

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 张恩红, 王红磊, 陈焯鑫, 王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳, 魏建苏, 严文莲, 吕军, 孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏, 张国庆, 王剑琼, 吴昊, 李宝鑫, 王宁章 (3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华, 王东方, 赵倩彪, 崔虎雄, 李娟, 段玉森, 伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊, 朱彬, 安俊琳, 段卿, 邹嘉南, 沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙, 陆钊, 张天舒, 伍德侠, 盛世杰, 陆亦怀, 刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真, 赵亚丽, 赵浩宁, 梁兴印, 孙静雯, 王保贵, 王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强, 陈秋方, 孙在, 蔡志良, 杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 吴锦奎, 秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 莫琼利, 周兴鹏, 鲁婷, 田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷, 秦延文, 马迎群, 赵艳民, 时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞, 王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕, 石安邦, 瞿杨晟, 岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀, 金军, 何畅, 王英, 马召辉, 李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠, 杨继伟, 钱靖, 董玉红, 唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波, 盛明, 朱强, 杨霜, 檀炳超, 范冉, 南旭军, 何茂阳, 王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新, 梁新强, 吴明, 叶小齐, 蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊, 李云梅, 吕恒, 朱利, 吴传庆, 杜成功, 王帅 (3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例	高洁, 江韬, 闫金龙, 魏世强, 王定勇, 卢松, 李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐, 江韬, 卢松, 闫金龙, 高洁, 魏世强, 王定勇, 郭念, 赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉, 周雪峰, 胡学香, 胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋, 万金泉, 马邕文, 黄明智, 王艳, 陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺, 曾思思, 梁思, 韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖, 黄玉婷, 葛川, 张浩, 陈昕, 张志剑, 罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康, 常晋, 王先宝, 刘柯君, 王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥, 张大林, 黄勇, 陈宗炬, 袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝, 倪晓棠, 魏源送, 佟娟, 王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静, 王广启, 曹知平, 李中华, 胡玉瑛, 王凯军, 左剑恶 (3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲, 任杰, 宋志文, 吴等等, 夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青, 刘锐, 罗金飞, 王根荣, 陈吕军, 刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华, 张芹, 白旭丽, 刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华, 白旭丽, 张芹, 刘毅, 贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东, 胡晓娜, 章小强, 刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华, 张玮, 顾琬雯, 张瑞雷, 王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨, 杨贵芹, 陆琴, 周顺桂 (3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超, 王宁, 杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵, 熊黑钢, 陈学刚 (3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮, 李忠武, 黄斌, 王艳, 张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰, 唐冰培, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟, 段碧辉, 夏全杰, 矫威, 郭再华, 胡承孝, 赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪, 王继华, 关键飞, 杨雪辰, 陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军, 何丙辉, 赵旋池, 李源, 毛文韬, 曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲, 王世杰, 罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺, 廖婷婷, 王睿, 郑循华, 胡荣桂, Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹, 王彬, 王云琦, 张会兰, 杨松楠, 李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇, 卓钟旭, 孙水裕, 罗光前, 李晓明, 谢武明, 王玉洁, 杨佐毅, 赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春, 江梅, 邹兰, 李晓倩, 魏玉霞, 赵国华, 张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)	

大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价

张雷^{1,2}, 秦延文^{1,2*}, 马迎群^{1,2}, 赵艳民^{1,2*}, 时瑶^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院环境保护河口与海岸带环境重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为了解大辽河感潮段及其近海河口重金属污染水平, 对其上覆水、悬浮颗粒物和表层沉积物中 6 种重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn) 的含量及空间分布分别进行了研究, 并分别采用综合污染指数法和地累积指数法对其水体和表层沉积物重金属污染程度进行评价。结果表明, 研究区域上覆水重金属浓度的高低顺序为 Pb < Cu < Cd < Cr < As < Zn。上覆水重金属浓度由河向海基本呈上升趋势。与国内典型河口表层水体重金属浓度相比, 研究区域上覆水重金属浓度整体处于较高水平。悬浮颗粒物中重金属含量变化为 Cd < Cu < As < Cr < Pb < Zn。As、Cd、Cr、Cu、Pb 的沿程变化特征比较相似, 且 Cd、Cr、Cu 均在河口区的 EM3 站出现最高峰。表层沉积物中重金属含量的高低顺序为 Cd < Cu < Pb < As < Cr < Zn。表层沉积物中重金属 As、Cd、Cr 和 Cu 的最高值亦均出现在河口段的 EM3 站。研究区域水温、pH、DO、EC 等很多因素均影响到重金属在水、悬浮物、沉积物间的分布, 其中盐度和悬浮颗粒物的影响比较显著。采用综合污染指数评价法表明, 研究区域大部分水体水质良好, 个别站位重金属污染比较突出。采用地累积指数法评价表明, 研究区域表层沉积物主要存在个别站位的 As 污染。

关键词: 大辽河; 感潮段及其近海河口; 重金属; 空间分布; 污染评价

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3336-10 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.09.013

Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China

ZHANG Lei^{1,2}, QIN Yan-wen^{1,2}, MA Ying-qun^{1,2}, ZHAO Yan-min^{1,2}, SHI Yao^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Estuarine and Coastal Environment, Water Research Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The aim of this article was to explore the pollution level of heavy metals in the tidal reach and its adjacent sea estuary of Daliaohe area. The contents and spatial distribution of As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in surface water, suspended solids and surface sediments were analyzed respectively. The integrated pollution index and geoaccumulation index were used to evaluate the contamination degree of heavy metals in surface water and surface sediments respectively. The results indicated that the contents of heavy metals in surface water was in the order of Pb < Cu < Cd < Cr < As < Zn. The heavy metal contents in surface water increased from river to sea. Compared with the contents of heavy metals in surface water of the typical domestic estuary in China, the overall contents of heavy metals in surface water were at a higher level. The contents of heavy metals in suspended solids was in the order of Cd < Cu < As < Cr < Pb < Zn. Similar patterns of spatial distribution in suspended solids were observed for As, Cd, Cr, Cu and Pb, and the highest contents of Cr, Cu, Cd appeared at EM3 station. The contents of heavy metals in surface sediments was in the order of Cd < Cu < Pb < As < Cr < Zn. The highest contents of Cr, Cu, Cd and As in surface sediments also appeared at EM3 station. Temperature, pH, DO, EC and other factors affected the distribution of heavy metals in water, suspended solids and sediment. In particular, the effects of salinity and suspended solids matter were most significant. The integrated pollution index assessment showed that the water quality was good except individual stations. The geoaccumulation index assessment showed that As was the major pollution element in surface sediments.

