

黄河上游青川甘段表层沉积物重金属分布特征及风险评价

李 聪, 王振斌, 高云霓, 李学军, 张景晓, 董 静, 张 曼, 高肖飞, 李 政

(河南师范大学水产学院, 河南新乡 453000)

摘要:评价黄河上游表层沉积物重金属生态风险水平, 探讨重金属污染源, 为科学保护黄河上游生态敏感区提供理论支撑。2020年9月选取黄河干流青川甘段以及主要支流(白河、黑河、洮河、湟水)18个位点。采集表层沉积物样品, 分析铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)等8种重金属元素含量的空间分布特征和来源, 采用内梅罗综合污染指数法、地累积指数法和潜在生态危害指数法进行风险评价。结果显示, 沉积物中As和Hg平均含量分别为11.740 mg/kg和0.034 mg/kg, 分别富集1.3倍和1.0倍, 其他6种重金属含量均低于中国水系沉积物背景值。As富集程度最高, 内梅罗综合污染指数最高, 为中度污染, 但潜在生态风险远低于Hg和Cd。Hg的潜在生态危害值最高, 为40.29, 中等级别, 其次为Cd。根据主成分分析和相关性分析结果推测, 部分断面较高的As、Hg和Cd污染程度和生态风险主要受人类活动影响, 如干流的龙羊峡库区出水口(G5)、支流洮河的西寨大桥(T1)、黑河的大水(H2), 应加强监控。

关键词:沉积物; 重金属; 黄河上游

中图分类号: X826 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2024)02-0063-10

沉积物是任何可被流体流动所移动的微粒, 这些微粒最终沉积在水或其他液体底部(范成新等, 2021)。沉积物位于水圈、土壤圈、岩石圈和生物圈的自然交汇点, 是评估水生态系统污染的重要来源(Varol, 2011)。重金属因其高毒性、难降解、易富集和食物链放大等生态环境效应被认为是形成沉积物生态风险的最重要污染物(Davutluoglu et al, 2011; Liu et al, 2015)。沉积物中重金属不仅可直接毒害底栖生物, 还能通过赋存形态改变和释放作用, 重新回到水柱中, 产生二次污染(范成新等, 2021), 最终可能通过食物链危害人类健康(Suresh et al, 2015; Varol, 2011)。因此, 加强重点流域重金属污染监测和评价对流域水生态系统管理具有重要指导作用。

黄河是中国第二、世界第五长河, 泥沙量大是其重要特征。近年来, 已有一些针对黄河流域沉积物重金属的研究报道, 但主要集中在黄河中下游的特

定区域, 如河口湿地(Bai et al, 2012; Qz et al, 2021)、郑州黄河湿地(Cheng et al, 2012)、下游支流(Yong et al, 2018; Fan et al, 2008; Zhang et al, 2018)等。黄河青(青海省)川(四川省)甘(甘肃省)段主体位于青藏高原黄河的源头区。该地区海拔高, 生态环境脆弱, 地理气候复杂(Li et al, 2015)。黄河上游青海和四川段主要以农业、矿业和畜牧业为支柱产业, 而甘肃段分布着兰州、白银等工业基地和新兴城市, 采矿和冶炼工业发达, 随着气候变暖和人类社会经济活动的加剧, 黄河上游环境污染风险不断增加(Shang et al, 2015)。通过对2000–2020年黄河流域沉积物中8种重金属含量的调查显示, 黄河上游沉积物风险程度最高(庞阔等, 2022)。对黄河干流49个断面表层沉积物重金属样品的分析结果也显示, 相较于其他区域, 上游甘宁蒙段重金属污染的潜在生态风险较大(王韬轶等, 2022)。然而, 对黄河上游青川甘区域沉积物重金属的调查较少, 且主要集中在干流(Shang et al, 2015)。

基于上述背景, 本研究采集黄河上游青甘川段干流和主要支流(白河、黑河、洮河、湟水)表层沉积物样品, 选择在黄河流域含量差异明显或污染风险相对较大的Cr、As、Hg、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb等8种重金属(庞阔等, 2022), 分析各种重金属元素含量分布规律, 以地累积指数法和内梅罗指数法评价重金属污染程度, 以潜在生态风险指数法评价重金属生态风险水平, 并初步探讨重金属污染源, 以期科学保护黄河上游生态敏感区提供理论支撑。

收稿日期: 2022-01-20 修回日期: 2024-01-30

基金项目: 国家高端外国专家引进计划(G2021026024L); 河南省重大公益专项(201300311300); 河南师范大学培育基金(校2021PL05)。

作者简介: 李聪, 1994年生, 男, 硕士, 研究方向为水生态保护。
E-mail: 2395433537@qq.com

通信作者: 高云霓, 1982年生, 女, 博士后, 副教授, 主要从事水生态健康评价和水化学及生态学研究。E-mail: gaoyun@htu.cn

李学军, 1967年生, 男, 博士, 教授, 主要从事水生生物资源保护开发和水产动物遗传育种方面研究。E-mail: xjli@htu.cn

1 材料与方法

1.1 样点布置与样品采集

2020年9月在黄河上游青川甘段设置18个位点进行沉积物样品采集(表1),18个位点中黄河干流(G)有8个位点,支流10个位点。各支流中,洮河(T)4个位点,白河(B)、黑河(H)、湟水(S)各设置2个位点(图1)。

使用彼得森采泥器采集水表层10 cm的沉积物样品。采集好的样品剔除其中大型砂石、生物残体和树枝等异物后装入聚乙烯样品袋中,封口并贴上标签,运回实验室测定。

表1 黄河上游青川甘段表层沉积物采样位点

Tab.1 Sampling site information of surface sediments in the Qingchuangan section of upper Yellow River

