

长江口滨岸重金属含量、形态及其分布特征

李亭亭¹, 王京刚^{1*}, 王颖^{2*}, 李丽芳¹, 尹世磊¹

(1.北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2.北京师范大学环境学院 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要:采集长江口南支、北支滨岸表层水体及沉积物样品,分析了其中7种重金属 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 和类金属 As 的含量以及表层沉积物中重金属的形态,并对其分布特征和生态风险进行分析。结果表明:表层水中7种重金属和类金属 As 含量均小于地表水 I 类标准;沉积物中 As、Cr、Ni 平均浓度大于效应临界浓度 TEL 值,具有潜在的生态风险;与 2007 年相比,沉积物中所有重金属平均含量均有所升高;由于沿岸排污、支流污染物输入,南支沉积物中多数重金属含量高于北支。重金属形态分析表明,Cd 由于具有较高的离子交换态和碳酸盐结合态,生态风险较大。相关分析结果表明,除 Hg 和 As 外,沉积物中其他重金属之间均呈现较明显的正相关关系,多数重金属与活性铁铝氧化物、锰、TOC 含量有明显的相关性。

关键词:长江口;沉积物;重金属;形态;生态风险

中图分类号:X503 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1189-08 doi:10.11654/jaes.2014.06.020

Contents, Forms and Distributions of Heavy Metals in Surface Water and Sediments from Yangtze Estuary

LI Ting-ting¹, WANG Jing-gang^{1*}, WANG Ying^{2*}, LI Li-fang¹, YIN Shi-lei¹

(1.College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Contents, forms and distributions of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) and metalloid As in surface water and sediments from the nearshore zones of the Yangtze Estuary were studied. Concentrations of all heavy metals and metalloid As in the surface water were lower than the Class I levels of GB 3838—2002 Surface Water Environment Quality Standards, whereas the mean concentrations of all metals in the sediments were higher in 2012 than in 2007. The concentrations of most metals in the sediments were higher from the southern than from the northern branch, due to more inputs of sewage and pollutants. The median concentrations of As, Cr and Ni in the sediments were higher than the threshold effect levels (TEL), implying potential ecological risks. Fractionations showed that As, Cr and Ni in the sediments were mainly present in the residual fraction. High Cd in the exchangeable and carbonate bound fractions indicated a higher ecological risk. There were obviously positive correlations between all metals with an exception of Hg and As. All metals had positive correlations with active iron and aluminum oxides and Mn except Zn, and with TOC except Hg.

Keywords: Yangtze estuary; sediment; heavy metals; fractions; ecological risk

重金属由于其毒性、持久性及难降解性已成为严重的环境问题^[1]。近些年来随着工业的高速发展,大量重金属污染物排入河口区及附近海域。这些重金属在河口区经历吸附、解析、沉淀再悬浮等复杂的物理、化学、生物反应,致使大部分重金属转移到固相中并沉

积在河口区和邻近海域^[2]。由于河口地区特殊的水文环境,进入河口的重金属通常能够吸附在沉积物中并能长期稳定存在,直接对河口生物产生严重的威胁^[3]。同时,随着河口物理化学条件的改变,沉积物中重金属会解吸并释放到水体中对水环境安全产生长期危害^[4-5]。因此,研究重金属的含量与分布对评估河口地区生态风险具有重要的意义。

长江口作为中国第一大河口,年输水量为 $9.282 \times 10^{11} \text{ m}^3$,年输沙量为 $5 \times 10^8 \text{ t}$,其水文水力条件对该水域沉积再悬浮、污染物形态分布具有重大影响^[6-7]。近 20 年来,伴随着经济的迅速发展,长江流域及武汉、

收稿日期:2013-09-23

基金项目:国家重点基础研究计划(973)项目(2010CB429-003);国家自然科学基金(21177013);国家国际科技合作专项项目(2013DFR90290)

作者简介:李亭亭(1989—),女,硕士研究生,主要从事水体中污染物的环境行为过程研究。E-mail:littingting913@163.com

*通信作者:王京刚 E-mail:jingg-wang@163.com

上海等沿岸城市排污量发生着剧烈的变化,同时围绕长江的一些重大水利工程的建设如南水北调工程和三峡工程等,势必会影响长江口水沙径流量等水物理化学环境,进而对长江口重金属的含量分布造成影响^[8]。近年来,国内外许多学者已开展了长江口及近海沉积物重金属污染状况研究^[9-11],但迄今为止,多数关注的是2009年前的长江口南支及近海区域,而在三峡工程完工之后,长江口南支、北支重金属污染分布特征的系统研究还相对较少。

本文重点研究三峡工程完工之后长江口南支、北支表层水体和沉积物中重金属含量和形态分布,探讨各重金属之间、重金属与活性铁铝锰及TOC之间的相关性,对比分析南支、北支沉积物重金属污染状况,为长江口重金属污染防治提供参考依据。

