

辽东半岛碧流河口潮间带表层沉积物中重金属分布规律、环境评价及溯源研究

李宁,张威,苏世兵

(辽宁师范大学 地理科学学院,辽宁 大连 116029)

摘要:为研究碧流河口潮间带的沉积物重金属分布特征、物质来源及生态环境,采用地累积指数法、潜在生态风险指数法对研究区沉积物重金属污染程度进行评价,采用 Pearson 相关性分析、富集因子评价法结合沉积物粒度特征对沉积物重金属污染来源进行分析。结果表明,潮间带表层沉积物中 Cu, Pb, Zn, Ni 和 Cr 质量含量范围分别为 28.80~72.40, 24.65~76.88, 26.40~135.20, 41.08~145.36, 97.24~210.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值分别为 42.68, 56.21, 93.30, 99.30, 141.46 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中 Cu, Cr 平均质量含量达到海洋沉积物标准(GB 8668—2002) II 类, Pb, Zn 平均质量含量达到海洋沉积物标准 I 类。污染评价结果表明, 5 类重金属元素污染程度从大到小依次为 Ni, Pb, Cu, Cr, Zn, 且 Cu, Zn, Ni, Cr 由陆向海整体呈递减趋势, 而 Pb 由陆向海整体呈递增趋势。地累积指数法、潜在生态风险指数法结果显示, 碧流河口潮间带生态环境较好, 主要为轻微污染。重金属来源分析显示, 研究区 Cu, Zn, Cr 为自然来源, Ni, Pb 为人为来源。碧流河口重金属除地表径流、沉积物粒径等自然因素控制外, 区域内工农业活动、沿海养殖业规模及与燃煤交通等有关的大气沉降等亦对区域内重金属的分布有重要影响。

关键词:沉积物; 重金属; 污染评价; 碧流河

中图分类号: X55

文献标志码: A

重金属具有来源广、不易降解、毒性高等特点, 河口沉积物中重金属可通过呼吸吸入、皮肤接触、食物摄入等途径进入生物体, 经食物链富集和放大, 最终危害生物和人体健康^[1-2]。潮间带是海陆交汇最活跃的地带, 重金属的环境行为较为复杂, 其分布和分配行为受盐度、悬浮物浓度、氧化还原条件及水动力条件等因素的影响, 通过悬浮物质的吸附、解吸、沉降等作用最后富集于沉积物中, 使得河口区沉积物成了重金属重要的沉积载体^[3-4]。因此, 重金属在沉积物中的分布和迁移动态能够比较充分地反映环境污染状况, 是生态环境质量评价的重要方面。

近年来, 国内外学者针对潮间带重金属开展了大量研究工作, 涉及重金属来源、时空分布、生物有效性及其最终归宿等方面^[5-6]。赵健^[7]对碧流河水库进行了水体重金属风险评价。但目前, 涉及辽东半岛碧流河的研究, 主要围绕碧流河水库及流域的浮游生物和植物、生态需水量以及河流径流量等方面展开, 对碧流河口潮间带沉积物中重金属现状的研究尚不多见。随着大连市经济的快速增长, 作为市区主要水源地的碧流河承载着来自工业生产、农业灌溉、生活水源等多方面的环境压力, 不断发展的工农业和城市化进程可能会导致该区域潮间带沉积物出现重金属污染而亟待关注。

基于此, 本文以碧流河口潮间带为靶区, 利用地累积污染指数法、潜在生态风险指数法、富集因子评价法等多种环境评价方法, 重点分析研究区内重金属 Cu, Pb, Zn, Ni, Cr 的含量, 空间分布变化及其溯源研究, 并对区域内污染状况做出评价, 以期为该地区海岸带资源开发、管理及生态环境建设提供参考依据。

收稿日期: 2021-06-22; 修回日期: 2021-09-03.

基金项目: 辽宁省特聘教授课题项目(60618006)

作者简介: 李宁(1997—), 男, 山西运城人, 辽宁师范大学硕士研究生, 研究方向为自然地理学, E-mail: liningliaoshida@163.com.

通信作者: 张威, E-mail: zhangweilun@163.com.

1 研究区概况

研究区域位于辽东半岛东部碧流河口潮间带.碧流河流域位于 $122^{\circ}18'E\sim 122^{\circ}54'E, 39^{\circ}28'N\sim 40^{\circ}21'N$ 之间,地势总体由东北向西南倾斜,主要沉积物类型为砂质粉砂和粉砂质砂.研究区附近海域总体处于大陆架之上,海底呈箕状,沿东南走向敞开,平均水深 38 m,海底平坦,北部为倾斜的浅海平原,海底缓缓向南倾斜^[8].因此,从地貌成因分析,该区海底地貌为陆架地貌的近岸侵蚀—堆积类型^[9].气候属暖温带半干旱、半湿润季风兼有海洋性气候,多海雾,年平均温度约 $7^{\circ}C$ 左右,沿岸年降水量约为 562~775 mm,降水时空分布不均,是气候变化的脆弱区域^[10].同时,受强烈波浪作用影响,沿岸发育成海蚀崖等侵蚀地貌.研究区所在大连海域为规则半日潮,涨潮流速大于落潮流速,但潮流作用相对较弱.研究区内生长有芦苇、碱蓬等植被.

2 材料与方法

2.1 采样点设置与样品前处理

2019 年 11 月,在庄河市碧流河口处邹圈、水产公司、三道沟到花园口四地之间设置 A, B, C, D, E, F 6 条剖面,每条剖面在低潮带、中潮带、高潮带各设置 1 处采样点,共设置 18 个采样点,如图 1 所示.采用“梅花点采样法”采集研究区表层 10 cm 沉积物样品,混合均匀后装入样品袋,编号带回实验室风干.经自然风干后,将样品过 2 mm 筛备用.采样过程严格按照海洋监测规范(GB17378.5—2007)要求进行.