Key words: Daliaohe; the tidal reach and its adjacent sea estuary; heavy metal; spatial distribution; pollution assessment

河口是陆地径流与海水相互混合的地区, 是物质与能量交换最频繁和影响最显著的地方, 河口过程对决定河流与海洋之间的化学质量平衡有重要的作用^[1]。

辽河主要是由东、西两大支流组成, 发源于河北省的西辽河和发源于吉林省的东辽河在辽宁省昌图汇合, 后于盘山县引入双台子河入海, 这一段河流又称下辽河。1958 年以后, 将辽河主流全部引向双

台子河, 由盘山县入海。将辽河的支流浑河、太子河汇合后单独在营口市入海, 这一段河流称大辽河^[2]。大辽河多年平均年径流量 $7.715 \times 10^9 \text{ m}^3$, 占

收稿日期: 2014-02-19; 修订日期: 2014-03-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07503-002)

作者简介: 张雷 (1975 ~), 男, 高级工程师, 主要研究方向为环境工程、环境化学, E-mail: zhang_lei@craes.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: qinyw@craes.org.cn

辽东湾入海径流量的 55.32%, 大辽河流经沈阳、抚顺、鞍山、本溪、辽阳、铁岭、营口、盘锦等众多工业城镇, 沿途携带大量工农业废水废物, 使大辽河及河口海域重金属含量超标^[3]. 大辽河口有广阔的滩涂、湿地和大面积的浅水资源, 蕴藏着海洋渔业、油气、盐业、交通、旅游等丰富的资源, 是辽宁 21 世纪向海洋发展的重要基地, 也是我国乃至世界著名的河口湿地资源. 但是近年来该地区的环境受到了污染物的威胁, 海洋环境质量状况十分严峻^[1].

重金属因其在环境中的不可破坏性及对生物的毒性, 使得重金属污染成为水环境污染评价的重要内容^[4]. 目前有关大辽河的研究尤其是在重金属方面的研究已经做了大量的工作. 刘娟等^[2]根据 2006 年对大辽河口及河口邻近海域的检测结果, 分析了溶解态 Cd、Cu、Pb、Zn 的污染状况; 王小静等^[5]对大辽河口表层水中溶解态重金属的变化特征及影响因素作了研究; 金鑫等^[6]对大辽河营口段潮汐对重金属变化的影响作了研究. 至今关于大辽河感潮段及其近海河口上覆水、悬浮颗粒物及表层沉积物中重金属的研究尚鲜见报道. 本文主要以大辽河感潮段及其近海河口上覆水、悬浮颗粒物及表层沉积物为研究对象, 对其中 6 种重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn) 的含量及空间分布进行研究, 并采用综合污染指数法和地累积指数法对其水体重金属污染及表层沉积物重金属污染程度进行定量评价, 以期为保障大辽河口区水质安全及对大辽河海洋生物和人类的影响的研究提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 站位设置

本次调查时间为 2013 年 5 月, 调查监测的区域为大辽河感潮河段和近海河口区, 此河段中, 径流与潮水相互混合、相互作用. 大辽河营口段属于感潮河段, 枯水期潮水顺着河道逆流而上可至浑河的三界泡及太子河的唐马寨^[6]. 在感潮河段布设 17 个站位 (L01 ~ L17), 在河口邻近海域布设 10 个站位 (EL1 ~ EL3, EM1 ~ EM4, ER1 ~ ER3), 其中 ER1 位于大辽河的入海口, 河口邻近海域的 10 个站位平面呈扇形布局. 从 L17 ~ L01 距离入海口越来越远, L01 距离最远, 在小亮沟村附近. 具体采样点站位设置如图 1 所示.

1.2 样品采集与处理

(1) 上覆水和悬浮颗粒物样品的处理 用采水器采得水样, 分装于 500 mL 容积的塑料瓶中冷藏保

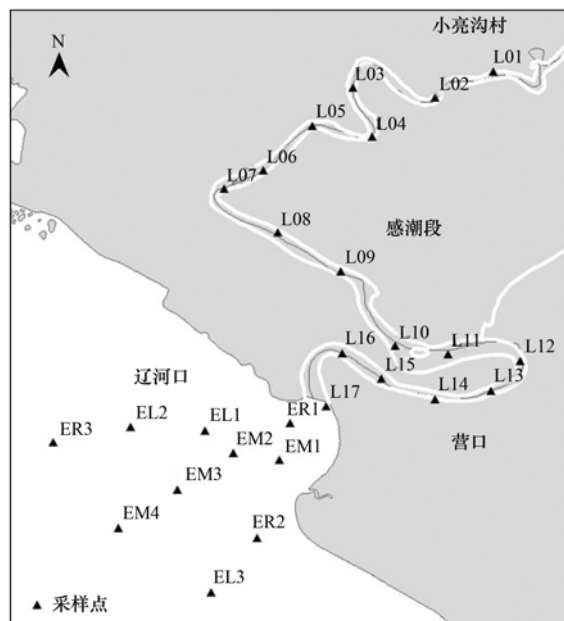


图 1 大辽河感潮段及其近海河口采样示意

Fig. 1 Sampling sites in the tidal reach and its adjacent sea estuary of Daliaohe area, China

存. Whatman 公司生产的 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜预先使用 5% 硝酸浸泡, 高纯水清洗, 低温烘干 (60 $^{\circ}\text{C}$) 至恒重, 分上、下滤膜编号备用. 使用经预处理的上、下滤膜过滤分离悬浮颗粒物与上覆水, 收集滤液后酸化用于测定上覆水中重金属含量, 同时低温 (50 $^{\circ}\text{C}$) 烘干滤膜至恒重得到悬浮颗粒物待测.

(2) 表层沉积物样品的采集与处理 用抓斗式重力采泥器采集表层沉积物样品, 用木勺取顶部 0 ~ 5 cm 表层沉积物, 将样品装入聚乙烯袋中密封, 在实验室中于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻保存, 经 FD-1A-50 型冷冻干燥机 (西安德派生物仪器有限公司) 冷冻干燥处理, 用研钵研磨, 过 100 目 (0.149 mm) 筛, 保存于封口袋中, 置于干燥器中. 沉积物样品测定重金属时采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 微波消解法消解处理待测.

1.3 分析方法

(1) 重金属总量分析方法 经预处理后的上覆水样和沉积物样品, 利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, 美国 Agilent7500cx 型) 测定样品中 6 种重金属 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 总量; 分析过程中所用聚四氟乙烯容器均在 1:1 硝酸中浸泡 48 h 以上, 玻璃容器浸泡 24 h, 高纯水冲洗后晾干. 分析所用酸均为优级纯, 水为高纯水.

