

闽江大樟溪下游沿线湿地沉积物中重金属 分布特征及生态风险评价

李亚瑾^{1,2}, 孙志高^{1,2,3}, 李晓^{1,2}, 黎静^{1,2}, 王华^{1,2}, 王杰^{1,2}

(1.福建师范大学湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室,福州 350007;

2.福建师范大学地理研究所,福州 350007;3.福建师范大学福建省亚热带资源与环境重点实验室,福州 350007)

摘要: 基于2018年7月采集的大樟溪下游沿线湿地表层沉积物样品,探讨了6种重金属(Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd)的沿程分布特征,并运用地累积指数法(I_{geo})和潜在生态风险指数法(RI)对其生态风险进行了评估。结果表明,湿地沉积物中重金属的平均含量整体表现为 $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$,且其沿程变化较为一致,而这主要取决于沉积物粒度组成、磁学参数、pH、EC和有机质的沿程分布。湿地沉积物中的6种重金属含量均于桃花洲、耕樵亭、方庄村和奥莱时代出现较低值,原因主要与4个采样点的采砂活动改变了河流水沙条件使得沉积物发生粗化有关。湿地沉积物中6种重金属之间均存在极显著正相关关系($P < 0.01$),说明其具有同源性,并可能代表了一个因采砂/采石活动以及建筑/生活垃圾堆放导致的复合污染源。大樟溪下游沿线湿地大部分样点的Pb处于轻度污染状态,而Cd处于中度污染状态。6种重金属平均单项潜在生态风险指数(E_r^i)表现为 $Cd > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$,Cd具有强生态风险。所有样点重金属的平均 RI 值为228.62,说明湿地整体处于中等生态风险。研究发现,尽管大樟溪下游沿线湿地沉积物中的重金属含量相比闽江上游其它支流和闽江中下游河段处于一个较低水平,但其Pb、Cd污染及生态风险(特别是Cd)仍较为突出,故下一步在加强对沿线湿地管控时应给予特别重视。

关键词: 重金属; 沿程分布; 生态风险; 湿地沉积物; 大樟溪

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2020)02-0331-09

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.02.047

Distribution Characteristics and Ecological Risk of Heavy Metals in Sediments of Wetland Along the Lower Reach of the Dazhang Stream(Min River)

LI Yajin^{1,2}, SUN Zhigao^{1,2,3}, LI Xiao^{1,2}, LI Jing^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, WANG Jie^{1,2}

(1.Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process (Fujian Normal University),

Ministry of Education, Fuzhou 350007; 2.Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou 350007;

3.Fujian Provincial Key Laboratory for Subtropical Resources and Environment, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: The surface sediments in wetland along the lower reach of the Dazhang Stream were sampled in July 2018 and the concentrations of six heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb and Cd) in samples were determined to evaluate their distribution characteristics and ecological risks according to the geoaccumulation index (I_{geo}) and the potential ecological risk index (RI). Results showed that the average contents of heavy metals in sediments generally followed the sequence of $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ and their variations along the lower reach were consistent, which mainly depended on the distributions of grain composition, magnetic parameters, pH, EC, and organic matter along the lower reach. The levels of six heavy metals in sediments of Taohuazhou, Gengjiaoting, Fangzhuangcun and Aolaishidai were very low, which might be due to the sand mining activities at the four sampling sites. The sand mining activities could alter the conditions of flow and sediment in river, resulting in the coarsening of sediments in wetland. Significantly positive correlations were observed among the six metals in sediments ($P < 0.01$), indicating that they might have similar source which represented a combination of sand mining/quarrying wastes and construction/living wastes. The Pb in sediments of most sampling sites was in an unpolluted to moderately polluted status, while Cd was in a moderately polluted status. The average single potential ecological risk indices (E_r^i) of six heavy metals in sediments generally followed the order of $Cd > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$, and Cd showed a high ecological risk.

收稿日期: 2019-05-30

资助项目: 国家自然科学基金面上项目(41971128); 福建省“闽江学者奖励计划”项目(闽教高[2015] 31号); 福建省林业局委托项目(DH-1416)

第一作者: 李亚瑾(1995—), 女, 硕士研究生, 主要从事湿地环境地球化学研究。E-mail: yajinli95@163.com

通信作者: 孙志高(1979—), 男, 研究员, 博导, 主要从事湿地环境生物地球化学研究。E-mail: zhigaosun@163.com

The average RI value of heavy metals in all sampling sites was 228.62, implying that the wetland along the lower reach, as a whole, was in a moderately ecological risk. The study found that although the levels of heavy metals in sediments of wetland along the lower reach of the Dazhang Stream were much lower compared with the other branches in the upper reach of the Min River and the main stream of middle and lower reaches of the Min River, the pollution of Pb and Cd (particularly Cd) and their ecological risks were still very serious. Thus, in the next step, more attentions should be especially emphasized to strengthen the management of wetlands along the lower reach of the Dazhang River.

Keywords: heavy mentals; distribution; ecological risk; wetland sediment; Dazhang Stream

重金属因具有难降解性、较强生物毒性和食物链放大作用等而成为影响河流湿地沉积物质量的常见污染物。重金属可通过污水排放、地表径流和大气沉降等途径进入水体,并经吸附、络合、共沉淀等一系列化学作用而富集于沉积物中^[1]。当环境条件(如 pH、Eh、温度和盐度等)或沉积物理化性质(如粒度组成和有机质含量等)发生改变后,又会导致沉积物中的重金属通过扩散、交换等过程重新释放到上覆水体中而发生“二次污染”^[2]。因此,河流湿地沉积物是重金属的重要“源”、“汇”或转化器^[3-4],其对于湿地生物特别是底栖生物可产生毒性效应,并最终通过生物富集及食物链放大效应而对流域水生态安全和人体健康产生深刻影响。

闽江是福建省最大的独流入海河流,发源于福建与江西交界处,水系总长 2 872 km,流域面积 60 992 km²。闽江以沙溪为正源,由沙溪、建溪、富屯溪三大主要支流在南平汇合后形成闽江干流。大樟溪是闽江下游最大的支流,也是福建省的第三水源,流域水力资源丰富。大樟溪沿线湿地是极其重要的生态系统,具有涵养水源,调蓄洪水,净化水质、美化环境以及保护生物多样性等生态功能。近年来,随着城镇化步伐的加快,沿线采砂/建设活动以及建筑/生活垃圾侵占河道或河岸带等问题突出,加之沿线生活污水及农业污水的无序排放,沿线湿地生态系统的健康状况受到较大威胁。当前研究较多关注闽江上游不同支流(沙溪、富屯溪、建溪)沉积物中重金属分布特征及污染来源^[5]、闽江中下游或闽江福州段城市密集区河流沉积物中重金属^[6-7]及有机污染物^[8]分布、来源及生态风险,闽江河口沉积物中重金属和有机污染物^[9-10]空间分布、生物富集^[11]、污染状况及生态风险^[12-13],而对闽江一级支流大樟溪沿线湿地沉积物中重金属沿程分布、污染状况及生态风险的相关研究还比较薄弱。为此,本文以大樟溪下游沿线湿地为研究对象,探讨了湿地沉积物中重金属的沿程分布特征,并基于地累积指数法和潜在生态风险指数法对湿地沉积物中重金属污染状况及潜在生态风险进行了评价,研究结果可为该区沿线湿地的有效管控和污染治理提供重要科学依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