1 材料与方法

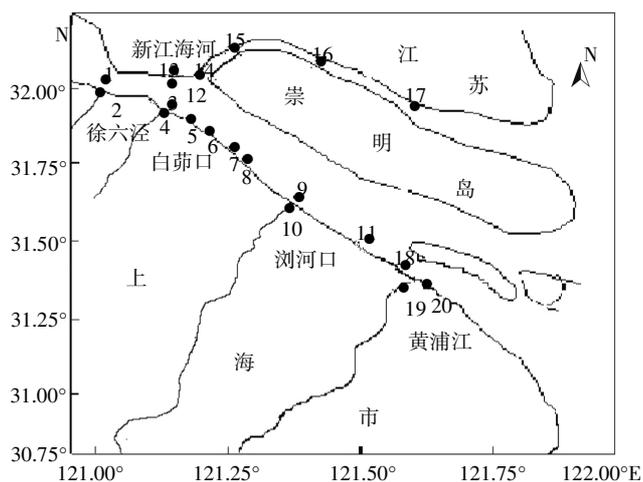
1.1 研究区域及样品采集

于2012年5月在长江口南支、北支采集表层水体及表层沉积物样品,采样位点如图1所示。取表层0~5 cm沉积物作为表层沉积物,均用抓斗采样器采集,沉积物样品保存在铁盒中置于冷暗处,带回实验室。表层水在水面以下0.5 m处采集。

1.2 样品处理与分析方法

1.2.1 样品预处理

采集的沉积物样品在60℃下风干过100目筛后



1 徐六泾江心;2 徐六泾江边;3 白茆口江心;4 白茆口江边;5 新海村;6 钱泾闸;7 七丫口;8 杨林闸;9 浏河口河中;10 浏河口河边;11 石洞口;12 新江海河河中;13 新江海河河边;14 浒通河;15 青龙港;16 临江镇;17 启东港;18 宝杨码头;19 黄浦江入口;20 石化石油码头

图1 长江口水体和沉积物采样点位图

Figure 1 Sites for water and sediment samples in the Yangtze Estuary

在干燥箱中保存,水样过0.45 μm的醋酸纤维膜后低温保存。

称取一定量预处理过的沉积物样品用HNO₃+HF+HClO₄进行微波消解后,在300℃下蒸至近干时加入HF和HNO₃,继续加热。用HNO₃定容后用于重金属总量分析。

湖底沉积物重金属顺序提取形态标准物质(GBW07436、GSS22、GSS23和GSS24)购自中国计量科学研究院;HCl(36%~38%)和H₂SO₄(98%)购自北京化工厂;HNO₃(65%)购自西陇化工;As标液购自国家标准物质中心。其他所需药品均购自国药集团。

1.2.2 沉积物粒径分析

取0.5 g左右表层沉积物,经分散剂充分分散后,利用激光粒度仪(美国S3500, Microtrac公司)进行测定,获取沉积物粒级全谱分布。

1.2.3 沉积物中重金属形态分析

根据 Tessier 提出的化学连续提取法,将沉积物中重金属的形态分为:离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、可氧化态和残余态五种形态^[12]。具体提取程序为:

离子交换态:向残渣中加入25 mL 1 mol·L⁻¹氯化镁溶液,在25℃、200 r·min⁻¹下振荡2 h,之后于4000 r·min⁻¹下离心20 min。滤取上清液待分析,其残余物再加超纯水20 mL离心清洗。

碳酸盐结合态:向残渣中加25 mL 1 mol·L⁻¹醋酸钠溶液摇匀,在25℃、200 r·min⁻¹下振荡5 h,之后于4000 r·min⁻¹下离心20 min。滤取上清液待分析,其残余物再加超纯水20 mL离心清洗。

铁锰氧化态:向残渣中加入50 mL 0.04 mol·L⁻¹盐酸羟胺溶液,在25℃、200 r·min⁻¹下振荡6 h,之后于4000 r·min⁻¹下离心20 min。滤取上清液待分析,其残余物再加超纯水20 mL离心清洗。

可氧化态:向残渣中加入3 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃和5 mL 30% H₂O₂,在(83±3)℃的恒温水浴锅中保温1.5 h后补加3 mL 30% H₂O₂,继续在水浴锅中保温1 h。取出冷却至室温后,加入2.5 mL 醋酸铵(3.2 mol·L⁻¹)/硝酸溶液(20%),室温静置10 h后,于转速为4000 r·min⁻¹的离心机上离心20 min,滤取上清液待分析,其残余物再加超纯水20 mL离心清洗。

残渣态:残渣风干后称取0.20 g样品,加盐酸、硝酸、高氯酸混合酸(V:V:V=1:1:1)5 mL,浓氢氟酸5 mL,于电热板上加热后加3 mL浓HCl,定容后待测。

1.2.4 重金属及 TOC 测定分析

沉积物和水样中 As 和 Hg 采用原子荧光光谱法 (AFS)(XGY-1011A 型,国家工程中心实验工厂)检测,检出限分别为 0.4 、 $0.003 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 准确度为 98.24% 、 99.98% 。沉积物中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Mn、Zn 采用高分辨等离子体质谱法 (HR-ICP-MS)(X Series II, 美国热电公司)检测,检出限分别为 0.013 、 0.059 、 0.046 、 0.069 、 $0.317 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 5 、 $60 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 准确度分别为 99.95% 、 98.73% 、 99.88% 、 97.30% 、 99.61% 和 98.48% 、 98.31% 。活性 Fe 氧化物采用等离子体光谱法 (ICP-OES)(IRIS Intrepid II, 美国热电公司)检测,检出限为 $3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。每 5 个样品对应 1 个空白和 1 个标准样品,所测样品均设 3 个平行样,平行样的相对误差 $< 5\%$ 。沉积物的 TOC 采用元素分析仪 (EA3000, 美国科曼)检测。