悬浮颗粒物重金属的总量分析方法: 将过滤后

烘干衡重的上滤膜放入微波消解管,余下步骤同表层沉积物重金属总量分析方法。

实验过程中每批样品均做全程空白,以消除在样品处理及测定过程中可能带入的污染。同时同步分析了由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的多元标准样品(GSB 04-1767-2004)和由地球物理地球化学勘查研究所生产的水系沉积物成分分析标准(GBW 07309),以控制样品分析的精密度和准确度。重金属元素平行样的相对误差 $<5\%$,标准物的回收率在 $80\% \sim 120\%$ 之间。

(2) 水体重金属污染评价采用综合污染指数评价法。国内学者针对水体重金属污染评价,采取的评价方法很多,其中重金属元素综合污染指数评价法应用比较广泛^[7~9]。该方法适用于淡水和海水,不同的水体环境采用不同的水体标准,此方法不仅

能够得出单个重金属元素的污染指数,而且能够得出整个站位不同重金属元素的综合污染指数,反映重金属的综合污染程度^[10]。

(3) 表层沉积物重金属污染评价采用地累积指数评价法。地累积指数法是利用重金属浓度与背景值的关系来确定重金属污染程度的参数,它能很直观地反映重金属污染级别^[10]。

2 结果与讨论

2.1 水体 pH、水温、DO、盐度、EC 沿程变化特征

从图 2 可以看出,研究区域水体的 pH 整体变化比较平稳,仅在河口区小幅波动。pH 范围为 5.67 ~ 8.08,平均值为 7.55。除 EM1 和 ER1 站外,pH 均大于 7,属于中性偏碱性水平,最高值出现在河口区的 ER3 站位,最低值出现在河口区的 EM1 站位。

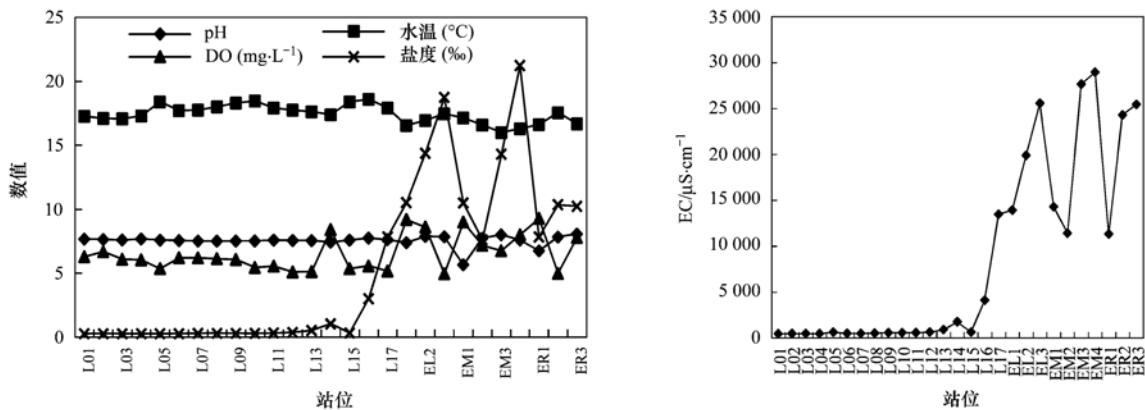


图 2 pH、水温、DO、盐度和 EC 的变化

Fig. 2 Changes of pH, temperature, DO, salinity and EC

水温的沿程波动变化比较平稳,其范围为 $16.00 \sim 18.58^{\circ}\text{C}$,平均值为 17.43°C ,最高值出现在感潮段的 L16 站,最低值出现在河口区的 EM3 站。

水体 DO 沿程变化整体比较平稳,但从感潮段的 L13 站开始,出现了小幅波动。DO 含量范围为 $4.98 \sim 9.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $6.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高值出现在河口区的 ER1 站,最低值出现在河口区的 EL3 站。

盐度的沿程变化在感潮段表现平稳,但从感潮段 L15 站开始,盐度出现较大的波峰与波谷交替变化。盐度的范围为 $0.28\text{‰} \sim 21.22\text{‰}$,平均值为 5.27‰ ,最高值出现在河口区的 EM4 站,最低值出现在感潮段的 L01 站位。

水的 EC 是衡量水质的一个重要指标,反映水中电解质的含量。在一定的温度下,水中的 EC 与其含盐量呈线性关系,相关系数很高^[11]。研究区域水体 EC 沿程变化整体波动较大,这可能与水体的盐

度有关。在感潮段前部分 EC 变化平缓,此段处于感潮区,盐度较小,表现平稳。但从 L15 站开始,EC 迅速增大,随后出现波峰与波谷的交替变化,这与盐度的变化一致,与河口区盐度变化较大有关。EC 范围为 $467 \sim 28\,989 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,平均值为 $8\,529.89 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,最高值出现在河口区的 EM4 站,最低值出现在感潮段的 L01 站。

2.2 水体悬浮颗粒物含量分布

从图 3 可以看出,研究区域悬浮颗粒物整体呈现远离河口逐渐升高的趋势,在 L15 站出现一个最大的波峰。分析表明,悬浮颗粒物的范围为 $8.00 \sim 154.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $32.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。最高值出现在感潮段的 L15 站,这可能是由于此点所处的感潮段,两侧村庄、渡口、码头等较多,人为活动多且口门内水道较窄^[5],水体交换有限,且该点位的透明度在所有监测点位中处于次低的水平,水体较混

浊. 此外,该点靠近岸边,陆源悬浮物的加入会使悬浮物浓度加大,导致悬浮颗粒物含量最高. 最低值出现在河口段的 EM4 站. 感潮段的悬浮颗粒物含量范围为 $9.40 \sim 154.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $36.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 河口区的悬浮颗粒物含量范围为 $8.00 \sim 39.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $26.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 感潮段的悬浮颗粒物平均含量约为河口区的 1.35 倍,这可能亦与感潮段本身所处环境有关,两侧村庄、渡口、码头等人为活动因素多,且近岸处陆源悬浮物的加入会使悬浮物浓度加大以及海浪、海流等水动力学因素也会使得再悬浮作用可能加大,从而导致感潮段含量较高^[12].

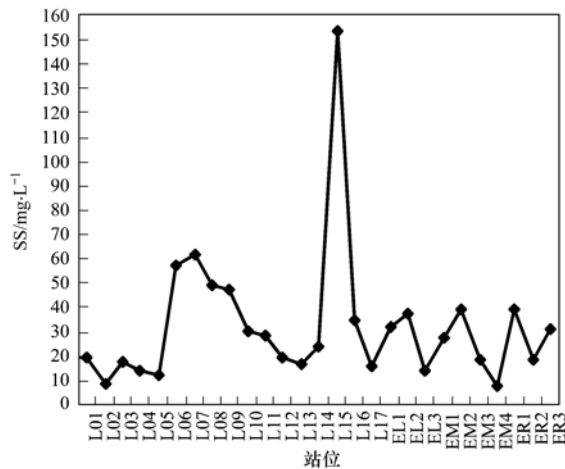


图3 悬浮颗粒物含量的分布

Fig. 3 Distribution of suspended solids contents

2.3 各相重金属分布特征

2.3.1 上覆水中重金属含量分布

研究区域结果表明上覆水中 Cr 的含量范围为 $0 \sim 2.89 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.81 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cu 的含量范围为 $0 \sim 0.49 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.08 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Zn 的含量范围为 $2.34 \sim 121.80 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为

$25.43 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As 的含量范围为 $0.52 \sim 27.72 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $8.59 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cd 的含量范围为 $0.06 \sim 0.77 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $0.23 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 上覆水中未检测到 Pb 的浓度. 上覆水中重金属含量的高低顺序为 $\text{Pb} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Cr} < \text{As} < \text{Zn}$.