序号	点位名称	点位编号	国控位点	经度/°	纬度/°	所在水体
1	鄂陵湖	G1	否	97.696	34.8994	黄河
2	黄河沿	G2	否	98.1723	34.8863	黄河
3	红原	B1	否	102.5365	32.8044	白河
4	唐克	B2	是	102.4615	33.4109	白河
5	若尔盖	H1	是	102.9333	33.6001	黑河
6	大水	H2	否	102.3583	33.9724	黑河
7	玛曲	G3	是	102.0802	33.9607	黄河
8	龙羊峡水库库尾	G4	否	100.2815	35.7354	黄河
9	龙羊峡库区出水口	G5	是	100.9212	36.1227	黄河
10	西寨大桥	T1	是	103.7911	34.4967	洮河
11	陈旗村	T2	是	103.8401	34.7075	洮河
12	洮园桥	T3	是	103.786	35.5817	洮河
13	红旗	T4	否	103.5919	35.7808	洮河
14	小川	G6	否	103.2942	35.9521	黄河
15	金滩	S1	是	101.0702	36.8417	湟水
16	湟水桥	S2	是	103.3489	36.1252	湟水
17	新城桥	G7	是	103.483	36.1678	黄河
18	什川桥	G8	是	103.9936	36.1513	黄河

1.2 样品测试与分析

沉积物样品置于实验室阴凉处风干后,除去比较明显的异物,剩余部分研磨过筛(100目,150 μm)后将样品混合均匀,装入自封袋中保存。称取一定量样品放入消解管中进行消解,采用硝酸-氢氟酸-高氯酸(HNO₃-HF-HClO₄)三酸微波消解后,电热板上150℃赶酸,冷却至室温后定容到50 mL,过0.45 μm滤膜后保存待测。主要检测指标包括铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)

和铅(Pb)。参照《中华人民共和国地质矿产行业标准》(DZ/T 0279.13-2016),采用原子荧光光度计(BAF-2000)测定消解液中As的含量。参照《中华人民共和国农业行业标准》(NY/T 1121.10-2006),采用原子荧光光度计(BAF-2000)测定消解液中Hg的含量。参照《中华人民共和国地质矿产行业标准》(DZ/T 0279.2-2016),采用射线荧光光谱仪(ZSX Primus II)测定消解液中Cr的含量。参照《中华人民共和国国家标准》(GB/T 14506.30-2010),采用电感耦合等离子体质谱仪(XSERIES 2)测定消解液中Ni、Cu、Zn、Cd、Pb的含量。为确保检测分析方法的精确性,测试过程中,插入空白样品、质控样品和平行样品,并将所有测试结果与标准沉积物样品进行对比,结果发现分析误差均<5%,表示测试结果准确可靠。

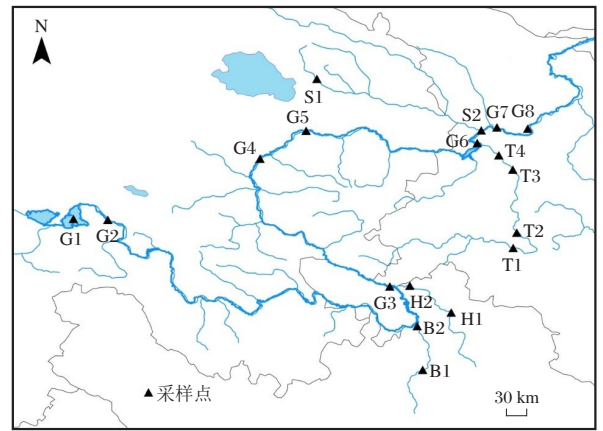


图1 采样位点分布

Fig.1 Location of the sampling sites

1.3 数据分析

基于Excel 2018进行数据处理和统计分析,采用ArcGIS10.2和Adobe Illustrator做位点分布图,利用SPASS 22.0对沉积物样品中重金属元素(Cr、As、Hg、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb)进行Pearson相关分析和主成分分析。

1.3.1 内梅罗综合污染指数 是当前国内外进行综合污染指数计算最常用的指数之一,可以全面反映各重金属对沉积物的不同作用,突出高浓度重金属对环境质量的影响(范拴喜等,2010)。按照公式①和②计算内梅罗综合污染指数,对黄河上游青川甘段沉积物的重金属污染情况进行评价。

$$P_i = \frac{C_i}{s_i} \quad (1)$$

$$P_{\text{综合}} = \sqrt{\frac{P_{i\text{max}}^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}} \quad (2)$$

式中： c_i 为沉积物中重金属*i*的实测浓度(mg/kg)； s_i 为重金属*i*的评价参比值，即为沉积物重金属的背景值(mg/kg)，参考中国水系沉积物重金属元素背景值(史长义等, 2016)。 P_i 为单个位点重金属*i*的单项污染指数； \bar{P}_i 是调查区域内所有位点

重金属*i*的单项污染指数平均值； P_{\max} 是调查区域内所有位点中重金属*i*的最大单项污染指数； $P_{\text{综合}}$ 为调查区域内重金属*i*的综合污染指数。根据 $P_{\text{综合}}$ 计算结果分为4个污染等级(范拴喜等, 2010)，具体评价标准见表2。