1.3 描述性分析和多元分析

描述性数据分析包括最大值、最小值、中位数、平均值、标准偏差 (SD), 利用 SPSS 13.0 进行相关性分析及聚类分析^[28]。

2 结果与讨论

2.1 水体重金属含量及分布特征

长江口表层水体中 7 种重金属 (Cd、Cr、Cu、Hg、

Ni、Pb 和 Zn) 和类金属 As 在各采样点位浓度分布见图 2, 各采样点水样 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的含量范围分别为 $3.61\sim 1.80$ 、 $0.067\sim 0.031$ 、 $1.84\sim 1.35$ 、 $4.70\sim 1.89$ 、 $0.012\sim 0.002$ 、 $4.60\sim 0.41$ 、 $0.96\sim 0.08$ 、 $9.28\sim 1.99 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据 GB 3838—2002 地表水环境质量标准可知, 长江口 18 个采样点表层水体重金属含量远远小于地表水 I 类标准, 说明长江口水质较好。其中, 位点 8 (杨林闸)、16 (临江镇) 和 19 (黄浦江入口) 的重金属含量相对较高, 主要原因是杨林闸和临江镇附近存在大规模的化工产业园区, 大量电子行业和金属材料制造业。另外, 浏河^[13]、黄浦江^[14] 附近水域汇集了城镇生活垃圾、工业废水、码头船只等排放污染物, 也在一定程度上造成该水域重金属浓度高于其他位点^[15-16]。

2.2 表层沉积物重金属含量、形态及相关性分析

2.2.1 表层沉积物重金属含量与分布

表 1 列出了长江口 20 个采样点表层沉积物中重金属 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 和类重金属 As 含量、临界效应浓度值 (Threshold effect level, TEL)^[26]、必然效应浓度值 (Probable effect level, PEL)^[26]、沉积物粒径分布和 TOC 含量。其中 TEL 和 PEL 均指水体表层沉积物中某种重金属的总浓度, 以干重形式表达 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26], 它们可以用来对重金属的生物毒性进行

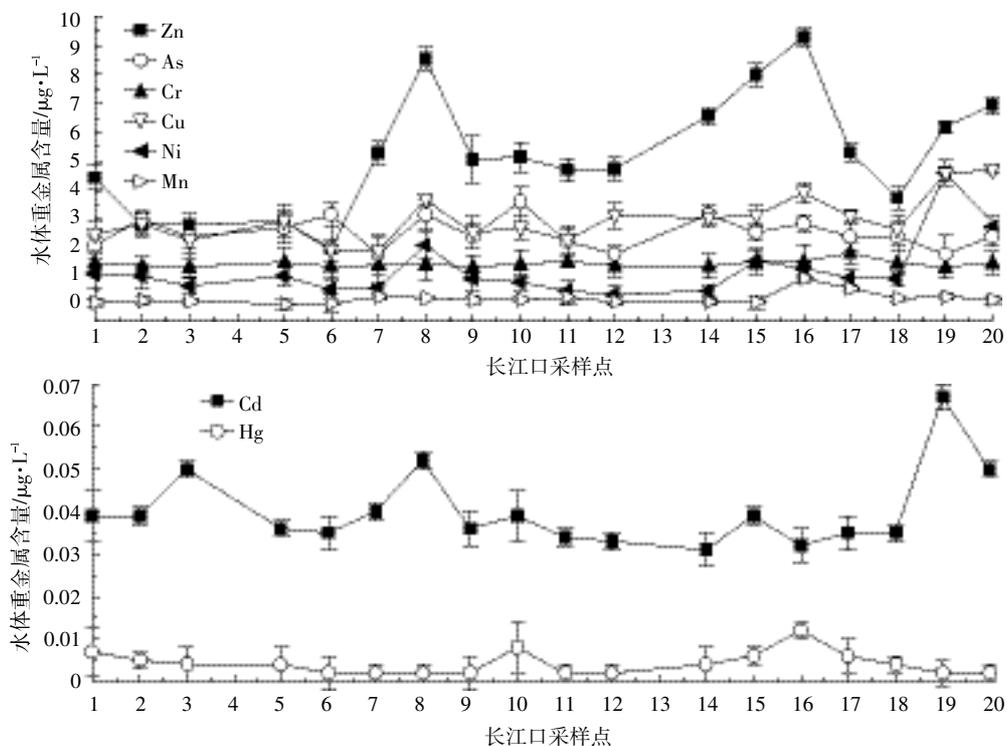


图 2 长江口表层水体重金属含量

Figure 2 Concentrations of heavy metals in the Yangtze Estuarine water

表1 长江口表层沉积物重金属含量、粒度组成及 TOC

Table 1 Heavy metal and TOC contents and particle sizes of sediments in the Yangtze Estuary

