



文章栏目：流域水环境整治与修复

DOI 10.12030/j.cjee.202212136 中图分类号 X522 文献标识码 A

郭晓楠, 于森成, 孟颖, 等. 黄河干流表层沉积物中重金属形态分析与风险评价[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2433-2442. [GUO Xiaonan, YU Miaocheng, MENG Ying, et al. Morphological analysis and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Yellow River mainstream[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2433-2442.]

黄河干流表层沉积物中重金属形态分析与风险评价

郭晓楠^{1,2}, 于森成^{2,3}, 孟颖², 袁庆科², 谢馥宇^{2,4}, 王义兵⁵, 张大磊³, 张鉴达^{1,✉}, 栾富波^{2,4}

1. 河北师范大学地理科学学院, 河北省环境变化遥感识别技术创新中心, 河北省环境演变与生态建设实验室, 石家庄 050024; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033; 4. 中国科学院大学, 北京 100049; 5. 内蒙古自治区巴彦淖尔市杭锦后旗水利局, 巴彦淖尔 015400

摘要 对黄河全流域表层沉积物样品中重金属元素 (As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、V、Co) 的赋存形态进行分析, 发现 Cd 的可利用态占比较高, 其余重金属以残渣态为主。基于可利用态重金属含量计算重金属风险评价标准、次生相和原生相分布比值, 从而对表层沉积物中重金属的生态风险进行评估。结果表明, 整个流域中 Cd 的生态风险最高。此外, Cd 和 Pb 等重金属在 M6 点位迁移性较高, 存在一定的生态风险。对可利用态重金属进行人体健康风险评价, 发现 M6 点位儿童的致癌 (8.76×10^{-6}) 和非致癌风险总值 (0.32) 最高。成人与儿童非致癌健康风险总值中 As 的贡献率最大 (61.28% 和 62.71%), 致癌健康风险总值中 As 的贡献率也最大 (75.91% 和 75.98%), 但总体均未超过美国环境总署推荐的人体最大可接受范围。本研究可为识别黄河干流表层沉积物中重金属风险及制定相应污染防控策略提供参考。

关键词 黄河干流; 表层沉积物; 重金属; 赋存形态; 风险评价

黄河是我国第二大长河, 全长 5 464 km, 流经青海、山东等 9 省区, 是我国重要的生态安全屏障。黄河流域是人口活动和经济发展的重要区域。2021 年, 国务院将黄河流域的生态保护与高质量发展作为国家重要发展战略。重金属污染物进入水环境中, 其中少部分重金属以溶解态形式存在于水体中, 大部分则通过与水体中悬浮物作用, 以不同形态存在于沉积物中^[1], 因此, 沉积物既是重金属污染的汇, 又成为了一个重要的污染源^[2]。当水体环境发生变化, 沉积物中以较强迁移形态存在的重金属可能会再度被释放, 不仅会引发水体二次污染^[3], 同时也会通过食物链累积或其他暴露途径危害水生生态系统, 进而威胁人类健康^[4-5]。因此, 针对沉积物中重金属的因赋存形态不同从而造成的生态风险与人类健康风险进行分析评价, 对深入了解黄河流域重金属污染现状具有重要意义。

沉积物中重金属形态的风险评价主要包括生态风险和健康风险评价两大类。评价方法多基于重金属总量^[6-8], 这些方法一定程度上能反映该地区的重金属富集程度。但随着研究的深入, 发现

收稿日期: 2022-12-30; 录用日期: 2023-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41977280, U1904205); 中国-斯里兰卡水技术研究与示范联合中心, 中国科学院中国-斯里兰卡联合科教中心; “一带一路”国际科学组织联盟资助项目 (ANSO-CR-KP-2020-05)

第一作者: 郭晓楠 (1998—), 女, 硕士研究生, 1873489563@qq.com; ✉通信作者: 张鉴达 (1981—), 男, 博士, 副教授, zjdrf@163.com

沉积物重金属的迁移释放能力和生物可利用性与其在沉积物中的赋存形态密切相关^[9]。基于重金属形态的重金属风险评价标准^[10-11] (Risk assessment code, RAC)、次生相与原生相分布比值^[12]等生态风险评价方法可用于描述重金属的迁移能力大小与生物可利用性强弱,从而评估重金属对生态环境造成的危害。结合健康风险评价,可对人体因长期暴露于污染环境中所受到的损害进行定量计算。EMENIKE等^[7]对于湿季的尼日利亚 Atuwara 河沉积物中重金属进行健康风险评价,结果显示2个季节中儿童经过口摄入 As、Cd、Cr 和 Ni 的非致癌风险均超过安全限值。WOJCIECHOWSKA等^[5]对波兰北部两条河流的沉积物重金属进行非致癌健康风险分析发现,在皮肤接触暴露途径中 Cr 的非致癌健康风险值最高,但未超过人体可接受范围。LI等^[13]在研究湘江流域表层沉积物样品时发现,S4 和 S5 站点 Pb 对成人和儿童有潜在的非致癌健康风险。我国健康风险评价方法起步较晚,有关黄河流域重金属健康风险研究多集中于水体和灌溉农田土壤^[14-15],对沉积物的健康风险评价较少。沉积物中重金属的残渣态主要存在于原生矿和次生矿的矿物晶格中,迁移性弱,对人体危害性小,若直接使用重金属总量指标进行评价,易造成风险值高于实际风险值的情况^[16]。而针对黄河沉积物的可利用态重金属含量进行健康风险评估,能更客观地反映沉积物中重金属存在的健康风险。因此,将生态风险和健康风险评价相结合,以重金属不同赋存形态的含量为依据,定性定量的评估重金属污染对生态和人体造成的风险,可降低单一评价方式所产生的遗漏或误判的影响^[17],从而对黄河干流表层沉积物中重金属污染进行综合评价。

