

DOI: 10. 7524/AJE. 1673-5897. 20140515007

刘胜玉, 张 荧, 梁永津, 等. 珠江八大入海口门可溶态铜的时空变化及其影响因素研究[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4): 657-662

Liu S Y, Zhang Y, Liang Y J, et al. Spatio-temporal variability and the influencing factors of dissolved copper in riverine runoff at eight outlets in the Pearl River estuary [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(4): 657-662 (in Chinese)

珠江八大入海口门可溶态铜的时空变化及其影响因素

刘胜玉, 张荧*, 梁永津, 刘昕宇, 赵彦龙, 李逸, 魏立菲

珠江流域水环境监测中心, 广州 510611

收稿日期: 2014-05-15 录用日期: 2014-08-24

摘要: 以 1987 年至 2011 年的月测数据为基础, 分析了珠江八大入海口可溶态铜的时空变化, 并探讨了工业发展、铜矿厂分布、水产养殖及铜消费量等因素对它们的影响。研究结果表明: 与国内外其它入海口相比, 珠江口可溶态铜的含量处于较高水平, 其中, 虎门水道 (A1) 可溶态铜的含量显著高于除鸡啼门水道 (A6) 外的其它入海口 ($p < 0.1$), 可能是受工业废水排放及铜矿厂分布的影响。在时间变化趋势上, 8 个采样点之间, 除了 A1 与 A4 外, 其它采样点间均呈显著的正相关性 ($p < 0.1$), 其中 A5 和 A6 的变化趋势还与我国的铜消费量具有显著相关性 ($p < 0.1$), 表明入海口之间铜污染可能具有相似的影响因素, 且工业生产活动对水体铜污染的波动具有一定的影响。

关键词: 可溶态铜; 珠江; 入海口; 时空变化

文章编号: 1673-5897(2014)4-657-06 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

Spatio-temporal Variability and the Influencing Factors of Dissolved Copper in Riverine Runoff at Eight Outlets in the Pearl River Estuary

Liu Shengyu, Zhang Ying*, Liang Yongjin, Liu Xinyu, Zhao Yanlong, Li Yi, Wei Lifei

The Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China

Received 15 May 2014 accepted 24 August 2014

Abstract: On the basis of monthly measurement data from 1987 to 2011, the spatio-temporal variability of dissolved copper in riverine runoff at the eight outlets of the Pearl River Estuary were examined and associated influencing factors, such as industrial effluents, distribution of copper factories and aquaculture, were discussed. The results indicated that the dissolved copper in this study showed high levels compared to those in other estuaries in the world. The levels of the dissolved copper in Humen outlet (A1) were significantly higher than others except for Jitimen outlet (A6) ($p < 0.1$), which may be affected by the industrial discharges and copper mining factories. The temporal trends of copper concentration showed significant correlations among the eight sampling points, except for A1 and A4. In addition, the temporal trends at A5 and A6 significantly correlated with the copper consumption rates in China ($p < 0.1$). This finding suggested that the copper pollution at the eight riverine runoff outlets may be influenced by similar factors, and that the industrial activities may be an important factor in influencing the temporal trends of copper pollution in the Pearl River Delta.

基金项目: 国家自然科学基金 (41303082)

作者简介: 刘胜玉 (1978-), 男, 学士, 研究方向为水环境污染化学, E-mail: lsy412@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: cec_007@126.com

Keywords: dissolved copper; Pearl River; runoff outlet; spatio-temporal variability

铜(Cu)是一种人体必不可少的,广泛存在于水环境中的过渡金属。水环境中过量的铜离子对许多水生生物有极大的负作用,因铜离子可与水生生物中蛋白质的巯基结合,干扰巯基酶的活性,因此游离态铜离子对生物的危害要比配合态铜大很多。由于其显著的毒性效益,受到环境科学界的广泛关注^[1-4]。