| 项目 | 最大值 | 最小值 | 中位值 | 算术平均值 | 标准偏差 | 变异系数 ^a | TEL | PEL | 2003年 ^[10] | 2007年 ^[8] |
|------------------------------|--------|-------|--------|--------|-------|-------------------|--------|--------|-----------------------|----------------------|
| As/mg·kg ⁻¹ | 14.56 | 6.09 | 9.16 | 9.42 | 2.46 | 0.26 | 7.20 | 42.00 | — | — |
| Cd/mg·kg ⁻¹ | 0.61 | 0.11 | 0.31 | 0.31 | 0.14 | 0.44 | 0.60 | 3.50 | 0.20 | 0.10 |
| Cr/mg·kg ⁻¹ | 117.50 | 56.16 | 88.73 | 89.27 | 16.91 | 0.19 | 42.00 | 160.00 | 95.70 | 75.90 |
| Cu/mg·kg ⁻¹ | 53.95 | 8.58 | 32.62 | 34.46 | 12.22 | 0.35 | 36.00 | 197.00 | 24.50 | 23.00 |
| Hg/mg·kg ⁻¹ | 0.27 | 0.01 | 0.11 | 0.11 | 0.05 | 0.49 | 0.17 | 0.49 | — | — |
| Ni/mg·kg ⁻¹ | 44.78 | 24.37 | 34.88 | 34.68 | 6.07 | 0.18 | 16.00 | 43.00 | 74.10 | 34.00 |
| Pb/mg·kg ⁻¹ | 42.89 | 16.98 | 29.81 | 30.33 | 7.08 | 0.23 | 35.00 | 91.00 | 26.90 | 20.00 |
| Zn/mg·kg ⁻¹ | 163.08 | 54.25 | 114.15 | 111.36 | 32.50 | 0.29 | 123.00 | 315.00 | 80.00 | 95.80 |
| 粘土(<4 μm)/% | 4.46 | 0.00 | 1.04 | 1.25 | 40.27 | 32.32 | | | | |
| 粉砂(4~63 μm)/% | 91.50 | 0.00 | 72.26 | 61.01 | 19.74 | 0.32 | | | | |
| 砂(>63 μm) ^[27] /% | 100.00 | 6.79 | 37.35 | 37.74 | 22.59 | 0.60 | | | | |
| TOC/% | 1.31 | 0.10 | 0.63 | 0.03 | 0.30 | 9.42 | | | | |

注:a 变异系数=标准偏差/算术平均值。

判别。当污染物浓度高于 TEL 低于 PEL 时,可能发生不利于生物的毒性效应。当污染物浓度高于 PEL 时,不利于生物的毒性效应将频繁发生。利用 TEL 和 PEL 值判断生物毒性,可信度高,可预测性较好,能够迅速辨别具有潜在生物毒性风险的重金属和污染区域。

本文以临界效应浓度值(TEL)和必然效应浓度值(PEL)为标准讨论长江口表层沉积物重金属污染状况^[7]。可以看出,长江口 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的平均含量均小于 TEL,污染不明显。而 As、Cr、Ni 的平均含量明显大于 TEL,尤其 Cr、Ni 超过 TEL 接近一倍,说明这三种重金属在长江口沉积物中有一定的富集,对长江口区域环境具有潜在的威胁。在表 1 中还可以看出,与三峡工程一期蓄水早期(2003 年)相比,三峡工程初期运行期(2007 年)长江口沉积物中 Cu、Cr、Pb、Cd 和 Ni 的平均含量均有所降低,只有 Zn 的含量略有增加。而三峡工程完工,正式运行期(2010 年)长江口表层沉积物中所有重金属平均含量相比 2007 年的数据均有所升高,说明三峡工程对长江口沉积物中重金属含量有很大的影响。三峡工程试运行以来,重金属在长江口沉积物中有一定程度的富集。图 3 是各采样点重金属平均含量与 TEL 的比较。

在图 3a 中可以看出,85%的沉积物样品中 As 含量大于 TEL,同时所有样品中 Cr 和 Ni 含量都大于 TEL。环境中 As 与人类活动密切相关,例如采矿、冶金、燃料燃烧等^[8]。点位 5(新海村)和 7(七丫口)为生活密集区,生活排污较大,而 18(宝杨码头)和 20(石化码头)处于上海市郊,当地工业发达、码头停泊船只数量巨大,因此这些采样点的表层沉积物中 As 含量

明显偏大。由于岸边附近地区采矿、冶炼、电镀、油漆颜料制造等工业的存在,使得所有采样位点的 Cr 和 Ni 污染严重,其中采样位点 2、5 和 19 处 Cr 含量较高,5、18、19、20 处 Ni 含量较高,采样位点 2 周围存在电镀厂和冷轧厂,而 18、19、20 都位于黄浦江入口附近,携带了上海市大量工业废水。另外,采样位点周围的码头和石油化工厂,也都是导致沉积物中 Cr、Ni 含量高的原因^[9]。