大樟溪是闽江下游一级支流,发源于福建泉州德化县戴云山,上游为浚溪和涌溪,在南埕镇以下汇合称大樟溪。大樟溪自西南向东北流经福州永泰县、闽侯县和高新区,至江口注入闽江下游南港,流域面积 4 843 km²,全长 234 km。大樟溪流域属亚热带季风气候,年平均降水量为 900~2 100 mm。2018 年 12 月,福州市将闽江福州段及闽江一级支流大樟溪纳入沿线湿地管控范围。本研究所涉湿地主要为大樟溪下游管控河段(永泰城峰镇解放大桥至闽侯南屿南通段)的河岸带湿地,总长度约 50 km。

1.2 研究方法

1.2.1 样品采集与处理 2018 年 7 月,在大樟溪下游管控河段,根据沿线湿地分布现状,基于 GPS 定位设置解放大桥(S1)、桃花洲(S2)、莒口村(S3)、大道州(S4)、长洋村(S5)、耕樵亭(S6)、尧沙洲(S7)、埕屿洲(S8)、方庄村(S9)、江口村(S10)、旗山大桥(S11)和奥莱时代(S12)12 个采样点(图 1)。在样点的河岸带湿地采集未受干扰的表层(0—10 cm)沉积物样品。将采集的样品放入聚乙烯自封袋中,带回实验室后于冰柜中保存。取适量样品经自然风干后,去除杂质,用玛瑙研钵研磨,过 200 目筛后置于真空干燥器中备用。

1.2.2 样品分析 准确称取 0.040 0 g 沉积物样品于高压消解罐的 Teflon 容器中,加入 HF 和 HNO₃ (3:1)2 mL,置于烘箱内 150 ℃加热 12 h;待样品冷却后加入 0.25 mL HClO₄,于 150 ℃电热板上蒸至近干,加入 2 mL 高纯水和 1 mL HNO₃,放入烘箱内 150 ℃回溶 12 h;消解好的样品用高纯水定容至 10 mL 待测。重金属(Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd)采用美国 Thermo Fisher 公司 X-Serie II 型 ICP-MS 质谱仪进行测定,以 Rh 和 Re 为内标对试验过程进行质量监控,平行测试 RSD<5%,试验用水均为 18.2 MΩ高纯水。为保证试验方法的可靠性,同步测定国家标准水系沉积物参比物质(GSD-9)、空白和平行样进行质量控制,标准物的回收率介于 83%~120%。将干燥后的沉积物样品研磨成粉末,用塑料薄膜包紧装入体积

为 8 cm³ 的立方体无磁性样品盒中,采用 Bartington MS2 型磁化率仪进行低频(470 Hz)磁化率(χ_{lf})和高频(4 700 Hz)磁化率(χ_{hf})的测定。频率磁化率可由 χ_{lf} 和 χ_{hf} 计算,即 $\chi_{fd} = \chi_{lf} - \chi_{hf}$ 。采用 HACH—sensION3 和 ECTestr11+ 原位测定不同样点沉积物的 pH 和 EC;采用高温外热重铬酸钾容量法测定沉积物的有机质含量;采用 Marlvern Mastersizer 2000F 激光粒度仪(英国马尔文公司)测定沉积物的粒度。

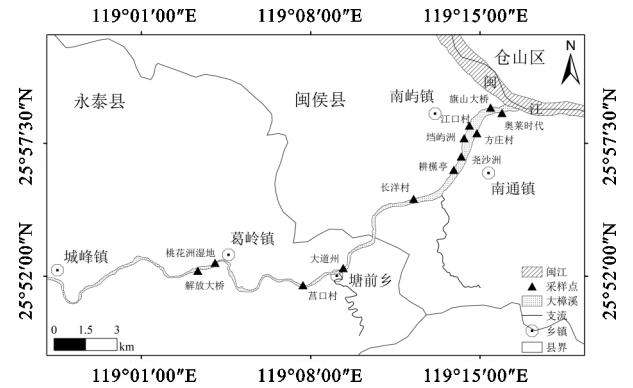


图 1 研究区及采样点地理位置

1.2.3 评价方法 本研究中,湿地沉积物中重金属污染状况采用福建省土壤环境背景值^[14]、淡水沉积物质量基准^[15]、中国河流沉积物重金属平均含量^[16]、中国土壤环境质量污染风险管控标准(GB 15618—2018)^[17]以及地累积指数(I_{geo})^[18]进行评价。 I_{geo} 是研究沉积物中重金属污染程度的定量指标,可直观反映重金属在沉积物中的富集程度,即:

$$I_{geo} = \log_2 (C_i / k B_i)$$

式中: C_i 为沉积物中重金属的实测值(mg/kg); B_i 为重金属的地球化学背景值(mg/kg); k 为考虑造岩运动可能引起的背景值变动系数(通常为 1.5)。本研究以福建省土壤重金属背景值作为参比值(Pb=34.9 mg/kg; Cr=41.3 mg/kg; Cu=21.6 mg/kg; Zn=82.7 mg/kg; Ni=13.5 mg/kg; Cd=0.054 mg/kg)。根据 I_{geo} 值可将重金属污染程度划分为: $I_{geo} \leq 0$,视为无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$,视为轻度污染; $1 < I_{geo} \leq 2$,视为偏中度污染; $2 < I_{geo} \leq 3$,视为中度污染; $3 < I_{geo} \leq 4$,视为偏重度污染; $4 < I_{geo} \leq 5$,视为重度污染;当 $I_{geo} > 5$,视为极重污染。

潜在风险指数法^[19]是根据重金属性质及其在环境中的迁移、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进行评价,即:

$$C_r^i = C_m^i / C_n^i \quad E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_r^i$$

式中: C_f^i 为第 i 种重金属的富集系数; C_m^i 为沉积物中重金属 i 的实测含量; C_n^i 为参比值(采用福建省土壤环境背景值) E_r^i 为第 i 种重金属的单项潜在风险指数; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数推荐值(Pb=5,Cr=