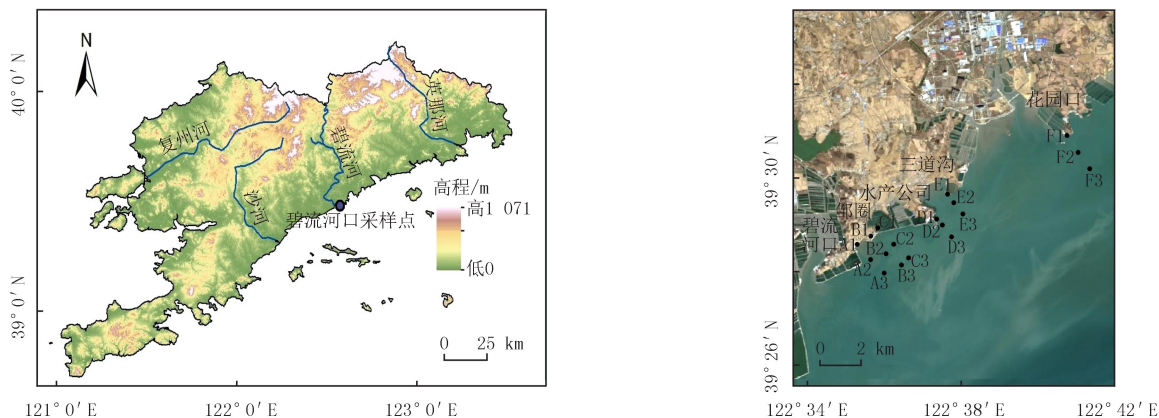


图1 碧流河口潮间带采样点示意图

Fig.1 Schematic illustration of sampling points in Biliu River intertidal zone

2.2 样品实验方法

2.2.1 沉积物粒度测定

粒度测试在辽宁师范大学地理科学学院粒度学实验室完成,测量机器型号为 LS13320 激光衍射粒度分析仪,测量范围为 $0.04\sim 2\ 000.00\ \mu m$,误差小于 1%.本文样品采用 KONERT 等^[11]提出的方法对粒度样品进行前处理,即取 0.25~0.28 g 沉积物样品置于烧杯,加入过量的体积分数为 30% 的 H_2O_2 溶液充分去除样品中有机质,再加热去除残留的 H_2O_2 .加入 0.25 mol/L 的 HCl 溶液以去除贝壳等碳酸盐胶结物、去酸,并洗至中性.加入 10 mL 浓度为 0.05 mol/L 分散剂溶液以分散沉积物颗粒,将样品静置 24 h 以上.然后将处理好的样品放入超声波分散器,震荡 10~15 min,进行测试.

2.2.2 沉积物化学元素测定

样品化学元素测定采用日本 Rigaku ZSX Primus II 型全自动扫描型 X 射线荧光光谱仪,测定 Cu, Pb, Zn, Ni, Cr 重金属元素质量含量,测试范围为 0~100%.具体实验过程如下,将样品经 $105^{\circ}C$ 干燥后,取 10 g,使用 SM-1 型振动研磨机研磨 30 s 以上,研磨后为技术指标粒度小于 $10\ \mu m$ 的粉末.随后,取粉末 4 g,压入外径 40 mm,内径 32 mm 的聚乙烯磨具中,上机分析.

2.3 数据处理方法

本文利用 Argis 10.6 软件采用 Kriging 插值法,制作空间分布数据图,采用“地累积指数法”“单因子污染指数法”“潜在生态危害指数法”对沉积物中重金属污染状况进行评价,采用“富集因子评价法”及 Origin 9.64 数理统计软件完成沉积物重金属相关性分析及溯源分析。

2.3.1 地累积指数法

地累积指数是德国科学家 MÜLLER^[12]于 1969 年提出的一种研究水环境中重金属污染的一种定量指标,被广泛用于研究沉积物中重金属污染程度。地累积指数法在评价重金属的污染时,除考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值之外,还考虑了其他评价方法忽略的自然成岩作用可能引起背景值变动的因素,是水体重金属污染评价的常用方法,适用于本研究区的研究工作。该指数的计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [c_n / (k B_n)], \quad (1)$$

式中, C_n 为沉积物中元素的质量含量, mg/kg; B_n 为沉积物中该元素的地球化学背景值, mg/kg; k 为转换系数(通常取值 1.5), 目的是消除各地岩石差异导致背景值变动的因素。地累积指数分级标准见表 1。

表 1 地累积指数分级标准

Tab. 1 Grading standard for ground cumulative index

I_{geo} 值	$I_{geo} \leq 0$	$0 < I_{geo} \leq 1$	$1 < I_{geo} \leq 2$	$2 < I_{geo} \leq 3$	$3 < I_{geo} \leq 4$	$4 < I_{geo} \leq 5$	$5 < I_{geo} \leq 6$
污染等级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	轻度—中等	中等	中等—强	强	强—极强	极强

2.3.2 单因子指数法

单因子污染指数法是反映单个污染物污染程度的评价方法,其计算公式如下:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i, \quad (2)$$

式中, C_f^i 为污染指数; C_s^i 为沉积物重金属元素 i 的实测值, mg/kg; C_n^i 为重金属元素 i 的本底值, mg/kg, 即重金属参考值。当 $C_f^i > 1$ 时, 即说明样品中存在该金属元素污染。

2.3.3 潜在生态危害指数法

潜在生态风险指数法是瑞典学者 HAKANSON^[13]于 1980 年提出的,是划分沉积物污染程度及其水域潜在生态风险的一种方法,具有简便、快捷且较为准确的特点。潜在生态风险指数值可反映表层沉积物金属的质量分数、金属污染物的种类数、金属的毒性水平及水体对金属污染的敏感性,是目前此类研究中使用较为广泛的一种评价方法。

潜在生态危害指数法涉及单个重金属元素的污染指数(C_f^i)、毒性系数(T_r^i)、单项污染物潜在生态危害指数(E_r^i)和重金属潜在生态风险指数(RI), 计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i, \quad (3)$$

$$RI = \sum E_r^i. \quad (4)$$

因为碧流河入海河口属于北黄海域,所以重金属背景参考值 C_n^i 采用黄海表层沉积物标准^[14],反映重金属毒性水平的各重金属的毒性系数 T_r^i 采用 Hakanson 所提供的数值,如表 2 所示。 E_r^i 和 RI 的分级标准见表 3。

表 2 重金属的毒性系数和背景参考值

Tab. 2 Toxicity coefficient and background reference values for heavy metal

元素	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
$C_n^i / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	20.54	26.44	89.01	24.00	103.61
T_r^i	5	5	1	5	2

2.3.4 富集因子评价法

重金属富集因子法(Enrichment Factor)是 ZOLLER 等^[15]于 1974 年首次提出,一种用来评价沉积物中重金属富集程度影响的方法,主要用于区分沉积物中重金属含量来源是受自然因素影响,还是受到人为因素的影响。在重金属的富集因子计算过程中,常选用 Fe, Zr 等元素作为参比值对样品中重金属进行标准化,以降低环境变化和采样制样过程对沉积物中重金属含量的影响^[16]。因为 Fe 物理化学性质稳定、受生物作用影响小且成本较低,故本文选取 Fe 作为参比元素,富集因子(EF)的计算公式为:

$$EF = \frac{C_{\text{sample}}/C_{\text{Fe sample}}}{C_{\text{background}}/C_{\text{Fe background}}}, \quad (5)$$