珠江水系由西江、东江、北江和珠江三角洲4部分组成,区内水系复杂,河流密布。主要的入海水道有虎门水道、蕉门水道、洪奇沥水道、横门水道、磨刀门水道、鸡啼门水道、虎跳门水道及崖门水道,其水系特征可简述为“三江汇合,八口分流”。珠江八大入海口上游为珠江三角洲经济发达区,人口稠密,生活污水及工业污染废水排放量都较高,随着珠三角经济的迅猛发展和城市化进程的不断加快,珠江八大入海水道沿岸城市排污量大,对污染源治理能力有限,大量污染物通过河流或直接排放到珠江口,珠江八大入海口正是承接了这部分地区的河水^[5]。由于陆源污染对珠江口近岸海域水质变化的影响越来越受到关注,因此,分析珠江入海口水质长期变化趋势,对评估珠江陆源污染物入海通量变化及做好水资源保护工作均有重要意义^[6]。

1 方法(Methods)

1.1 采样点

珠江八大入海口代表测站断面分别为虎门水道的A1,蕉门水道的A2、洪奇沥水道的A3、横门水道的A4、磨刀门水道的A5、鸡啼门水道的A6、虎跳门水道的A7及崖门水道的A8(图1)^[7]。



图1 采样地点示意图

Fig. 1 Map of the sampling sites symbolized by red stars

1.2 可溶态铜(DCu)的含量分析

本文数据时间系列长度为1987—2011年共25年。其中1987—2006年的数据依据标准方法GB/T 7475-1987(原子吸收分光光度法AAS)进行检测分析,2007—2011年的数据依据标准方法SL 394-2007(电感耦合等离子体质谱法ICP-MS)进行检测分析。所采用水样前处理方法一致,即:样品采集后立即通过0.45 μm滤膜过滤,弃去50~100 mL溶液,收集所需体积的滤液,并用(1+1)硝酸酸化至pH≤2,再配备标准溶液,上机分析。AAS和ICP-MS对DCu的检测下限分别为0.001 mg·L⁻¹和0.00007 mg·L⁻¹^[8-10]。

1.3 数据处理

鉴于不同时期监测频次有所不同,本文对铜的每年所有月份的实测数据统一进行算术平均,得到年均值,表1为八个采样点可溶态铜的年均值及其范围。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 含量水平

从表1上看,A1采样点DCu的多年均值变化范围为3.05~36.0 μg·L⁻¹,A2-A7的变化范围分别为:3.17~20.1 μg·L⁻¹,2.99~20.0 μg·L⁻¹,3.73~18.3 μg·L⁻¹,2.42~17.3 μg·L⁻¹,4.00~24.2 μg·L⁻¹,2.50~20.0 μg·L⁻¹,3.00~22.9 μg·L⁻¹。

据文献调查,未受人为干扰的河口如俄罗斯的Iena河口DCu的含量为0.616 μg·L⁻¹^[11]、南斯拉夫的Krka河口含量为0.113 μg·L⁻¹^[12];中度工业化影响的河口如法国的Gironde河口DCu的含量为0.394~1.35 μg·L⁻¹^[13];工业化严重的河口如荷兰的斯凯尔特河口DCu含量为2.98 μg·L⁻¹^[14]、英国的Fal河口为0.316~20.0 μg·L⁻¹^[15];受农业影响的河口如法国的Morlaix河口DCu的含量为0.038~1.21 μg·L⁻¹^[16]。中国近海如渤海湾DCu含量从1996年至2005年监测的平均值小于10.0 μg·L⁻¹^[17],闽江口0.425~2.57 μg·L⁻¹^[18]。龙爱民等报道的珠江口及近海水体中DCu的含量约为40~140 μg·L⁻¹^[19]。综上所述,受人为活动影响的河口区DCu的含量是偏高的。珠江口与其它国家及国内的其它河口相比,其DCu含量处于较高水平,这可能与珠江三角洲是高度工业化地区有关,统计数据显示,珠三角2013年的生产总值占国内生产总值的9.33%、占广东省省内生产总值的85.3%(广东省统计局统计公报,国家统计局)。