表2 沉积物重金属污染评价标准

Tab. 2 Heavy metal pollution criteria for sediment quality

内梅罗综合污染指数		地累积指数法		潜在生态危害指数法		
$P_{\text{综合}}$	污染程度	I_{geo}	污染程度	E_r	R_1	潜在危害等级
$P_{\text{综合}} \leq 1$	无污染	$I_{\text{geo}} < 0$	无污染	$E_r < 40$	$R_1 < 150$	轻微
$1.0 < P_{\text{综合}} \leq 2.0$	轻度	$0 \leq I_{\text{geo}} < 1$	轻度	$40 \leq E_r < 80$	$150 \leq R_1 < 300$	中等
$2.0 < P_{\text{综合}} \leq 3.0$	中度	$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	偏中度	$80 \leq E_r < 160$	$300 \leq R_1 < 600$	强
$3.0 < P_{\text{综合}}$	重度	$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	中度	$160 \leq E_r < 320$	$R_1 \geq 600$	很强
		$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	偏重度	$E_r \geq 320$		极强
		$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	重度			
		$I_{\text{geo}} \geq 5$	严重			

1.3.2 地累积指数 考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值，以及自然成岩作用对背景值的影响，用来反映沉积物中重金属富集程度(范拴喜等, 2010)。按照公式③计算地累积指数，评价黄河上游青川甘段表层沉积物的重金属污染情况。地累积指数分级评价标准如表2所示。为分析某个区域重金属复合污染情况，先计算该区域所有位点地累积指数的平均值 I_{geo}^i ，再按式④计算得到综合地累积指数 I_{tot} (王勤等, 2020)。该值越大表征受污染情况越严重。根据 I_{geo} 和 I_{tot} 计算结果，将重金属分为7个污染等级(杨帆等, 2022)，具体评价标准见表2。

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_i}{k \times B_i} \right] \quad (3)$$

$$I_{\text{tot}} = \sum I_{\text{geo}}^i \quad (4)$$

式中： C_i 是元素*i*在单个位点沉积物中的含量； k 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为1.5)，用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响； B_i 参考中国水系沉积物重金属元素背景值。

1.3.3 潜在生态危害指数 采用瑞典学者 Hakanson 在 1980 年提出的潜在生态危害指数，定量计算沉积物中重金属的潜在生态风险指数(范拴喜等, 2010)。该方法不仅考虑了重金属的含量，同时兼顾了重金属的生态效益、环境效益和毒理学特征，可以相对全面地评价沉积物中重金属的生态危害程度(訾鑫源等, 2021)。参照公式⑤⑥⑦计算潜在生态危害指数，评价黄河上游青川甘段重金属生态风险。

$$C_f^i = \frac{C_0^i}{C_n^i} \quad (5)$$

$$E_r^i = T_f^i C_f^i \quad (6)$$

$$R_1 = \sum E_r^i \quad (7)$$

式中： C_0^i 代表沉积物中重金属的浓度， C_n^i 代表重金属浓度的参考值，本文采用中国水系沉积物重金属元素背景值作为参考值。 C_f^i 代表单一重金属的毒性系数； T_f^i 代表给定物质的毒性响应因子，本研究中重金属 Cr、As、Hg、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 分别取值 2、10、40、5、5、1、30、5 (徐争启等, 2008)； E_r^i 代表单一元素的潜在生态风险因子； R_1 代表沉积物重金属所有风险因子的总和。 E_r 、 R_1 和潜在生态风险等级划分如表2(范拴喜等, 2010)。

1.3.4 主成分分析 主成分分析能够在损失一部分信息的前提下，对数据利用降维的方式把众多重金属元素划分为几个综合成分，进而定性地分析重金属是否来自相同的污染源(林燕萍等, 2011)。主成分分析前，先进行 KMO 和 Bartlett 球体检验，其中 KMO 检验系数应大于 0.6，且 Bartlett 球体检验的 P 值应小于 0.05，这样采用主成分分析的方法进行数据处理才有效。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量分布特征

根据黄河上游青川甘段 18 个表层沉积物位点中 8 种典型重金属的含量，统计了各重金属的最大值、

最小值、平均值、标准差及变异系数,并与中国水系沉积物背景值(史长义等, 2016)进行对比(表3)。各元素含量平均值由大到小排序为: $Zn > Cr > Ni > Pb > Cu > As > Cd > Hg$, 各重金属的含量范围变化较大, 其中 As、Hg、Cd 的变异系数分别为 55%、53%、54%, 说明这 3 种金属分布不均匀, 表明人类活动对沉积物中重金属含量有直接影响。黄河上游青川甘段沉积物 Cr、As、Hg、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的平均含量分别是中国水系沉积物平均值的 0.84、1.30、1.00、0.85、0.78、

0.74、0.87 和 0.77 倍。由此可见, 所调查的 8 种重金属元素中, 只有 As 元素在该区域呈现一定程度的富集。

将黄河上游青川甘段沉积物重金属平均含量与其他河流比较发现, 该河段沉积物中 Cu、Pb、Cr 和 Ni 含量低于长江(王岚等, 2012)、长江源区(刘敏等, 2021)、淮河上游(刘梦琳等, 2014)和雅鲁藏布江(陈鹏飞等, 2012); 而 Zn、Cd、Hg 含量低于长江和长江源区; As 含量低于长江和湘江(Huang et al, 2020)。相对而言, 该区域表层沉积物重金属含量处于较低水平。

表 3 黄河上游青川甘段表层沉积物重金属元素含量统计 mg/kg

Tab.3 Heavy metal contents in surface sediments of Qingchuangan section in the upper Yellow River

统计量	Cr	As	Hg	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
最大值	67.50	33.49	0.084	27.48	23.79	69.85	0.29	29.73
最小值	30.60	3.97	0.014	11.88	9.32	26.63	0.04	11.88
标准差	9.90	6.51	18.000	3.99	4.82	10.79	0.06	3.95
平均值	45.31	11.74	0.034	19.44	15.59	49.40	0.11	17.71
变异系数	0.22	0.55	0.530	0.21	0.31	0.22	0.54	0.22
中国水系沉积物背景值	54	9	0.034	23	20	67	0.126	23