式中, EF 为富集因子; C_{sample} 为样品中重金属的实测值, mg/kg ; $C_{\text{Fe sample}}$ 为样品中 Fe 的实测值, mg/kg ; $C_{\text{background}}$ 为重金属的背景值, mg/kg ; $C_{\text{Fe background}}$ 为 Fe 的背景值, mg/kg . 同时, 由于碧流河为我国东部沿海入海河流, Fe 的背景值选取大陆东部地壳中金属背景值, 为 $29\ 200\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 3 潜在生态危害评价指标

Tab. 3 Evaluation of potential ecological hazards

C_i 值范围	单项污染物污染程度分级	E_i 值范围	单项污染物潜在生态风险分级	RI 值范围	总潜在生态风险指数
<1	轻微	<40	轻微	<150	轻微生态风险
$[1,3)$	中等	$[40,80)$	中等	$[150,300)$	中等生态风险
$[3,6)$	强	$[80,160)$	强	$[300,600)$	强生态风险
≥ 6	很强	$[160,320)$	很强	≥ 600	很强生态风险
		≥ 320	极强		极强生态风险

如表 4 所示, 根据富集因子的大小, 可以把重金属的污染状况分为 5 个等级. 当 $EF < 1.5$ 时, 沉积物没有受到污染, 重金属的主要来源为自然来源; 当 $EF \geq 1.5$ 时, 沉积物受到一定程度污染, 部分重金属来源为人为来源.

表 4 富集因子 EF 与重金属污染程度的关系Tab. 4 Relationship between enrichment factor EF and heavy metal contamination

EF	污染等级	污染程度	EF	污染等级	污染程度
<1.5	1	无污染	$[5.0,20.0)$	3	显著污染
$[1.5,2.0)$	1	轻微污染	$[20.0,40.0)$	4	强烈污染
$[2.0,5.0)$	2	中度污染	≥ 40.0	5	极强污染

3 结果与讨论

3.1 碧流河口潮间带表层沉积物粒度分布及其重金属质量含量特征

3.1.1 沉积物粒度特征

根据 SHEPARD^[17] 三角分类方法, 碧流河口附近潮间带表层沉积物包括砂、粉砂质砂、砂质粉砂, 其中砂质粉砂含量(粒径占比)最多, 粉砂质砂较少, 砂含量(粒径占比)最少. 表层沉积物中不同潮滩位置粒度组分如表 5 所示. 碧流河口表层沉积物粒度特征, 自潮上带、潮间带至潮下带, 砂含量逐渐减少, 粉砂和黏土含量逐渐增加, 沉积颗粒物逐渐变细. 由陆向海, 沉积物样品由以砂为主, 逐渐过渡为以粉砂为主.

粒度是影响沉积物对重金属元素吸附能力的重要因素之一, 沉积物粒度结构分析是分析水文条件与沉积环境的重要依据, 对研究重金属元素的富集机制有重要意义^[18]. 比较碧流河口潮间带表层沉积物粒度结构特征发现, 各粒度组分在潮上带、潮间带、潮下带的变化趋势基本一致. 从 3 个区域黏土组分两两对比结果来看, 潮上带和潮间带、潮间带和潮下带、潮上带和潮下带之间的差异均不显著 ($P > 0.05$); 从 3 个区域粉砂组分两两对比结果来看, 潮上带和潮间带、潮上带和潮下带的差异显著 ($P < 0.01$), 潮间带与潮下带的差异不显著 ($P > 0.05$); 从 3 个区域砂组分两两对比结果来看, 潮上带和潮间带、潮上带和潮下带的差异显著 ($P < 0.01$), 潮间带与潮下带的差异不显著 ($P > 0.05$). 从上述 3 种组分的单因素方差分析结果来看, 总体上这些指标在不同分区间的差异性较为显著. 总体结果显示, 碧流河口潮上带发生一定程度的侵蚀, 潮间带的水位条件较为稳定, 使得潮间带至潮下带区域成为相对稳定的沉积区. 这也说明碧流河口处的水文条件总体相对稳定, 表层沉积物的特征可以较好地表征相应区域的水文条件.

3.1.2 沉积物重金属质量含量特征

碧流河口潮间带表层沉积物重金属质量含量统计特征如表 6 所示. 整体结果显示, 5 种重金属元素中, Ni, Cr 元素的质量含量较高. 其中, Pb 的最大值出现在 F3 点位; Ni 的质量含量最大值出现在 A1 点位; Cu, Zn, Cr 的质量含量最大值均出现在 B1 点位. 分析认为, B1 点位靠近船舶停靠处, 人为活动较多, 局部的环境

管理需引起重视.

表 5 不同潮滩位置粒度组分

Tab. 5 Granularity components of different tidal locations

位置	特征值	黏土/%	粉砂/%	砂/%	平均粒径/ μm
潮上带	最大值	4.87	47.65	91.13	55.94
	最小值	0.14	8.55	50.67	231.65
	平均值±标准差	1.61±1.90A	30.81±17.03A	67.32±18.14A	574.34±0.80A
潮间带	最大值	7.87	80.02	54.81	16.40
	最小值	1.28	43.92	14.74	66.99
	平均值±标准差	3.06±2.46A	55.22±13.71B	41.30±15.26B	40.66±0.74B
潮下带	最大值	7.75	83.09	57.70	17.10
	最小值	1.09	37.98	14.11	69.35
	平均值±标准差	3.35±2.41A	60.95±15.37B	35.70±15.27B	35.16±0.73B

注:同列中同一组不同大写字母表示不同区段之间具极显著差异($P<0.01$),相同大写字母表示不同区段之间不具有显著差异($P>0.05$).

