DOI: 10.5846/stxb201708111445

田莉萍,孙志高,王传远,孙万龙,黎静,陈冰冰.调水调沙工程黄河口近岸沉积物重金属和砷含量的空间分布及其生态风险评估.生态学报,2018, 38(15): - .

Tian L P, Sun Z G, Wang C Y, Sun W L, Li J, Chen B B.Spatial distribution of heavy metals and As concentrations and assessment of their ecological risk in inshore sediments, affected by the Flow-sediment Regulation Scheme in the Yellow River estuary. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38(15): - .

调水调沙工程黄河口近岸沉积物重金属和砷含量的空 间分布及其生态风险评估

田莉萍1,孙志高1,*,王传远2,孙万龙3,黎 静1,陈冰冰1

福建师范大学地理研究所,湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室,福州 350007
中国科学院烟台海岸带研究所,海岸带环境过程与生态修复重点实验室,烟台 264025
清华大学环境学院,北京 100084

摘要:为了明确调水调沙工程长期影响下黄河口近岸沉积物中重金属含量的分布特征及其生态风险,基于 2012 年黄河口近岸 27 个站位的表层沉积物样品,通过 ICP-MS 测定重金属(Zn、Cr、Ni、Pb、Cu、Cd)和砷(As)含量,并运用潜在生态风险指数法(*RI*)对其进行生态风险评估。结果表明:近岸沉积物中重金属和 As 的平均含量表现为 As>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>Cd。Cr、Ni、Cu 和 Pb 四种元素的分布规律较为一致,整体呈现出近岸和近黄河口高而远离河口和岸线低的空间分异特征。Ni、Cu、Pb、Zn 与粘 土均呈极显著或显著正相关(*P*<0.01 或 *P*<0.05),而 Cd、Cr 和 As 与其相关性均未达到显著水平(*P*>0.05)。近岸沉积物中 6 种 重金属和 As 的平均单项潜在生态风险指数大小顺序整体表现为 Cd>As>Ni>Pb>Cu>Cr>Zn。就潜在生态风险(*RI*)而言,研究 区域 18.52%的站位属轻微生态危害,70.07%的站位属中等生态危害,7.41%的站位属强生态危害,Cd 和 As 是造成危害的两种 主要元素。近岸沉积物中重金属和 As 的来源复杂且多样,主要是由于农业化肥使用、海上石油开采和泄漏、化石燃料燃烧以及 河口污染物输入所致。对比研究发现,随着调水调沙工程的长期实施,除 Cd 和 As 外沉积物中其它重金属含量均呈下降趋势,说明二者的生态风险将会随调水调沙的长期实施呈增加趋势,而其它重金属的生态风险将呈降低趋势,故未来应重点关注近岸 沉积物中 Cd 和 As 的生态毒理风险。

关键词:重金属;砷;污染来源;生态风险;黄河口

Spatial distribution of heavy metals and As concentrations and assessment of their ecological risk in inshore sediments, affected by the Flow-sediment Regulation Scheme in the Yellow River estuary

TIAN Liping¹, SUN Zhigao^{1,*}, WANG Chuanyuan², SUN Wanlong³, LI Jing¹, CHEN Bingbing¹

1 Institute of Geography, Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process (Fujian Normal University), Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

3 School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: To clarify the concentration distribution characteristics of heavy metal and arsenic (As) and their ecological risks in the sediments of the Yellow River estuary and the long-term effects of the Flow-sediment Regulation Scheme (FSRS), the concentrations of six heavy metals (Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd) and As in the surface sediments of 27 stations sampled

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41371104,41171424);福建省"闽江学者奖励计划"项目

收稿日期:2017-08-11; 网络出版日期:2018-00-00

^{*} 通讯作者 Corresponding author.E-mail: zhigaosun@ 163.com

in 2012 were determined by ICP-MS and their ecological risks were evaluated by determining the potential ecological risk index (*RI*). The results showed that the average levels of heavy metal and As in inshore sediments were in the order of As > Zn > Cr > Ni > Pb > Cu > Cd. The spatial distributions of Cr, Ni, Cu, and Pb concentrations were consistent, and higher values were generally detected in inshore and near the Yellow River estuary, whereas lower values were observed far from the estuary and coastline. Ni, Cu, Pb, and Zn concentrations showed significantly positive correlations with clay (P<0. 05), whereas no significant correlations were observed between clay and Cd (or Cr and As) (P > 0.05). The average potential ecological risk indices of six heavy metals and As in inshore sediments generally followed the order of Cd > As > Ni > Pb > Cu > Cr > Zn. According to the *RI* values in the study area, 18.52% of stations were slightly ecologically hazardous, 70.07% of stations were moderately ecologically hazardous, and 7.41% of stations were strongly ecologically hazardous, which was mainly caused by Cd and As. Because of the use of agricultural fertilizers, inshore oil extraction, fossil fuel combustion, and estuarine pollutant input, the sources of heavy metals and As in inshore sediments are complex and diverse. This study showed that only the concentrations of Cd and As showed an increasing trend following long-term implementation of the FSRS, indicating that their ecotoxicological risk in inshore sediments of the Yellow River estuary should be evaluated in the future.