2,Cu=5,Zn=1,Ni=5,Cd=30)^[20]; RI 为沉积物中多种重金属的综合生态风险指数。根据 E_r^i 值可将单项潜在生态风险等级划分为: $E_r^i < 40$,视为轻微生态风险; $40 \leq E_r^i < 80$,视为中等生态风险; $80 \leq E_r^i < 160$,视为较强生态风险; $160 \leq E_r^i < 320$,视为强生态风险; $E_r^i \geq 320$,视为极强生态风险。根据 RI 值可将潜在生态危害程度划分为: $RI < 150$,视为轻微生态危害; $150 \leq RI < 300$,视为中等生态危害; $300 \leq RI < 600$,视为强生态危害; $RI \geq 600$,视为极强生态危害。

1.3 数据处理与分析

运用 ArcGIS 10.3 软件对采样点空间分布进行制图,利用 Origin 8.0 软件对数据进行计算和作图,采用 SPSS 20.0 软件对数据进行 Pearson 相关分析和因子分析,运用 Canono 5.0 软件对数据进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 湿地沉积物理化因子沿程分布

大樟溪沿线湿地表层沉积物的 pH 波动变化不大,其值为 5.89~6.44,并于 S2、S3、S6、S9 和 S12 样点出现较高值。湿地沉积物的 EC 沿程变化也比较平稳,其于 S2、S6、S9 和 S12 样点出现较低值;湿地沉积物含水量与有机质含量的沿程分布较为一致,前者为 15.3%~46.7%,后者为 0.41%~4.14%。湿地沉积物主要以粉粒(2~63 μm)为主,占 50.97%;砂粒(>63 μm)次之,占 40.65%;黏粒(<2 μm)最低,仅为 8.38%。S2、S6、S9 和 S12 样点沉积物中的砂粒含量最高,而 S9 和 S12 样点的黏粒含量最低。湿地沉积物 χ_{lf} 与 χ_{hf} 的沿程变化较大且较为一致,其值分别为 $(24.3 \sim 218.6) \times 10^{-8}$ m³/kg 和 $(24.1 \sim 218.4) \times 10^{-8}$ m³/kg; χ_{fd} 的沿程波动亦较大,其在 S4、S7 和 S10 样点出现较高值(图 2)。

2.2 湿地沉积物重金属含量沿程分布

大樟溪沿线湿地表层沉积物中 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Cd 的含量范围分别为 13.43~58.07,3.53~37.36,1.48~19.66,13.61~115.85,1.44~14.03,0.05~0.60 mg/kg,其平均含量整体表现为 Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd(图 3)。沉积物中 6 种重金属含量的沿程变化较为一致,且均于 S2、S6、S9 和 S12 样点出现较低值。比较而言,湿地沉积物中 Cu、Ni、Cr、Cd、Zn 含量的沿程波动较大(CV 分别为 63.57%,62.30%,58.62%,57.20%和 52.70%),而 Pb 含量的沿程波动相对较小(CV 为 43.15%)(表 1)。与福建省土壤环境背景值相比,所有样点的 Cr、Cu 含量均低于背景值;除 S9 样点外,其他样点的 Cd 含量均高于背景值 1.26~11.05 倍;Pb、Zn 含量在大部分样点均高于背景值;而 Ni 含量仅在 S7 样点高于背景值(图 3)。与中国河流沉积

物重金属平均含量相比,所有样点的 Cr、Cu 和 Ni 含量均低于平均值,75%样点的 Pb 含量、66.67%样点的 Zn 含量以及 66.67%样点的 Cd 含量均高于平均