表 6 碧流河口潮间带表层沉积物重金属质量含量的统计特征

Tab. 6 Statistical characteristics of heavy metals mass content in surface sediments in Biliu River intertidal zone $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项目	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
最大值	72.40	76.88	135.20	145.36	210.8
最小值	28.80	24.65	26.40	41.08	97.24
平均值±标准差	42.68±12.20	56.21±14.34	93.30±22.50	99.30±25.95	141.46±29.99

碧流河口潮间带表层沉积物平均金属质量含量与其他河流入海口的比较,如表 7 所示.与鸭绿江口相比,碧流河口潮间带沉积物 Cu,Zn 的平均质量含量小于鸭绿江口,Pb,Ni,Cr 的平均质量含量大于鸭绿江口;与黄河口和珠江口相比,碧流河口潮间带沉积物 Cu,Pb,Zn,Cr 的平均质量含量大于黄河口;与长江口相比,碧流河口潮间带沉积物 Cu,Pb 的平均质量含量大于长江口,Zn 的平均质量含量小于长江口.同时,参照海洋沉积物质量标准,碧流河口表层沉积物 Cu,Cr 达到海洋沉积物 II 类标准,Pb,Zn 达到海洋沉积物 I 类标准,Ni 远超 I 类和 II 类标准.整体而言,相对于其他河口及海洋沉积物质量标准,碧流河口潮间带表层沉积物中 Ni 元素质量含量较高,是需要警惕的主要潜在污染因子.

表 7 碧流河口潮间带沉积物重金属评价质量含量与其他河流入海口的比较

Tab. 7 Comparison of average metal mass content of surface sediments in Biliu River intertidal zone with other river inlet $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

海域	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
鸭绿江口 ^[19]	128.8	32.2	106.1	21.0	52.6
黄河口 ^[20]	16.5	16.0	21.0	/	17.4
长江口 ^[21]	30.36	25.75	100.44	/	/
珠江口 ^[22]	37.4	37.0	78.5	/	44.1
海洋沉积物质量 I 类标准	35	60	150	25	80
海洋沉积物质量 II 类标准	100	130	350	60	150
碧流河口(本文)	42.68	56.21	93.30	99.30	141.46

注:“/”表示无数据

3.2 碧流河口潮间带沉积物重金属分布情况

本文将重金属元素数据导入 Arcmap 进行克里金(Kriging)插值分别得到 5 类重金属插值图(图 2).碧流河口潮间带沉积物重金属元素分布特征存在一定程度的规律性,主要表现为:Cu,Zn,Ni,Cr 4 类重金属在潮上带富集程度高,潮间带、潮下带富集程度较低,由岸向海呈递减趋势,总体的空间分布特点为,研究区西南部多于东北部.重金属 Pb 与 Cu,Zn,Ni,Cr 4 种重金属元素的分布特征有相反的趋势,即较多的富集在潮下带,中潮滩富集程度一般,潮上带富集程度相对较低,由岸及海呈递增趋势,在 E3 点位处出现了一个低值区.

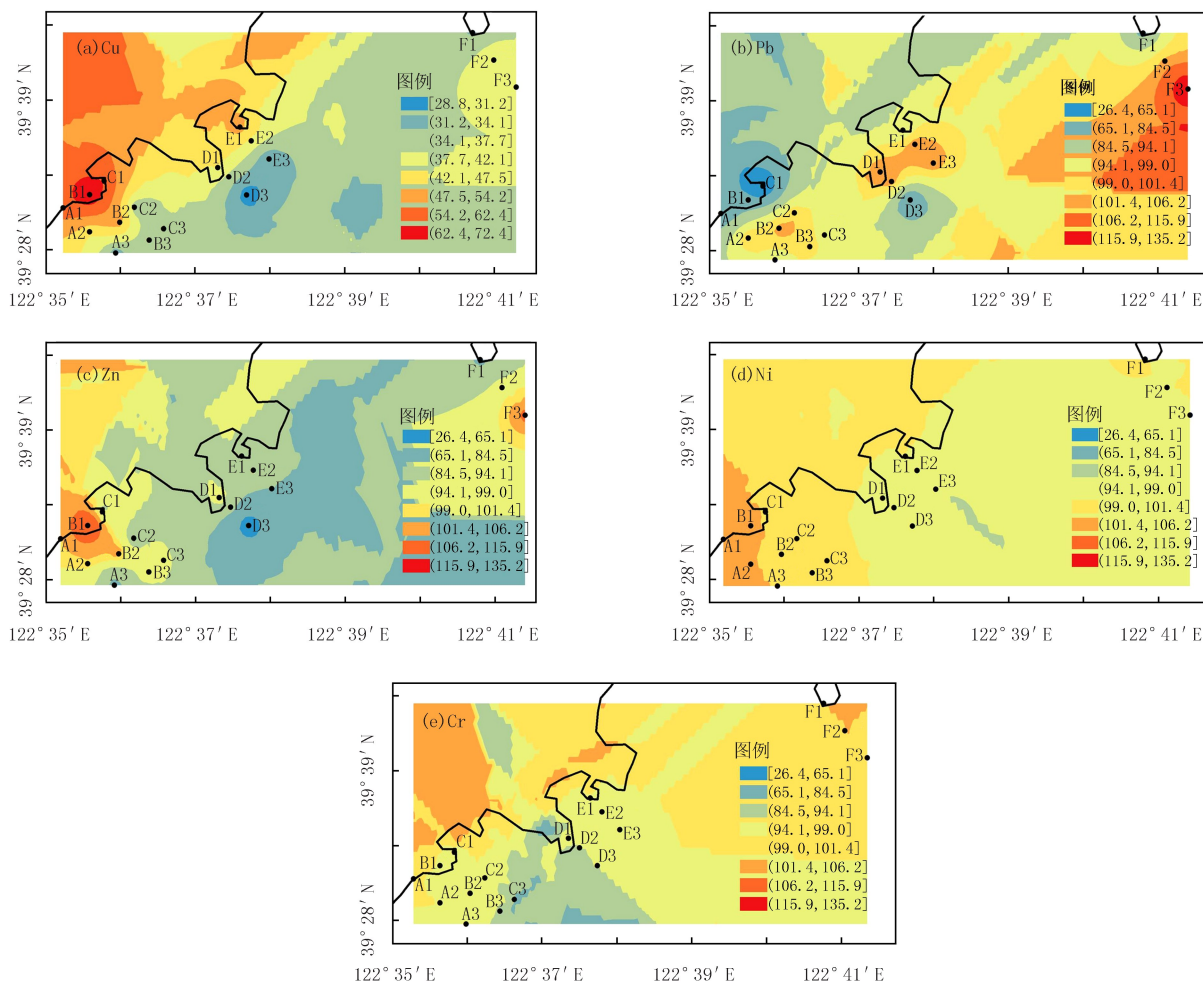


图2 碧流河口潮间带沉积物重金属元素分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of heavy metal elements in sediments of Biliu River intertidal zone