Key Words: heavy metal; arsenic; pollution sources; ecological risk; Yellow River estuary

河口区是河流径流和海洋潮汐相互作用的地区,也是元素地球化学循环的重要区域。在与海水的交汇作 用下,河口区会发生剧烈的物理、化学和生物作用。而工业、城市和农业来源的重金属被引入河流,通过离子 交换、吸附、沉淀和共沉淀而最终与沉积物相结合,并被固定^[1-3]。并最终进入到河口沉积物中,重金属由于 其毒性高、易累积和难退化等特点,会对海洋生物和人类健康构成潜在的威胁^[4-5]。同时沉积物是重金属的 源或汇^[6-8],故通过研究河口及近岸海域沉积物中重金属的分布特征,可揭示其在沉积物-水体中的迁移和富 集规律,并可较好地评价区域污染水平^[9]。

黄河是中国的第二大河流,也是世界上入海泥沙最多的河流之一。黄河每年携带大量淡水、颗粒物、营养盐、有机物和重金属等入海^[10],其在河口及其近岸海域形成适宜生物生长良好生境的同时,也导致大量颗粒物及其吸附污染物在此聚集,而沉积物的较大比表面积和大量有机配体可强烈吸附重金属离子,是重金属的重要归趋地。调水调沙工程自2002年至今已连续实施了16次,其不仅直接改变了黄河的水沙入海通量,而且亦使得河口及其近岸海域的沉积环境发生了明显改变,进而可能对沉积物中重金属含量分布及其潜在生态风险产生重要影响。

当前,关于黄河口近岸沉积物中重金属含量分布及其生态风险已有较多研究,且这些研究主要集中于调水调沙实施前^[11-13]或调水调沙短期实施后河口沉积物的重金属分布及其生态风险^[14-16],但关于调水调沙工程实施前与实施十多年后黄河口及近岸海域沉积物中重金属含量及其生态风险的对比研究还鲜有报道。鉴于此,本文基于2012年黄河口近岸27个站位的表层沉积物样品,通过ICP-MS测定了6种重金属(Zn、Cr、Ni、Pb、Cu、Cd)和As的含量,并运用潜在生态风险指数法(*RI*)对其进行了生态风险评估。研究结果可为下一步黄河口近岸海域环境质量改善和生态保护提供重要科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2012年9—10月,基于 GPS 定位在黄河口近岸海域(37°42′25.50″—37°48′25.29″N,119°18′20.85″— 119°31′20.43″E)用抓斗采泥器采集 27 个站位的表层(0—15 cm)未受干扰的沉积物样品(图1)。样品采集后 置于聚乙烯自封袋中,并于冷柜中保存。取适量沉积物样品于真空冷冻干燥机中冷冻干燥,去除杂质,用玛瑙 研钵研磨,过 100 目筛且充分混匀后置于真空干燥器中备用。



图 1 研究区及采样点位示意图 Fig.1 Location of study region and sampling sites

1.2 样品分析

称取 0.1000 g 干燥的沉积物于聚四氟乙烯内胆中,依次加入 5 mL HF、2 mL HNO₃、和 1 mL HClO₄,将装 有聚四氟乙烯内胆的高温消解罐放入烘箱中以 180℃消解 12 h。等消解罐冷却后将内胆取出,在通风橱内置 于电热板上以 80℃加热赶酸,直至液体呈滴状。冷却后再加入 2 mL HNO₃和 2 mL 去离子水放入消解罐中, 并再次置于烘箱内以 150℃消解 12 h。待冷却后将聚四氟乙烯内胆中溶液转移至聚乙烯瓶中,加入去离子水 定容至 30 mL(以上所用 HF、HNO₃和 HClO₄均为优级纯)。用电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公 司)测定沉积物中 6 种重金属(Zn、Cr、Ni、Pb、Cu、Cd)和 As 的含量。全程用国家标准物质(GBW07314)近海 海洋沉积物做质量控制,其标样测定结果见表 1。用 Marlvern Mastersizer 2000F 激光粒度仪(英国马尔文公 司)测定沉积物的粒度。

	Table 1 Ol	bserved and certif	ied values of elem	ental concentration	ons in standard ref	erence material	
元素 Elements	标准值 Certified/ (mg/kg)	实测值 Observed/ (mg/kg)	回收率 Recovery/%	元素 Elements	标准值 Certified/ (mg/kg)	实测值 Observed/ (mg/kg)	回收率 Recovery/%
Cr	86±4	95.33	110.85	As	10.3±1.4	11.47	111.39
Ni	34.3 ± 4.0	37.02	107.93	Cd	0.20 ± 0.04	0.19	94.48
Cu	31±4	28.57	92.15	Pb	25±4	25.30	101.20
Zn	87±2	75.44	86.71				

表1 标准物质中元素浓度的标准值与实测值

1.3 潜在生态风险指数法

潜在风险指数法^[17]是根据重金属性质及其在环境中迁移、转化和沉积等行为特点,从沉积学角度对沉积物中的重金属和 As 含量进行评价,其计算公式为:

$$C_{f}^{i} = C_{m}^{i} / C_{n}^{i}$$
 $E_{r}^{i} = T_{r}^{i} \cdot C_{f}^{i}$ $RI = \sum_{i=1}^{n} E_{r}^{i} = \sum_{i=1}^{n} T_{r}^{i} \cdot C_{f}^{i}$

式中, C_i^i 为第 i种重金属元素的富集系数, C_m^i 为沉积物中重金属 i的实测含量, C_m^i 为参比值(背景值或评价标 准值,本文采用黄土母质背景值^[18]), Eⁱ_i(Individual potential ecological risk index) 为第 i 种重金属元素的单项 潜在风险指数,T,为重金属 i 的毒性系数 [本文采用的 T,值为徐争启等的推荐值(Cd=30、Cr=2、Ni=5、Cu= 5、Zn=1、Pb=5和As=10)^[19]], RI (Integrated potential ecological risk index) 为沉积物中多种重金属元素的综 合生态风险指数(表2)。