本研究在黄河干流全流域内进行沉积物样品采集,重点分析表层沉积物样品中重金属的赋存形态及空间分布情况,通过计算重金属风险评价标准、次生相与原生相分布比值以及健康风险指数,对黄河干流沉积物中重金属各赋存形态的分布、生态风险及对人类对重金属暴露风险进行综合评估,为黄河流域重金属污染防治提供参考。

1 实验部分

1.1 样品采集和处理

2020年9月至11月,在黄河干流内均匀采集15个表层沉积物样品,部分采样点受各河段工农业发展、大型工程建设和迁建政策等人类活动影响。具体采样点位置分布如图1所示,采样点名称和地理位置如表1所示。其中,U1~U4位于上游、M1~M6位于中游、D1~D5位于下游。表层沉积物使用彼得逊采泥器采集,采集深度均为0~20 cm,样品封存后及时运回实验室保存,取适量样品冷冻干燥24 h至恒重,用研钵研磨过150目尼龙筛备用。

1.2 沉积物重金属形态提取方法与含量测定

取0.25 g处理好的沉积物,按照沉积物金属元素总量消解法进行微波消解,消解液使用1% (质量分数) 硝酸定容,再用0.22 μm 聚醚砜 (Polyethersulfone, PES) 滤膜过滤后待测。沉积物重金属的赋存形态提取使用改进的BCR方法^[18],提取形态为弱酸态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3)、残渣态 (F4) 4种。具体步骤为参考文献^[18-20]。

1) 弱酸态 (F1)。取1.00 g样品,加20 mL醋酸溶液 (0.11 mol·L⁻¹),摇床振荡16 h,离心10 min (4 000 r·min⁻¹),取上清液加1.5 mL的浓HNO₃,摇匀后定容。2) 可还原态 (F2)。向F1的残渣中加入20 mL盐酸羟胺溶液 (pH=1.5,浓度为0.5 mol·L⁻¹),振荡16 h,离心、转移步骤同F1。3) 可氧化态 (F3)。向F2的残渣中加5 mL的30% (质量分数) 双氧水 (pH=2~3),静置1 h后,在85 °C水浴条件下消解,再次加入5 mL的30% (质量分数) 双氧水重复在85 °C水浴条件下消解,取出加入1.0 mol·L⁻¹

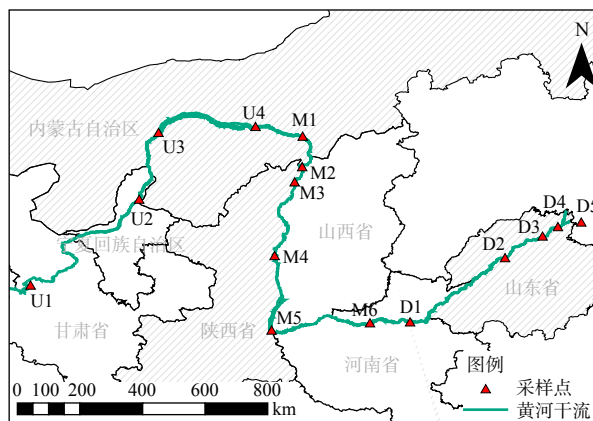


图1 黄河干流采样点位置分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points in Yellow River mainstream

的乙酸铵溶液 25 mL (pH=2)，振荡 16 h，离心、转移步骤同 F1。4) 残渣态 (F4)。同沉积物中重金属总质量分数处理方法一致，使用 HF-HClO₄ 微波消解后待测。重金属的总质量与各形态质量分数均采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 检测，采用内标法定量分析。实验过程中使用水系沉积物标准物质 GBW07309 (GSD-9) 做全程质量控制。BCR 提取的赋存形态质量分数之和与沉积物金属总质量相比，回收率为 80%~120%。

1.3 评价方法

1) 重金属风险评价标准 (Risk assessment code, RAC)。重金属风险评价标准指弱酸态 F1 占总质量的百分比，用以评价重金属迁移性和生物活性的大小^[19]。RAC 值越大，重金属的迁移性越强，生物活性越高，风险值越大；反之则越弱。RAC<1% 时，沉积物中重金属对水环境无风险；1%≤RAC≤10% 时，低风险；11%≤RAC≤30% 时，中等风险；31%≤RAC≤50% 时，高风险；RAC>50%，极高风险。