黄河上游青川甘段表层沉积物中各点位重金属空间分布如图 2。Cr、Ni、Cu 和 Zn 这 4 种重金属空间分布差异较小, As、Cd、Hg 和 Pb 这 4 种重金属空间分布差异均较大。其中, 13 个位点 As 含量超过背景值, 白河 B2(唐克)和干流 G5(龙羊峡库区出水口)As 含量超过背景值 2.4 倍和 3.7 倍。5 个位点 Cd 含量超过背景值, 湟水 S2(湟水桥)和黑河 H2(大水)Cd 含量超过背景值 1.3 倍和 2.3 倍。8 个位点 Hg 含量超过背景值, 湟水 S2(湟水桥)和洮河 T1(西寨大桥)Hg 含量超过背景值 0.5 倍和 2.5 倍。干流 G5(龙羊峡库区出水口)位点, Pb 含量超过背景值 1.3 倍。

2.2 内梅罗综合污染指数

黄河干流沉积物中 As 为中度污染, Cr、Hg、Pb 为轻度污染, 其余无污染。白河沉积物中 As 为中度污染, Hg 为轻度污染, 其余无污染。黑河沉积物中 As、Hg、Cd 均为轻度污染, 其余无污染。洮河沉积物中 As、Hg 均为轻度污染, 其余无污染。湟水沉积物中 Cr、Hg、Ni、Cu、Cd 均为轻度污染, 其余无污染(表 4)。

2.3 地累积指数

地累积指数(I_{geo})评价结果显示, 黄河上游青川甘段表层沉积物 As、Cd、Hg 存在不同程度的污染, 而 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 处于无污染水平。具体来看, 龙羊峡库区出水口(G5)、唐克(B2)和鄂陵湖(G1) As 的 I_{geo} 值分别为 1.3、0.7 和 0.1, 属于偏中度、轻度和轻度污染

水平; 大水(H2) Cd 的 I_{geo} 值为 0.6, 属于轻度污染水平; 西寨大桥(T1)和湟水桥(S2) Hg 的 I_{geo} 值分别为 0.7 和 0.3, 均属于轻度污染水平(图 3)。在黄河甘肃(Shang et al, 2015)、宁夏和内蒙古干流河段(Ma et al, 2016)发现部分位点沉积物存在一定程度 Cd 污染。

由综合地累积指数 I_{tot} 结果可知, 黄河上游青川甘段各区域沉积物综合地累积指数 I_{tot} 值由大到小顺序为: 黑河 > 黄河干流 > 湟水 > 洮河 > 白河, 均小于 0, 为无污染水平(表 5)。

2.4 潜在生态危害指数

黄河上游青川甘段表层沉积物重金属总体潜在生态风险指数 R_i 值为 92.77(表 6), 各干支流潜在生态风险大小顺序为: 黑河(117.73) > 湟水(94.81) > 黄河干流(91.35) > 洮河(87.72) > 白河(81.53), 均显著低于 150, 说明黄河上游青川甘段沉积物重金属生态风险为轻微级别。这与 Hao 等(2020)和张倩等(2021)对黄河上游干流沉积物重金属风险评价结果一致。从黄河干支流贡献来看, 黑河对 R_i 值的贡献最大, 湟水、黄河干流和洮河次之, 白河贡献最小。

黄河上游青川甘段沉积物中各重金属元素的潜在生态危害指数 E_i^p 大小顺序为: Hg(40.29) > Cd(25.04) > As(13.04) > Ni(4.23) > Cu(3.90) > Pb(3.84) > Cr(1.68) > Zn(0.74)。其中, Hg 的 E_i^p 值最高, 潜在生态风险级别为中等, 其他元素均属于轻微级别。相比其