表 1 珠江八大入海口 1987 年至 2011 年可溶态铜的年均值及范围
Table 1 The annual means and range of dissolved copper in riverine runoff at eight outlets in the Pearl River Estuary from 1987 to 2011

年份 Year	各采样点可溶态铜的年均值及范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) The annual means and range of dissolved copper in each sampling site/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
1987	10.8(7.50~15.0)	8.33(7.50~10.0)	7.50(5.00~10.0)	6.67(5.00~10.0)	8.33(5.00~10.0)	6.67(5.00~10.0)	6.67(5.00~10.0)	6.67(5.00~10.0)
1988	17.5(9.50~38.8)	8.85(5.05~12.5)	9.05(4.4~13.8)	8.63(4.55~12.6)	9.45(4.90~14.3)	11.5(10.1~12.6)	8.30(4.10~12.0)	9.09(5.55~12.6)
1989	13.5(9.00~17.4)	7.21(4.00~9.00)	7.40(4.00~10.1)	7.28(4.00~10.1)	6.31(3.00~9.25)	11.0(7.50~17.5)	8.88(5.00~13.5)	8.74(5.50~11.5)
1990	3.94(0.750~6.5)	4.19(0.750~6.50)	3.50(1.50~4.50)	4.33(2.00~5.50)	2.42(0.750~4.50)	4.00(2.50~6.50)	2.50(0.500~5.00)	3.00(1.50~4.00)
1991	6.39(3.67~9.33)	5.17(2.33~7.00)	6.11(2.67~10.3)	4.72(4.00~5.67)	5.50(4.00~6.67)	4.72(2.67~6.67)	5.28(4.00~6.67)	3.56(2.33~5.00)
1992	4.39(2.00~8.33)	3.89(1.67~5.67)	3.94(1.67~6.33)	5.81(3.50~11.3)	4.75(1.33~13.7)	4.50(1.67~7.33)	4.22(1.17~8.67)	4.28(0.667~7.00)
1993	6.62(3.38~13.3)	6.21(3.05~10.5)	5.04(2.35~8.90)	5.86(2.82~10.0)	5.34(3.67~7.20)	5.30(1.30~9.45)	5.60(2.70~10.2)	5.05(2.73~9.77)
1994	5.77(1.50~10.1)	4.19(2.07~7.70)	4.21(3.10~5.93)	5.16(2.03~12.1)	5.46(3.07~8.63)	4.39(2.23~6.47)	3.58(2.83~4.33)	6.02(4.40~9.08)
1995	6.14(1.40~14.9)	3.17(1.93~5.67)	2.99(1.73~5.37)	3.79(2.20~7.60)	3.11(1.93~5.10)	4.59(1.70~11.9)	10.2(1.30~46.8)	4.07(1.37~11.2)
1996	8.14(1.80~18.7)	3.58(2.27~6.00)	3.28(1.33~6.33)	3.73(2.13~5.67)	5.46(1.57~8.33)	6.11(2.00~16.7)	5.47(1.97~16.0)	5.43(1.77~14.0)
1997	20.6(1.80~87.6)	19.2(2.67~81.2)	18.5(1.37~78.2)	9.62(2.90~23.8)	9.48(0.967~21.5)	9.08(1.43~19.2)	7.09(2.20~14.0)	10.4(1.67~19.3)