2) 次生相与原生相分布比值法。沉积物中原生矿物称为原生相，即本研究中的残渣态，原生矿物风化后产物和外来物质称为次生相，即本研究中的可利用态 (弱酸溶态、可氧化态与可还原态含量总和)^[12]。计算公式如式 (1) 所示。

$$KRSP = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{prim}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： M_{sec} 为沉积物次生相的重金属质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； M_{prim} 为沉积物原生相的重金属含量质量分数， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。比值 KRSP 可用以表述该地区重金属污染现状。KRSP<100%，无污染；100%≤KRSP<200%，轻度污染；200%≤KRSP<300%，中度污染；KRSP≥300%，重度污染。

3) 健康风险评定方法。依据美国环境总署 (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) 公布的土壤健康风险评价模型，对黄河沉积物中重金属可利用态含量对人体造成的危害进行健康风险评估。将重金属分为致癌污染物 (As、Cd、Cr、Ni) 和非致癌污染物 (Cu、V、Zn、Pb)。一般认为，致癌污染物也会产生非致癌风险，故对 9 种重金属进行非致癌风险评价，对 As、Cd、Cr、Ni 这 4 种重金属进行致癌风险评价。沉积物中重金属元素一般通过口摄入、呼吸摄入和皮肤接触 3 种方式进入人体内，计算公式如^[21]公式 (2)~(4)，其中 C 为不同河段沉积物中重金属可利用态含量，其余各参数值见表 2。重金属的非致癌

表 1 采样点名称与地理位置

Table 1 Sample point name and geographical location

编号	采样点名称	地理坐标
U1	刘家峡	35°56'13.22"N,103°20'51.06"E
U2	银川	38°21'35.93"N,106°24'52.24"E
U3	三盛公	40°18'34.88"N,107°1'49.9"E
U4	画匠营子	40°31'52.55"N,109°55'28.49"E
M1	神泉	40°11'11.62"N,111°12'45.33"E
M2	河曲	39°21'10.27"N,111°10'57.27"E
M3	府谷	38°57'47.06"N,110°59'30.3"E
M4	永和	36°50'10.12"N,110°24'59.61"E
M5	潼关	34°36'36.03"N,110°17'16.91"E
M6	七里铺	34°51'33.08"N,113°5'32.42"E
D1	封丘浮桥	34°54'21.41"N,114°16'19.67"E
D2	涑口	36°43'31.8"N,116°59'18.74"E
D3	滨州黄河浮桥	37°20'25.19"N,118°3'35.09"E
D4	胜利	37°36'17.5"N,118°31'48.51"E
D5	入海口浮桥	37°45'35.42"N,119°9'53.51"E

表 2 人体健康风险评价模型参数^[6]

Table 2 Parameters of human health risk assessment model

参数	物理意义	单位	取值	
			成人	儿童
BW	体重	kg	70	15
CF	单位转化因子	kg·mg ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
IR ₁	土壤颗粒摄入量	mg·d ⁻¹	100	200
IR ₂	呼吸频率	mg·d ⁻¹	20	7.65
ED	土壤暴露持续时间	a	24	6
EF	土壤暴露频率	d·a ⁻¹	350	350
SA	暴露皮肤面积	cm ²	5 700	2 800
AF	皮肤的粘附系数	mg·cm ⁻¹ ·d ⁻¹	7×10 ⁻²	2×10 ⁻¹
ABS	皮肤吸收因子	无量纲	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³
PEF	灰尘排放因子	m ³ ·kg ⁻¹	1.36×10 ⁻⁹	1.36×10 ⁻⁹
AT	平均总暴露时间	d	ED×365 (非致癌)	ED×365 (非致癌)
			70×365 (致癌)	70×365 (致癌)

健康风险评估模型如公式(5)~(6)。

$$\text{ADD}_{\text{口}} = (\text{C} \times \text{IR}_1 \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad (2)$$

$$\text{ADD}_{\text{皮肤}} = (\text{C} \times \text{CF} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad (3)$$

$$\text{ADD}_{\text{呼吸}} = (\text{C} \times \text{IR}_2 \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{PET} \times \text{AT}) \quad (4)$$

$$\text{HQ} = \text{ADD} / \text{Rf}_D \quad (5)$$

$$\text{HI} = \sum_{i=1}^n \text{HQ}_i = \text{HQ}_{\text{口}} + \text{HQ}_{\text{皮肤}} + \text{HQ}_{\text{呼吸}} \quad (6)$$

式中： Rf_D 为各重金属的参考剂量， $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ，具体参数如表3所示，HQ为危险商，HI是总的非致癌健康风险值。当 $\text{HQ} < 1$ 或 $\text{HI} < 1$ 时，健康风险值较小；当 $\text{HQ} > 1$ 或 $\text{HI} > 1$ 时，则存在严重的非致癌风险。

表3 重金属参考剂量与致癌斜率因子^[6, 15, 22-23]