值。与中国土壤环境质量污染风险管控标准相比,所有样点的 Cu、Ni、Cr、Pb、Zn 含量均低于限值,而 66.67%样点的 Cd 高于限值(表 1)。

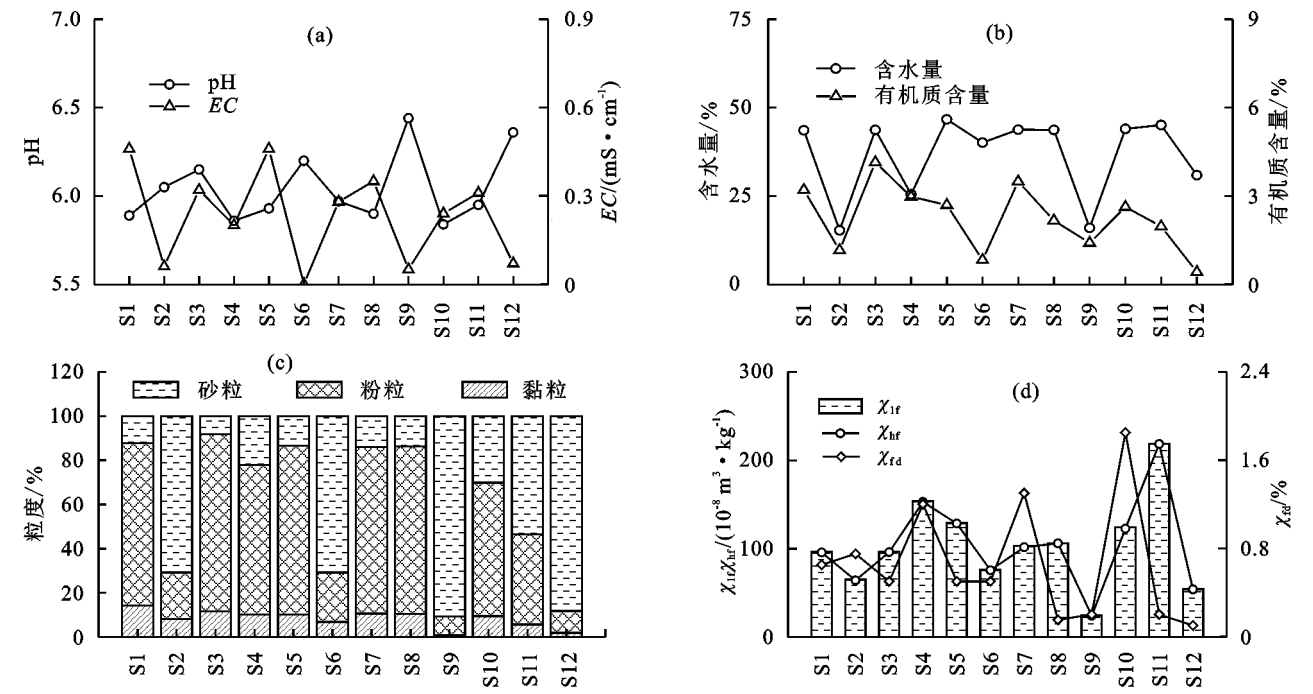


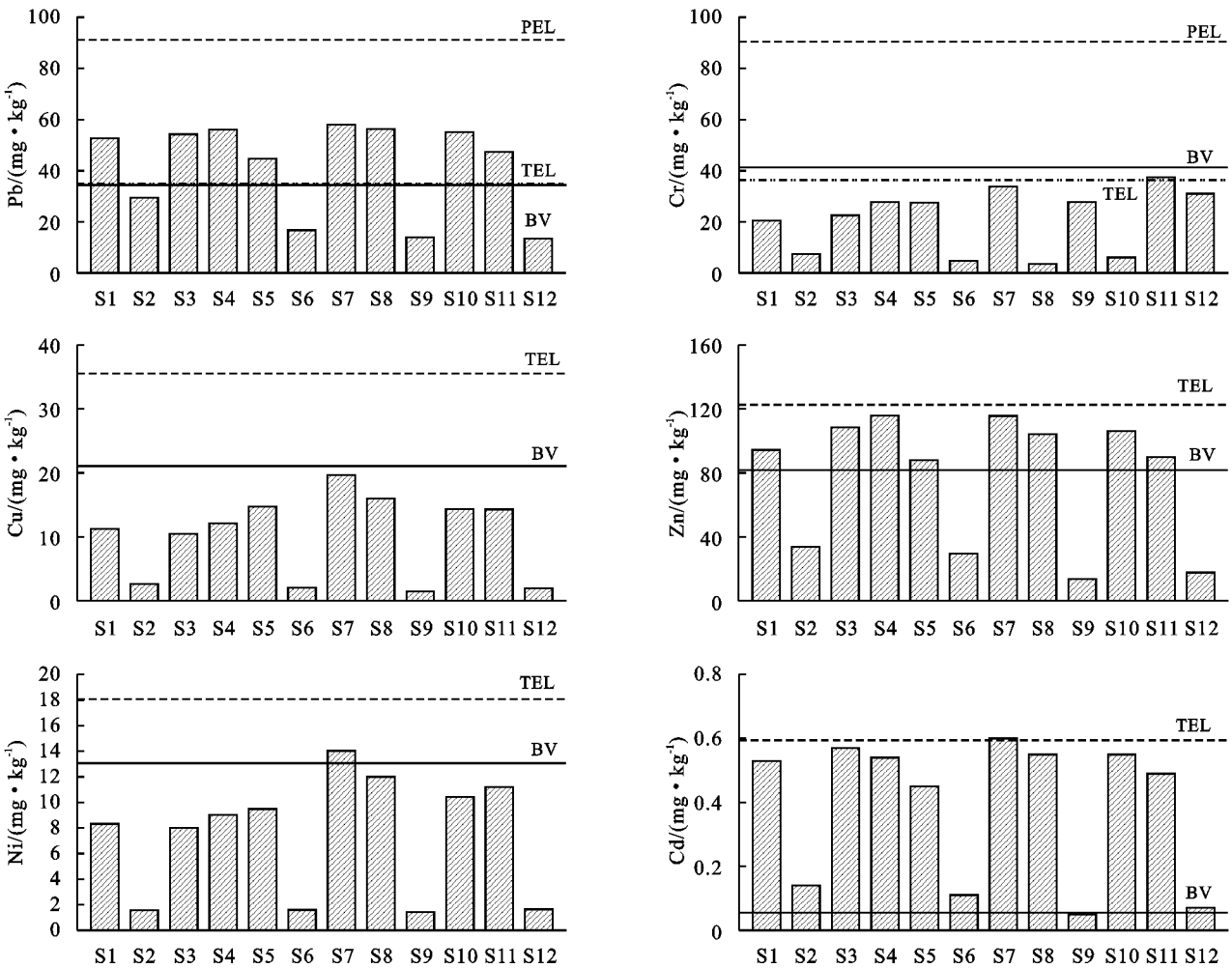
图 2 湿地沉积物理化因子沿程分布

表 1 本研究与相关研究结果或标准对比

单位:mg/kg

项目	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Cd	来源
大樟溪下游	13.43~58.07	3.53~37.36	1.48~19.66	13.61~115.85	1.44~14.03	0.05~0.60	本文
	(41.51)	(20.84)	(10.08)	(76.39)	(7.40)	(0.39)	
沙溪	40.67~84.63	17.12~64.27	NA	28.22~216.92	7.19~39.48	NA	[5]
	(58.05)	(41.30)	NA	(109.20)	(21.02)	NA	
*闽江上游支流	24.43~106.52	7.70~69.13	NA	4.77~320.40	5.67~31.24	NA	[6]
	(50.90)	(38.77)	NA	(85.05)	(17.66)	NA	
建溪	17.95~100.42	11.85~136.01	NA	44.10~293.40	7.43~53.02	NA	[35]
	(56.23)	(69.74)	NA	(129.04)	(30.86)	NA	
*闽江中下游	19.79~215.65	6.79~89.56	NA	22.50~341.60	5.59~38.38	NA	[34]
	(60.27)	(41.31)	NA	(104.59)	(16.45)	NA	
*闽江福州段	49.80~144.40	14.70~137.90	20.30~67.40	19.60~388.80	N/A	0.40~1.60	[15]
	(79.41)	(66.62)	(42.33)	(195.57)	N/A	(0.90)	
*九龙江	29.80~738.00	17.70~463.00	21.00~362.00	83.10~881.00	2.79~47.20	0.50~8.67	[17]
	(156.00)	(82.23)	(93.36)	(288.80)	(23.33)	(1.96)	
西溪	29.80~96.70	17.70~57.30	21.00~47.60	83.10~199.00	2.79~15.80	0.50~0.91	[16]
	68.58	34.35	33.45	141.30	11.05	0.67	
*晋江感潮河段	105.52~161.24	59.46~200.81	73.36~154.19	192.86~535.59	19.94~42.94	1.28~3.90	[15]
	(125.38)	(119.58)	(123.51)	(368.18)	(35.11)	(2.68)	
b 沉积物质量基准	TEL	35	37.3	123	18	0.596	[15]
	PEL	91.3	90	197	36	3.53	
b 中国土壤环境质量标准(GB 15618—2018)	90	150	50	200	70	0.3	[17]
b 中国河流沉积物重金属平均含量	25	38	21	68	24	0.14	[16]
b 福建省土壤环境背景值	34.9	41.3	21.6	82.7	13.5	0.054	[15]

注:括号中的数值为平均值;NA 为数据缺失或未测定;TEL 为临界效应浓度;PEL 为可能效应浓度。*表示数据有效数字与本文一致;b 表示数据有效数字与参考标准或文献中的原始数据有效数字一致。