1998	10.4(1.47~28.7)	12.2(3.33~20.7)	10.4(0.733~33.0)	12.4(4.30~24.7)	5.92(4.50~6.70)	9.11(1.37~22.6)	7.42(2.70~12.3)	8.05(2.20~19.0)
1999	5.63(4.37~7.17)	6.04(3.67~7.90)	5.71(2.80~9.67)	6.56(3.27~11.0)	3.14(1.67~5.40)	5.43(2.77~9.30)	3.39(1.70~5.03)	3.78(1.00~5.67)
2000	4.83(1.33~7.33)	5.00(2.00~9.00)	4.28(2.00~7.00)	9.33(3.33~15.3)	5.33(1.67~10.3)	13.6(2.67~29.0)	4.44(1.67~7.00)	4.17(1.67~6.33)
2001	8.64(5.20~15.0)	7.39(4.07~10.4)	8.46(3.93~14.6)	12.7(6.60~19.7)	6.88(4.83~8.57)	6.84(3.77~9.50)	6.16(4.33~8.40)	9.42(6.37~15.6)
2002	3.96(0.750~9.70)	5.52(0.400~15.4)	4.77(0.250~12.3)	7.79(2.18~14.5)	3.68(0.250~9.27)	7.45(2.63~12.7)	3.53(0.467~9.13)	4.98(1.37~9.30)
2003	6.63(1.50~14.1)	6.50(2.20~10.1)	7.13(2.90~10.9)	8.37(4.10~14.0)	6.92(0.300~20.4)	8.35(3.20~13.8)	5.11(0.400~8.50)	7.03(0.300~21.5)
2004	5.08(0.900~12.5)	7.43(2.30~12.5)	9.38(0.300~20.0)	8.46(2.80~15.8)	10.5(0.700~53.3)	10.4(4.20~20.0)	9.11(0.300~30.1)	5.74(0.600~13.3)
2005	19.7(5.00~40.0)	18.8(5.00~50.0)	20.0(5.00~53.3)	18.3(5.00~46.7)	17.3(5.00~53.3)	19.8(5.00~53.3)	20.0(5.00~46.7)	22.9(5.00~56.7)
2006	14.5(5.00~60.0)	20.1(5.00~59.3)	13.0(5.00~39.6)	16.0(5.00~41.2)	11.1(5.00~45.2)	13.6(5.00~34.2)	12.8(5.00~39.7)	15.0(5.00~41.0)
2007	6.08(5.00~16.0)	8.47(5.00~20.3)	10.0(5.00~25.3)	8.55(5.00~21.3)	6.86(5.00~21.3)	8.39(5.00~24.7)	8.47(5.00~25.3)	8.73(5.00~25.7)
2008	5.58(5.00~12.0)	6.58(5.00~13.0)	5.00(5.00~5.00)	5.67(5.00~13.0)	5.50(5.00~11.0)	24.2(5.00~133)	5.00(5.00~5.00)	5.00(5.00~5.00)
2009	25.5(0.480~152)	10.5(0.0350~26.7)	7.78(0.0350~28.2)	4.86(0.0350~13.9)	12.9(0.0350~105)	14.5(0.0400~88.5)	5.29(0.0350~16.8)	9.02(0.0350~55.1)
2010	36.0(5.00~346)	9.09(5.00~31.5)	6.69(5.00~12.3)	4.84(0.780~6.88)	10.4(2.05~64.1)	9.42(3.14~31.9)	6.95(1.92~34.3)	11.0(4.40~49.8)
2011	3.05(1.05~5.76)	4.65(2.28~7.24)	5.08(1.91~7.70)	4.30(0.570~6.63)	3.41(0.350~10.2)	4.32(0.0350~11.6)	3.56(0.810~10.1)	3.21(0.220~8.86)