Table 3 Reference values and carcinogenic slope factors of heavy metals

暴露途径	$\text{Rf}_D / (\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})$			$\text{CSF} / (\text{kg} \cdot (\text{d} \cdot \text{mg})^{-1})$		
	口	呼吸	皮肤	口	呼吸	皮肤
As	3.00×10^{-4}	3.01×10^{-4}	1.23×10^{-4}	1.50	1.50×10^1	3.66
Cd	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-5}	1.8	6.30	3.80×10^{-1}
Cr	3.00×10^{-3}	2.86×10^{-5}	6.00×10^{-5}	5.00×10^{-1}	4.20×10^1	1.00×10^{-3}
Cu	4.00×10^{-2}	4.02×10^{-2}	1.20×10^{-2}	/	/	/
Ni	2.00×10^{-2}	2.01×10^{-2}	5.40×10^{-3}	/	8.40×10^{-1}	/
Pb	3.50×10^{-3}	3.52×10^{-3}	5.25×10^{-4}	/	/	/
Zn	3.00×10^{-1}	3.00×10^{-1}	6.00×10^{-2}	/	/	/
V	5.00×10^{-3}	/	/	/	/	/

重金属的致癌健康风险评估模型如式(7)和(8)所示。

$$\text{CR} = \text{ADD} \times \text{CSF} \quad (7)$$

$$\text{TCR} = \sum_{i=1}^n \text{ADD}_i \times \text{CSF}_i \quad (8)$$

式中： CSF 为各重金属的参考剂量，具体参数如表3所示；CR是重金属致癌风险的概率；TCR是总的致癌健康风险值，是3种途径致癌风险概率之和。以EPA提出的人体接受水平 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 为标准，当 $\text{CR} < 10^{-6}$ 时，致癌风险可忽略，当 $\text{CR} > 10^{-4}$ 时，存在较强的可致癌风险。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属总量与形态分布特征

黄河表层流域沉积物中不同重金属的总量与赋存形态空间分布如图2所示。其中，弱酸态(F1)、可还原态(F2)和可氧化态(F3)的组分是可提取的，也被称为可利用态，具有一定的潜在风险。按照F1、F2、F3的顺序，不同赋存形态的迁移性和生物可利用性逐渐加强，F1对外界环境变化最为敏感^[24]。残渣态(F4)重金属形态稳定，一般条件下难以进行迁移转化，生物可利用性最弱^[25]。

沉积物中Cd的F1和F2提取态占比较大，平均值分别为25.2%和16.98%，这与2008年黄河水系沉积物调查结果相似^[26]。此外，贵州草海^[3]、长江河口^[20]、恒河^[10]等流域表层沉积物中Cd的可利用态含量均较高。Cd总质量分数在黄河干流呈现先增长再下降趋势，平均质量分数为 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，上游、中游和下游可利用态质量分数的平均值分别为0.11、0.13和 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，可利用态质量分数平均占比从上游向下游逐渐加大，在M6点位达到最大百分比82.81%，D2、M2点位可