造成此空间分布格局主要有三方面原因:一是碧流河口所处海域水动力条件较弱,沉积物中重金属的空间分布格局与该海域潮汐规律具有密切响应^[23],加之入海径流对潮汐的抵消作用,河口顶部水域的水体流动性减弱,水体荷载能力大幅度削减,使得沉积物中重金属有相对大规模的沉降;二是碧流河口作为大连最大的河口,是典型的海陆交汇区,地表入海径流中的重金属污染物持续入海,经过交换、吸附、沉降等一系列作用,最终富集在河口地区^[24];三是碧流河口沉积物的粒径由陆到海逐渐减小,而沉积物粒径大小会直接影响其对重金属污染物的吸附能力.一般而言,沉积物粒径越小,其比表面积越大,对重金属的吸附能力越强.如果单从沉积环境来看,河口靠陆一侧,沉积物粒径相对较大,重金属富集能力较弱.碧流河口表层沉积物 5 类重金属元素中,Cu,Zn,Cr,Ni 与沉积物粒径分布较为符合,Pb 与沉积物粒径分布不符合.表明碧流河口靠陆附近海域除受自然因素影响外,还受到人为因素影响.其中,Pb 元素受人为因素影响更为明显.

3.3 碧流河口潮间带沉积物重金属污染评价

3.3.1 碧流河口潮间带沉积物重金属地累积污染指数法评价

碧流河口潮间带表层沉积物中各个样点的地累积指数评价结果如表 8 所示.分析结果表明:Cu 在所测 18 处点位中,3 处(A3,D3,E3)无污染,1 处(B1)达到中等污染水平,其余 14 处点位均为轻度—中等污染;Pb 在所测 18 处点位中,3 处(A1,C1,D3)无污染,其余 15 处均为轻度—中等污染水平;Zn 在 B1 点位处为轻度—中等污染,其余 17 处点位均无污染;Ni 在 A1 点位处为中等—强污染,D3,E3 两处点位处为轻度—中等污染,其余 15 处点位均为中等污染;Cr 在 A1 处为中等污染,在 3 处点位(B1,B2,E3)为轻度—中等污染,其余 14 处点位均无污染.总体来看,碧流河口表层沉积物污染较轻.相比之下,Zn 的污染程度最低,Ni 则相

对较高,在日后的治理中需要留意.同时,Cu,Pb 两类重金属元素的地累积污染指数最高值均出现于 B1 处,Zn,Ni,Cr 3 类重金属元素在 B1 处的地累积污染指数也相对偏高,因此 B1 处小范围的环境管理,需予以重视.

表 8 碧流河口潮间带沉积物重金属地累积指数法评价结果

Tab. 8 Evaluation results of heavy metal accumulation index in Biliu River intertidal zone

点位	I_{geo}					点位	I_{geo}				
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr		Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
A1	0.93	-0.06	-0.43	2.01	2.00	D1	0.49	0.76	-0.37	1.17	-0.09
A2	0.45	0.70	-0.40	1.25	-0.20	D2	0.24	0.76	-0.49	1.61	-0.16
A3	-0.02	0.47	-0.94	1.42	-0.68	D3	-0.10	-0.17	-2.34	0.19	-0.65
B1	1.23	0.01	0.02	1.86	0.44	E1	0.74	0.42	-0.60	1.51	-0.04
B2	0.76	0.73	-0.30	1.46	0.24	E2	0.41	0.76	-0.41	1.77	-0.20
B3	0.19	0.67	-0.37	1.80	-0.50	E3	-0.02	0.78	-0.65	0.68	0.20
C1	1.02	-0.69	-0.60	1.12	-0.41	F1	0.10	0.10	-0.87	1.71	-0.02
C2	0.09	0.67	-0.64	1.42	-0.14	F2	0.43	0.71	-0.44	1.23	-0.18
C3	0.22	0.47	-0.38	1.70	-0.58	F3	0.39	0.95	-0.20	1.42	-0.05

3.3.2 碧流河口潮间带沉积物重金属潜在生态风险评价

碧流河河口附近潮间带表层沉积物中各站位沉积物的 C_f^i, E_f^i, RI 值统计结果如表 9 所示.分析结果表明,研究区内,Cu 的单因子指数值在 B1 点位出现最高值, $C_f^i > 3$, 处于强污染水平,在其余点位, C_f^i 均介于 1~3 之间,处于中等污染水平;Pb 单因子指数值除 C1 点位处 $C_f^i < 1$,为轻微污染水平,其余点位值均为 $1 < C_f^i < 3$,为中等污染水平;Zn 单因子指数值围绕 1 上下波动,具体在 A3,C1,C2,D3,E1,E3,F1 7 处点位, $C_f^i < 1$,为轻微污染水平,其余点位值均为 $1 < C_f^i < 3$,为中等污染水平;Ni 单因子指数值在 D3,E3 点位, $1 < C_f^i < 3$,处于中等污染水平,在其余点位 $3 \leq C_f^i < 6$,处于强污染水平,其中 A1 点位 $C_f^i > 6$,处于很强污染水平;Cr 单因子指数值在 A3,D3 点位处 $C_f^i > 1$,处于轻微污染水平,其余点位 $1 < C_f^i < 3$,处于中等污染水平.整体看来,5 种重金属要素的污染程度由大到小依次为: Ni, Pb, Cu, Cr, Zn.结合重金属地累积指数评价,对于研究区内 Ni, Pb 的治理与控制需引起警惕与重视.

同时,对比潜在生态风险评价标准,研究区所有点位的 5 类金属元素的 C_p^i 值均小于 40,且与 40 存在较大的差距,属于轻微污染水平.5 类重金属元素 C_p^i 平均值的排序由大到小依次为 Ni, Pb, Cu, Cr, Zn.研究区内所有点位的 5 类金属元素的 RI 值均小于 150,这说明研究区内重金属的潜在生态风险轻微,其中 Ni 元素的 C_p^i 值对 RI 贡献的权重最大,约为 45.5%,是首要的生态污染因子.这再次印证 Ni 元素是研究区在治理与保护过程中需引起高度重视的污染元素.

整体而言,碧流河口附近海域沉积物的重金属污染较轻,但部分点位污染程度深,有污染加重趋势.分析认为,碧流河河口处海岸为典型的泥质海岸,主要受沿岸往复流影响,水浅坡缓,水体对重金属污染物的稀释作用较差.另一方面,受研究区靠岸一侧工农业人类活动影响,近岸潮滩污染重,植物零星分布,导致植被对污染的降解能力相对减弱.其次,研究区围海养殖业规模大,由实地考察发现养殖中使用的消毒剂等及沉积物中生物体残渣,加剧了污染程度.