珠江入海口铜的污染来源较多,如陆源污染物,大气降尘和海水反溯带来的海洋污染等。据资料调查^[20],珠江口水体中重金属主要污染源有冶金、电镀等工业废水,港口、船舶金属设备的腐蚀以及上游矿山的地表径流等。珠江八大入海口地处珠江三角洲地区,区域内造纸业、纺织印染、金属冶炼、石油化工、食品工业等发达,而这些产业产生的含重金属废水通过地表径流及面源污染进入珠江水体,成为珠江地表水重金属污染的重要来源。龙爱民等^[19]的研究显示,在珠江口水域,总铜质量浓度和颗粒态铜的质量浓度自河口向外海的逐渐降低反映了河口近海水域污染的陆源性特点。

2.2 空间分布

珠江八大入海口按地理位置可分为东四口门和西四口门,其中东四口门的径流包括东江全部径流、北江和西江部分径流,西四口门的径流主要是大部分西江径流及部分北江径流,本研究中 A1-A4 为东四口门,A5-A8 为西四口门(图 1)。

对 8 个采样点 DCu 的多年监测数据进行两两比较 (One-Way ANOVA),结果显示,A1 采样点 DCu 含量高于其它 7 个采样点,其中,与 A3,A5,A7 和 A8 在 0.05 水平上有显著差异性,与 A2 和 A4 在 0.1 水平上有显著差异性,而其它 7 个采样点之间,除 A6 在 0.1 水平上显著高于 A7,其它采样点两两之间并无显著差异性。引起差异的原因可能是由于水道流经区域发展的不平衡和自然地貌的差异而使当地铜污染排放的不同。虎门较高的 DCu 含量可能是流经区域包含广州、东莞等大城市群所致,这些城市工业发达,每日排放的巨量工业污水汇入虎门水道^[21],在工业污染源中,印刷电镀企业是大部分铜的主要贡献者^[22]。

铜矿的开采产生废水废石废渣等可通过地表径流进入水体,从而造成水体的铜污染。北江附近分布着许多有色金属矿山和冶金厂,Fang 等^[23]曾报道在北江分布着广东省最大的大宝山铜矿,东江分布着宝山钢厂,珠江干流水体中可溶态铜的含量呈现

北江 > 东江 > 西江的分布趋势,虎门水道较高含量的 DCu 也可能跟北江及东江分布的铜矿厂有关。

水产养殖中常使用硫酸铜以防治鱼病,消毒和抑制有害藻生长等。据《全国水产养殖主要分布区域概况》^[24]显示,惠州市、珠海市和江门市为珠江三角洲地区的主要水产养殖地区,其中惠州市水产养殖废水排放可能流入虎门水道,珠海市和江门市的水产养殖废水则可能通过西四口门流入南海,因此,水产养殖废水对虎门水道较高含量的 DCu 可能也有部分贡献。

2.3 时间变化

采用3年移动平均法对每个采样点的年变化趋势进行分析,即每个数据点与相邻两个数据的算术平均值作为该点的趋势分析数据。采用此法的意义是判断某个时期水质变化的趋势。珠江八大入海口按地理位置可分为东四口门和西四口门,其中东四口门的径流包括东江全部径流、北江和西江部分径流,西四口门的径流主要是大部分西江径流及部分北江径流,八大口门监测断面水体中 DCu 含量的年趋势变化见图2和图3。

对八个人海口的可 DCu 的年变化趋势之间进

行 Pearson 相关性分析,结果显示,除 A1 和 A4 无显著相关性($p > 0.1$)外,其它采样点的两两之间均具显著相关性,且相关系数基本在 0.5 以上(详见表2),表明八大入海口门 DCu 的年均含量具有相似的变化趋势,即在 1987 年至 1995 年间,有逐年下降趋势;1995 年至 2007 年间,逐年上升,在 2007 年时达到峰值之后至 2011 年又有下降趋势,各入海口之间 DCu 可能具有相似的影响因素,如工业废水排放。

据资料显示,我国铜的主要消费地在华东和华南地区,两者消费量约占全国消费总量 70%。另外,铜消费最大的行业是电子电气行业,建筑业、机械制造业、交通运输业等也消耗大量的铜,而珠江三角洲地区是电子电气产品的重要生产中心之一,因此,本研究使用 1990—2004 年我国的铜消费量与各个采样点 DCu 的年均值进行相关性分析,结果如表 3 所示,其中 A6 采样点 DCu 含量与铜消费量在 0.05 水平上显著相关,A5 与铜消费量在 0.1 水平上显著相关,可见珠江入海口水体中铜的含量与铜的消费量存在一定的正相关性,消费量增多,工业产品相应增加,从而可能使得排入河流的含铜工业废水的量增加。

表 2 八个采样点两两之间可溶态铜浓度变化的 Pearson 相关系数

Table 2 The Pearson correlation coefficients between variations of dissolved copper at the eight sampling sites