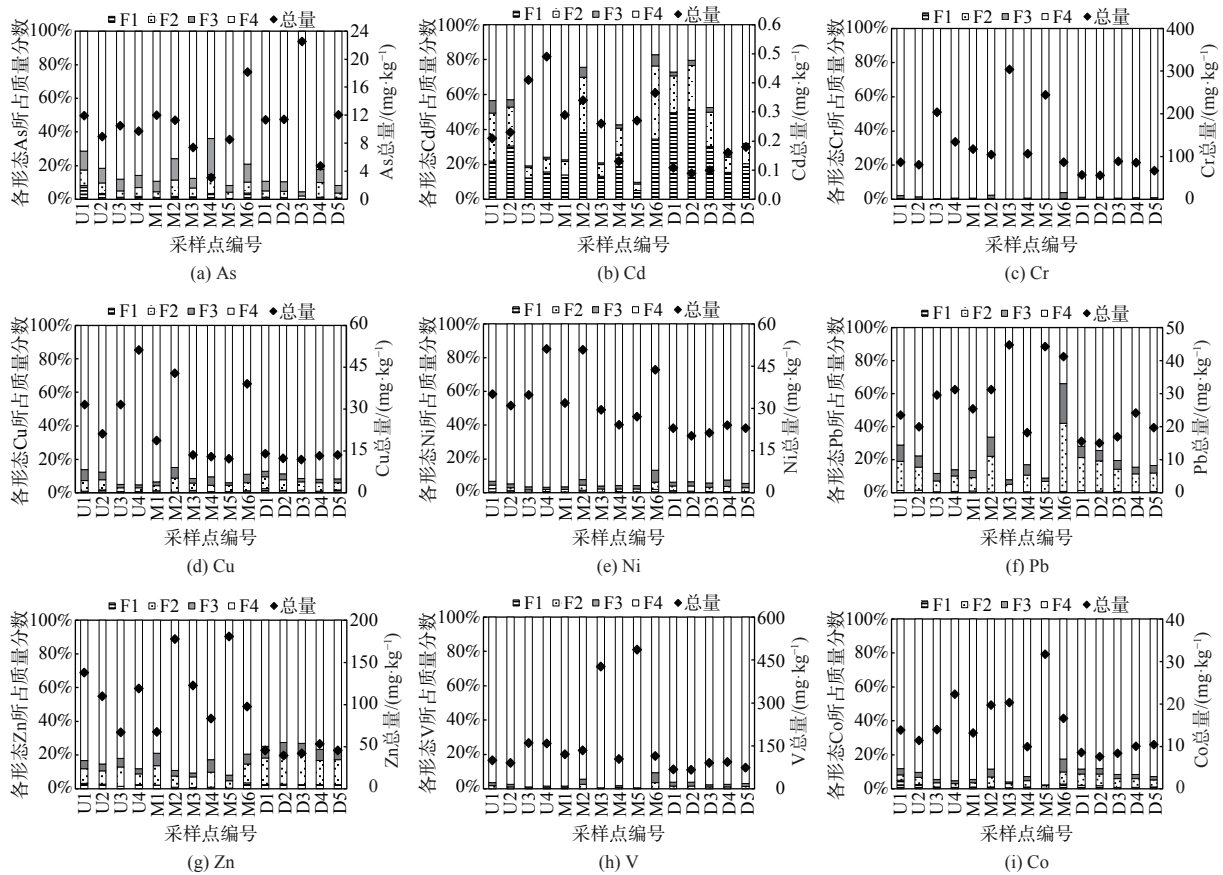


图 2 黄河表层沉积物中重金属总含量与赋存形态分布图

Fig. 2 Distribution of total content and existing form of heavy metals in surface sediments of the Yellow River

利用态占比也较高，分别为 79.65% 和 75.6%。这可能与农业、电池电气制造工业或交通污染相关^[27-28]。除外来污染源影响外，水中 Cd 离子也容易吸附在沉积物的细小颗粒表面，易和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生替代反应，从而和碳酸盐形成金属结合物^[29]。

除了 Cd 外，其余重金属存在形态均以残渣态 F4 为主。Cr、V、Ni 的最高值分别为 $304.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $485.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $51.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，赋存形态中 F4 态占比极高，在整个流域中的平均占比分别达到 98.8%、97.02% 和 94.15%。可利用态含量的平均值均为上中游大于下游，可利用态占比在各采样点分布均匀，且均在 M6 处达到最大占比，分别为 3.52%、9.4% 和 13.39%。

Pb、Zn、Cu、Co 的 F4 态平均占比为 78.07%~91.41%，可利用态以 F2 态为主。Pb 总质量分数在 M3 点位达到最大值 ($44.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，该点位可利用态占比最低 (7.79%)。在中游的可利用态平均质量分数 ($8.62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 明显高于上游和下游地区 (4.76 和 $3.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，可利用态占比在 M6 点位达到最大值 66.16% (F2 占比达 41.28%)，该点位的 Pb 总质量分数也较高 ($41.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，其余点位可利用态均小于残渣态。Pb 的 F2 态占比较高可能与黄河流域 pH 较高，碳酸钙离子较多有关，从而促使 Pb 与固体表面离子进行络合作用^[26]，在印度恒河^[10] 沉积物中也有类似报道。也可能与上游内蒙古地区的钢铁工业和中游河南地区发达的农业和煤矿业相关^[28]。Zn 的总质量分数在 M5 达到最大值 $180.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在上中游的可利用态平均质量分数分别为 16.40 和 $15.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，高于下游地区 $11.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Zn 的可利用态百分比在上中游分布较为均匀，平均值为 14.96%，下游可利用态百分比明显升高，平均值达到 25.18%。Cu 和 Co 的 F4 态占比较高，分别为 90.56% 和 91.51%，Cu 的总质量分数在上游高于中下游，各点位的可利用态占都较低，均不超过 15%，且分布比较均匀；Co 的总质量分数在上中游高于下游流域，M5 处达到最高值 ($31.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)，可利用

态质量分数与占比在各流域分布较为均匀,可利用态占比在 M6 达到最大值 (17.58%)。

As 总质量分数在下游高于上中游,在 D3 点位到达最高值 $22.52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在上中游可利用态质量分数平均值分别为 1.76 和 $1.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于下游的 $1.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,上中游的可利用态占比 (18.35% 和 18.74%) 也高于下游 (10.30%),以 F3 态为主 (平均百分比为 8.06%),在中游 M4、M2、M6 点位占比较高,分别为 36.01%、24.2% 和 21.01%。As 常用于农药、杀虫剂中,可能与上中游发达的农业相关^[28]。

沉积物中重金属在不同采样点的形态分布情况表明 Cd 的元素性质不稳定,易发生迁移。同时发现 Cd、Cr、V、Ni、Co 和 Pb 的可利用态所占质量分数均在 M6 点位达到最大值,这表明该点位的潜在风险较高。

2.2 重金属生态风险评价

1) 重金属迁移能力评价。黄河表层沉积物中重金属的 RAC 如表 4 所示。重金属的迁移活性排序为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Cr}$ 。其中, Cd 的 RAC 值最高,平均值为 24.4%,下游的平均值最大为 33.4%,在 D2 点位值达到最大 (51.33%),具有极高风险性。上游和中游分别为 20.1% 和 21.77%,在 U2、M2、M6、D1、D3 这 5 个点位中具有高风险性,潜在生物毒害作用较强。Cr、V 在各采样点中迁移系数均小于 1%,几乎没有迁移风险,主要由于这 2 种元素是主要的成岩元素,多源于地表径流所输送的陆源碎屑物质^[30]。As、Cu、Ni、Pb、Zn、Co 在各采样点均为低风险至无风险,迁移性和生物活性都比较低,故应重点关注 Cd 在黄河流域内的潜在危害性。