注:BV 为福建省土壤环境背景值;TEL 为临界效应浓度;PEL 为可能效应浓度。

图3 湿地表层沉积物中重金属含量沿程分布

2.3 湿地沉积物重金属污染与风险评价

2.3.1 重金属污染评价 湿地沉积物中重金属 I_{geo} 的研究表明,所有样点 Cr、Cu、Zn、Ni 的 I_{geo} 均小于 0,为无污染。S1、S3、S4、S7、S8 和 S10 样点 Pb 的 I_{geo} 为 0~1,为轻度污染。S1、S3~S5、S7、S8、S10 和 S11 样点 Cd 的 I_{geo} 为 2~3,为中度污染;而 S2、S6 样点 Cd 的 I_{geo} 为 0~1,为轻度污染(图 4)。综上,大樟溪沿线湿地沉积物中 Pb 和 Cd 的污染较为突出。

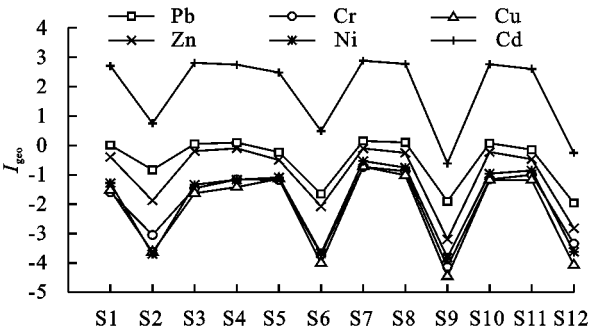


图4 湿地表层沉积物中重金属地累积指数(I_{geo})沿程分布

2.3.2 重金属生态风险评价 湿地沉积物重金属 E_i^r 的研究表明,16.67%样点的 Cd 低于 40,存在轻微生态风险;16.67%样点的 Cd 为 40~80,存在中等生态

风险;58.33%样点的 Cd 为 80~160,存在较强生态风险;8.33%样点的 Cd 为 160~320,存在强生态风险。与之相比,其他 5 种重金属的 E_i^r 值均小于 40,处于轻微生态风险。湿地沉积物中 6 种重金属的平均 E_i^r 值表现为: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn}$,说明 Cd 具有强生态风险。就不同样点的 RI 而言,33.33%样点的 RI 低于 150,处于轻微生态风险;16.67%样点的 RI 为 150~300,处于中等生态风险;50.00%样点的 RI 为 300~600,为强生态风险。大樟溪沿线湿地所有样点的平均 RI 值为 228.62,介于 150~300,整体处于中等生态风险(图 5)。

3 讨论

3.1 沉积物中重金属含量沿程变化

本研究表明,大樟溪沿线湿地大部分样点沉积物中的 Pb、Zn、Cd 含量均高于福建省土壤环境背景值和中国河流沉积物重金属平均含量,其中 Pb 和 Cd 的污染较为突出,特别是 66.67%样点的 Cd 含量还高于中国土壤环境质量污染风险管控标准,这可能与近年来该区沿线湿地管控力度不够,湿地污染和湿地侵占等问题较为突出有关。沿线湿地调查中的确发

现,大樟溪河道及河岸带存在一定程度的采砂活动及建设活动,而建筑垃圾、生活垃圾及废弃采砂设备堆放等均可能导致 Pb、Zn、Cd 等在沉积物中富集^[6]。与闽江其他支流相比,大樟溪沿线湿地沉积物中的 Pb、Cr、Zn 和 Ni 含量明显低于闽江上游其他支流(沙溪、富屯溪、建溪)和闽江中下游河段(包括福州段)。与福建省内其他河流相比,大樟溪沿线湿地沉积物中的 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Cd 含量亦明显低于九龙江(北溪、西溪)、晋江感潮河段和闽江福州段。相比而言,大樟溪沿线湿地沉积物中的重金属含量处于一个较低水平(表 1)。

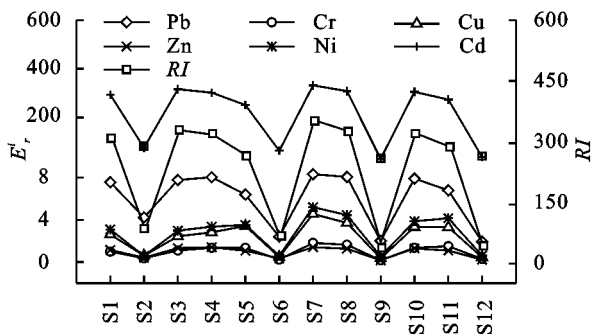


图 5 湿地表层沉积物中重金属 E_i 和 RI 沿程分布

本研究还表明,湿地沉积物中不同重金属含量的沿程分布均较为一致,并均于 S2、S6、S9 和 S12 样点出现较低值,这可能与沉积物的粒度组成、磁学参数、pH、EC、含水量和有机质的沿程变化有关。相关分析表明,沉积物中 Pb、Zn、Cd 与黏粒均呈极显著正相关($P<0.01$),而 Cr、Cu、Ni 与黏粒均呈显著正相关($P<0.05$);Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd 与粉粒均呈极显著正相关($P<0.01$),而与砂粒均呈极显著负相关($P<0.01$)。此外,Cr 与 χ_{lf} 、 χ_{hf} 均呈极显著正相关($P<0.01$),而 Pb、Cr、Cu、Zn、Cd 与 χ_{lf} 、 χ_{hf} 均呈显著正相关($P<0.05$)(表 2)。沉积物粒度是影响重金属含量分布的主控因素,粒度越细,其所吸附并累积的重金属含量就越高^[21]。据此可知,本研究不同样点沉积物中的重金属含量主要受黏粒和粉粒的影响,而砂粒对其影响不大。沉积物颗粒组成差异不但反映了水动力条件、沉积速率等沉积环境差异,而且也表现为颗粒吸附能力之间存在差异^[22]。本研究中,大樟溪沿线湿地的采砂活动在一定程度上改变了河流的水沙搭配条件,加之该区降水充沛,河流水动力条件较强,使得采石场周边一定范围内(约 500 m)湿地表层沉积物中的粗颗粒含量增加。上述 4 点(S2、S6、S9、S12)由于受采砂活动的影响,湿地表层沉积物以砂粒为主(图 2c),由此导致其沉积物中的重金属含量均较低(图 3)。其他样点由于表层沉积物中黏粒和粉粒含量均较高(图 2c),加之不同程度受到建筑垃圾或生活垃圾堆放等影响,故导致其重金属含量相对较高。已有研究^[23]表明,磁化率(χ)可用