从上覆水中重金属的沿程变化看(图4),重金属 As、Cd、Cr、Zn 含量总体上均为河口区高于感潮段. Cu 正相反,为河口区低于感潮段. 这与陈泽夏^[13]的研究结果相似.

从感潮段到河口区沿程分布看,前者大体表现出“低-高”型分布,而 Cu 则表现出“低-高-低”型分布特征.

具体分析,Cd、Cr 的沿程变化特征为在感潮段的前段比较相似,变化较小,含量较低. 从感潮段的 L15 站开始,Cr 和 Cd 的浓度开始出现波峰与波谷交替变化的特征,Cd 的最高峰出现在河口区的 EL3 站. Cr 在河口区的 EM4 站出现最高峰. 而 As 在感潮段表现平稳,变化不大,在河口区开始出现较大的波峰与波谷交替变化的特征,亦在河口区的 EM4 站出现最高峰. Zn 的变化特征表现为从感潮段的 L01 站开始逐渐降低并持续保持低值,直到从河口区的 EL1 站开始出现较大的波动变化,且在河口区的 EL2 站出现最高峰. Cu 在感潮段前段表现平稳,从 L09 站开始,出现波峰与波谷交替变化的特征,在感潮段的 L10 站出现最高峰.

与国内几大典型的河口表层水体重金属含量相比(表1),可以看出研究区域上覆水中 Pb 和 Cu 的平均含量普遍低于其他河口,而 Cd、Cr、Zn 的含量则表现为均高于长江口和珠江口,低于黄河口. 研究区域 As 的含量则远远高于珠江口和黄河口,分别为珠江口和黄河口的 33 倍和 3.2 倍. 可以看出研究区域上覆水中重金属含量整体处于较高水平.

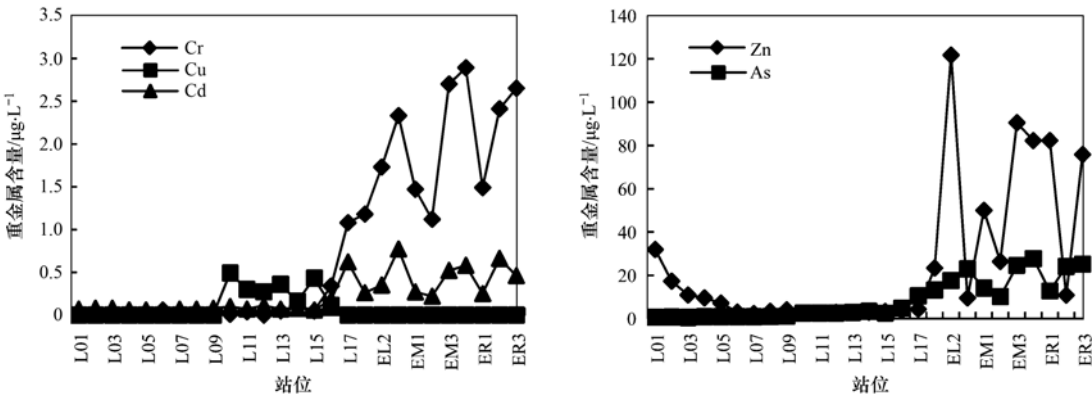


图4 上覆水中重金属含量分布

Fig. 4 Spatial distribution of heavy metal contents in surface water

表 1 不同河口表层水体重金属含量对比/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Concentrations of heavy metals in surface water in different Estuary of China/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	文献
长江口	0.07	0.81	9.32	1.01	0.31	—	[14]
珠江口	0.15	0.78	8.28	1.08	0.53	0.26	[15]
黄河口	0.42	26.30	51.00	32.70	21.40	2.68	[1]
大辽河口	0.23	0	25.43	0.08	0.81	8.59	本研究

2.3.2 悬浮颗粒物中重金属含量分布

调查结果分析表明,研究区域悬浮颗粒物中 Cu 含量范围为 $12.65 \sim 224.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $65.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cr 的含量范围为 $12.00 \sim 444.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $117.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zn 的含量范围为 $0 \sim 884.69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $350.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. As 的含量范围为 $4.42 \sim 549.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $90.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cd 的含量范围

为 $0.16 \sim 10.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $2.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pb 的含量范围为 $8.57 \sim 671.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $123.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 悬浮颗粒物中重金属含量变化为 $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{As} < \text{Cr} < \text{Pb} < \text{Zn}$.

从悬浮颗粒物中重金属沿程变化可以看出(图 5), 重金属 As、Cd、Cr、Cu、Zn 含量总体上均为河口区高于感潮段, 与上覆水相似. 而 Pb 正相反, 为河口区低于感潮段.

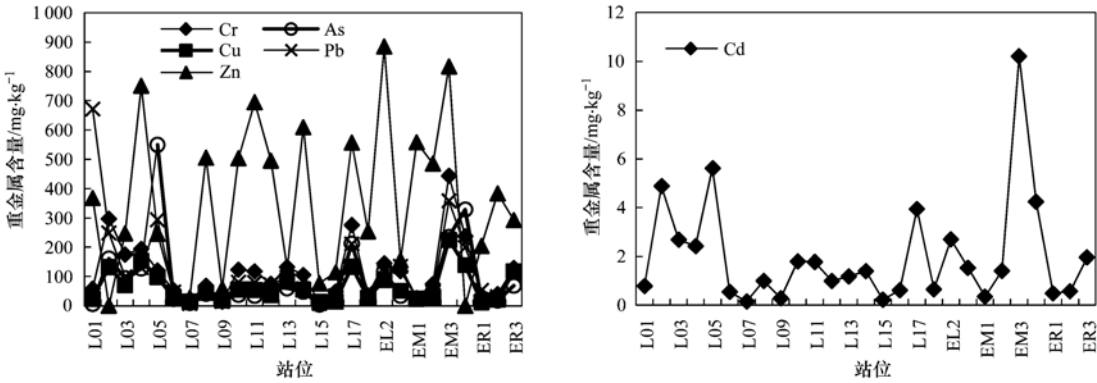


图 5 悬浮颗粒物中重金属含量分布

Fig. 5 Spatial distribution of heavy metal contents in suspended solids

从感潮段到河口区沿程分布看,前者总体表现规律不完全一致,Pb 则表现出“高-低-高”型特征.