2) 重金属污染水平评价。黄河表层沉积物中重金属的 KRSP 值如图 3 所示。Cd 的 KRSP 值最高,污染程度最重,中游和下游的平均值分别为 155.4% 和 170.6%,属于轻度污染。其中,在 M2、M6、D2 点位 KRSP 值大于 300%,为重度污染;在 D1 点位为中度污染;其余点位为轻度至无污染。Pb 自上而下

在各河段的 KRSP 平均值分别为 24.7%、50.15% 和 27.08%,均为低风险,仅在 M6 点位的 KRSP 值分别为 195.54%,属于轻度污染,其余点位无污染。结合该点位 Pb 的形态分布特征可知,Pb 对铁锰氧化物具有较强的亲和性,可重新释放到孔隙水中,存在潜在的生态风险^[18,31]。其余重金属 As、Cr、Cu、Ni、Zn、Co 和 V 在各点位的 KRSP 值均小于 100%,无外来污染。

结合 RAC 值和 KRSP 值发现黄河干流全流域内沉积物重金属中 Cd 的生态风险最高,其次为 Pb。一方面是与 Cd 和 Pb 金属元素自身活性高、易发生溶解迁移有关;另一方面可能与外来污染源输入相关,这与前述形态分布特征结论一致。As、Cr、Cu、Ni、Zn、Co 和 V 元素在黄河流域内无明显生态风险。结合表层沉积物重金属在不同采样点的形态分布情况分析可知,Cr、Ni、V 元素 F4 态占比大,表明这 3 种元素广泛存在于矿物晶格之中、不易析出,其来源可能为原生地质环境,外来污染源较少,在伊朗里海南部也有类似报道^[1]。其余元素在部分点位虽有外来源污染,但占比较少,故可利用态占比较低、迁移性弱,造成的生态风险较低。此外,Cd、Pb 等多个重金属在 M6 点位的生态风险较高,这表明该点位具有一定的潜在生态危害,该采样点附近有农田分布、农业活动频繁,对黄河表层沉积物造成了影响。

表 4 表层沉积物中重金属 RAC 值

Table 4 RAC values of heavy metals in surface sediments

点位	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	V	Co
U1	L	M	N	N	L	L	L	N	L
U2	L	H	N	L	L	L	L	N	L
U3	L	M	N	N	N	N	L	N	L
U4	L	M	N	N	N	N	L	N	N
M1	L	M	N	L	N	N	L	N	N
M2	L	H	N	N	L	N	N	N	L
M3	L	M	N	L	N	N	N	N	N
M4	L	M	N	N	N	N	N	N	L
M5	N	L	N	N	N	N	N	N	N
M6	L	H	N	L	L	N	L	N	L
D1	L	H	N	L	L	L	L	N	L
D2	N	VH	N	L	N	L	L	N	L
D3	N	H	N	L	N	N	L	N	N
D4	L	M	N	N	N	N	L	N	N
D5	N	M	N	L	N	N	L	N	L