来粗略估计磁性矿物的含量,而重金属含量可能与磁性矿物颗粒有关。沉积物中的磁学参数一般与重金属含量在空间分布上较为一致,与重金属含量有着良好的相关性,特别是细颗粒磁性矿物对重金属污染具有一定的指示意义^[24]。本研究中,湿地沉积物中重金属含量与磁学参数(χ_{lf} 、 χ_{hf})的沿程分布较为一致(图 2d),且其之间存在显著相关关系(表 2),说明上述 2 项磁学参数可指示大樟溪沿线湿地沉积物中的重金属污染状况。相关分析亦表明,湿地沉积物中的 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd 与 pH 均呈极显著负相关($P<0.01$),与 EC、有机质均呈极显著正相关($P<0.01$);除 Pb 外,其余 5 种重金属与含水量均呈显著正相关($P<0.05$)(表 2)。已有研究^[25]表明,pH 和 EC 等外部条件均是影响沉积物对重金属吸附的关键因素。随着 pH 降低,土壤中水合氧化物和有机质表面的正电荷增加, H^+ 与沉积物中重金属离子产生竞争吸附,促使重金属吸附量减少^[26]。本研究中,湿地沉积物的 pH 为 5.89~6.44,处于酸性条件范围内,而这可能也是导致沉积物中重金属含量均较低的原因。另有研究^[27]表明,水体中的盐分可影响盐基离子与金属离子之间的络合交换作用,较高的离子强度会与重金属离子竞争吸附点位。溶液中离子强度的增加可降低溶液的活化系数,从而促进重金属的释放^[28]。本研究中,湿地沉积物的 EC 整体较低(图 2a),盐基离子与金属离子之间的络合交换能力较弱,特别是 S2、S6、S9 和 S12 样点的 EC 相对其他样点明显低得多,由此亦可能导致其沉积物中的重金属含量较低(图 3)。由于有机质具有大量的官能团、较高的阳离子交换量和沉积物比表面积,可与重金属离子进行交换吸附、络合和螯合等,故其往往是影响沉积物中重金属赋存的重要因素^[29]。本研究中,湿地沉积物中的有机质含量与 6 种重金属含量的沿程变化较为一致(图 2b 和图 3),且其间均呈极显著正相关关系($P<0.01$)(表 2)。上述 S2、S6、S9 和 S12 样点的有机质含量均较低,分别仅为 1.15%、0.82%、1.40% 和 1.96%,说明其对重金属的吸附或络合作用相对于其他样点均较弱,由此导致沉积物中的重金属含量均较低。

为明确影响湿地沉积物中重金属含量沿程分布的关键因素,对重金属含量及沉积物相关理化参数进行了主成分分析(图 6)。本研究共提取了 2 个主成分(PC1 和 PC2),二者累计贡献率达 88.91%。其中,PC1 的贡献率为 76.24%,可看作是沉积物粒度组成、酸碱状况(pH)、可溶性盐(EC)、有机质和磁学参数(χ_{lf} 、 χ_{hf})的代表;PC2 的贡献率为 12.67%,可看作是磁学参数(χ_{lf} 、 χ_{hf})的代表。进一步分析表明,沉积物中的 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd 含量均与 PC1 存在较

强的相关性。这一结果与上述相关分析得出的结果相似,即大樟溪沿线湿地沉积物中 6 种重金属含量的沿程变化在很大程度上取决于沉积物粒度组成、磁学参数、pH、EC 和有机质的沿程分布。

表 2 湿地沉积物中重金属与理化因子相关分析

项目	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Cd	pH	EC	含水量	有机质	λ_{1f}	λ_{1h}	λ_{1d}	黏粒	粉粒	砂粒
Pb	1															
Cr	0.918 **	1														
Cu	0.909 **	0.989 **	1													
Zn	0.986 **	0.929 **	0.919 **	1												
Ni	0.914 **	0.992 **	0.994 **	0.925 **	1											
Cd	0.986 **	0.933 **	0.930 **	0.993 **	0.939 **	1										
pH	-0.859 **	-0.795 **	-0.792 **	-0.827 **	-0.776 **	-0.817 **	1									
EC	0.780 **	0.754 **	0.791 **	0.766 **	0.775 **	0.815 **	-0.675 *	1								
含水量	0.574	0.653 *	0.696 *	0.627 *	0.696 *	0.674 *	-0.504	0.706 *	1							
有机质	0.859 **	0.714 **	0.737 **	0.872 **	0.733 **	0.873 **	-0.560	0.734 **	0.492	1						
λ_{1f}	0.640 *	0.725 **	0.672 *	0.670 *	0.695 *	0.671 *	-0.711 **	0.531	0.527	0.383	1					
λ_{1h}	0.636 *	0.723 **	0.669 *	0.666 *	0.693 *	0.668 *	-0.706 *	0.531	0.527	0.379	1.000 **	1				
λ_{1d}	0.500	0.380	0.413	0.502	0.385	0.448	-0.551	0.074	0.106	0.439	0.200	0.190	1			
黏粒	0.826 **	0.628 *	0.660 *	0.798 **	0.636 *	0.796 **	-0.785 **	0.718 **	0.542	0.785 **	0.346	0.342	0.453	1		
粉粒	0.860 **	0.728 **	0.733 **	0.867 **	0.722 **	0.872 **	-0.742 **	0.855 **	0.625 *	0.813 **	0.499	0.497	0.263	0.842 **	1	
砂粒	-0.871 **	-0.729 **	-0.737 **	-0.873 **	-0.724 **	-0.878 **	0.761 **	-0.853 **	-0.626 *	-0.824 **	-0.488	-0.486	-0.292	-0.878 **	-0.998 **	1

注: ** 表示 $P<0.01$; * 表示 $P<0.05$ 。

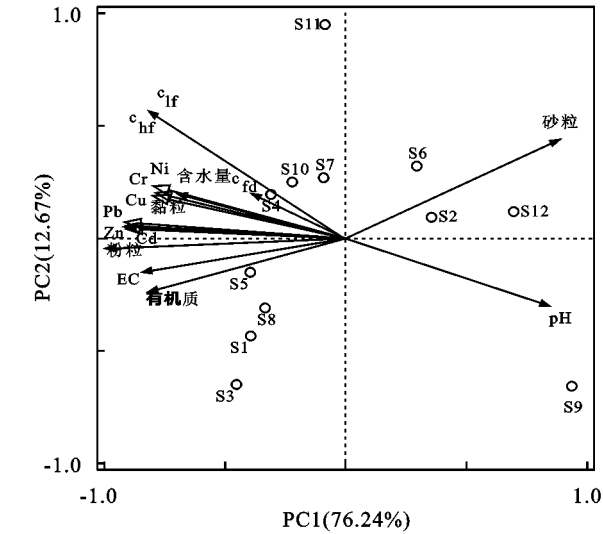


图 6 湿地沉积物中重金属与理化因子主成分分析

3.2 沉积物重金属源解析及生态风险

基于因子分析法对湿地沉积物中的 6 种重金属进行来源解析,得到 1 个主成分,其对总方差的解释贡献高达 95.87%。其中,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Cd 的因子载荷分别为 0.972,0.981,0.977,0.979,0.981 和 0.984。相关分析亦表明,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cd 之间均存在极显著正相关关系($P<0.01$)(表 2)。这些结果均显示,大樟溪沿线湿地沉积物中的 6 种重金属可能具有同源性。Cd 主要赋存在岩石矿物中,加之 Cd 是亲硫、亲铜元素,故其在硫化物中主要存在于 Zn 矿物内,亦可进入 Ca、Mn 的氧化物中,而在热液作用下也可能存在于 Pb、Cu 等矿物中^[30]。本研究中,Cd 与 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 均存在极显著正相关关系($P<0.01$),说明湿地沉积物中的 Cd、Zn、Pb 及 Cu 可能主要来自于岩石矿物中。另有研究^[31]表明,矿物开采