表 2 潜在生态风险指数评价分级标准							
	Table 2 Classifie	cation criteria of potential	ecological risk index				
级别 Rank	单项潜在生态风险指数 E ⁱ _r Individual potential ecological risk index	单项潜在生态风险等级 Individual potential ecological risk index	综合潜在生态风险指数 RI Integrated potential ecological risk index	潜在生态危害程度 Potential ecological risk			
1	<40	<40 I 轻微		I 轻微生态危害			
2	40—80	Ⅱ中等	150—300	Ⅱ 中等生态危害			
3	80—160	Ⅲ较强	300—600	Ⅲ强生态危害			
4	160—320	IV强	>600	Ⅳ极强生态危害			
5	>320	V极强	_	—			

1.4 调水调沙工程

黄河是世界上最复杂、最难治理的一条河流,其主要症结在于泥沙,水少沙多,水沙不平衡。由于黄土高 原严重的水土流失,造成大量泥沙在黄河下游强烈堆积,使黄河下游近 800 km 的河床还以年平均 0.1 m 的速 度淤积抬高。为解决黄河下游泥沙淤积问题,黄河水利委员会自 2002—2011 年共进行了 10 次调水调沙(表 3)。

	Table 3 Statistics of Xiaolangdi water and sediment regulation ^[20]							
年份 Year	日期 Date	历时 Period/d	调控流量 Regulation flow/ (m ³ /s)	调控含沙量 Regulating sediment/ (m ³ /s)	河道冲刷量 River runoff/ (10 ⁸ t)	下游河道主槽最小过流能力 River main channel minimum flow capacity/(m ³ /s)		
2002	07—04	11	2600	20	0.362	1800		
2004	06—19	19	2600—2800	40	0.665	3000		
2005	06—16	15	3000—3300	40	0.6467	3300		
2006	06—10	23	3500—3700	40	0.6011	3500		
2007	06—19	18	2600—4000	40	0.288	3630		
2007	07—29	9	2200—3000	40	0.0003	3700		
2008	06—19	14	2600—4000	40	0.2007	3810		
2009	06—19	20	2600—4000	40	0.3429	3880		
2010	06—19	19	2600—4000	40	0.242	4000		
2010	07—24	10	2600—3000	40	0.101	4000		
2010	08—11	10	2600—3000	40	0.118	4000		
2011	06—19	18	2600—4000	40	0.134	4000		

表 3 小浪底水库历年调水调沙数据统计表^[20]

1.5 数据统计与分析

利用 Excel 2007 对重金属和砷以及粒度数据进行计算, Origin 8.0 软件对重金属和砷全量以及潜在生态 风险指数数据进行作图,运用 Arcgis 10.3 软件对重金属全量和粒度数据行克里金插值,应用 SPSS 19.0 软件

4

对重金属和砷的全量和粒度进行相关分析,对重金属和砷的全量进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 近岸沉积物粒度分布特征

黄河口近岸海区沉积物粒度组成的变化范围较大,主要以粉砂为主(58.69%±16.38%),粘土(22.70%±23.66%)次之,砂最少(18.61%±9.46%)。粘土、粉砂和砂含量的空间分布特征差异较大(图2)。其中,粘土含量的高值区位于河口区附近,低值区则靠近岸边和清水沟河口;粉砂含量的高值区位于研究区域的东北方向,即远离河口及岸线较远的海域,而低值区亦靠近岸边和清水沟河口。与之相反,砂含量的高值区正好是粘土和粉砂含量的低值区,反之亦然。



图 2 表层沉积物粒度特征分布图 Fig.2 Distribution of the grain size in surface sediments

2.2 近岸沉积物重金属分布特征

黄河口近岸区表层沉积物中的 Cr、Ni、Cu 和 Pb 含量整体均呈现出近岸和近河口区高,而远离河口及岸线 海区低的空间分布特征(图 3)。比较而言,6 种重金属及 As 元素的平均含量表现为 As>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu> Cd。其中,Ni、Cu 和 Pb 三种元素的含量分布规律基本一致,整体均呈现出近河口高而远离河口低的分布特 征,且这种空间分布与粘粒含量的空间变化具有较好的一致性,而与砂粒含量的分布规律正好相反。Cr 的高 值区主要位于现在黄河入海口与 1996 年之前的老黄河入海口之间的近岸区域;Zn 含量除东北方向出现一高 值区外,其它区域的空间分布特征也与粘粒含量的分布较一致;Cd 含量在西南方向和东北方向均出现高值 区,而在西北方向和东南方向均呈现低值区;As 含量的空间分布特征与6种重金属的分布规律均存在较大差 异,其在研究区域内整体呈中间低四周高的分异特征。

2.3 潜在生态风险指数法

黄河近岸沉积物中6种重金属和As的平均单项潜在生态风险指数整体表现为Cd>As>Ni>Pb>Cu>Cr>Zn。除Cd和As外,其它重金属在所有站位的Eⁱr值均小于40(图4),生态风险等级为轻微。就Cd而言,62.96%的站位属较强生态风险等级,22.22%的站位属中等等级,7.41%的站位属强等级,3.70%的站位属轻微等级,另有3.70%的站位属极强等级。与之相比,As在70.4%的站位存在较强生态风险,29.6%的站位存在轻微生态风险(图4)。研究区域仅有18.52%站位的RI小于150,属轻微生态危害;70.07%站位的RI介于150到300之间,属中等生态危害;7.41%站位的RI介于150到300之间,属强生态危害。另外,RI的空间分布特征



图 3 表层沉积物重金属和 As 含量特征分布图(mg/kg) Fig.3 Distribution of heavy metal and As concentrations in surface sediments

