.98	460
	$K_{p\text{-SED}}$	152	962	1.66	16.5	19.8	16.8	175	28.3	2.10	0.90	1.09	369
JC	$K_{p\text{-SPM}}$	93.4	11051	6.37	1403	42.1	16.0	139	33.7	22.6	1.43	0.14	288
	$K_{p\text{-RES}}$	39.3	6079	2.75	712	21.2	11.0	73.4	20.4	9.54	1.09	0.40	129
	$K_{p\text{-SED}}$	117	1303	1.64	22.3	27.5	21.0	72.8	30.6	2.29	1.81	0.49	104
SZW	$K_{p\text{-SPM}}$	59.4	327	15.1	1878	62.3	13.9	25.4	29.7	19.6	0.53	0.71	296
	$K_{p\text{-RES}}$	42.8	246	9.80	1778	51.5	10.0	18.4	24.2	13.8	0.61	0.54	241
	$K_{p\text{-SED}}$	112	227	7.89	631	48.5	8.23	11.5	19.6	3.30	0.60	0.49	200

进一步剖析发现，8 种金属元素（Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Pb）的 $K_{p\text{-SPM}}$ 值显著高于 $K_{p\text{-SED}}$ 值，该趋势与沉积物和 SPM 的金属含量对比相似。可能与悬浮物更小的粒径、更高的比表面积以及有机质含量相关，从而更易于吸附部分溶解态金属[24]。随着悬浮物携带金属沉降至沉积物表面，环境因子的改变导致沉积物 K_p 值表现出与 SPM 显著的差异。其中，$K_{p\text{-SPM}}$（Cr、Mn、Fe、As）分别为 $K_{p\text{-SED}}$（Cr、Mn、Fe、As）的 4.9、4.1、44.0 和 8.2 倍；相反，$K_{p\text{-SED}}$（V、Mo、Cd）为 $K_{p\text{-SPM}}$（V、Mo、Cd）的 1.6、1.3 和 1.8 倍。表明深圳西部近海湿地的悬浮物更易于富集 Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Pb，而沉积物对 V、Mo、Cd 具有更强的富集能力。

在河口强动力驱动下，表层沉积物再悬浮过程引发固−液形态金属元素的交换与迁移。上覆水体中溶解态金属浓度的动态变化受控于三个来源：（1）底层水的交换（孔隙水贡献）；（2）表层沉积物中颗粒物的吸附与解吸；（3）新鲜悬浮物的吸附与解吸[25]。通过 $K_{p\text{-RES}}$、$K_{p\text{-SED}}$ 分别表示表层沉积物再悬浮过程和未扰动条件下对金属的富集能力。当 $K_{p\text{-RES}}>K_{p\text{-SED}}$ 时，表层沉积物相对再悬浮颗粒物较弱的富集能力使沉积物具有解吸释放溶解态金属元素的潜力。在表层沉积物条件下，铁锰氧化物等氧化还原敏感元素的还原刺激了部分金属元素由颗粒态向溶解态的迁移与交换[12]。因此，溶解态金属元素由沉积物中解吸并向上覆水体扩散释放。当 $K_{p\text{-RES}}<K_{p\text{-SED}}$ 时，悬浮物较强的富集能力会不断富集上覆水体中溶解态金属元素并沉降至沉积物表面。再悬浮颗粒物在上覆水和表层沉积物之间一系列的物理化学过程影响着水环境金属生态风险[26]，表层沉积物的金属含量及其在沉积物−上覆水环境中金属的富集能力对沉积物中金属的源、汇交换过程及环境生态风险具有重要的影响。

2.5 表层沉积物金属元素的潜在生态危害评价及来源

通过 HaKanson 潜在生态危害指数法（Potential Ecological Risk Index）的改进模型进行沉积物重金属迁移−风险耦合评估。其中，综合污染指数剔除了多氯联苯（PCB）和汞（Hg）的危害指数（$E_{r\text{PCB}}=E_{r\text{Hg}}=40$），单一元素的污染指数评价不变（表 3）。三个站位表层 0 ~ 1 cm 沉积物的金属潜在生态危害评价结果及背景值[27-28] 见表 4。单一金属的潜在生态风险指数（E^i_r）结果表明，Cu 是深圳西部近海湿地沉积物中金属生态风险的主要因子，其余金属的污染程度依次为：Cd>Ni>Pb>As>Cr>Zn；由综合潜在生态风险

指数(E_{RI})结果可以得出，SZW 沉积物属于轻微生态危害，JC 沉积物为中度生态危害，而 DBH 沉积物属于强生态危害。

表 3　沉积物潜在风险等级分类表

Tab.3　Grades of Potential ecological risk of sediments

C_f^i	污染状态	E_r^i	单一元素污染程度	E_{RI}	综合污染程度
<1	低度或无污染	<40	轻微生态危害	<70	轻微生态危害
1 ~ 3	中度污染	40 ~ 80	中度生态危害	70 ~ 140	中度生态危害
3 ~ 6	重度污染	80 ~ 160	强生态危害	140 ~ 280	强生态危害