表层沉积物中 Cu、Pb 和 Zn 含量与 TEL 比值大于 1 小于 1.5 的比例分别占所采样品的 35%、30%和 35%(图 3b)。采样点 2、5、7、18、19、20 的 Cu、Pb 和 Zn 含量大于其他点,与周围分布工厂、石油石化、码头等有很大关系。另外,这六个采样点沉积物的 TOC 值相对较高,说明 TOC 与重金属含量具有较大的相关性。有文献报道^[20],有机质和重金属能够络合生成复杂的络合态金属,这种络合态金属绝大多数被固定在沉积物中并比较稳定。

对于 Cd 和 Hg(图 3c),除了位点 16 临江镇沉积物 Hg 含量大于 TEL,其他位点 Cd 和 Hg 含量都小于 TEL 值。说明长江口表层沉积物 Cd 和 Hg 污染不明显。

对比南支(位点 1~11、18~20)和北支(位点 12~17)表层沉积物中重金属浓度可以看出,南支的平均含量都大于北支,与陈沈良的研究结果一致^[21]。重金属的地域差异与水动力作用、沿岸排污状况密切相关。在南岸有多条支流汇入,如浏河口、石洞口和流经上海市的黄浦江,支流中大量的污染物输入南支;同时南岸工业发达,码头石化工厂较多,排放的污染物

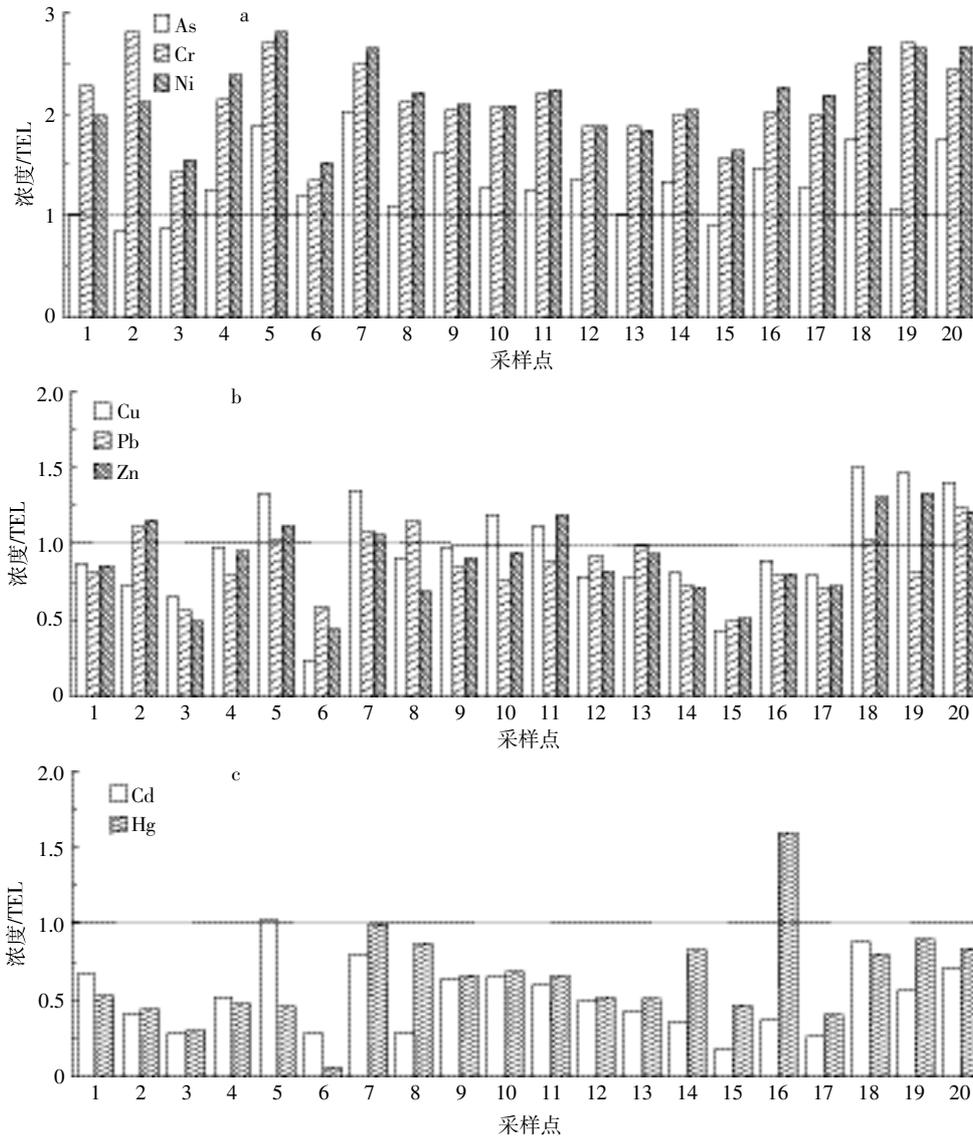


图3 长江口采样点各重金属平均含量与效应临界浓度(TEL)的比较

Figure 3 Ratios of heavy metal concentrations to the threshold effect levels(TEL) in sediments from the Yangtze Estuary