与 Cd 的单项潜在生态风险指数的变化趋势基本一致(图 4)。

3 讨论

3.1 调水调沙对沉积物重金属和 As 含量的长期影响

本研究表明,与调水调沙工程实施前相比,Cr、Ni、Cu、Zn和Pb的平均含量均呈波动降低趋势,Cd呈现增加趋势,而As含量则呈现先减小后增加趋势,特别是至2012年即调水调沙工程实施十年后As含量增加明显(表4)。一方面,造成Cr、Ni、Cu、Zn和Pb的平均含量均呈降低趋势原因可能在于:首先,调水调沙工程的实施不仅使得下游河道沉积物的粒度粗化,而且其对黄河口近岸沉积物的粒度粗化亦有重要影响^[25]。本研究中,Ni、Cu、Zn和Pb含量与粘粒含量均呈极显著或显著正相关(P<0.01或P<0.05)(表5),说明粘粒含量高,Ni、Cu、Zn和Pb含量也高,反之亦然。已有研究表明,调水调沙使得经利津站入海的沉积物粒度由1996—2002的平均17.5 µm 增至25.5 µm 左右^[26],所以调水调沙实施之前,黄河河道以及近岸沉积物粒径较细,所吸附的Ni、Cu、Zn和Pb污染物较多,而随着调水调沙的实施,其沉积物粒径会逐渐变粗,所吸附的Ni、Cu、Zn



图 4 黄河口及近岸表层沉积物重金属和 As 单项潜在生态风险指数(E,)和潜在生态风险指数(RI)

Fig.4 Individual potential ecological risk index (E_r^i) and potential ecological risk index (RI) of heavy metals and As in surface sediments of the Yellow River estuary and inshore

和 Pb 的含量也随之降低。其次,由于含 Cu、Zn 和 Pb 的污染物在进入水体后可快速与固体悬浮物结合而沉 淀下来,而调水调沙工程会在短时间内向河口输送大量淡水,一方面使得原本沉淀下来的悬浮物再次悬浮。 悬浮物在搬运过程中,由于介质盐度增大,部分交换吸附的重金属可被海水高浓度盐分所置换,或被有机物所 结合,重新释放回到海水中^[27],使得沉积物中的 Cu、Zn 和 Pb 被二次释放而含量降低;另一方面使得原本含有 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 的细颗粒物质向远海沉积,使得其在河口区沉积物中含量降低。最后,调水调沙还会使河 床被冲刷,河道拓宽,水量增多,水速增大,河床以及河流两侧边滩被侵蚀。由于边滩和河床碎屑中 Cr、Ni、 Cu、Zn 和 Pb 的含量较低,故当其被冲刷入海后也会导致河口近岸沉积物中这些重金属含量较低。另一方面, 造成 2004—2006 年 Cr、Cu 和 Pb 含量稍有增加的主要原因是:与 2004 年相比,2006 年黄河口重金属入海通 量增加了 1.29 倍(图 5),重金属入海通量的增加使得沉积物中的重金属含量也稍有增加;而在 2011 年 6 月蓬 莱 19-3 海上突发溢油事件可能是造成 2011 年 Cr、Cu 和 Pb 的含量较 2010 年增幅明显的最主要的原因之一, 此次溢油事件从事故发生至 2011 年 8 月,溢油累积造成 6200 km²的海水污染,其中,劣四类海水面积累积约 870 km^{2[28]}。邵涛^[29]、Chukwujindu^[30]和叶雅文^[31]等人已研究表明,石油中含有 Zn、Pb、Cu、Cd、Ni、Hg、As 和 Cr 等常见的重金属,此次泄漏的原油随着莱州湾逆时针环流进入黄河口近海区域,并被颗粒物吸附而沉降于 沉积物中,导致 2011 年 Cr、Cu 和 Pb 的含量较 2010 年增幅明显。整体来讲,随着调水调沙的实施,黄河口表 层沉积物中 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 的字均含量均呈波动降低趋势。

本研究发现,与调水调沙之前相比,Cd呈现增加趋势,但增幅较小,其主要原因是:一方面,农业化肥中存 在大量的 Cd,国内外许多研究表明,长期施用磷肥能够造成土壤重金属尤其是 Cd 的累积。刘树堂等通过 26 年的长期定位试验研究发现,长期施用过磷酸钙,土壤中 Cd 含量增加了 38 倍左右^[32]。在新西兰,通过分析 比较 50 年前采集的土壤和现今同一地点采集的 58 个土样,发现自施用磷肥后,土壤中酸提取态 Cd 含量从 0. 39 mg/kg 上升至 0.85 mg/kg,CaCl₂提取态 Cd 含量从 0.02 mg/kg 上升至 0.11 mg/kg^[33]。而黄河三角洲为盐 碱地,且主要种植冬小麦为主,为改良盐碱地,使粮食增产,使用大量的氮磷钾肥料,2012 年黄河三角洲使用 的磷肥为 8.9t^[34],而每年的调水调沙会在短时间内向下游输入大量的淡水,淡水将两岸三角州含 Cd 土壤冲 刷入海,并在河口沉积,造成黄河口表层沉积物中 Cd 含量呈增加趋势。此外,温晓君研究表明,黄河三角洲 的 Cd 主要来自农业活动中的磷肥的使用,小浪底调水调沙工程输入的淡水,对黄河三角洲滨海湿地土壤重 金属含量,尤其是 Cd 含量的影响很大^[35];因上游农灌区施用大量磷肥,一些重金属(Cd、Cr 和 Zn 等)能够被 带入到黄河三角洲。另一方面,2011 年 6 月蓬莱 19-3 海上突发的溢油事件会造成 2011 年之后 Cd 含量稍有 增加。