4 碧流河口潮间带沉积物重金属溯源分析

碧流河河口潮间带表层沉积物中各重金属元素的相关性分析如表 10 所示.不同元素之间的显著相关性能反映它们具有相同的来源或地球化学过程^[25],由表 10 可知,除 Cu 与 Pb 以及 Pb 与 Ni 呈负相关关系外,其余元素间均为正相关关系.Cu 与 Cr 以及 Zn 与 Ni,Cr,Cu 呈显著正相关,其中,Cu 与 Zn 具有相似的构型和性质,地球化学行为相近,具有沉积同源性.同时说明在碧流河口附近海域,Zn 与 Cu,Pb,Ni 这些元素可能在物质来源条件等方面具有相似的地球化学过程.从沉积物重金属与粒度相关性来看,Cu,Cr 与砂呈显著正相关,与粉砂呈显著负相关;Pb 与粉砂呈显著正相关.整体来看,碧流河口附近海域沉积物重金属元素与“元素的粒度控制律”不相符,研究认为,碧流河口重金属除受自然来源控制外,工农业活动和与煤炭燃烧有关的

大气沉降也对区域内重金属的分布有重要影响,这可能是本文中 5 种重金属元素受粒度影响不明显的原因。

表 9 碧流河口潮间带沉积物中重金属潜在生态风险评价

Tab. 9 Assessment of heavy metals in Biliu River intertidal zone

点位	Cu		Pb		Zn		Ni		Cr		RI	风险等级
	C_f	C_i	C_f	C_i	C_f	C_i	C_f	C_i	C_f	C_i		
A1	2.86	14.31	1.44	7.21	1.11	1.11	6.06	30.28	1.49	2.99	55.90	轻微污染
A2	2.05	10.26	2.43	12.14	1.14	1.14	3.57	17.84	1.31	2.62	44.00	轻微污染
A3	1.48	7.40	2.08	10.38	0.78	0.78	4.02	20.08	0.94	1.88	40.52	轻微污染
B1	3.52	17.62	1.51	7.56	1.52	1.52	5.45	27.24	2.03	4.07	58.01	轻微污染
B2	2.53	12.56	2.48	12.42	1.22	1.22	4.11	20.57	1.78	3.55	50.32	轻微污染
B3	1.71	8.57	2.39	11.96	1.16	1.16	5.23	26.17	1.06	2.13	49.99	轻微污染
C1	2.94	14.70	0.93	4.66	0.99	0.99	3.26	16.29	1.13	2.26	38.90	轻微污染
C2	1.60	8.00	2.43	12.14	0.96	0.96	4.02	20.11	1.36	2.72	43.93	轻微污染
C3	1.75	8.76	2.08	10.38	1.15	1.15	4.87	24.36	1.00	2.00	46.65	轻微污染
D1	2.10	10.52	2.57	12.84	1.16	1.16	3.38	16.90	1.41	2.81	44.23	轻微污染
D2	1.77	8.83	2.55	12.74	1.07	1.07	4.57	22.86	1.35	2.69	48.19	轻微污染
D3	1.40	7.01	1.34	6.68	0.30	0.30	1.71	8.56	0.96	1.92	24.47	轻微污染
E1	2.51	12.53	2.00	10.02	0.99	0.99	4.28	21.38	1.46	2.92	47.84	轻微污染
E2	1.99	9.93	2.54	12.71	1.13	1.13	5.10	25.51	1.31	2.62	51.90	轻微污染
E3	1.48	7.40	2.57	12.84	0.95	0.95	2.40	12.01	1.72	3.44	36.64	轻微污染
F1	1.61	8.05	1.61	8.03	0.82	0.82	4.92	24.61	1.48	2.96	44.47	轻微污染
F2	2.03	10.13	2.46	12.29	1.11	1.11	3.52	17.61	1.33	2.66	43.80	轻微污染
F3	1.96	9.80	2.91	14.54	1.32	1.31	4.00	20.02	1.45	2.90	48.58	轻微污染
均值	2.07	10.35	2.13	10.64	1.05	1.05	4.15	20.69	1.37	2.73	45.46	轻微污染

表 10 沉积物重金属元素及其粒度相关性

Tab. 10 Correlation of heavy metal elements and grain size in sediments

元素	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	黏土	粉砂	砂
Cu	1							
Pb	-0.44	1						
Zn	0.58*	0.36	1					
Ni	0.39	-0.35	0.58*	1				
Cr	0.54*	0.12	0.57*	0.22	1			
黏土	-0.56*	0.22	-0.47	-0.41	-0.36	1		
粉砂	-0.83**	0.49*	-0.41	-0.32	-0.52*	0.42	1	
砂	0.84**	-0.49*	0.44	0.34	0.53**	-0.49*	-0.99**	1

注: * 代表在 0.05 水平(双侧)Pearson 相关性上显著, ** 代表在 0.01 水平(双侧)Pearson 相关性上显著。

碧流河河口潮间带表层沉积物中各重金属元素的富集因子评价如表 11 所示。研究区表层沉积物中 Cu, Pb, Zn, Ni, Cr 的富集因子变化范围分别为: 0.9~2.2, 0.4~2.2, 0.4~1.1, 1.3~6.7, 0.5~1.4, 它们的平均值从大到小依次为 Ni(2.8), Pb(1.5), Cu(1.4), Cr(0.9), Zn(0.7)。

根据重金属富集因子评价标准, 研究区内 Cu 仅在 B2, E2 点位处刚达轻微污染程度, 其余点位均无污染; Pb 轻微污染程度的点位达 9 个, 另有 3 处点位达中等污染, 其余为无污染点位; Zn 在所有点位处均无污染; Ni 所测点位中, 13 处达到中度污染水平, F1 点位处达到显著污染水平, 其余点位除 B1 处无污染外, 都处于轻微污染, 整体污染水平较高。Cr 在所有点位处均无污染。整体来看, 研究区内 Zn, Cr 元素受人为扰动影响程度低, 为自然来源, Cu 仅在两处点位达到轻微污染临界值, 这可能与研究区濒临公路受交通排放影响有

关,整体上主要为自然来源.Pb整体受污染程度较高,且自然界中,Zn基本与Pb伴生,而研究区内Zn元素全部显示为无污染,因此Pb来源应为人造来源,这与碧流河口表层沉积物粒度分布相吻合.Ni在每处点位均显示有污染,且多数点位处污染程度相对较高,分析认为主要为人造来源.Ni的工业来源很多,其中主要是电镀业.此外,采矿、冶金、石油化工、纺织等工业,以及钢铁厂、印刷等行业排放的废水中也含有Ni^[26].研究区濒临公路,建立有水产公司、小厂房、码头等设施.因此,分析认为区域内Ni的来源,与交通排放、周边设施的排污等人类工业活动有较强的相关性.