采样点 Sampling sites	Pearson 相关系数 The Pearson correlation coefficients							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
A1		0.576**	0.486**	0.197	0.712**	0.35*	0.391*	0.631**
A2			0.928**	0.773**	0.759**	0.498**	0.685**	0.838**
A3				0.786**	0.773**	0.447**	0.734**	0.841**
A4					0.602**	0.468**	0.717**	0.795**
A5						0.595**	0.741**	0.867**
A6							0.488**	0.546**
A7								0.857**

注: * $p < 0.1$, ** $p < 0.05$ 。

Note: * $p < 0.1$, ** $p < 0.05$.

表 3 各采样点可溶态铜浓度变化与铜消费量变化的 Pearson 相关系数

Table 3 The Pearson correlation coefficients between variations of dissolved copper of each sampling site with the copper consumption trends

项 目 Item	Pearson 相关系数 The Pearson correlation coefficients							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
铜消费量 Copper consumption	- 0.195	0.003	0.125	0.413	0.443*	0.544**	0.217	0.198

注: * $p < 0.1$, ** $p < 0.05$ 。

Note: * $p < 0.1$, ** $p < 0.05$.

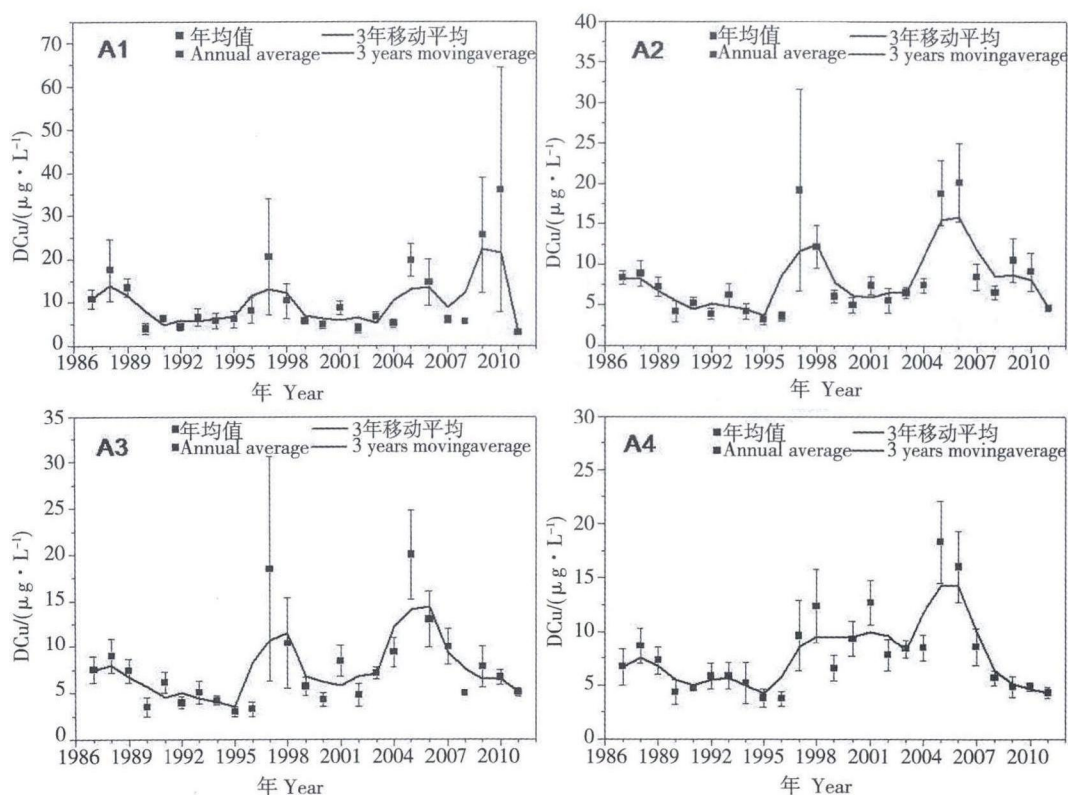


图2 东四入海口门可溶态 Cu 浓度的年变化趋势

Fig. 2 Variation trend of dissolved copper levels in the eastern four major outlets in Pearl River