由于影响沉积物中 As 含量的因素主要是岩石及人类活动,故 2011 年之前河口近岸沉积物中的 As 绝大部分来源于自然源。随着调水调沙的持续实施,冲刷入海的泥沙通量逐年降低^[25],且随着河床的下切以及水流速度的加快,泥沙主要以岩石碎屑为主,加之 As 在水动力较强的条件下,其易通过再悬浮进入上覆水体,所以其在沉积物中的含量在 2011 年之前呈小幅降低趋势。与之相比,2012 年 As 含量突然急剧增加,其主要原因可能是由于 2011 年 6 月蓬莱 19-3 海上溢油事件,此次泄漏的原油随着莱州湾逆时针环流进入黄河口近海区域,并被颗粒物吸附而沉降于沉积物中,原油泄漏不仅使沉积物中的硫化物含量增加而且会导致水生生物死亡,进而导致沉积物中的有机质含量增加,加之 As 易富集在含有机质及硫化物多的沉积物中^[36],从而导致沉积物中的 As 含量增幅明显。

Table 4 Heavy m	etals and As co	oncentration	s in surface	sediments of	of the Yellov	v River estu	ary and ins	hore
区域 Region	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As	参考文献 References
黄河口(80 年代) Yellow River estuary	0.11	_	_	10.87	35.44	6.80	_	李淑媛,1994 ^[21]
黄河口(2002 年) Yellow River estuary	—	63.7	71.3	21.5	71.3	21.6	_	王贵,2002 ^[11]
黄河口(2004 年) Yellow River estuary	0.16	23.5	_	21.9	36.8	15.0	12.6	刘汝海,2008 ^[22]
黄河口(2006 年) Yellow River estuary	0.16	30.95	_	24.81	33.08	18.62	9.63	张亚楠,2013 ^[14]
黄河口(2010年) Yellow River estuary	—	17.4	_	16.5	21.0	16.0	6.5	吴斌,2013 ^[23]
黄河口及近海(2012) Yellow River estuary and offshore	3.1	33.6	14.7	10.4	33.6	11.6	90.8	本研究
中国浅海沉积物 Shallow sea sediments of China	0.065	61	24	15	65	20	7.7	赵一阳,1992 ^[24]
黄土母质背景值 Background value of loess parent mater	0.095 ial	59.00	27.80	21.10	64.50	21.60	10.70	

表 4 黄河口及近岸表层沉积物中的重金属和 As 含量(mg/kg)

3.2 近岸沉积物重金属和 As 含量空间分布特征

本研究表明,黄河口近岸表层沉积物中 Ni、Cu 和 Pb 含量整体均呈现出近河口高而远离河口低的空间分布特征。主要原因可能有三方面:一是与沉积物的粒度组成有关。沉积物粒级越细,对重金属的吸附、结合能力一般越强,单位沉积物的重金属含量就越高,反之则越低^[37]。本研究中,近河口处沉积物中的粘粒含量较高,砂含量最低,且 Ni、Cu 和 Pb 空间分布与粘粒含量的空间变化具有较好的一致性(图2)。二是与 Ni、Cu 和 Pb 自身的结合态有关。王正方^[38]等研究指出,Zn 主要同铁锰水合氧化物结合,Cu 主要与有机质结合态和铁锰水合氧化物结合态结合,Pb 主要与铁锰水合物氧化物结合态结合。由于 Ni、Cu 和 Pb 均可与铁锰水合物氧化物结合态结合,加之黄河口为高活性铁锰区^[39],故可能导致三者的分布规律趋于一致。三是与 pH 值有关。沉积物中的 pH 值受径流影响较大,陆源水的输入可导致近岸海水 pH 值的降低。pH 值与 Zn、Cu 和 Pb 呈极显著负相关(P<0.01)^[36]。由于黄河输送大量淡水入海,使得河口区的 pH 值相对偏低,而距河口越远,其受到淡水的影响越小,pH 值相对就越高,而这也是导致 Ni、Cu 和 Pb 含量在近河口区较高,而远离河口区较低重要原因。

		-,							^			
Table 5	Correlation co	efficients b	etween heav	y metals and	d As and gr	ain size in su	urface sedin	nents of th	e Yellow Rive	er estuary a	nd inshore	
因子 Factors		Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	As	粘粒 Clay	粉粒 Slit	沙粒 Sand	
Cd		1										
Cr		0.552 *	1									
Ni		0.000	0.339	1								
Cu		-0.227	-0.151	0.808 **	1							
Zn		-0.258	-0.413	0.383	0.632*	1						
Pb		-0.028	0.087	0.807 **	0.934 **	0.444	1					
As		-0.358	0.230	0.168	-0.025	-0.414	0.003	1				
粘粒 Clay		-0.163	-0.250	0.744 **	0.929 **	0.568 *	0.871 **	-0.124	1			
粉粒 Slit		-0.574 *	-0.588 *	0.471	0.666 **	0.656 **	0.381	0.099	0.652 **	1		
砂粒 Sand		0.462	0.507	-0.0624 *	-0.832*	-0.681 *	0.612 *	-0.019	-0.851 *	-0.953 *	1	