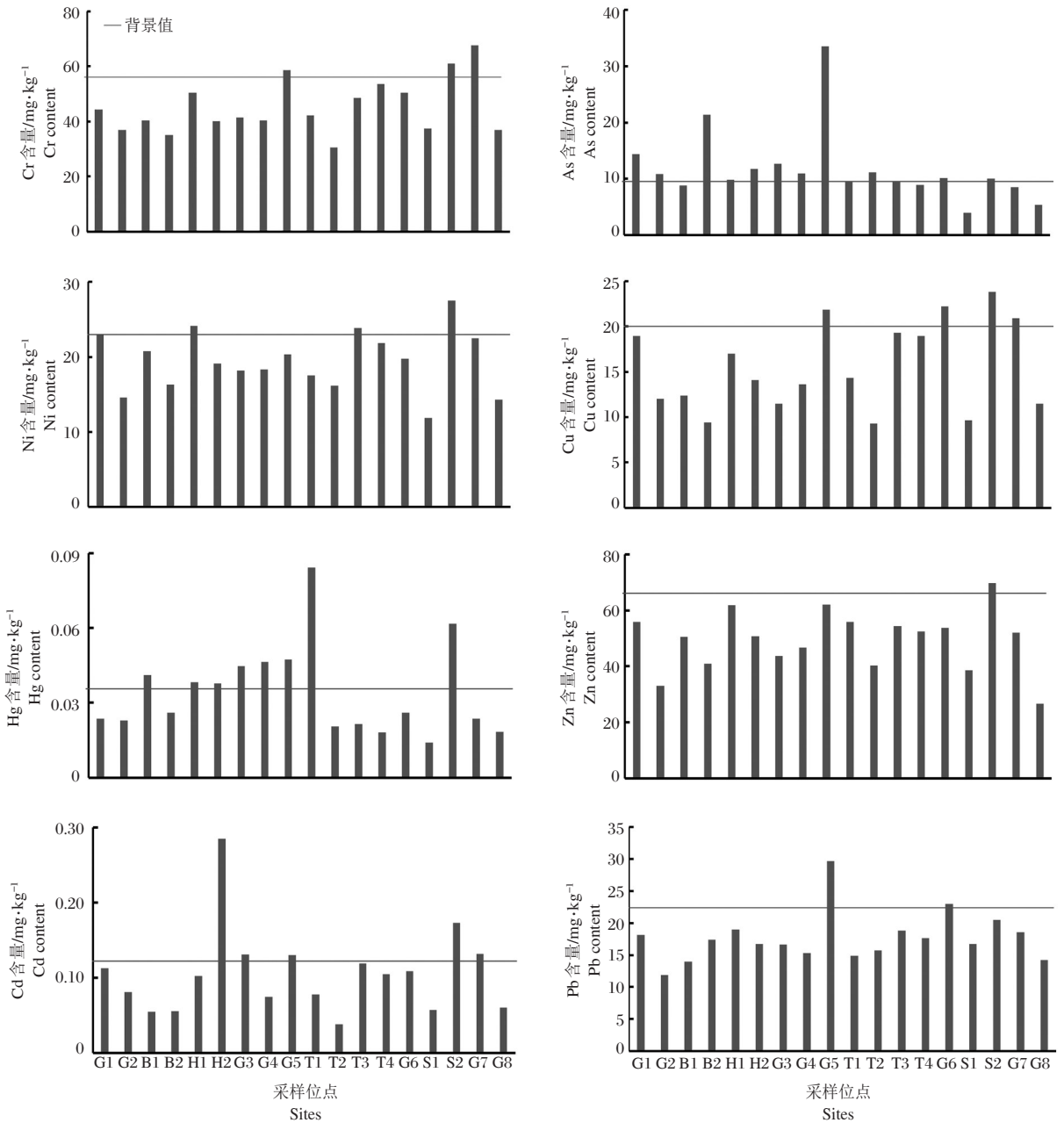


图2 黄河上游青川甘段各位点表层沉积物重金属含量

Fig.2 Spatial distribution of heavy metal concentrations in surface sediments in the Qingchuangan section of the upper Yellow River

他元素,Hg的毒性响应系数最大(范拴喜等,2010),较低含量即会产生较大的生态风险。Hg的最大 E_i^p 值出现在洮河西寨大桥(T1),说明这一区域Hg的生态风险高,应加强监测与治理。

2.5 重金属来源分析

沉积物重金属来源主要分为自然来源,如大气沉降、岩石风化、火山爆发(Hu & Cheng, 2013)和人为来源,主要包括工业排放、金属采矿冶炼、农业活动等(Chen et al, 2016)。当区域受到明显人为影响,沉

积物中某些重金属异常高值的分布通常会与工业、城镇、农业等的分布出现较好的相关性(Rodriguez et al, 2008)。相关性较高的金属可能具有相同的来源(江涛等, 2020)。

Pearson相关分析结果显示,重金属Cu与Zn、Pb极显著相关,Ni与Cu、Zn极显著相关,Cr与Ni、Cu、Zn、Pb极显著相关(表7),说明Cr、Ni、Cu、Zn和Pb可能具有相同的来源。As与Pb关系为极显著相关,Hg和Zn关系为显著相关。而Cd与其他7种重金属元

素无显著相关,判断其来源可能不同。进一步通过主成分分析提取到3个主成分,特征值均大于1,总方差贡献率为 83.54%(表8),表明这 3 个主成分完全可以代表原始数据的绝大多数信息。

Zn、Cu、Cr、Ni、Pb在第一主成分上有较高载荷,同时这 5 种金属的变异系数较低(<0.4),超过中国水系沉积物背景值的比例也较低,Pearson 相关性极显

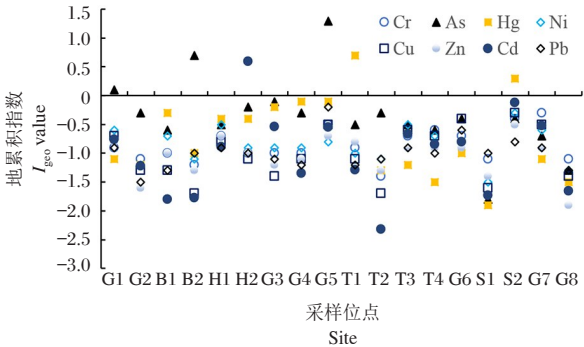


图3 黄河上游青川甘段沉积物重金属 I_{geo} 值

Fig.3 The I_{geo} values of heavy metals in sediments in the Qingchuangan section of the upper Yellow River

表4 黄河上游青川甘段沉积物重金属内梅罗综合污染指数分布

Tab.4 Nemerow pollution index distribution of heavy metals in the sediments in the Qingchuangan section of the upper Yellow River

河流		P_i							
		Cr	As	Hg	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
黄河干流	最大值	1.25	3.72	1.40	1.00	1.11	0.93	1.04	1.29
	平均值	0.87	1.48	0.93	0.82	0.83	0.70	0.82	0.80
	$P_{综合}$	1.08	2.83	1.19	0.92	0.98	0.82	0.94	1.08
白河	最大值	0.75	2.37	1.21	0.90	0.62	0.75	0.44	0.76
	平均值	0.70	1.68	0.99	0.81	0.54	0.68	0.43	0.68
	$P_{综合}$	0.72	2.05	1.10	0.86	0.58	0.72	0.44	0.72
黑河	最大值	0.93	1.31	1.12	1.05	0.85	0.92	2.26	0.82
	平均值	0.84	1.20	1.12	0.94	0.78	0.84	1.54	0.78
	$P_{综合}$	0.89	1.26	1.12	1.00	0.81	0.88	1.93	0.80
洮河	最大值	0.99	1.24	2.48	1.04	0.96	0.83	0.94	0.82
	平均值	0.81	1.09	1.06	0.86	0.77	0.76	0.67	0.73
	$P_{综合}$	0.90	1.17	1.91	0.95	0.87	0.80	0.82	0.77
湟水	最大值	1.13	1.12	1.81	1.19	1.19	1.04	1.37	0.89
	平均值	0.91	0.78	1.11	0.86	0.84	0.81	0.91	0.81
	$P_{综合}$	1.03	0.96	1.50	1.04	1.03	0.93	1.17	0.85