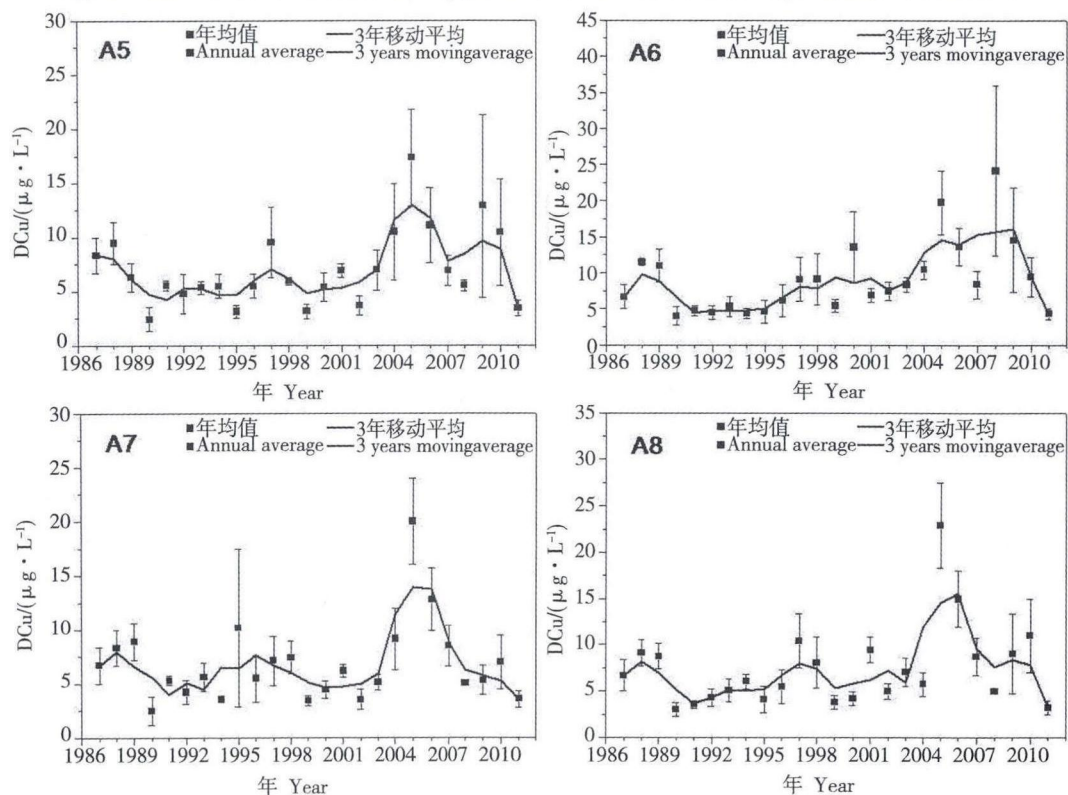


图3 西四入海口门可溶态 Cu 浓度的年变化趋势

Fig. 3 Variation trend of dissolved copper levels in the western four major outlets in Pearl River

综上所述,本文对1987年至2011年珠江八大入海口DCu的含量水平进行了分析,与国外及中国其它入海口相比,珠江口DCu的含量处于较高水平,可能与珠江口承受高度工业化的珠江三角洲地区排放的废污水有关。虎门水道的含量高于其它7个入海水道,可能与其径流受工业废水排放、矿山开采和水产养殖等的影响有关。各个入海口之间多年的年均变化趋势的Pearson相关分析显示,几乎所有的入海口之间可溶态Cu具有相似的多年变化趋势,表明这些入海口可能具有相似的污染影响因素。A5和A6与我国铜消费量有显著相关性($p < 0.1$),在一定程度上体现了人类活动对水体中铜含量的影响。