表 11 以 Fe 做参比元素碧流河口潮间带沉积物重金属元素富集因子

Tab.11 Heavy metal element enrichment factor in intertidal sediments of Biliu estuary using Fe as reference element

点位	EF_{Cu}	EF_{Pb}	EF_{Zn}	EF_{Ni}	EF_{Cr}	点位	EF_{Cu}	EF_{Pb}	EF_{Zn}	EF_{Ni}	EF_{Cr}
A1	1.3	0.7	0.5	2.8	0.7	D2	1.3	1.9	0.8	3.4	1.0
A2	1.4	1.7	0.8	2.5	0.9	D3	2.0	1.9	0.4	2.5	1.4
A3	1.4	1.9	0.7	3.7	0.9	E1	1.3	1.0	0.5	2.2	0.7
B1	0.9	0.4	0.4	1.3	0.5	E2	1.5	2.0	0.9	3.9	1.0
B2	1.5	1.4	0.7	2.4	1.0	E3	1.1	2.0	0.7	1.8	1.3
B3	1.2	1.7	0.8	3.7	0.7	F1	2.2	2.2	1.1	6.7	2.0
C1	1.4	0.4	0.5	1.5	0.5	F2	1.2	1.5	0.7	2.1	0.8
C2	1.0	1.5	0.6	2.5	0.8	F3	1.2	1.8	0.8	2.5	0.9
C3	1.2	1.4	0.8	3.3	0.7	范围	0.9~2.2	0.4~2.2	0.4~1.1	1.3~6.7	0.5~1.4
D1	1.2	1.5	0.7	1.9	0.8	平均值	1.4	1.5	0.7	2.8	0.9

5 结 论

(1)碧流河口潮间带表层沉积物中Cu的质量含量为28.8~72.40 mg·kg⁻¹,平均值为42.68 mg·kg⁻¹,Pb的质量含量为24.65~76.88 mg·kg⁻¹,平均值为56.21 mg·kg⁻¹;Zn的质量含量为26.40~135.20 mg·kg⁻¹,平均值为93.30 mg·kg⁻¹;Ni的质量含量为41.08~145.36 mg·kg⁻¹,平均值为99.30 mg·kg⁻¹;Cr的质量含量为97.24~210.80 mg·kg⁻¹,平均值为141.46 mg·kg⁻¹.

(2)碧流河口表层沉积物粒度特征由陆向海,由以砂为主,逐渐过渡为以粉砂为主,沉积物特征可以较好地表征相应区域的水文条件.沉积物重金属元素的分布特征具有一定规律性.Cu,Zn,Ni,Cr 4种重金属的分布特点是研究区西南部海域多于东北部海域,Pb由陆向海有递增趋势.分析其与潮间带潮汐运动规律、碧流河入海径流及沿岸人为活动、潮间带沉积物的粒径大小等有密切关系.

(3)地累积指数法及潜在生态风险指数法评价结果显示:碧流河口潮间带总体受重金属污染程度轻微,生态环境良好.其中Zn的污染程度最低,Ni元素的 C_r^i 值对RI贡献的权重最大,约为45.5%,是首要的生态污染因子.

(4)Pearson相关性分析、富集因子评价溯源及研究区沉积物粒度特征显示:研究区内Cu,Zn,Cr的来源主要为自然源,Pb,Ni的来源主要为人造源.分析认为造成该情况的自然原因是碧流河口为典型泥砂质沉积区,在沿岸往复流的影响下,污染物易停留,植被稀疏对重金属污染物的降解能力低.人为原因是碧流河口沿海养殖业发达、濒临交通干线、居民点多,深刻的人为活动为重金属的积累提供了物源条件.

总体看来,碧流河河口处潮间带沉积物受污染程度轻微,但部分元素,如Ni,Pb两类元素污染已趋于严重,必须引起广泛关注,并在今后碧流河河口的环境治理与改善中保持高度警惕,进行碧流河口潮间带的科学开发利用.

参 考 文 献

- [1] BRULAND K W, BERTINE K, KOIDE M, et al. History of metal pollution in southern California coastal zone[J]. Environmental Science & Technology, 1974, 8(5): 425-432.
- [2] 温泉, 赵艳民, 曹伟, 等. 潮白河中游沉积物中重金属分布、来源及生态风险评估[J]. 环境科学研究, 2020, 33(3): 599-607.
- WEN Q, ZHAO Y M, CAO W, et al. Distribution characteristics, sources and potential ecological risks of heavy metal pollution in the mid-