具体分析,As、Cd、Cr、Cu 的沿程变化特征比较相似,呈现波峰与波谷交替出现的特征. 且 Cd、Cu、Cr 均在河口区的 EM3 站出现最高峰. As 的最高值出现在感潮段的 L05 站. Zn 的沿程变化波动较大,在全程出现多个高峰值,其最高峰出现在河口区的 EL2 站. 这与上覆水中 Zn 的最高值出现的站位一致. Pb 沿程呈现波峰与波谷交替的特征,其最高值出现在感潮段的 L01 站.

2.3.3 表层沉积物中重金属含量分布

调查结果分析表明,研究区域表层沉积物中 Cr 的含量范围为 $10.59 \sim 61.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $25.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cu 的含量范围为 $0 \sim 24.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $6.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zn 的含量范围为 $2.43 \sim 102.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $27.65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. As 的含量范围为 $0.29 \sim 22.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,

平均值为 $9.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cd 的含量范围为 $0.12 \sim 1.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $0.45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pb 的含量范围为 $0 \sim 59.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $14.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 表层沉积物中重金属含量的高低顺序为 $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{As} < \text{Cr} < \text{Zn}$.

从研究区域表层沉积物中重金属沿程变化可以看出(图 6),所有重金属 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 含量均为河口区高于感潮段.

从感潮段到河口区沿程分布看,表层沉积物中重金属含量分布总体表现规律不完全统一.

具体分析,重金属 As、Cr、Cu、Zn 的沿程分布特征比较相似,呈现波峰与波谷交替出现的特征. As、Cr、Cu 的最高值均出现在河口区的 EM3 站. Zn 则出现在感潮段的 L13 站. Pb 的沿程变化特征和其他重金属表现不同,差异较大,其在全程出现了几个较大的波峰,在感潮段的 L05 站出现最高峰值. Cd 在感潮段出现了 3 个较大的波峰值,但从河口区

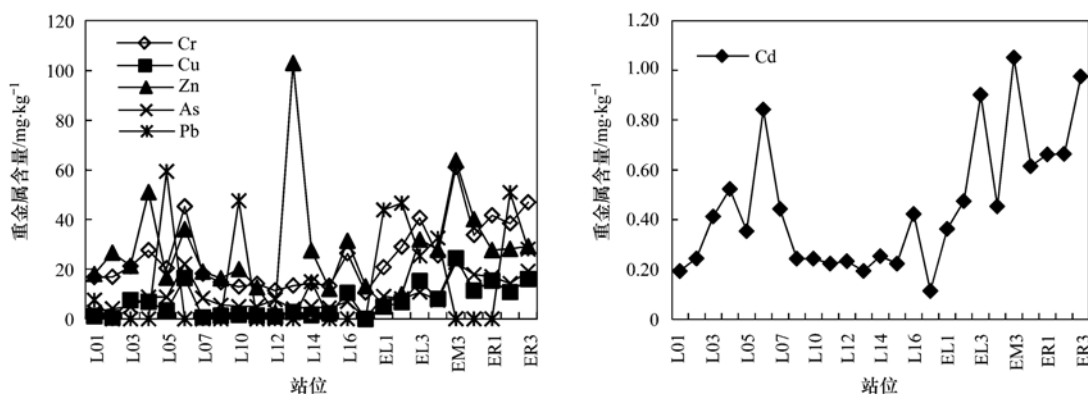


图6 表层沉积物中重金属含量分布

Fig. 6 Spatial distribution of heavy metals contents in surface sediments

开始整体波峰值不断增大,亦在河口区的 EM3 站出现最高值。

综上,研究区域表层沉积物中 As、Cu、Cr 和 Cd 的最高值均出现在河口区的 EM3 站,这与悬浮颗粒物中 Cu、Cr 和 Cd 最高值出现的站位一致。

2.3.4 影响研究区域重金属分布的因素

综合比较大辽河口感潮段及河口区各相重金属分布特征,可知除上覆水中的 Cu 和悬浮颗粒物中的 Pb 外,各相重金属含量均为河口区高于感潮段。这与盐度的分布较相似,细颗粒泥沙往往在吸附金属离子后或吸附过程中受盐度变化的影响较大。由于河口区是盐淡水交汇混合剧烈之处,细颗粒泥沙作为重金属的主要载体,通过吸附和解吸,能调节水体中重金属的固液相分配比^[16]。当进入近海河口区,水面逐渐变宽,虽然细颗粒泥沙较易发生絮凝,但在高能量的波浪作用下又会发生再悬浮。在波浪的长期筛选作用下,只有相对较粗的颗粒沉积在河床表层,因此悬沙中的细颗粒泥沙所占比重进一步增加,悬沙中金属含量出现高值^[16]。而表层沉积物由于有大量的金属含量较高的泥沙在此絮凝沉积,使得此处金属含量也相应地出现高值。而上覆水中的 Cu 和悬浮颗粒物中的 Pb 含量为感潮段高于河口区,这可能是由于这两相中的重金属 Cu 和 Pb 相比其他元素除受到盐度影响外,还主要受到海水稀释的影响较大,重金属元素到达近海河口区,水域扩展,受到海水稀释,浓度降低。

综观研究区域各相重金属的分布,可知上覆水中的 Cu、悬浮颗粒物中的 Pb 和 As,以及表层沉积物中的 Zn 和 Pb,其最高值均出现在感潮段。研究区域感潮段两侧村庄、渡口、码头等较多,人为活动多且口门内水道较窄^[5],水体交换有限,易于上覆

水中重金属的积聚。且感潮段的悬浮颗粒物要比河口区的含量高,水体中的重金属易于吸附到悬浮颗粒物的表面,并随其进行迁移^[17],悬浮物的增减直接影响到水体中重金属的增减^[5],因而悬浮颗粒物中的 Pb 和 As 的含量较高。同时感潮段水体交换有限,采样期间水量较少,流动缓慢,易于造成悬浮颗粒物中某些重金属转入沉积物中,可能使得沉积物中的 Zn 和 Pb 易于积聚出现高值。

研究区域各相中其余多数重金属的最高值均出现在河口区,这可能主要是由于受到盐度的影响。咸淡水混合剧烈且邻近海域处,水化学性质变化剧烈,盐度和常量离子浓度等都有剧烈的变化。由河向海,上覆水中重金属易通过络合反应或离子交换从悬浮颗粒物释放^[5]。同时在这样的条件下,径流与潮流往复运动,大量悬浮颗粒物絮凝、聚集、沉降以及再悬浮,形成了含沙量极高的河口最大浑浊带,从而导致悬浮颗粒物中重金属元素的富集^[18]。受盐度影响较大区域的表层沉积物,采样期间水流量较小,吸附在悬浮颗粒物上的重金属可能一部分会随悬浮颗粒物沉降转入固相,受其影响,因而重金属含量较高。