表 4　表层沉积物中金属的潜在生态风险指数

Tab.4　Potential ecological risk index of metals in surface sediments

元素		Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	As	Cd	E_{RI}
毒性系数		1	2	5	5	5	10	30	-
背景值		80.0	60.0	30.0	25.0	30.0	20.0	0.50	-
E_r^i	DBH	3.79	4.96	66.1	11.2	24.7	6.03	30.6	147
	JC	2.75	2.63	74.8	7.50	9.59	5.64	7.80	111
	SZW	1.36	1.17	8.63	5.60	3.32	3.38	16.2	40

利用主成分分析法(PCA)对 DBH、JC 和 SZW 沉积物及悬浮物中金属来源进行解析(图 3)，各站位前两个主成分(PC1、PC2)基本可以反映 12 种金属元素主要来源信息(方差累计贡献率>87%)。DBH 中，PC1 的方差贡献率为 70.9%，V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As 具有较高的正载荷；PC2 的方差贡献率为 17.0%，其在 Cd、Ni、Mo 具有较高的正载荷(图 3a)。Cr、Cu、Co、Zn 是珠江口工业废水排放的典型标志物，Cd、Ni 主要来自电子制造业、电镀行业等[29]。因此，可以推断第一和第二主成分均指示了工业污染源。

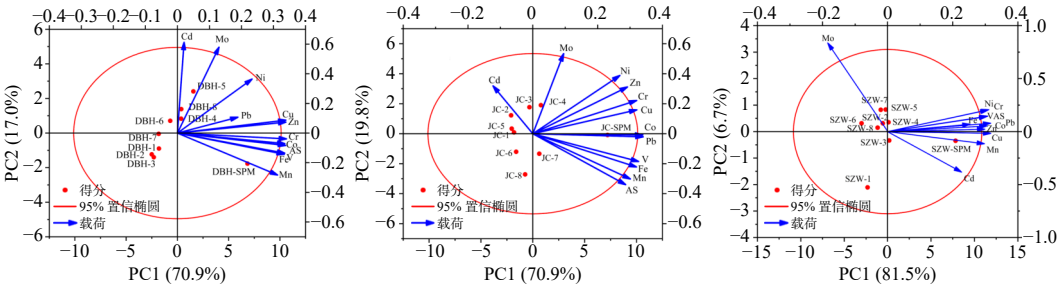


图 3　沉积物和悬浮物上各种参数 PCA

Fig. 3　PCA of chemical parameters across the sediment and SPM

JC 中，PC1 的方差贡献率为 70.9%，Co、Pb 具有较高的正载荷；PC2 的方差贡献率为 19.8%，Cd、Mo、Ni、Zn 具有较高的正载荷(图 3b)。通常情况下，交通尾气排放和燃煤活动是 Pb 大量释放的主要原因[30]。因此，第一主成分反映交通排放污染源。而第二主成分则指示了工业活动污染源。

SZW 中，PC1 的方差贡献率为 81.5%，V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Pb、Cd 等金属元素表现出较高的正载荷(图 3c)。SZW 周边地区工业排放较少，颗粒物、沉积物中金属含量较低，因此 PC1 可解释为深圳河、大沙河冲淡水输入的影响[7]。

3 结 论

（1）DBH、JC 和 SZW 沉积物孔隙水中 12 种 DGT 金属有效态垂向浓度剖面具有相近的形态转化过程，Mn、Fe 氧化还原界面分别为−0.8 cm、−1.2 cm、0.6 cm（Mn 界面）和−0.4 cm、−0.8 cm、0.6 cm（Fe 界面），沉积物−水界面金属元素的扩散通量范围为−5.9 ~ 3088 μg/m^2/d、−8.6 ~ 2550 μg/m^2/d 和 0.1 ~ 88.6 μg/m^2/d。

（2）基于悬浮物与沉积物的分配系数结果显示，SPM 对 Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Pb 的富集能力显著高于表层沉积物；相反，沉积物对 V、Mo、Cd 具有更强的富集能力。

（3）由潜在生态风险指数评估表明，重金属污染呈显著空间差异。Cu 是深圳西部沉积物中金属生态风险的主要因子，DBH 沉积物属于强生态危害，JC 沉积物为中度生态危害，SZW 沉积物属于轻微生态危害。

（4）通过主成分分析识别出 DBH、JC 湿地沉积物中金属元素主要来源于工业废水排放及交通排放；而 SZW 湿地沉积物中金属元素主要来源于河流淡水输入。这些发现对于珠江口的环境治理和环境管控具有重要的参考价值。

参考文献：

[1] CHENG W H, YAP C K. Potential human health risks from toxic metals via mangrove snail consumption and their ecological risk assessments in the habitat sediment from Peninsular Malaysia[J]. Chemosphere, 2015, 135: 156-165.

[2] GAO X L, CHEN C T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay[J]. Water Research, 2012, 46(6): 1901-1911.

[3] JIA Z Z, LI S Y, LIU Q X, et al. Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): the effect of water density stratification associated with salinity[J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117277.