直接进入长江口处被悬浮颗粒吸附捕集,随后在长江口径流和洋流的双重作用下发生沉降等^[22],造成南支沉积物重金属的累积。

2.2.2 表层沉积物重金属和类重金属形态分析

表层沉积物样品中重金属 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 及 Zn 和类重金属 As 的五种形态(离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、可氧化态、残渣态)平均含量分布如图 4 所示。

结果表明,Cd 离子交换态和碳酸盐结合态分别为 33%和 29%左右,离子交换态能被常见阳离子交换并被生物利用;pH 值变小时,沉积物中的碳酸盐结合态易转化为溶解态,进而被生物利用,产生较大的生态风险。这说明长江口沉积物中 Cd 元素生物利用

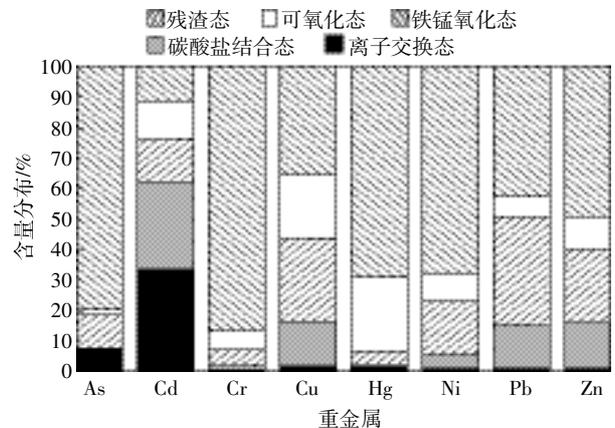


图4 长江口沉积物8种重金属形态分布

Figure 4 Distribution of heavy metal fractions in sediments from the Yangtze Estuary

性高,对环境具有潜在的生态风险,与方盛荣等的研究结果一致^[20]。

Zn、Pb、Cu 残渣态占 35%~50%,其他形态主要以碳酸盐结合态和铁锰结合态存在,分别占总量的 15% 和 30%左右。铁锰结合态包括沉积物中被铁锰氧化物吸附和包裹的重金属,表现出专属吸附性较强,但在还原环境中易被释放。因此,沉积物中 Zn、Pb、Cu 有潜在的生态风险,当 pH 值变小时,可转化成溶解态被生物利用。这与毕春娟等研究长江口潮滩沉积物结论一致^[23]。

Ni 和 Hg 的残渣态约占 69%,Cr 和 As 残渣态约占 80%,说明长江口沉积物中 Ni、Hg、Cr、As 稳定性好,对环境影响较小。

2.2.3 相关性分析

长江口表层沉积物重金属、类金属之间及金属与沉积物性质的相关性如表 2 所示。可以看出,除了 Hg 和 As 之外,沉积物中其他重金属之间均呈现较明显的正相关关系。Hg 与其他重金属相关系数在 0.1~0.5 之间,As 除了与 Cd、Cu、Ni 有一定的相关性,与其他几种重金属相关系数都小于 0.5,相关性较低,与牛红义等的研究结果相近^[24]。Cu 和 Ni 的相关系数最大为 0.907,Pb 与 Cr、Zn、Ni 有明显相关性,Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 之间的相关系数都在 0.7 以上,有显著的相关性,说明这几种重金属在长江口表层沉积物中具有相同的来源(燃料燃烧、印刷、电镀等工业),并表现出相似的迁移与累积的变化趋势,有相似的地球化学行为。这与方圣琼等对长江口潮滩沉积物重金属相关性研究相似^[25]。

长江口沉积物中 7 种重金属和 As 与 Mn、活性 Fe₂O₃ 和活性 Al₂O₃ 相关分析表明,除了 Zn 外,其他重金属和 As 与 Mn、活性 Fe₂O₃ 和活性 Al₂O₃ 都有一定的相关性,尤其是 As、Cu 和 Ni 与 Mn、活性 Fe₂O₃ 和活性 Al₂O₃ 相关性显著,相关系数在 0.7 以上。这可能由于沉积物中活性铁铝、锰化合物可通过表面配位反应吸附重金属,从而影响沉积物对金属的吸附能力,致使大部分金属都和活性铁铝、锰有着显著的相关性^[22]。

沉积物中重金属和 As 与 TOC 相关分析表明,除了 Hg,其他元素与 TOC 相关系数在 0.66~0.93 之间,具有显著的相关性。沉积物中的 TOC 能与金属络合生成复杂的络合态金属,被固定在沉积物中,不易释放^[20]。TOC 与金属相关性由大到小的顺序为 Ni、Cu、Cr、Zn、Cd、As、Pb、Hg,这也反应了 TOC 与金属结合能力的强弱。