通讯作者简介:张莹(1984—),女,环境科学博士,主要研究方向水环境污染化学。发表学术论文20余篇。

参考文献:

- [1] Buck K N, Ross J R M, Russell Flegal A, et al. A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California [J]. *Environmental Research*, 2007, 105: 5 - 19
- [2] 马莉芳, 蒋晨, 高春生. 水体铜对水生动物毒性的研究进展[J]. *江西农业学报*, 2013, 25(8): 73 - 76
- [3] Buck K N, Ross J R M, Russell Flegal A, et al. A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California [J]. *Environmental Research*, 2007, 105: 5 - 19
- [4] 毛天宇, 戴明新, 彭士涛, 等. 近10年渤海湾重金属(Cu, Zn, Pb, Cd, Hg)污染时空变化趋势分析[J]. *天津大学学报*, 2009, 42(9): 817 - 825
- [5] 杨婉玲, 桑朝炯, 庞世勋, 等. 珠江八大入海口高锰酸盐指数含量调查[J]. *中国渔业质量与标准*, 2012, 2(4): 39 - 43
- [6] 闻平. 珠江三角洲入海水道水质变化趋势分析[J]. *人民珠江*, 2009, (3): 12 - 14
- [7] 路风辉. 珠江八大入海口水体中有机碳和氮磷营养盐: 控制因素与区域污染[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2009
- [8] 国家环境保护局. GB/T 7475-1987 水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987
- [9] 水利部水环境监测评价研究中心. SL 394-2007 铅、镉、钒、磷等34种元素的测定[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2008
- [10] 夏青, 陈艳卿, 刘宪兵. 水质基准与水质标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 11
- [11] Martin M H, Guan D M, Elbaz-Poulichet F, et al. Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River estuary (Russia) [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 43(1-4): 185 - 199
- [12] Elbaz-Poulichet F, Guan D M, Martin J M, et al. Trace metal behaviour in a highly stratified Mediterranean estuary: the Krka (Yugoslavia) [J]. *Marine Chemistry*, 1991, 32(2-4): 211 - 224
- [13] Kraepiel A M L, Chiffolleau J F, Martin J M, et al. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(7): 1421 - 1436
- [14] Nolting R F, Helder W, de Baar H J W, et al. Contrasting behaviour of trace metals in the Scheldt estuary in 1978 compared to recent years [J]. *Journal of Sea Research*, 1999, 42(4): 275 - 290
- [15] Braungardt C B, Howell K A, Tappin A D, et al. Temporal variability in dynamic and colloidal metal fractions determined by high resolution in situ measurements in a UK estuary [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4): 423 - 431
- [16] Monbet P. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany France): Mass balance in a small estuary with strong agricultural catchment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(1-2): 78 - 86
- [17] 毛天宇, 戴明新, 彭士涛, 等. 近10年渤海湾重金属(Cu, Zn, Pb, Cd, Hg)污染时空变化趋势分析[J]. *天津大学学报*, 2009, 42(9): 817 - 825
- [18] 林峰, 许清辉, 唐依池, 等. 闽江口段溶解态镉、铅和铜的收支平衡[J]. *台湾海峡*, 1990, 9(3): 251 - 255.
- [19] 龙爱民, 陈绍勇, 田正隆. 珠江口及近海水体中铜的含量和形态及其与营养盐的空间分布关系[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(4): 10 - 13
- [20] 陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 1992: 369 - 387
- [21] 广东省统计局. 广东统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006
- [22] Environment Protection Department. Standards for Effects Discharged Into Drainage and Sewage Systems, Inland and Coastal Water [S]. Hong Kong: 1991
- [23] Fang Z Q, Cheung R Y H, Wong M H. Heavy metals in oysters, mussels and clams collected from coastal sites along the Pearl River Delta, South China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(1): 9 - 24
- [24] 全国水产养殖主要分布区域概况[EB/OL]. (2013-11-24) [2014-8-24] <http://www.docin.com/p-730094193.html>