2.4 重金属元素与环境条件变化作用之间的相关性分析

2.4.1 重金属元素与温度、pH、DO、EC 及各相重金属相互之间的关系

研究区域水温、pH、DO、EC 等很多因素均可能影响到重金属在水、悬浮物、沉积物间的分布。对研究区域各相重金属元素与水体环境条件及各相重金属之间的相关性分析见表 2。

从表 2 看出,上覆水中重金属与水温、pH、DO、EC 之间的相关性各不相同。其中,重金属与温

度、EC 之间均呈现高度显著性正相关性,说明温度和 EC 可能是影响上覆水中重金属分布的重要因子. 上覆水中仅有 Zn 与 DO 之间呈现显著的正相关性,说明 DO 对上覆水中 Zn 的分布起着重要作用. 重金属与 pH 之间均没有显著的相关性,说明 pH 对上覆水中重金属的影响较小,上覆水重金属之间的相关性主要表现为 As、Cd、Cr、Zn 两两之间均存在显著的正相关性,Cu 只与 Cr 之间存在显著的正相关性. 这可能与地球化学性质有关,且它们之间可能均具有一定的同源性.

悬浮颗粒物中重金属与 pH、DO、EC 之间均不存在显著的相关性,说明 pH、DO、EC 对悬浮颗粒物中重金属的分布影响较小. Cr、Cu 与水温呈现显著的正相关性. 重金属之间的相关性表现为 Zn 与其它重金属之间均不存在相关性关系,As、Cd、Cr、Cu、Pb 两两之间存在显著的正相关性,从地球化学的角度看,这些金属之间具有相似的地球化学行为,这也说明了它们可能具有一定的同源性.

表层沉积物中重金属与 pH、DO 之间均不存在显著的相关性,说明 pH、DO 对表层沉积物重金属的分布影响较小. As、Cd、Cr、Cu 均与温度和 EC 之间呈显著的正相关性,说明温度和 EC 可能是影响 As、Cd、Cr、Cu 分布的重要因子. 表层沉积物重金属之间的相关性表现在 As、Cd、Cr、Cu 两两之

间均存在显著的正相关性,这与上覆水、悬浮颗粒物中重金属之间的相关性比较相似,尤其是 As、Cd、Cr 在 3 种介质中的相关性表现一致,这进一步说明这些重金属可能具有一定的同源性规律.

2.4.2 重金属元素与盐度、悬浮颗粒物之间的关系

盐度可以影响重金属的吸附-解吸反应,可能会导致水中重金属浓度的变化^[1]. 研究重金属浓度与盐度的相关性,可用来评价河流输入对重金属分布和变化的影响,并由此判断元素在河口行为的保守程度^[19,20]. 从表 2 可知,盐度与上覆水中 As、Cd、Cr、Cu、Zn 之间均存在显著的正相关性,与悬浮颗粒物中重金属之间均不存在相关性,与表层沉积物中 As、Cd、Cr、Cu 之间均存在显著的正相关性. 这说明 As、Cd、Cr、Cu、Zn 在此河段受海水影响较大. 研究区域自感潮段到河口区盐度增加,同时多数重金属分布亦与盐度分布相似. 盐度与各种介质中的 Pb 之间无显著的相关性,说明 Pb 的分布除受盐度影响外,还受到其他因素的共同影响,如氯离子的浓度、污染物的回荡时间等^[2].

水中重金属主要赋存在悬浮颗粒物表面,并随其迁移,悬浮颗粒物的增减,直接导致颗粒态重金属的增减,进而影响全水样重金属浓度的增减. 可以说,悬浮物含量的变化是导致水中重金属浓度变化的重要和主要原因之一^[1]. 从表2可知,悬浮颗粒

表 2 各相重金属与水体环境因子及各相重金属之间的相关分析¹⁾

Table 2 Correlation matrix of water body environmental factors and heavy metal contents

	盐度	温度	pH	DO	EC	SS	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As
表层水												
Cd	0.882 **	-0.410 *	0.183	0.071	0.920 **	-0.303	1	—				
Zn	0.683 **	-0.727 **	-0.041	0.672 **	0.682 **	-0.140	0.429 *	—	1			
Cu	-0.393 *	0.481 *	0.020	-0.375	-0.397 *	0.360	-0.356	—	-0.358	1		
Cr	0.943 **	-0.654 **	0.086	0.375	0.994 **	-0.242	0.897 **	—	0.707 **	-0.396 *	1	
As	0.944 **	-0.621 **	0.105	0.352	0.994 **	-0.239	0.902 **	—	0.680 **	-0.336	0.995 **	1
悬浮颗粒物												
Cd	0.296	-0.376	0.325	-0.022	0.346	-0.395 *	1					
Pb	0.060	-0.236	0.243	-0.078	0.077	-0.383 *	0.512 **	1				
Zn	0.111	-0.198	0.006	0.142	0.151	-0.241	0.293	0.127	1			
Cu	0.308	-0.428 *	0.360	0.003	0.371	-0.449 *	0.884 **	0.429 *	0.339	1		
Cr	0.299	-0.426 *	0.354	-0.047	0.342	-0.468 *	0.912 **	0.463 *	0.313	0.942 **	1	
As	0.195	-0.097	0.175	-0.056	0.181	-0.380	0.747 **	0.406 *	0.038	0.642 **	0.559 **	1
表层沉积物												
Cd	0.606 **	-0.520 **	-0.153	0.230	0.690 **	-0.107	1					
Pb	0.260	0.022	0.009	0.122	0.293	-0.149	0.100	1				
Zn	0.093	-0.236	0.033	-0.111	0.132	-0.250	0.293	-0.263	1			
Cu	0.604 **	-0.537 **	-0.119	0.252	0.672 **	-0.109	0.944 **	0.010	0.375	1		
Cr	0.612 **	-0.569 **	-0.068	0.285	0.700 **	-0.131	0.971 **	0.075	0.331	0.974 **	1	
As	0.515 **	-0.520 **	0.016	0.333	0.596 **	-0.057	0.901 **	0.042	0.269	0.880 **	0.913 **	1

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

物与上覆水和表层沉积物中重金属均不存在相关性,这可能是由于两相中颗粒物的粒径范围过大,不及细颗粒物对其两相中重金属的影响更加显著. 悬浮颗粒物浓度与悬浮颗粒物中 Cd、Cr、Cu、Pb 之间均存在显著的正相关性,这说明研究区域悬浮颗粒物的多少直接影响悬浮颗粒物中重金属含量.