通过对长江口 20 个不同采样点的 7 种重金属和 As 含量的聚类树状分析可知,采样点主要分成两个主类,每一类的采样点重金属含量、分布来源等都有相似的特征。其中一类(包含采样点 5、7、18、19、20)代表了长江口滨岸 7 种重金属和 As 浓度较高的采样点,另一类(其余 15 个采样点)代表了中等或较低浓度的采样点。样点 5(新海村)和样点 7(七丫口)为生活密集区,生活排污较大;样点 18(宝杨码头)和样点 20(石化码头)处于上海市郊,当地工业发达、码头停泊船只数量较多,污染较为严重;样点 19 为长江口最大支流黄浦江汇入口,黄浦江流经上海,汇集了大量工业生活污水。对该类采样点需要在生态修复过程中优先考虑。

表 2 长江口表层沉积物重金属之间及重金属与沉积物性质的相关性

Table 2 Correlations between heavy metals and between heavy metals and sediment characteristics in the Yangtze Estuary

| | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Ni | Pb | Zn |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| As | 1.000 | | | | | | | |
| Cd | 0.733** | 1.000 | | | | | | |
| Cr | 0.392 | 0.678 | 1.000 | | | | | |
| Cu | 0.642** | 0.813** | 0.773** | 1.000 | | | | |
| Hg | 0.391 | 0.185 | 0.362 | 0.501* | 1.000 | | | |
| Ni | 0.691** | 0.745** | 0.855** | 0.907** | 0.502* | 1.000 | | |
| Pb | 0.462* | 0.545* | 0.725** | 0.598** | 0.323 | 0.653** | 1.000 | |
| Zn | 0.434 | 0.746** | 0.886** | 0.856** | 0.344 | 0.823** | 0.674** | 1.000 |
| Mn | 0.875** | 0.657** | 0.524* | 0.744** | 0.562** | 0.790** | 0.588** | 0.474* |
| 活性 Al ₂ O ₃ | 0.862** | 0.657* | 0.629* | 0.798** | 0.574** | 0.887 | 0.569* | 0.600* |
| 活性 Fe ₂ O ₃ | 0.559** | 0.592** | 0.704* | 0.870** | 0.591** | 0.838** | 0.662** | 0.763* |
| TOC | 0.698** | 0.811** | 0.867** | 0.867** | 0.429 | 0.928** | 0.668** | 0.855** |

注:** Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed). * Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed).

3 结论

(1)长江口表层水体中重金属和类重金属平均浓度大小为 $Zn > Cu > As > Cr > Ni > Pb > Cd > Hg$, 均小于地表水 I 类标准,说明长江口水质较好。

(2)长江口表层沉积物中 As、Cr 和 Ni 含量大于效应临界浓度 TEL 值,但多数为残渣态;Cd 虽然平均浓度低于 TEL 值,但离子交换态和碳酸盐结合态较高,易释放到水体中。长江口南支沉积物中重金属含量高于北支。

(3)相关分析表明,除了 Hg 和 As 外,长江口沉积物其他重金属之间均呈现较明显的正相关关系;除了 Zn 外,其他重金属与 Mn、活性 Fe_2O_3 和活性 Al_2O_3 含量有一定的相关性;除了 Hg 外,其他重金属与 TOC 显著相关。聚类分析结果表明,南岸的黄浦江、码头和生活密集区重金属污染浓度较高。

参考文献:

- [1] Zhao S, Feng C H, Yang Y R, et al. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 30 (241-242): 164-172.
- [2] 王培. 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: 12-16.
WANG Pei. Study on environmental geochemistry of heavy metals in sediments of Changjiang Estuary and adjacent area[D]. Tsmqtao: Ocean University of China, 2008: 12-16.
- [3] Wang Y J, Zhou L M, Zheng X M, et al. Dynamics of arsenic in salt marsh sediments from Dongtan wetland of the Yangtze River estuary, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(12): 2113-2121.
- [4] Martino M, Turner A, Nimmo M, et al. Resuspension reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77(2-3): 171-186.
- [5] Zhou S, Feng C H, Wang D X, et al. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments' properties and metal speciation[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 977-984.
- [6] Yao Q Z, Zhang J, Wu Y, et al. Hydrochemical processes controlling arsenic and selenium in the Changjiang River(Yangtze River) system[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(1): 93-104.
- [7] Wen Y B, Yang Z F, Xia X Q. Dissolved and particulate zinc and nickel in the Yangtze River(China): Distribution, sources and fluxes[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 31: 199-208.
- [8] 张怀静, 翟世奎, 范德江, 等. 三峡工程一期蓄水后长江口悬浮体形态及物质组成[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(2): 1-10.
ZHANG Huai-jing, ZHAI Shi-kui, FAN De-jiang, et al. Form characteristics and substance constituents of suspended matters in the Yangtze river estuary area after the first-stage storage of the Three Gorges Project[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 1-10.
- [9] 董爱国, 翟世奎, 于增慧, 等. 长江口海域表层沉积物重金属元素的潜在生态风险评价[J]. 海洋科学, 2010, 34(3): 69-75.
DONG Ai-guo, ZHAI Shi-kui, YU Zeng-hui, et al. Evaluation on potential ecological risk of the heavy metals in the surface sediments of the Changjiang(Yangtze) estuary and its adjacent coastal area[J]. *Marine Sciences*, 2010, 34(3): 69-75.
- [10] 孟翊, 刘苍宇, 程江. 长江口沉积物重金属元素地球化学特征及其底质环境评价[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(3): 37-42.
MENG Yi, LIU Cang-yi, CHENG Jiang. Geochemical characteristics of heavy metal elements in the surface sediments in the Yangtze river estuarine area and evaluations of the bed materials[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2003, 23(3): 37-42.
- [11] 吴国元. 长江河口南支南岸潮滩底质重金属污染与评价[J]. 海洋环境科学, 1994, 13(2): 45-51.
WU Guo-yuan. The Yangtze river estuary seabed south south branch of tidal flat heavy metal pollution and evaluation[J]. *Marine Environmental Science*, 1994, 13(2): 45-51.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [13] 吴新华. 长江口南支河段水质污染特性分析[J]. 水利水电情报, 2001, 22(15): 11-13.
WU Xin-hua. The water pollution characteristics analysis of Yangtze river south branch[J]. *Express Water Resources and Hydropower Information*, 2001, 22(15): 11-13.
- [14] 王金辉, 沈庆红, 雒伟民. 关于黄浦江水系表层沉积物的现状研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(1): 11-15.
WANG Jin-hui, SHEN Qing-hong, LUO Wei-min. Status quo study on surface sediment of Huangpu River water system[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2001, 20(1): 11-15.
- [15] 钱宇红, 田立. 海门市地表水污染现状及治理对策[J]. 地下水, 2009, 31(5): 86-88.
QIAN Yun-hong, TIAN Li. Surface water pollution situation and countermeasures in Haimen[J]. *Ground Water*, 2009, 31(5): 86-88.
- [16] 黄清辉, 沈焕庭, 茅志昌. 长江河口溶解态重金属的分布和行为[J]. 上海环境科学, 2001, 20(8): 372-377.
HUANG Qing-hui, SHEN Huan-ting, MAO Zhi-chang. Distribution and behaviour of dissolved heavy metals in River Yangtze Estuary[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2001, 20(8): 372-377.
- [17] Smith S L, MacDonald D D, Keenleyside K A, et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1996, 22(3): 624-638.
- [18] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review[J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 201-235.
- [19] Li Y, Li S Y, Yang H N. The adsorption of Cr(III) on humic acid of the tideland sediments [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2006, 25(2): 158-161.
- [20] 方盛荣, 徐颖, 魏晓云, 等. 典型城市污染水体底泥中重金属形态分布和相关性[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2066-2070.

- FANG Sheng-rong, XU Ying, WEI Xiao-yun, et al. Morphological distribution and correlation of heavy metals in sediment of typical urban polluted water bodies[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6):2066-2070.
- [21] 陈沈良, 周菊珍, 谷国传. 长江河口主要重金属元素的分布和迁移[J]. 广州环境科学, 2001, 16(1):9-13.
CHEN Shen-liang, ZHOU Ju-zhen, GU Guo-chuan. The distribution and shift of heavy metal elements in Changjiang Estuary[J]. *Guangzhou Environmental Sciences*, 2001, 16(1):9-13.
- [22] 赵 健, 毕春娟, 陈振楼. 长江口潮滩沉积物中活性重金属的空间分异及控制机制[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(11):1020-1025.
ZHAO Jian, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou. Spatial variation of active heavy metals in intertidal sediments of the yangtze estuary[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(11):1020-1025.
- [23] 陈振楼, 毕春娟, 李丽娜, 等. 长江口潮滩沉积物重金属形态及其分布[C]. 武汉, 2003:132.
CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, LI Li-na, et al. Speciation and distribution of heavy metals in sediments of Yangtze estuary[C]. Wuhan, 2003:132.
- [24] 牛红义, 吴群河, 陈新庚. 珠江(广州河段)表层沉积物中重金属的分布特征及相关性研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):954-959.
NIU Hong-yi, WU Qun-he, CHEN Xin-geng. Distribution characteristics and correlations of heavy metals in the surface sediments in Guangzhou section of the Pearl River[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):954-959.
- [25] 方圣琼, 胡雪峰, 徐 巍, 等. 长江口潮滩沉积物的性状对重金属累积的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(5):586-589.
FANG Sheng-qiong, HU Xue-feng, XU Wei, et al. Influence of properties of sediments from tidal flat in the yangtze river estuary to heavy metal accumulation[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5):586-589.
- [26] 王立新, 陈静生, 刘华民. 应用生物效应数据库法建立沉积物重金属质量基准的初步研究:以渤海锦州湾海洋沉积物为例[J]. 内蒙古大学学报:自然科学版, 2004, 35(4):467-472.
WANG Li-xin, CHEN Jing-sheng, LIU Hua-min. Research on deriving sediment quality criteria for heavy metals using the biological effect database approach as Jinzhou gulf, Bohai sea an example[J]. *Journal of Inner Mongolia University: Natural Science Edition*, 2004, 35(4):467-472.
- [27] Zhu L, Ye W, Zhou S, et al. Grain-size features of red earth in mid-subtropics[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2006, 26(5):586.
- [28] Liang S, Zhang T, Jia X. Clustering economic sectors in China on a life cycle basis to achieve environmental sustainability[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2013, 7(1):97-108.