表 5 黄河口及近岸表层沉积物重金属和 As 以及粒度之间的相关系数

**. 在 0.01 水平(双侧)上显著相关;*. 在 0.05 水平(双侧)上显著相关

本研究还表明,Cr的高值区主要位于现黄河口与1996年之前的清水沟河口之间的近岸区域,原因可能 在于:一方面,由于该区域处于现黄河入海口突出的河嘴和清水沟突出的河嘴之间的小型海湾[40],受水动力 的影响相对较小,且该区没有大型的入海径流,加之 Cr 在沉积物中基本可认为是惰性的,迁移能力较弱^[41], 故经长时间的累积,使得该区域沉积物中的 Cr 含量偏高,而其它区域由于水动力较强, Cr 含量偏低。另一方 面,可能与沉积物粒度有关。相关分析表明,Cr 与粉粒含量呈显著性负相关(P<0.05),粉粒含量越低,Cr 含 量越高,反之亦然。由于该区域沉积物中的粉粒含量较高(图2),而其它区域粉粒含量较低,由此导致此区域 的 Cr 含量偏高,而其它区域的 Cr 含量偏低。影响 Zn 含量分布的因素也可能与沉积物粒度有关。相关分析 表明,Zn含量与粉粒呈极显著性正相关(P<0.01),与粘粒呈显著性正相关(P<0.05)。本研究中,粉粒含量的 高值区位于研究区的东北方向,而粘粒高值区位于近黄河口处,故导致近河口区和研究区东北方向的Zn含量 较高。造成 Cd 含量分布的因素主要与其来源和化学性质有关。海域中的 Cd 主要来自河流和大气输入,而 由径流入海的 Cd 多以溶解态存在[36],且这部分 Cd 大部分可到达开阔海域。据研究,颗粒中的 Cd 约 90%沉 积于陆架,约10%被带到开阔海域沉积下来^[36]。上述原因导致本研究沉积物中的 Cd 含量在清水沟河口(老 黄河口)和远离人海口区(东北方向)均出现高值区,而在靠近现人海口区(西北方向)以及远离清水沟河口海 域(东南方向)均呈现低值区。在现黄河入海口附近,由黄河径流带来的 As 污染物较多,且径流输入的 As 主 要以颗粒态存在且这些颗粒态 As 绝大部分在河海水混合过程中沉降并富集于河口近岸海域的沉积物中,所 以河口区 As 含量高。另有研究表明, As 在还原环境和较强水动力条件下易溶解^[36]。本研究区的西部处于 河海淡咸水交汇处,水动力较强,沉积物中的 As 化物通过再悬浮进入上覆水体中,其含量原本应该较低,但是 由于此区域处于河口,接纳了大量的含 As 污染物,所以导致 As 含量较高;而中部区域,水动力比东部和南部 强,原本沉积在海底沉积物中的 As 易通过再悬浮进入上覆水体中,加之污染物扩散较快,不易吸附在沉积物 上,导致沉积物中的 As 含量较低;而距离河口较远的东部和南部,其沉积物本身含 As 较高,加之此区域远离 河口,水动力弱,海底沉积物中的 As 通过再悬浮进入上覆水体中,由此导致该区域 As 含量较高。

3.3 近岸沉积物重金属污染源解析

重金属的输入源是决定其在河口及近岸海域沉积物中含量与分布特征的关键因素之一。黄河横贯中国 东西,黄河入海口位于莱州湾与渤海湾之间,其特殊的地理位置和功能的复合性决定了重金属来源的多样性 和复杂性,不仅有自然来源,还有人为来源,不仅有地表径流的直接输入,更有城市排污、港口建设、航运、石油 化石燃料开采以及水产养殖等行业带来的大量污染物的间接输入(图 5)^[42]。通过对黄河口近岸沉积物中重 金属含量的 Pearson 相关分析发现,Ni、Cu 和 Pb 之间均呈显著正相关(*P*<0.01),表明这三种元素可能具有相 似来源(表 5);Zn 和 Pb 之间亦呈显著正相关(*P*<0.01),表明这二者也可能具有相似来源;Cd、Cr 和 As 与其 它元素的相关性均不显著,说明三者的来源可能与其它元素存在很大差异。珠江口^[43]、九龙江口^[44]以及长 江口^[45]的相关研究亦得到类似结论,即河口沉积物中的重金属大多源于人为排污(农业、工业、居民生活排污 等),加上沿岸土壤侵蚀、水土流失等自然来源构成了多样化的来源方式。尤其是黄河入海口位于山东东营 的胜利油田开采区,其开采石油天然气等化石燃料燃烧或泄露可能是河口近岸海域重金属的重要来源。



图 5 黄河历年重金属和 As 的输入量(中国海洋信息网)^[42] Fig.5 Loadings of heavy metals and As of the Yellow River every years (China ocean information network)^[42]