表5 黄河上游青川甘段沉积物地累计指数

Tab.5 The I_{geo} and I_{tot} values of sediments in the Qingchuangan section of the upper Yellow River

河流		I_{geo}								I_{tot}
		Cr	As	Hg	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
黄河干流	最大值	-0.30	1.30	-0.10	-0.60	-0.40	-0.70	-0.52	-0.20	
	最小值	-1.10	-1.30	-1.50	-1.30	-1.40	-1.90	-1.66	-1.50	
	平均值	-0.83	-0.21	-0.79	-0.89	-0.91	-1.14	-0.92	-0.96	-6.65
白河	最大值	-1.00	0.70	-0.30	-0.70	-1.30	-1.00	-1.78	-1.00	
	最小值	-1.20	-0.60	-1.00	-1.10	-1.70	-1.30	-1.80	-1.30	
	平均值	-1.10	0.05	-0.65	-0.90	-1.50	-1.15	-1.79	-1.15	-8.19
黑河	最大值	-0.70	-0.20	-0.40	-0.50	-0.80	-0.70	0.59	-0.90	
	最小值	-1.00	-0.50	-0.40	-0.90	-1.10	-1.00	-0.89	-1.00	
	平均值	-0.85	-0.35	-0.40	-0.70	-0.95	-0.85	-0.15	-0.95	-5.20
洮河	最大值	-0.60	-0.30	0.70	-0.50	-0.60	-0.80	-0.67	-0.90	
	最小值	-1.40	-0.60	-1.50	-1.10	-1.70	-1.30	-2.33	-1.20	
	平均值	-0.90	-0.48	-0.83	-0.83	-1.03	-0.98	-1.28	-1.05	-7.38
湟水	最大值	-0.40	-0.40	0.30	-0.30	-0.30	-0.50	-0.13	-0.80	
	最小值	-1.10	-1.80	-1.90	-1.50	-1.60	-1.40	-1.73	-1.00	
	平均值	-0.75	-1.10	-0.80	-0.90	-0.95	-0.95	-0.93	-0.90	-7.28

著,初步说明第一主成分可能代表自然源因子,调查区域内大部分位点 Zn、Cu、Cr、Ni、Pb 受人类活动影响小(陈雅丽等, 2019)。As 和 Hg 分别在第二和第三主成分上有较高载荷。As 多来源于工业污染的燃煤贡献(张杰等, 2019; 朱青青和王中良, 2012)。本次调查龙羊峡库区出水口 As 污染相对最严重,可能主要受上游污染物输入以及水库蓄水的影响,研究表明

自然河段转变为库区后,原有激流生境转变为流水、缓流水以及静水区梯次排列的复杂生境,每种生境的流速、透明度、pH、有机物、颗粒大小等存在着差异。如上游粗颗粒物多,下游细颗粒物多,而细颗粒可吸附更多的重金属(董纯等, 2022)。Hg 和 Cd 多来源于化学工业(朱青青和王中良, 2012)。本次调查显示,洮河西寨大桥沉积物中 Hg 污染相对最明显,已有

表6 黄河上游青川甘段沉积物重金属潜在生态危害指数

Tab.6 Potential ecological risk indices of heavy metals in the sediments of the Qingchuangan section of the upper Yellow River

河流		E_r^i								水系 R_1
		Cr	As	Hg	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
黄河干流	最大值	2.50	37.20	55.80	5.00	5.60	0.90	31.32	6.50	91.35
	最小值	1.37	6.00	21.70	3.10	2.90	0.40	14.24	2.60	
	平均值	1.75	14.78	37.23	4.10	4.15	0.70	24.64	4.01	
白河	最大值	1.49	23.70	48.40	4.50	3.10	0.80	13.14	3.80	81.53
	最小值	1.30	9.80	30.60	3.50	2.40	0.60	12.92	3.00	
	平均值	1.40	16.75	39.50	4.00	2.75	0.70	13.03	3.40	
黑河	最大值	1.86	13.10	44.90	5.20	4.30	0.90	67.91	4.10	117.73
	最小值	1.48	10.90	44.40	4.20	3.50	0.80	24.31	3.60	
	平均值	1.67	12.00	44.65	4.70	3.90	0.85	46.11	3.85	
洮河	最大值	1.98	12.40	99.20	5.20	4.80	0.80	28.26	4.10	87.72
	最小值	1.13	9.90	21.40	3.50	2.30	0.60	8.98	3.20	
	平均值	1.62	10.88	42.53	4.33	3.85	0.75	20.15	3.63	
湟水	最大值	2.26	11.20	72.50	6.00	5.90	1.00	41.18	4.40	94.81
	最小值	1.39	4.40	16.60	2.60	2.40	0.60	13.58	3.60	
	平均值	1.83	7.80	44.55	4.30	4.15	0.80	27.38	4.00	
总计	最大值	2.50	37.20	99.20	6.00	5.90	1.00	67.91	6.50	92.77
	最小值	1.13	4.40	16.60	2.60	2.30	0.40	8.98	2.60	
	平均值	1.68	13.04	40.29	4.23	3.90	0.74	25.04	3.84	

表7 各重金属之间的 Pearson 相关系数

Tab.7 Pearson correlation coefficient among heavy metals

重金属	Cr	As	Hg	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Cr	1							
As	0.177	1						
Hg	0.181	0.192	1					
Ni	0.736**	0.111	0.269	1				
Cu	0.895**	0.214	0.183	0.802**	1			
Zn	0.717**	0.290	0.525*	0.861**	0.791**	1		
Cd	0.406	0.133	0.212	0.448	0.453	0.456	1	
Pb	0.639**	0.672**	0.107	0.433	0.701**	0.628**	0.308	1

注:*表示在0.05水平上显著相关;**表示在0.01水平上极显著相关。

Note:* indicates significant correlation at the level of 0.05;** indicates a highly significant correlation at the level of 0.01.