注: N-没有风险; L-低风险; M-中等风险; H-高风险; VH-极高风险。

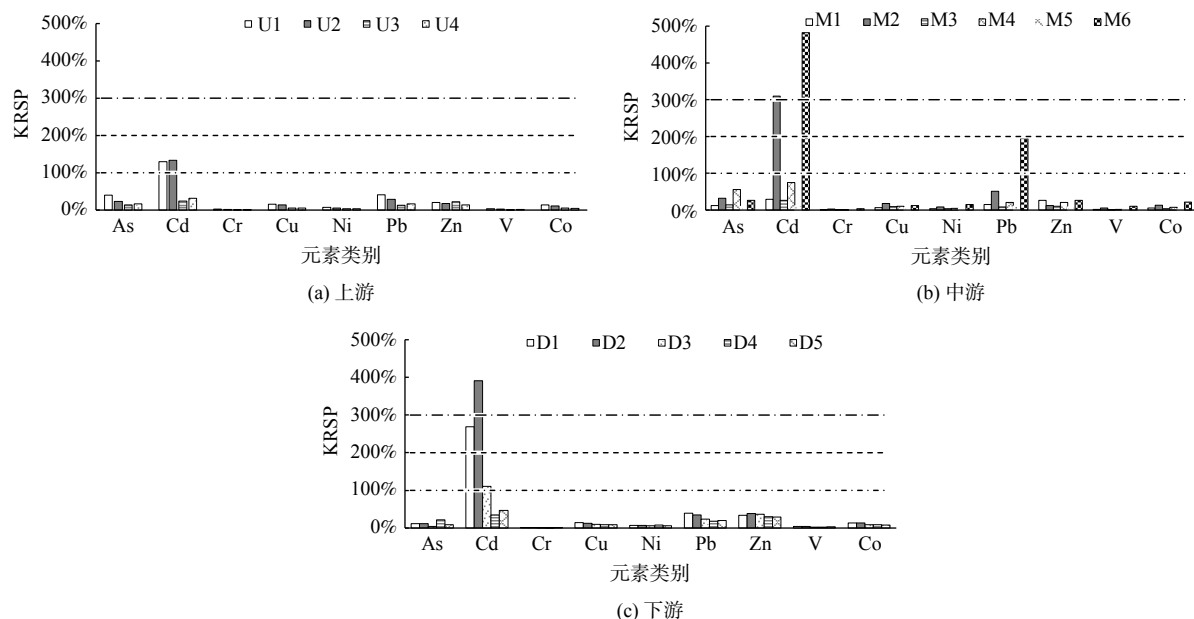


图 3 表层沉积物中重金属 KRSP 值分布图

Fig. 3 Distribution of KRSP value of heavy metals in surface sediments

2.3 重金属健康风险评价

1) 重金属元素非致癌健康风险评价。黄河全流域各采样点重金属可利用态的非致癌健康风险如表 5 所示，8 种重金属在各点位对儿童和成人造成的健康风险值 HI 均小于 1，属人体可接受范围。成人非致癌健康风险值中，Cd、Cr 以口摄入和皮肤吸收为主要风险途径，其中 $HQ_{口}$ 占 HI 比重分别为 71.47%、82.31%， $HQ_{皮肤}$ 占 HI 比重分别为 28.52% 和 16.42%。其余重金属的 $HQ_{口}$ 所占 HI 比重为 97.4%~99.77%，口摄入为主要暴露途径。儿童非致癌健康风险值中，Cd 和 Cr 的 $HQ_{皮肤}$ 占 HI 比重分别为 21.87% 和 12.25%，以口摄入和皮肤吸收为主要风险途径，其余重金属的 $HQ_{口}$ 所占 HI 比重范围为 88.29%~99.92%，口摄入为主要途径。V 仅有口摄入参考剂量。

3 种暴露途径对成人和儿童的总 HI 值范围为 $6.14 \times 10^{-3} \sim 3.46 \times 10^{-2}$ 、0.06~0.32，中游 HI 值 (1.42×10^{-2} 和 0.13) 高于上下游 (1.33×10^{-2} 和 0.12、 7.68×10^{-3} 和 0.07)，均在 M6 点位达到最大值，儿童的风险总值是成人的 7.61~9.25 倍，其中 M6 点位的儿童总 HI 值 (0.32) 最高，应重点关注。在成

表 5 重金属非致癌健康风险平均值

Table 5 Average non-carcinogenic health risk of heavy metals

重金属与数据名称	口		皮肤		呼吸		HI	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
As	7.16×10^{-3}	6.68×10^{-2}	6.97×10^{-5}	4.56×10^{-4}	1.05×10^{-6}	1.87×10^{-6}	7.23×10^{-3}	6.73×10^{-2}
Cd	1.38×10^{-4}	1.29×10^{-3}	5.51×10^{-5}	3.61×10^{-4}	2.03×10^{-8}	3.63×10^{-8}	1.93×10^{-4}	1.65×10^{-3}
Cr	5.16×10^{-4}	4.82×10^{-3}	1.03×10^{-4}	6.76×10^{-4}	7.97×10^{-6}	1.42×10^{-5}	6.28×10^{-4}	5.51×10^{-3}
Cu	7.41×10^{-5}	6.92×10^{-4}	9.86×10^{-7}	6.46×10^{-6}	1.08×10^{-8}	1.94×10^{-8}	7.51×10^{-5}	6.98×10^{-4}
Ni	1.29×10^{-4}	1.20×10^{-3}	1.90×10^{-6}	1.24×10^{-5}	1.88×10^{-8}	3.36×10^{-8}	1.31×10^{-4}	1.21×10^{-3}
Pb	2.33×10^{-3}	2.17×10^{-2}	6.19×10^{-5}	4.05×10^{-4}	3.40×10^{-7}	6.07×10^{-7}	2.39×10^{-3}	2.21×10^{-2}
Zn	6.58×10^{-5}	6.14×10^{-4}	1.31×10^{-6}	8.60×10^{-6}	9.68×10^{-9}	1.73×10^{-8}	6.71×10^{-5}	6.23×10^{-4}
V	9.14×10^{-4}	8.53×10^{-3}	/	/	/	/	9.14×10^{-4}	8.53×10^{-3}
总HI							1.18×10^{-2}	1.07×10^{-1}

人和儿童的总HI值中As的贡献率均为最高,分别达到了61.28%和62.71%;其次是Pb,贡献率为21.23%和20.27%;再者是V,贡献率为8.16%和7.95%,其余重金属总贡献率不超过10%,排序为Cr、Cd、Ni、Cu、Zn。As的健康风险值最高,这与近年来黄河干流沉积物中As总含量高于中国水系沉积物元素背景平均值的结论相符^[28]。Pb因其浓度较高、 Rf_D 值低,比其他元素具有更高的非致癌风险^[32]。Cd的生物活性较高,但由于沉积物样品中的可利用态质量分数较低,对人体的健康风险值较低。而V的生物可利用性较低,但其儿童和成人的健康风险值却均高于Cd,当前沉积物研究中对V的关注度较低,但其具有的非致癌健康风险可能超出人们预期^[33]。