为进一步分析黄河口近岸沉积物中重金属的来源,采用主成分分析法进行源解析。研究表明,三个主成 分的累计方差贡献率为 82.235%,分别解释总方差的 46.035%、23.299% 和 12.901%(表 6)。Ni、Cu、Zn 和 Pb 在 PC1 上具有较高的正载荷(表6),说明这些重金属可能具有相似来源。李睿^[46]采用 Pb 同位素追踪技术发 现化石燃料燃烧和矿物开采及冶炼是土壤中 Pb 的主要来源。傅晓文^[47]通过主成分分析法和聚类分析法得 出 Cu 和 Ni 与总石油烃(TPHs)或者油井密度密切相关,这在一定程度上说明了两种重金属很可能与油田开 发或石油污染有关。因此,可以认为 PC1 代表着黄河三角洲的石油开采、化石燃料燃烧以及矿石开采的复合 污染源。Cd、Cr和As在PC2上具有较高的正载荷,说明三者存在着相似的来源,这与张亚南[7]对黄河口沉 积物中三者间相关性的研究结果一致。徐亚岩等^[48]在对渤海柱状沉积物的研究中指出,自然来源是控制 Cd 分布的主要因素,而残渣态为 Cr 的主要赋存形态,说明 Cr 元素主要来自天然陆地来源,其在沉积物中基本可 认为是惰性的,迁移性较弱,对生物的毒性也最弱^[41]。影响沉积物中 As 含量的因素主要是岩石及人类活动。 Zhang^[49]指出,19世纪40年代以来黄河沉积物中的As含量并未因人为活动的影响而发生数量级的变化,其 较高的 As 含量主要受岩石风化的控制。李发成^[50]研究也表明,黄河泥沙本身含 As 较高(比一般土壤多一 倍),黄河中的As绝大部分来源于自然界,且主要源于黄土的流失。另据2003—2013年中国海洋环境质量公 报(图5),十多年间经由黄河排放入海的 As 共计 517 t,年均 47 t,且煤燃烧、垃圾焚烧和金属冶炼等都会产生 含 As 废气,燃煤是大气中 As 的主要来源,而大气沉降必然导 As 进入土壤和水体进而在河口沉积物中累 积^[51],由于黄河泥沙本身含 As 较高,故本研究中 As 的来源一部分与 Cr 类似,主要为天然陆地来源,另有小 一部分则源于人为排污,加之2011 年 6 月蓬莱 19-3 溢油事故可能是其中的重要来源之一。因此,PC2 代表 的是自然来源为主和人为排污为辅的复合污染。另外,Cd在 PC3 上具有较高的正载荷,说明 Cd 除自然来源 外,还可能来自人为源。其主要为;源于河流污染物中的生活污水;电池、电镀工业;以农业活动中的磷肥的使 用;还来源于大气输入中的煤和石油的燃烧向大气排放含 Cd 的废气;且与港口以及航道的船舶污染密切相 关,因为海上船只的轮胎以及使用的润滑油、柴油等都是 Cd 的重要来源[52];此外,2011 年 6 月蓬莱 19-3 溢油 事故也可能是 Cd 的污染来源之一。所以 PC3 代表的可能是生活污水、农业活动、电镀工业、船舶航行、大气 沉降和溢油事故的复合污染。本研究中,黄河口近岸沉积物中重金属的生态风险以 Cd 和 As 比较突出,且随

平估

11

着调水调沙工程的长期实施,Cd和 As 在沉积物中的含量整体均呈增加趋势,说明二者的生态风险将随调水 调沙工程的长期实施呈增加趋势,故未来应重点关注近岸沉积物中 Cd和 As 的生态毒理风险。

主成分	特征值	贡献率	累积贡献率	元素	主成分 Principal component			
component	value	rate/%	contribution rate/%	Eelement	PC1	PC2	PC3	
1	3.222	46.035	46.035	Cd	-0.195	0.537	0.702	
2	1.631	23.299	69.334	Cr	0.088	0.845	0.067	
3	0.903	12.901	82.235	Ni	0.884	0.318	-0.041	
4	0.699	9.989	92.225	Cu	0.975	-0.016	-0.037	
5	0.342	4.880	97.105	Zn	0.741	-0.398	0.149	
6	0.190	2.715	99.820	Pb	0.923	0.195	-0.040	
7	0.013	0.180	100.00	As	-0.211	0.575	-0.616	

	表 6	重金属和 As 来源主成分分析结果
Table 6	Results of princ	ipal component analysis for heavy metal and As sources

参考文献(References):

- [1] Förstner U, Wittmann G T. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer Science and Business Media, 2012.
- [2] Pedersen K B, Kirkelund G M, Ottosen L M, Jensen P E, Lejon T. Multivariate methods for evaluating the efficiency of electrodialytic removal of heavy metals from polluted harbour sediments. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 712-720.
- [3] Singh K P, Mohan D, Singh V K, Malik A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India. Journal of Hydrology, 2005, 312(1/4): 14-27.
- [4] Bryan G W, Langston W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to united kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution, 1992, 76(2): 89-131.
- [5] Waheed S, Malik R N, Jahan S. Health risk from As contaminated fish consumption by population living around river Chenab, Pakistan. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013, 36(2): 579-587.
- [6] Zhang P, Hu R J, Zhu L H, Wang P, Yin D X, Zhang L J. Distributions and contamination assessment of heavy metals in the surface sediments of western Laizhou Bay: implications for the sources and influencing factors. Marine Pollution Bulletin, 2017, 119(1): 429-438.
- [7] Liu J J, Xu Y Z, Cheng Y X, Zhao Y Y, Pan Y N, Fu G Y, Dai Y Z. Occurrence and risk assessment of heavy metals in sediments of the Xiangjiang River, China. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(3): 2711-2723.
- [8] Liu W X, Li X D, Shen Z G, Wang D C, Wai O W H, Li Y S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. Environmental Pollution, 2003, 121(3): 377-388.
- [9] Qiao S Q, Yang Z S, Pan Y J, Guo Z G. Metals in suspended sediments from the Changjiang (Yangtze River) and Huanghe (Yellow River) to the sea, and their comparison. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, 74(3): 539-548.
- [10] Tang A K, Liu R H, Ling M, Xu L Q, Wang J Y. Distribution characteristics and controlling factors of soluble heavy metals in the Yellow River Estuary and adjacent sea. Procedia Environmental Sciences, 2010, 2: 1193-1198.
- [11] 王贵, 张丽洁. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究. 海洋地质动态, 2002, 18(12): 1-5.
- [12] 林荣根,刘新威,吴景阳.长江口和黄河口沉积物非残渣态中元素的相关性.海洋环境科学,2000,19(1):1-4.
- [13] 王少红,高兴梅,张波.黄河口表层沉积物中的可提取铜和锌.青岛建筑工程学院学报,1995,16(1):32-36.
- [14] 张亚南.黄河口、长江口、珠江口及其邻近海域重金属的河口过程和沉积物污染风险评价[D].厦门:国家海洋局第三海洋研究所, 2013.
- [15] Jia H L, Sun K J, Zhang J, Luo X X. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediment in Yellow River Estuary and the adjacent sea area. Applied Mechanics and Materials, 2014, 665: 464-468.
- [16] Wang Y, Ling M, Liu R H, Yu P, Tang A K, Luo X X, Ma Q M. Distribution and source identification of trace metals in the sediment of Yellow River Estuary and the adjacent Laizhou Bay. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2017, 97: 62-70.
- [17] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [18] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 271-296.
- [19] 徐争启,倪师军, 庹先国, 张成江. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.
- [20] 李强, 王义民, 白涛. 黄河水沙调控研究综述. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2014, 42(12): 227-234.