调查表明,洮河沿岸兴建了各类工厂,未经处理的生活污水及工业废水直接排入河道,导致水污染严重(张国珍等,2013;杨晓妮和杨浩,2017)。Cd仅在第一主成分上有一定载荷,仅在黑河和湟水发现了轻度Cd污染。已有报道显示由于工农业排放污水,黑河出现了明显的Cd富集现象,湟水两岸有养殖场和众多钢铁化工等企业,沉积物和表层土壤受到明显的Cd污染(徐双贵等,2021;曾方明,2017)。由此推测,黄河上游青川

表8 主成分分析主要结果

Tab.8 Primary results of principal component analysis

主成分	成分1	成分2	成分3
Zn	0.922	-0.110	0.206
Cu	0.922	-0.119	-0.247
Cr	0.872	-0.141	-0.260
Ni	0.852	-0.334	-0.044
Pb	0.772	0.533	-0.199
Cd	0.569	-0.203	0.092
As	0.404	0.862	0.147
Hg	0.386	-0.067	0.890
特征值	4.418	1.231	1.034
方差贡献/%	55.226	15.386	12.930
累计方差贡献/%	55.226	70.612	83.541

甘段部分断面一定程度的As、Hg、Cd污染与人类活动带来的污染排放有关。但由于黄河上游青川甘段支流众多,工农业、人口、气候和社会经济水平存在区域差异,其来源还需要更加深入地研究和论证。

3 结论

(1)黄河上游青川甘段干支流表层沉积物8种重金属中,As富集程度最高。干流和白河沉积物

中 As 为中度污染,位于黄河干流的龙羊峡出水口(G5)As 污染最严重,但 As 的潜在生态风险远低于 Hg 和 Cd。

(2)洮河、湟水、黄河干流、黑河和白河表层沉积物均受到轻度 Hg 污染,位于洮河的西寨大桥(T1)Hg 污染最严重。8 种重金属中,Hg 的潜在生态风险级别最高,为中等。

(3)黑河和湟水表层沉积物受到轻度 Cd 污染,位于黑河的大水(H2) Cd 污染最严重。8 种重金属中,Cd 的潜在生态危害指数仅次于 Hg,黑河表层沉积物中 Cd 的潜在生态风险级别最高,为中等。

参考文献

- 陈鹏飞,李潮流,康世昌,等,2012. 雅鲁藏布江表层沉积物地球化学元素研究[J]. 地球化学,41(4): 387-392.
- 陈雅丽,翁莉萍,马杰,等,2019. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报,38(10): 2219-2238.
- 董纯,杨志,朱其广,等,2022. 三峡库区上游表层沉积物重金属形态特征及其生态风险[J]. 水生态学杂志,43(1): 16-23.
- 范成新,刘敏,王圣瑞,等,2021. 近 20 年来我国沉积物环境与污染控制研究进展与展望[J]. 地球科学进展,36(4): 346-374.
- 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等,2010. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报,26(17): 310-315.
- 江涛,林伟稳,曹英杰,等,2020. 梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析[J]. 环境科学,41(12): 5410-5418.
- 林燕萍,赵阳,胡恭任,等,2011. 多元统计在土壤重金属污染源解析中的应用[J]. 地球与环境,39(4): 536-542.
- 刘梦琳,冯精兰,刘群,等,2014. 淮河上游表层沉积物中重金属的赋存形态及其生态风险[J]. 环境化学,33(7): 1235-1236.
- 刘敏,邓玮,赵良元,等,2021. 长江源区主要河流表层沉积物及沿岸土壤重金属分布特征及来源[J]. 长江科学院院报,38(7): 143-149.
- 庞阔,李敏,刘璐,等,2022. 基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析[J]. 环境科学,43(8):4008-4017.
- 史长义,梁萌,冯斌,2016. 中国水系沉积物 39 种元素系列背景值[J]. 地球科学,41(2): 234-251.
- 王岚,王亚平,许春雪,等,2012. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价[J]. 环境科学,33(8): 2599-2606.
- 王勤,彭渤,方小红,等,2020. 湘江长沙段沉积物重金属污染特征及其评价[J]. 环境化学,39(4): 999-1011.
- 王韬轶,潘保柱,韩谓,等,2022. 黄河沉积物重金属时空分布与污染评价[J]. 环境科学,43(5):2467-2475.
- 徐双贵,杨莎,秦西伟,等,2021. 湟水河流域西宁段河流表层沉积物重金属空间分布及生态风险评估[J]. 地球与环境,49(5): 561-569.
- 徐争启,倪师军,虞先国,等,2008. 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,31(2): 112-115.
- 杨帆,袁隆湖,黎一夫,等,2022. 湖南省主要水系底泥重金属污染特征及其生态风险评估[J]. 生态学报,42(5): 1-13.
- 杨晓妮,杨浩,2017. 基于灰色聚类法的洮河干流水环境质量综合评价[J]. 甘肃农业大学学报,52(3): 95-101.
- 曾方明,2017. 青海省湟水河西宁段重金属的污染与评价[J]. 盐湖研究,25(2): 8-12.
- 张国珍,李娜,武福平,等,2013. 洮河干流水质特性分析[J]. 人民黄河,35(12): 80-82.
- 张杰,郭西亚,曾野,等,2019. 太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估[J]. 环境科学,40(5): 2202-2210.
- 张倩,刘湘伟,税勇,等,2021. 黄河上游重金属元素分布特征及生态风险评估[J]. 北京大学学报(自然科学版),57(2): 333-340.
- 朱青青,王中良,2012. 中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. 地球与环境,40(3): 305-313.
- 瞿鑫源,张鸣,谷孝鸿,等,2021. 洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估[J]. 环境科学,42(11): 5355-5363.
- Bai J H, Xiao R, Zhang K J, et al, 2012. Arsenic and heavy metal pollution in wetland soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flow-sediment regulation regime in the Yellow River Delta, China[J]. Journal of Hydrology, 450/451:244-253.
- Chen H Y, Teng Y G, Li J, et al, 2016. Source apportionment of trace metals in river sediments: A comparison of three methods[J]. Environmental Pollution, 211: 28-37.
- Chen Y, Jiang Y M, Huang H Y, et al, 2018. Long-term and high-concentration heavy-metal contamination strongly influences the microbiome and functional genes in Yellow River sediments[J]. Science of the Total Environment, 637/638: 1400-1412.
- Cheng Q, Wang W, Wang H, et al, 2012. Investigation of the heavy metal contamination of the sediments from the Yellow River wetland nature reserve of Zhengzhou, China[J]. Iranian Journal of Public Health, 41(3): 26-35.
- Davutluoglu O I, Seckin G, Ersu C B, et al, 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey[J]. Journal of Environmental Management, 92(9): 2250-2259.
- Fan Q Y, He J, Xue H X, et al, 2008. Heavy metal pollution in