- dle reaches of chaobai river[J].*Research of Environmental Sciences*,2020,33(3):599-607.
- [3] 李家兵,赖月婷,吴如林,等.河口潮间带沉积物重金属累积及生态风险评价[J].*生态学报*,2020,40(5):1650-1662.
LI J B, LAI Y T, WU R L, et al. Accumulation and ecological risk assessment of heavy metals in estuarine intertidal sediments[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(5): 1650-1662.
- [4] 齐月,李俊生,马艺文,等.黄河三角洲滨海滩涂湿地沉积物重金属空间分布及生态风险评价[J].*环境科学研究*,2020,33(6):1488-1496.
QI Y, LI J S, MA Y W, et al. Distribution and risk assessment of heavy metals of surface sediments in intertidal Flats of the Yellow River Delta, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(6): 1488-1496.
- [5] 葛思敏,李雪,刘承友,等.清溪河许昌段表层沉积物中营养盐及重金属污染特征分析[J].*河南师范大学学报(自然科学版)*,2021,49(2):107-117.
GE S M, LI X, LIU C Y, et al. Temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals of Qingyi River of Xuchang City[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2021, 49(2): 107-117.
- [6] 苏海民,孙朋,张勇.宿州市沱河城市景观河流重金属富集及污染评价[J].*河南师范大学学报(自然科学版)*,2021,49(2):118-124.
SU H M, SUN P, ZHANG Y. Enrichment and contamination evaluation of heavy metal of urban landscape river of Tuo River in Suzhou City[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2021, 49(2): 118-124.
- [7] 赵健.饮用水水源地沉积物重金属风险评价:以大连市碧流河水库为例[D].大连:大连理工大学,2016.
ZHAO J. Risk assessment of heavy metals in sediments of drinking water source: A case study of Biliuhe reservoir in Dalian[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [8] 许自舟,余东,陶冠峰,等.基于网格单元的碧流河流域土壤侵蚀吸附态氮污染负荷研究[J].*海洋环境科学*,2020,39(1):138-144.
XU Z Z, YU D, TAO G F, et al. Estimation of adsorbed nitrogen pollution load by soil erosion in Biliu River Basin based on spatial grid unit[J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(1): 138-144.
- [9] 苗丰民,李光天,符文侠,等.北黄海长山群岛海域沉积环境初步研究[J].*海洋地质与第四纪地质*,1995,15(1):131-141.
MIAO F M, LI G T, FU W X, et al. Preliminary study of the sedimentary environments in the sea area around Changshan Islands of the north Yellow Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1995, 15(1): 131-141.
- [10] 王权威.气候变化对碧流河流域径流的影响研究[D].太原:太原理工大学,2018.
WANG Q W. Study on the influence of climate change on runoff in biliu river basin[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [11] KONERT M, VANDENBERGHE J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction[J]. *Sedimentology*, 1997, 44(3): 523-535.
- [12] MÜLLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geology Journal*, 1969, 2: 108-118.
- [13] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [14] 郭炳火,黄振宗,李培英,等.中国近海及邻近海域海洋环境[M].北京:海洋出版社,2004.
- [15] ZOLLER W H, GLADNEY E S, DUCE R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South pole[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198-200.
- [16] 付仁笼.渤海海底表层沉积物重金属污染状况及来源分析[D].北京:中国地质大学(北京),2019.
FU R L. Pollution status and source identification of heavy metals in the seabed sediments of the Bohai Sea[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2019.
- [17] SHEPARD F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(3): 151-158.
- [18] 王莹莹.小型河流库坝建设对河道重金属元素分布的影响分析[D].南京:南京大学,2015.
WANG Y Y. Effects of dam on the heavy metal distribution in sediment in a small scale river[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- [19] 高建华,李军,王珍岩,等.鸭绿江河口及近岸地区沉积物中重金属分布的影响因素分析[J].*地球化学*,2008,37(5):430-438.
GAO J H, LI J, WANG Z Y, et al. Heavy metal distribution and their influence factors in sediments of Yalu River Estuary and its adjacent sea area[J]. *Geochimica*, 2008, 37(5): 430-438.
- [20] 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[J].*环境科学*,2013,34(4):1324-1332.
WU B, SONG J M, LI X G. Environmental characteristics of heavy metals in surface sediments from the Huanghe Estuary[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1324-1332.
- [21] 贾海波,胡颖璇,唐静亮,等.长江口及其邻近海域表层沉积物中重金属含量对大型底栖生物的影响[J].*海洋环境科学*,2011,30(6):809-813.
JIA H B, HU H Y, TANG J L, et al. Effect of heavy metals on macro-benthos in surface sediments in Changjiang Estuary and adjacent sea [J]. *Marine Environmental Science*, 2011, 30(6): 809-813.
- [22] 倪志鑫,张霞,蔡伟叙,等.珠江口沉积物中重金属分布、形态特征及风险分析[J].*海洋环境科学*,2016,35(3):321-328.
NI Z X, ZHANG X, CAI W X, et al. Distribution, speciation and risk assessment of trace metals in surface sediment of the Zhujiang Estuary[J]. *Marine Environmental Science*, 2016, 35(3): 321-328.
- [23] 林婉妮,王诺,付蕾.水交换作用下渤海纳污承载能力研究[J].*海洋湖沼通报*,2019(5):42-48.
LIN W N, WANG N, FU Q. Research on the pollutant bearing capacity of Bohai Sea under water exchange[J]. *Transactions of Oceanology*

and Limnology, 2019(5):42-48.

- [24] 程嘉熠, 王晓萌, 杨正先, 等. 双台子河口沉积物重金属溯源及生态风险评估[J]. 中国环境科学, 2021, 41(3):1345-1353.
CHENG J Y, WANG X M, YANG Z X, et al. Sources and assessment of heavy metals in sediments in Shuangtaizi Estuary[J]. China Environmental Science, 2021, 41(3):1345-1353.
- [25] SURESH G, SUTHARSAN P, RAMASAMY V, et al. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam Lake sediments, India[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 84:117-124.
- [26] 赵玉庭, 孙珊, 由丽萍, 等. 莱州湾沉积物粒度与重金属分布特征[J]. 海洋科学, 2021, 45(3):43-50.
ZHAO Y T, SUN S, YOU L P, et al. Distribution characteristics of grain size and heavy metals of sediments in Laizhou Bay[J]. Marine Sciences, 2021, 45(3):43-50.

Study on the distribution law, environmental assessment and source traceability of heavy metals in the surface sediments of Biliu River intertidal zone in Liaodong Peninsula

Li Ning, Zhang Wei, Su Shibing

(School of Geography, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract: In order to study the distribution characteristics, material sources, and ecological environment evaluation of sediment heavy metals in Biliu River intertidal zone, the ground accumulation index method and potential ecological risk index method were used to evaluate the degree of sediment heavy metal pollution in the study area. The Pearson correlation analysis and enrichment factor evaluation method combined with sediment particle size characteristics were used to analyze sediment heavy metal pollution sources. The results showed that the mass fractions of Cu, Pb, Zn, Ni, and Cr in the intertidal surface sediments ranged from 28.80 to 72.40, 24.65 to 76.88, 26.40 to 135.20, 41.08 to 145.36, 97.24 to 210.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, with mean values of 42.68, 56.21, 93.30, 99.30, 141.46 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average content of Cu and Cr reached the marine sediment standard(GB 8668—2002)category II, and the average content of Pb and Zn reached the marine sediment standard category I. The pollution evaluation results showed that the pollution degree of five types of heavy metals was in descending order of Ni, Pb, Cu, Cr, Zn. Cu, Zn, Ni and Cr showed an overall decreasing trend from land to sea, while Pb showed an increasing trend from land to sea. The geo-accumulation index method and the potential ecological risk index method showed that the ecological environment of the intertidal zone in the Biliu estuary was relatively good with slight pollution. The analysis of heavy metal sources showed that Cu, Zn and Cr were natural sources, Ni and Pb were anthropogenic sources in the study area. Heavy metals in the Biliu estuary were controlled by natural factors, such as surface runoff and sediment particle size. Industrial and agricultural activities in the region, the scale of coastal aquaculture, and the atmospheric deposition related to coal-burning transportation also have an important impact on the distribution of heavy metals in this region.

Keywords: sediment; heavy metals; pollution evaluation; Biliu River

[责任编辑 赵晓华 陈留院]