- [21] 李淑媛, 刘国贤, 苗丰民. 渤海沉积物中重金属分布及环境背景值. 中国环境科学, 1994, 14(5); 370-376.
- [22] 刘汝海,吴晓燕,秦洁,孙培艳,王艳,贾永刚,崔文林.黄河口河海混合过程水中重金属的变化特征.中国海洋大学学报,2008,38 (1):157-162.
- [23] 吴斌, 宋金明, 李学刚. 黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征. 环境科学, 2013, 34(4): 1324-1332.
- [24] 赵一阳, 鄢明才. 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较. 科学通报, 1992, 37(13): 1202-1204.
- [25] 王苗苗,孙志高,卢晓宁,王伟,王传远.调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响.环境科学, 2015,36(4):1256-1262.
- [26] Bi N S, Wang H J, Yang Z S. Recent changes in the erosion-accretion patterns of the active Huanghe (Yellow River) delta lobe caused by human activities. Continental Shelf Research, 2014, 90; 70-78.
- [27] 龚书椿,陈应新,朱兴,冯贻华.河口地区重金属元素环境化学.海洋环境科学,1983,2(3):28-44.
- [28] 蒋跃进, 蒋岚. 蓬莱 19-3 油田溢油事故分析和启示. 广州航海学院学报, 2014, 22(S1): 124-127.
- [29] 邵涛, 刘真, 黄开明, 谢思琴. 油污染土壤重金属赋存形态和生物有效性研究. 中国环境科学, 2000, 20(1): 57-60.
- [30] Iwegbue C M A. Assessment of heavy metal speciation in soils impacted with crude oil in the Niger Delta, Nigeria. Chemical Speciation and Bioavailability, 2011, 23(1): 7-15.
- [31] 叶雅文. 国外钻井废泥浆处理水平调查. 油气田环境保护, 1993, 3(1): 48-56.
- [32] 刘树堂,赵永厚,孙玉林,韩晓日,姚源喜. 25 年长期定位施肥对非石灰性潮土重金属状况的影响.水土保持学报,2005,19(1): 164-167.
- [33] Taylor M D. Accumulation of cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils. Science of the Total Environment, 1997, 208(1/2): 123-126.
- [34] 东营市统计局.东营统计年鉴—农林牧渔业.东营统计信息网.(2012-11-27).http://dystjj.dongying.gov.cn/dytj/Columns/19374178653. shtml.
- [35] 温晓君, 白军红, 贾佳, 高照琴, 王军静, 卢琼琼, 赵庆庆. 黄河三角洲典型潮间带盐沼土壤重金属含量及来源分析. 湿地科学, 2015, 13(6): 722-727.
- [36] 邹建军. 浙江东部近岸海域海底沉积物环境地球化学研究[D]. 长春: 吉林大学, 2005.
- [37] 乔永民,黄长江.汕头湾表层沉积物重金属元素含量和分布特征研究.海洋学报,2009,31(1):106-116.
- [38] 王正方,应时理,何祖文,翁建新.浙江沿岸第四纪沉积物中重金属形态的初析.东海海洋,1986,4(1):62-68.
- [39] 孙文广,甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲. 黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征. 环境科学, 2013, 34(11): 4411-4419.
- [40] 于帅,毕乃双,王厚杰,赵博.黄河调水调沙影响下河口入海泥沙扩散及沉积效应.海洋湖沼通报,2015,2:155-163.
- [41] 王小静,李力,高晶晶,刘季花,张颖. 渤海西南部近岸功能区表层沉积物重金属形态分析及环境评价. 海洋与湖沼, 2015, 46(3): 517-525.
- [42] 国家海洋局.海洋公报, 2004-2014. http://www.coi.gov.cn/gongbao/.
- [43] 陈康,方展强,安东,杨雄邦,唐以杰.珠江口沿岸水域表层沉积物中重金属含量分布及污染评价.应用海洋学学报,2013,32(1): 20-28.
- [44] 王帅, 胡恭任, 于瑞莲, 余伟河, 周楚凡. 九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1110-1118.
- [45] 王蓓. 长江口及其邻近海域沉积物重金属环境地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [46] 李睿, 吴艳宏, 邴海健, 周俊, 王吉鹏, 梁建宏. 青藏高原东麓贡嘎山东坡土壤中 Pb 的来源解析. 环境科学研究, 2015, 28(9): 1439-1448.
- [47] 傅晓文. 盐渍化石油污染土壤中重金属的污染特征、分布和来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [48] 徐亚岩, 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 李宁. 渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价. 环境科学, 2012, 33(3): 732-740.
- [49] Zhang J. Geochemistry of arsenic in the Huanghe (Yellow River) and its delta region—a review of available data. Aquatic Geochemistry, 1995, 1 (3): 241-275.
- [50] 李发成. 黄河水中砷的污染来源. 人民黄河, 1980, 2: 68-69.
- [51] 李传镇. 岱海沉积物重金属环境地球化学研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2013.
- [52] 张丽洁, 王贵, 姚德, 段国正. 近海沉积物重金属研究及环境意义. 海洋地质动态, 2003, 19(3): 6-9.