- the Baotou section of the Yellow River, China[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 20(2): 65–76.
- Hao J X, Ren J, Tao L, et al, 2020. Pollution evaluation and sources identification of heavy metals in surface sediments from upstream of Yellow River[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(2): 1161–1169.
- Hu Y N, Cheng H F, 2013. Application of Stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region[J]. *Environmental Science & Technology*, 47(8): 3752–3760.
- Huang Z F, Liu C Y, Zhao X R, et al, 2020. Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China[J]. *Environmental Sciences Europe*, 32(1): 1–9.
- Li P Y, Qian H, Howard K W F, et al, 2015. Heavy metal contamination of Yellow River alluvial sediments, Northwest China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 73(7): 3403–3415.
- Liu H, Liu G, Da C, et al, 2015. Concentration and fractionation of heavy metals in the Old Yellow River estuary, China[J]. *Journal of Environmental Quality*, 44(1): 174–182.
- Ma X L, Zuo H, Tian M J, et al, 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques[J]. *Chemosphere*, 144: 264–272.
- Qz A, Jbb C, Yg A, et al, 2021. Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the Yellow River Estuary, China[J]. *Science of the Total Environment*, 774:145072.
- Rodriguez J A, Nanos N, Grau J M, et al, 2008. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils[J]. *Chemosphere*, 70(6): 1085–1096.
- Shang Z, Ren J, Tao L, et al, 2015. Assessment of heavy metals in surface sediments from Gansu section of Yellow River, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3): 4328.
- Suresh G, Ramasamy V, Sundarajan M, et al, 2015. Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 91(1): 389–400.
- Zhang P Y, Qin C Z, Hong X, et al, 2018. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China[J]. *Science of the Total Environment*, 633: 1136–1147.
- Varol M, 2011. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 195: 355–364.

(责任编辑 郑金秀)

Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Qingchuangan Section of the Upper Yellow River

LI Cong, WANG Zhen-bin, GAO Yun-ni, LI Xue-jun, ZHANG Jing-xiao,
DONG Jing, ZHANG Man, GAO Xiao-fei, LI Mei

(College of Fisheries, Henan Normal University, Xinxiang 453000, P.R. China)

Abstract: In this study, we characterized the distribution of heavy metals in surface sediments of the Qingchuangan section of the upper Yellow River, assessed potential ecological risks, and identified potential sources. Our objective was to provide information supporting conservation of that ecologically sensitive area. In September 2020, surface sediment samples were collected from 18 sampling sites in the mainstream and primary tributaries (Baihe River, Heihe River, Taohe River and Huangshui River) of the upper Yellow River. The spatial distribution and pollution sources of chromium (Cr), arsenic (As), mercury (Hg), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd) and lead (Pb) were analyzed, and the ecological risk of the eight heavy metals was assessed using the Nemerow comprehensive pollution index, geo-accumulation index and potential ecological hazard index. Results show that the average sediment concentrations of As and Hg were 11.74 mg/kg and 0.034 mg/kg, 1.3 and 1.0 times the national background values. Concentrations of the other six heavy metals were below the background values for sediments in Chinese rivers. Among the eight heavy metals, the accumulation level and Nemerow comprehensive pollution index of As was highest. Arsenic pollution was assessed as moderate, but its potential ecological risk was much lower than for Hg and Cd. The potential ecological risk index of Hg was highest (40.29) and at a medium level, followed by Cd, also at a medium level in Heihe River. Principal component analysis and Pearson correlation analysis show that high pollution degree and ecological risk of As, Hg and Cd in some sites, including the outlet of Longyangxia reservoir on the mainstream, Xizhai bridge in Taohe River, and Dashui in Heihe River, were primarily affected by human activities. Heavy metals in these sites should be closely monitored and controlled more strictly.

Key words: sediment; heavy metal; upper reach of the Yellow River