2.5 表层水综合污染指数评价法

重金属元素综合污染指数评价法是将同一站点的所有要研究的重金属元素作为一个统一的整体,研究这些重金属元素在相互作用的情况下对环境产生的影响. 本研究利用综合污染指数评价法^[21~23],对研究区域水体重金属污染状况进行评价,其计算公式为:

$$A_i = C_i/C_{si} \tag{1}$$
$$WQI = \frac{1}{n} \sum_n A_i \tag{2}$$

式中, A_i 表示重金属元素 i 的污染指数; C_i 表示重金属元素 i 的实测含量; C_{si} 表示重金属元素 i 的评价标准(分别取地表水环境质量标准 I 类标准和海水水质 I 类标准作为研究区域各重金属元素评价标

准); n 为元素个数; WQI 为水质综合污染指数. 当 $WQI \leq 1$ 时,表明该水域无重金属污染;当 $1 < WQI \leq 2$ 时,表明该水域重金属为轻度污染;当 $2 < WQI \leq 3$ 时,表明该水域重金属为中度污染;当 $WQI > 3$ 时,表明该水域重金属为重度污染.

通过计算得到上覆水中重金属综合污染指数(见表 3). 可以看出,研究区域感潮段所有站位的 WQI 值介于 0.02 ~ 0.17 之间,且均小于 1,表明感潮段水域没有重金属污染;河口区所有站位的 WQI 值介于 0.34 ~ 1.23 之间,其中 EL1、EL3、EM1、EM2、ER1、ER2、ER3 站位的 WQI 值均小于 1,表明上述几个站点无重金属污染. EL2、EM3、EM4 站位的 WQI 值均介于 1 ~ 2 之间,表明此 3 个站点为重金属轻度污染.

综合水体重金属元素综合污染指数评价法对研究区域上覆水重金属浓度进行评价,所得结果为:研究区域大部分水体水质良好,个别站点如 EL2、EM3、EM4 站可能受到重金属的轻度污染,需要注意.

表 3 上覆水重金属的综合污染指数

Table 3 Comprehensive pollution index of heavy metals in surface water					
站点	WQI	站点	WQI	站点	WQI
L01	0.12	L10	0.04	EL2	1.23
L02	0.07	L11	0.03	EL3	0.41
L03	0.05	L12	0.04	EM1	0.58
L04	0.04	L13	0.04	EM2	0.34
L05	0.04	L14	0.04	EM3	1.06
L06	0.02	L15	0.04	EM4	1.02
L07	0.02	L16	0.07	ER1	0.84
L08	0.03	L17	0.17	ER2	0.41
L09	0.03	EL1	0.35	ER3	0.93

2.6 表层沉积物重金属地累积指数评价

德国科学家 Müller^[24]于 1979 年提出的地累积指数法是目前沉积物重金属污染评价中使用最为广泛的方法. 计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 C_j / (kB_j)$$

式中, C_j 为实测重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B_j 为普通页岩中重金属地球化学平均背景值,考虑辽河水系表层沉

积物重金属背景值^[25],取 Cu:39, Zn:172, Cd:1.1, Cr:65, Pb:51, As:9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k 为考虑到造岩运动可能引起背景值波动而设定的常数,取 $k = 1.5$.

I_{geo} 值为地累积指数,根据 I_{geo} 值 0 ~ 5 将污染等级分为 7 级. 依据 I_{geo} 将沉积物中重金属污染状况划分为 7 个等级,对应污染程度为无污染至极强污染^[26]. 结果见表 4.

表 4 重金属污染程度与 I_{geo} 的关系

Table 4 Classification of I_{geo} and heavy metal contamination levels							
项目		污染指标					
I_{geo}	$I \leq 0$	$0 < I \leq 1$	$1 < I \leq 2$	$2 < I \leq 3$	$3 < I \leq 4$	$4 < I \leq 5$	$I > 5$
污染级别	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重污染	重污染	严重污染

从表 5 可以明显看出,研究区域表层沉积物中只有感潮段的 L06 站和河口区的 EM3、EM4、ER1、ER2、ER3 站存在轻度的 As 污染,污染级别达到 1 级. 其余重金属污染程度均为清洁. As 为表层沉积物中主要的污染物. 从表 5 还可以明显看出,河口

区的重金属 As 污染程度要大于感潮段,这可能与盐度的影响有关,盐度可以影响重金属的吸附-解吸反应,从而可能会导致水中重金属浓度的变化. 总体来看,研究区域表层沉积物中除个别站位受到 As 轻度污染外,其余重金属的污染程度均为清洁.

表 5 表层沉积物重金属污染元素的地累积指数及污染程度

Table 5 The I_{geo} of heavy metal contamination levels in surface sediments

站点	I_{geo} (Cu)	级别	I_{geo} (Zn)	级别	I_{geo} (Cd)	级别	I_{geo} (Cr)	级别	I_{geo} (Pb)	级别	I_{geo} (As)	级别
L01	-5.66	0	-3.84	0	-3.09	0	-2.54	0	-3.33	0	-2.30	0
L02	-6.93	0	-3.28	0	-2.75	0	-2.53	0	—	0	-1.70	0
L03	-2.96	0	-3.60	0	-2.00	0	-2.20	0	—	0	-1.47	0
L04	-3.09	0	-2.34	0	-1.66	0	-1.82	0	—	0	-0.61	0
L05	-4.15	0	-3.96	0	-2.22	0	-2.26	0	-0.37	0	-0.62	0
L06	-1.83	0	-2.84	0	-0.97	0	-1.11	0	—	0	0.71	1
L07	-6.56	0	-3.76	0	-1.89	0	-2.43	0	—	0	-0.69	0
L08	-5.52	0	-3.98	0	-2.75	0	-2.73	0	—	0	-1.27	0
L10	-5.20	0	-3.69	0	-2.75	0	-2.91	0	-0.68	0	-1.42	0
L11	-5.59	0	-4.35	0	-2.88	0	-2.79	0	—	0	-1.43	0
L12	-5.86	0	-6.73	0	-2.82	0	-3.09	0	—	0	-0.79	0
L13	-4.40	0	-1.32	0	-3.08	0	-2.87	0	—	0	-1.76	0
L14	-5.25	0	-3.23	0	-2.70	0	-2.76	0	-2.35	0	-1.45	0
L15	-4.75	0	-4.42	0	-2.88	0	-2.88	0	—	0	-1.60	0
L16	-2.49	0	-3.04	0	-1.96	0	-1.89	0	—	0	-0.95	0
L17	—	0	-4.30	0	-3.84	0	-3.20	0	—	0	-5.57	0
EL1	-3.57	0	-5.51	0	-2.18	0	-2.23	0	-0.80	0	-0.58	0
EL2	-3.14	0	-4.70	0	-1.80	0	-1.75	0	-0.71	0	-0.73	0
EL3	-1.95	0	-3.02	0	-0.87	0	-1.26	0	-1.59	0	-0.33	0
EM2	-2.86	0	-3.22	0	-1.86	0	-1.94	0	-1.23	0	-0.85	0
EM3	-1.26	0	-2.02	0	-0.65	0	-0.67	0	—	0	0.76	1
EM4	-2.36	0	-2.69	0	-1.42	0	-1.53	0	—	0	0.40	1
ER1	-1.93	0	-3.22	0	-1.32	0	-1.23	0	—	0	0.33	1
ER2	-2.44	0	-3.19	0	-1.31	0	-1.34	0	-0.59	0	0.08	1
ER3	-1.87	0	-3.14	0	-0.76	0	-1.05	0	-1.44	0	0.51	1