可导致 Mn、Cu、Pb、Zn 和 Cd 等在沉积物中累积。陈秀玲等^[5]和李洋等^[6]研究均表明,闽江福州段表层沉积物中的 Cd、Zn、Pb 含量普遍较高,主要受采砂活动、运沙船和采砂机械设备使用的影响。近十年来,大樟溪沿线湿地采砂活动和采石活动一直存在,尽管近年来的采砂活动得到一定管控,但非法采砂活动依然存在。本研究中,S2~S4、S6、S7、S9~12 样点附近河段均存在不同程度的采砂活动或采石活动。大量采石或采砂活动一方面会侵占沿线湿地,破坏岩石结构,加速岩石风化,促使矿物中元素释放;另一方面,采砂或采石活动使用的机械设备或金属材料由于长时间的损耗可将一些金属碎屑混入砂土或砂石中,而运沙船运输过程中排放的石油燃料燃烧尾气、废水(含润滑油、柴油等)均会导致沿线湿地沉积物中 Cd、Zn、Pb 含量偏高。沿线湿地采样时的确发现,S6 样点有采砂船舶停靠,且附近湿地沉积物中有泄漏的燃油和垃圾堆放,而这些污染物可随河流输运至附近河段的河岸带湿地中,由此可能导致 S7、S8 样点沉积物中的 6 种重金属含量均较高(图 3)。此外,随着现代生活方式的多样化,重金属污染的来源和途径也呈现出复杂性和多样性,生活垃圾的不恰当处理导致的重金属累积和迁移现象越来越突出。杨艳芳等^[32]研究表明,芜湖龙窝湖湿地土壤中的 Cd 污染大多来自生活垃圾;杨淑英等^[33]研究发现,陕西杨凌生活垃圾中 Zn 含量最高,Cu 和 Cr 次之。其中,Zn 来自于电池和尘土,而 Cu 可能来自于印刷制品或尘土。本研究中,S3、S7、S10 和 S11 样点附近的河岸带湿地中均存在建筑垃圾和生活垃圾堆放,其中 S7 样点湿地中还堆积大量河漂垃圾,而这可能也是导致上述样点湿

地沉积物中 Cd、Zn 和 Pb 含量普遍较高的重要原因。可见,因子分析中提取的唯一主成分可能代表了一个综合污染源,其主要与大樟溪沿线湿地的采砂/采石活动以及建筑/生活垃圾堆放有关。

本研究表明,大樟溪沿线湿地沉积物中 6 种重金属的平均 E_i^d 值整体表现为 $Cd > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$,说明 Cd 具有较高生态风险,而这可能与上述沿线湿地的采砂/采石活动以及建筑/生活垃圾堆放有关。本研究中,大量采砂/采石活动会加快母岩中 Cd 的释放,加之沿线有大量运沙船使用以及工程车运输,而化石燃料的燃烧与交通运输可能是 Cd 污染的主要来源。由于 Cd 易被水体悬浮物或者沉积物吸附或络合,形成共同沉淀而在沿线湿地沉积物中逐步富集,故应对其生态风险予以高度重视。本研究亦表明,大樟溪沿线湿地所有样点的平均 RI 值介于 150~300,整体处于中等生态风险,其中 Cd 对于潜在生态危害的贡献高达 94.33%。基于沉积物质量基准(TEL 和 PEL)可知,58.33%样点的 Pb 含量介于 TEL 与 PEL 之间,其余样点均未超过 TEL;除 S7 样点外,其余样点的 Cd、Cr 含量均未超过 TEL;所有采样点的 Cu、Zn 和 Ni 含量均未超过 TEL(表 1)。这些结果显示,大樟溪沿线湿地沉积物中的 Pb 可能会产生生物毒性效应,而 Cd 不会产生生物毒性效应,这与上述基于 E_i^d 和 RI 的评价结果并不一致。导致这种差异的原因主要与 PEL 和 TEL 中关于 Cd 的设定标准相对较高,不能实际反映本研究区域沿线湿地沉积物中重金属的生态风险有关^[34-35]。实际上,将所有样点的 Cd 含量与 TEL、PEL 进行对比可以发现,S1、S3~S5、S8、S10 和 S11 样点的 Cd 含量均接近 TEL,且 S7 样点超过 TEL,说明 Cd 在本研究区的确可能存在较大生态风险,需得以高度重视。可见,仅根据 TEL 和 PEL 评价结果,本研究中的 Cd 潜在生态风险可能会被低估。因此,只有采用多种评价方法并对相关评价结果进行对比分析,才能对沿线湿地沉积物中重金属的生态风险做出更为客观的评价。

4 结论

(1)大樟溪下游沿线湿地沉积物中重金属平均含量表现为 $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$,且其沿程变化较为一致,而这主要取决于沉积物粒度组成、磁学参数、pH、EC 和有机质的沿程分布。湿地沉积物中的 6 种重金属含量均于桃花洲、耕樵亭、方庄村和奥莱时代出现较低值,原因主要与 4 个采样点的采砂活动改变了河流水沙条件使得沉积物发生粗化有关。

(2)大樟溪下游沿线湿地沉积物中 6 种重金属可能具有同源性,代表了一个因采砂/采石活动以及建筑/生活垃圾堆放导致的复合污染源。

(3)尽管大樟溪下游沿线湿地沉积物中 6 种重金

属含量相比闽江上游其他支流和闽江中下游河段处于一个较低水平,但其 Pb、Cd 污染及生态风险(特别是 Cd)仍较为突出,故应给予特别重视。

参考文献:

- [1] 曾等志,彭渤,张坤,等. 澧水入湖河床沉积物重金属污染特征及评价[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3480-3488.
- [2] Sun W M, Xiao E Z, Dong Y D, et al. Profiling microbial community in a watershed heavily contaminated by an active antimony (Sb) mine in Southwest China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 550: 297-308.
- [3] Turmel D, Parker G, Locat J. Reprint of Evolution of an anthropic source to sink system: Wabush lake[J]. Earth-Science Reviews, 2016, 153: 175-191.
- [4] Chen F, Taylor W D, Anderson W B, et al. Application of fingerprint-based multivariate statistical analyses in source characterization and tracking of contaminated sediment migration in surface water[J]. Environmental Pollution, 2013, 179: 224-231.
- [5] 陈秀玲,卓明清,贾丽敏,等. 闽江表层沉积物重金属污染分布特征及其来源分析[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(5): 43-48.
- [6] 李洋,陈卫锋,魏然,等. 闽江福州段沉积物中重金属的分布特征及其毒性和生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1792-1799.
- [7] 方红,陈秀玲,张雪琼,等. 闽江福州段与城市内河表层沉积物重金属污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4): 1160-1168.
- [8] 陈卫锋,倪进治,杨红玉,等. 闽江福州段沉积物中多环芳烃的分布、来源及其生态风险[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4): 878-884.
- [9] 袁东星,杨东宁,陈猛,等. 厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布[J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 107-112.
- [10] 张祖麟,洪华生,余刚,等. 闽江口持久性有机污染物:多氯联苯的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 788-791.
- [11] Sun Z G, Li J B, He T, et al. Bioaccumulation of heavy metals by *Cyperus malaccensis* and *Spartina alterniflora* in a typical subtropical estuary (Min River) of Southeast China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19: 2061-2075.
- [12] Sun Z G, Li J B, He T, et al. Spatial variation and toxicity assessment for heavy metals in sediments of intertidal zone in a typical subtropical estuary (Min River) of China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(29): 23080-23095.
- [13] 蔡海洋,曾六福,方妙真,等. 闽江口塔礁洲湿地重金属的分布特征[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2011, 40(3): 285-289.
- [14] 陈振金,陈春秀,刘用清,等. 福建省土壤元素背景值及其特征[J]. 中国环境监测, 1992(3): 107-110.
- [15] Macdonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quali-

ty guidelines for freshwater ecosystems[J].Archives of Environmental Contamination and Toxicology,2000,39(1):20-31.

[16] 鄢明才,迟清华,顾铁新,等.中国各类沉积物化学元素平均含量[J].物探与化探,1995,19(6):468-472.

[17] 中华人民共和国生态环境部.GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准[S].北京:中国环境科学出版社,2018.

[18] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J].GeoJournal,1969,2(3):108-118.

[19] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Research,1980,14(8):975-1001.

[20] 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.

[21] 曾维特,杨永鹏,张东强,等.海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价[J].环境科学,2018,39(3):1085-1094.

[22] 田莉萍,孙志高,王传远,等.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[J].生态学报,2018,38(15):5529-5540.

[23] Liu Z F, Liu Q S, Torrent J, et al. Testing the magnetic proxy XFD/HIRM for quantifying paleoprecipitation in modern soil profiles from Shaanxi Province, China[J].Global and Planetary Change,2013,110:368-378.

[24] Rachwał M, Kardel K, Magiera T, et al. Application of magnetic susceptibility in assessment of heavy metal contamination of Saxonian soil (Germany) caused by industrial dust deposition[J].Geoderma,2017,295:10-21.

[25] Ji H B, Ding H J, Tang L, et al. Chemical composition and transportation characteristic of trace metals in suspended particulate matter collected upstream of a metropolitan drinking water source, Beijing[J].Journal of Geochemical Exploration,2016,169:123-136.

[26] 杨超,杨振东,聂玉伦,等.北运河表层沉积物对重金属 Cu、Pb、Zn 的吸附[J].环境工程学报,2012,6(10):3438-3442.

[27] Sun Z G, Mou X J, Tong C, et al. Spatial variations and bioaccumulation of heavy metals in intertidal zone of the Yellow River estuary, China[J].Catena,2015,126:43-52.

[28] 黎静,孙志高,田莉萍,等.黄河尾间河道及河口区水体与悬浮颗粒物重金属和砷沿程分布及生态风险[J].生态学报,2019,39(15):5494-5507.

[29] Abubakar U S, Zulkifli S Z, Ismail A. Heavy metals bioavailability and pollution indices evaluation in the mangrove surface sediment of Sungai Puloh, Malaysia [J].Environmental Earth Sciences,2018,77: <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7399-1>.

[30] 马振东,张德存,闭向阳,等.武汉沿长江、汉江 Cd 高值带成因初探[J].地质通报,2005,24(8):740-743.

[31] Chen W F, Zhang J H, Zhang X M, et al. Investigation of heavy metal (Cu, Pb, Cd, and Cr) stabilization in river sediment by nano-zero-valent iron/activated carbon composite[J].Environmental Science and Pollution Research,2016,23(2):1460-1470.

[32] 杨艳芳,李井海,杨天宇,等.芜湖市龙窝湖湿地土壤重金属污染特征及潜在生态风险评价[J].城市环境与城市生态,2013,26(2):10-13.

[33] 杨淑英,刘晓红,张增强,等.杨凌城市生活垃圾中重金属元素的污染特性分析[J].农业环境科学学报,2005,24(1):148-153.

[34] 王荔娟,于瑞莲,胡恭任,等.晋江感潮河段表层沉积物重金属污染特征[J].华侨大学学报(自然科学版),2008,29(1):148-151.

[35] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等.九龙江近岸表层沉积物重金属污染评价及来源解析[J].中国环境科学,2016,36(4):1218-1225.

(上接第 330 页)

[19] Sun F F, Lu S G. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil[J].Journal of Plant Nutrition and Soil Science,2014,177:26-33.

[20] Motojima H, Yamada P, Irie M, et al. Amelioration effect of humic acid extracted from solubilized excess sludge on saline-alkali soil[J].Journal of Material Cycles and Waste Management,2012,14:169-180.

[21] 王倩姿,王玉,孙志梅,等.腐植酸类物质的施用对盐碱地的改良效果[J].应用生态学报,2019,30(4):1227-1234.

[22] 杨宁,姜亦梅,赵兰坡.吉林省西部不同利用方式苏打盐碱土的缓冲性能研究[J].中国农学通报,2010,26(18):196-200.

[23] 汪顺义,冯浩杰,王克英,等.盐碱地土壤微生物生态特性研究进展[J].土壤通报,2019,50(10):233-239.

[24] 胡宁.蒙脱石-羟基铝复合物对腐殖酸的吸附特征研究[D].长春:吉林农业大学,2014.

[25] Zhang J J, Cao Z Y, Feng G Z, et al. Effects of integrated soil-crop system management on soil organic carbon characteristics in a Primosol in Northeast China [J].Pedosphere,2017,27(5):957-967.

[26] Mitran T, Mani P K, Bandyopadhyay P K, et al. Effects of organic amendments on soil physical attributes and aggregate-associated phosphorus under long-term rice-wheat cropping[J].Pedosphere,2018,28:823-832.

[27] Vogelmann E S, Reichert J M, Prevedello J, et al. Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability? [J].Catena,2013,10:24-31.