[4] LIU Q X, JIA Z Z, LI S Y, et al. Assessment of heavy metal pollution, distribution and quantitative source apportionment in surface sediments along a partially mixed estuary (Modaomen, China)[J]. Chemosphere, 2019, 225: 829-838.

[5] LI Y R, WANG Z, CAI Y, et al. High resolution dissolved heavy metals in sediment porewater of a small estuary: distribution, mobilization and migration[J]. Science of the Total Environment, 2023, 905: 167238.

[6] WANG Y, DING S M, SHI L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 972: 1-11.

[7] WANG Y, DING S M, REN M Y, et al. Enhanced DGT capability for measurements of multiple types of analytes using synergistic effects among different binding agents[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 446-456.

[8] BOUDERAU B P. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments [M]. Berlin: Springer, 1997.

[9] ULLMAN W J, ALLER R C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1982, 27(3): 552-556.

[10] ARSIC M, TEASDALE P R, WELSH D T, et al. Diffusive gradients in thin films reveals differences in antimony and arsenic mobility in a contaminated wetland sediment during an oxic-anoxic transition[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 1118-1127.

[11] YANG Y Q, CHEN F R, ZHANG L, et al. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(9): 1947-1955.

[12] CAI W J, LUTHER G W, CORNWELL J C, et al. Carbon cycling and the coupling between proton and electron transfer reactions in aquatic sediments in Lake Champlain[J]. Aquatic Geochemistry, 2010, 16(3): 421-446.

[13] PLASS A, DALE A W, SCHOLZ F. Sedimentary cycling and benthic fluxes of manganese, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium in the Peruvian oxygen minimum zone[J]. Marine Chemistry, 2021, 233: 103982.

[14] YUAN H Z, YIN H B, YANG Z, et al. Diffusion kinetic process of heavy metals in lacustrine sediment assessed under different redox conditions by DGT and DIFS model[J]. Science of the Total Environment, 2020, 741: 140418.

[15] 潘 峰, 郭占荣, 刘花台, 等. 潮滩沉积物−水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为 [J]. 地球科学, 2018, 43(11): 4109-4119.

[16] LIU W, LU G Y, WANG W X. *In situ* high-resolution two-dimensional profiles of redox sensitive metal mobility in sediment-water interface and porewater from estuarine sediments[J]. Science of the Total Environment, 2022, 820: 153034.

[17] PRADIT S, GAO Y, FAIBOON A, et al. Application of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques in the study of the mobility of sediment-bound metals in the outer section of Songkhla Lake, southern Thailand[J]. Environmental Monitoring and Assess-

ment, 2013, 185(5): 4207-4220.

[18] NI Z X, ZHANG L, YU S, et al. The porewater nutrient and heavy metal characteristics in sediment cores and their benthic fluxes in Daya Bay, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 124(1): 547-554.

[19] LI L, ZHEN X T, WANG X J, et al. Benthic trace metal fluxes in a heavily contaminated bay in China: does the sediment become a source of metals to the water column?[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113494.

[20] ZHANG L, NI Z X, LI J L, et al. Characteristics of nutrients and heavy metals and potential influence of their benthic fluxes in the Pearl River Estuary, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 179: 113685.

[21] 罗满华, 张丽聪, 李海龙, 等. 深圳湾和茅洲河湿地浅层沉积物孔隙水中营养盐和金属元素赋存特征及其界面扩散通量研究 [J]. 海洋学报, 2022, 44(8): 11-22.

[22] BANKS J L, ROSS D J, KEOUGH M J, et al. Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment[J]. Science of the Total Environment, 2012, 420: 229-237.

[23] FRÉMION F, COURTIN-NOMADE A, BORDAS F, et al. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management[J]. Science of the Total Environment, 2016, 562: 201-215.

[24] FENG C H, GUO X Y, YIN S, et al. Heavy metal partitioning of suspended particulate matter- water and sediment-water in the Yangtze Estuary[J]. Chemosphere, 2017, 185: 717-725.

[25] KALNEJAIS L H, MARTIN W R, BOTHNER M H. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension[J]. Marine Chemistry, 2010, 121(1/2/3/4): 224-235.

[26] SUN Q, DING S M, ZHANG L P, et al. A millimeter-scale observation of the competitive effect of phosphate on promotion of arsenic mobilization in sediments[J]. Chemosphere, 2017, 180: 285-294.

[27] 付　涛, 梁海含, 牛丽霞, 等. 夏季珠江口沉积物−水界面重金属分布特征及其影响因子研究 [J]. 海洋学报, 2022, 44(10): 182-192.

[28] 左　平, 汪亚平, 程　珺, 等. 深圳湾海域表层和柱样沉积物中的重金属分布特征 [J]. 海洋学报, 2008, 30(4): 71-79.

[29] NIU L X, CAI H Y, JIA L W, et al. Metal pollution in the Pearl River Estuary and implications for estuary management: the influence of hydrological connectivity associated with estuarine mixing[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 225: 112747.

[30] LU Q Q, BAI J H, ZHANG G L, et al. Effects of coastal reclamation history on heavy metals in different types of wetland soils in the Pearl River Delta: levels, sources and ecological risks[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: 122668.

（本文编辑：曲丽梅）