3 结论

(1)研究区域上覆水中 Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、As 含量平均值分别为:0.08、25.43、0.23、0.81、0、8.59 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,重金属含量除 Cu 外总体上均为河口区高于感潮段. 悬浮颗粒物中 Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、As 含量平均值分别为 65.37、350.40、2.02、117.92、123.68、90.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Cu、Cd、Cr、Pb、As 的沿程变化特征比较相似,全程呈现波峰与波谷交替出现的特征. 表层沉积物中 Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、As 含量平均值分别为 6.84、27.65、0.45、25.42、14.28、22.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Cu 和 As、Cr 和 Zn 的沿程分布均分别呈现出比较相似的特征.

(2)与其他典型河口区相比,研究区域水体中重金属含量整体处于较高水平,水体中个别站位 EL2、EM3、EM4 站可能受到重金属的轻度污染.

(3)研究区域表层沉积物中只有感潮段的 L06 站和河口区的 EM3、EM4、ER1、ER2、ER3 站存在轻度的 As 污染,污染级别达到 1 级. 其余重金属污染程度均为清洁. As 为研究区域表层沉积物中主要的污染物.

(4)盐度和悬浮颗粒物作为研究区域水体中的重要环境因素,对重金属的分布影响较大. 其中,盐度与上覆水中 As、Cd、Cr、Cu、Zn 之间均存在显著的正相关性,盐度与表层沉积物中 As、Cd、Cr、Cu 之间均存在显著的正相关性. 这说明 As、Cd、Cr、Cu、Zn 在此河段受海水影响较大. 悬浮颗粒物浓度与 Cd、Cr、Cu、Pb 之间均存在显著的正相关性,说明悬浮颗粒物的多少直接影响悬浮颗粒物中重金属含量.

参考文献:

[1] 刘汝海,吴晓燕,秦洁,等. 黄河口河海混合过程水中重金属的变化特征[J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(1): 157-

- 162.
- [2] 刘娟, 孙茜, 莫春波, 等. 大辽河口及邻近海域的污染现状和特征[J]. 水产科学, 2008, **27**(6): 286-289.
- [3] 孟伟, 刘征涛, 范薇. 渤海主要河口污染特征研究[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(6): 66-69.
- [4] Ghrefat H, Yusuf N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi A-l Arab Dam, Jordan [J]. Chemosphere, 2006, **65**(11): 2114-2121.
- [5] 王小静, 张帅, 简慧敏, 等. 大辽河口溶解态重金属的变化特征及影响因素研究[J]. 中国海洋大学学报, 2011, **41**(10): 79-86.
- [6] 金鑫, 张春洁. 浅析重金属在潮汐河段的变化规律[J]. 地下水, 2008, **30**(1): 70-72.
- [7] GB 3838-2002. 中华人民共和国地表水环境质量标准[S].
- [8] 蔡文贵, 林钦, 贾晓平, 等. 考洲洋重金属污染水平与潜在生态危害综合评价[J]. 生态学杂志, 2005, **24**(3): 343-347.
- [9] 林洪瑛, 韩舞鹰. 珠江口伶仃洋枯水期十年前后的水质状况与评价[J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(2): 28-31.
- [10] 陈奎, 周勇华, 张怀静. 东昌湖水体和表层沉积物重金属元素污染评价[J]. 中国海洋大学学报, 2012, **42**(10): 97-105.
- [11] 洪小筠. 闽江河口区水体氯离子浓度与电导率相关性研究[J]. 水利科技, 2010, (4): 31-32.
- [12] 江文胜, 苏健, 杨华, 等. 渤海悬浮颗粒物浓度分布和水动力特征的关系[J]. 海洋学报, 2002, **24**(增刊1): 212-217.
- [13] 陈泽夏. 长江口溶解铜、镍和镉的行为[J]. 海洋学报, 1986, **8**(1): 48-52.
- [14] 孙维萍, 潘建明, 吕海燕, 等. 2006 年夏冬季长江口、杭州湾及邻近海域表层海水溶解态重金属的平面分布特征[J]. 海洋学研究, 2009, **27**(1): 37-43.
- [15] 张亚男, 贺青, 陈金民, 等. 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[J]. 海洋学报, 2013, **35**(2): 178-186.
- [16] 刘启贞. 长江口细颗粒泥沙絮凝主要影响因子及其环境效应研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [17] 沈焕庭, 潘定安. 长江河口最大浑浊带[M]. 北京: 海洋出版社, 2001.
- [18] 李军, 陈吉余. 长江口拦门沙河段悬浮颗粒物表面的生化特性研究[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(4): 439-442.
- [19] 王永辰, 孙秉一. 河口区元素的平衡(Ⅲ)——黄河口镉的行为研究[J]. 海洋与湖沼, 1992, **23**(6): 606-611.
- [20] Elibaz-Poulitchet F, Huang W W, Martin J M S, *et al.* Biogeochemical behavior of dissolved trace elements in the Changjiang Estuary[A]. In: Yu G H, Martin J M, Zhou J Y. Biogeochemical study of the Changjiang Estuary[M]. Beijing: Ocean Press, 1990. 293-311.
- [21] 廖为权. 水质评价的浓度级数法[J]. 水文, 1992, (3): 45-49.
- [22] 沈春燕, 冯波, 卢伙胜. 茂名放鸡岛海域水体重金属的分布与污染评价[J]. 海洋通报, 2008, **27**(5): 116-120.
- [23] 徐蕾. 综合指数评价法在地表水饮用水源地水质评价中的应用[J]. 农业与技术, 2013, **33**(4): 36-37.
- [24] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1979, **2**: 108-118.
- [25] 马力, 杨晓波, 佟成治, 等. 辽宁省浑河流域底质中重金属元素地球化学特征[J]. 岩矿测试, 2008, **27**(3): 184-188.
- [26] 董路明, 路永正, 李鱼, 等. 吉林省部分河流与湖泊表层沉积物中重金属的分布规律[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2005, **35**(1): 91-96.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i> (3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i> (3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i> (3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i> (3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i> (3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i> (3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i> (3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i> (3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i> (3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i> (3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i> (3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i> (3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i> (3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i> (3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i> (3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i> (3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i> (3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i> (3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i> (3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i> (3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i> (3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i> (3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i> (3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i> (3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i> (3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing (3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang (3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i> (3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i> (3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i> (3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang (3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i> (3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i> (3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i> (3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i> (3632)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人