2) 重金属元素致癌健康风险评价。黄河全流域各采样点重金属可利用态的致癌健康风险如表6所示,4种重金属在对儿童和成人造成的致癌健康风险值TCR均未超过 10^{-4} ,处于人体可接受范围。As、Cd、Cr对儿童和成人的致癌健康风险值均为 $CR_{口} > CR_{皮肤} > CR_{呼吸}$,且 $CR_{口}$ 占TCR比重均超过98%,口摄入为主要致癌因子摄入途径。Ni仅有呼吸摄入参考剂量。

表6 重金属致癌健康风险平均值

Table 6 Average carcinogenic health risk of heavy metals

	口		皮肤		呼吸		TCR	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
As	1.10×10^{-6}	2.58×10^{-6}	1.07×10^{-8}	1.76×10^{-8}	1.62×10^{-9}	7.25×10^{-10}	1.12×10^{-6}	2.59×10^{-6}
Cd	8.53×10^{-8}	1.99×10^{-7}	7.18×10^{-11}	1.18×10^{-10}	4.39×10^{-11}	1.96×10^{-11}	8.54×10^{-8}	1.99×10^{-7}
Cr	2.66×10^{-7}	6.20×10^{-7}	2.12×10^{-12}	3.47×10^{-12}	3.28×10^{-9}	1.46×10^{-9}	2.69×10^{-7}	6.21×10^{-7}
Ni	/	/	/	/	1.09×10^{-10}	4.86×10^{-11}	1.09×10^{-10}	4.86×10^{-11}
总TCR							1.47×10^{-6}	3.42×10^{-6}

3种暴露途径对成人和儿童的总TCR值范围为 $6.73 \times 10^{-7} \sim 3.77 \times 10^{-6}$ 、 $1.56 \times 10^{-6} \sim 8.76 \times 10^{-6}$,上游TCR值(1.75×10^{-6} 和 4.07×10^{-6})高于中下游(1.7×10^{-6} 和 3.95×10^{-6} 、 9.67×10^{-7} 和 2.25×10^{-6}),且均在M6点位达到最大值,儿童的风险总值是成人风险值的2.32倍。此外,M6点位的儿童致癌健康风险总值最高(8.76×10^{-6}),虽在可接受范围内,但也应采取相应预防措施。在成人和儿童总TCR值中As的贡献率最大,分别达到了75.91%和75.98%,其次为Cr(18.28%与18.19%)、Cd(5.81%与5.83%)、Ni(0.01%与0%)。

综上所述,黄河流域表层沉积物中重金属对人体的致癌和非致癌健康风险均较低,属于可控范围。但本研究中健康风险评价模型使用参数为EPA推荐参数模型,未实际考虑到黄河流域周边居民的健康参数,未来还需应用具体参数来完善中国境内不同区域的沉积物健康风险评价。

3 黄河干流表层沉积物中重金属防控策略

1) Cd污染防控。本研究发现黄河干流表层沉积物重金属中Cd造成的生态风险最高,Cd主要由农业源和工业源产生^[29],应控制黄河上游内蒙古地区钢铁、稀土、电池电气等行业废水废气排放量,积极引导中游河南地区农业科学化发展。同时,应在黄河沿岸种植重金属超积累植物,辅助以化学、微生物等措施^[34],减少Cd在沉积物中的含量,并加强对沉积物中重金属污染的监管,设置配套监测防控措施,增强管控的可操作性^[35]。

2) 农业源污染防控。本研究发现黄河干流尤其是中游地区因农业活动频繁导致Cd、Pb等重金属生态风险较高,对此建议:建立生态农业,提高农民素质,根据农作物生长情况科学施加化肥农药,加强农业活动的科学管理;采取相应工程措施,在黄河流域沿岸建立农田缓冲带^[36],加强对畜禽粪便、农业灌溉水、生活污水的综合治理等,从源头减少农业污染源危害。

3) 其他涉及人群健康问题的重金属。黄河干流表层沉积物中重金属造成的人体健康风险整体属可控范围,治理措施应以预防为主。应重点监察中游部分地区居民尤其是儿童的饮食健康问题,重点关注由As和Pb等重金属引发的地方性疾病^[37]。建立科学的评价方法,将健康风险评价与其他沉积物评价相结合,以更全面评价沉积物中重金属对人体和生态环境造成的危害^[8]。

4 结论

1) 黄河流域沉积物重金属中 Cd 的弱酸态 F1 和可还原态 F2 占比较高, 其余重金属均以残渣态 F4 为主。其中 Cr、V、Ni、Cu 的可利用态占比极少; Co、Pb、Zn 的可利用态中以可还原态 F2 为主, As 以可氧化态 F3 为主。2) 结合重金属风险评价标准和次生相与原生相分布比值分析, 发现整个黄河流域内 Cd 的生态风险最高, 污染程度与潜在危害性最大。Cd 和 Pb 等多个重金属在 M6 点位迁移性较高, 表明该点位具有一定的潜在生态危害。3) 黄河流域沉积物重金属对周围居民的致癌和非致癌健康风险总值均属于人体可接受范围, 且均在 M6 点位达到最大值。整体表现为儿童风险值大于成人, 并以口摄入为主要风险源, 总体上健康风险属于可控范围。

参考文献

- [1] BAHADOR A K, FEIZNIA S, ALEALI M, et al. Impact of river sediments on contamination of shallow marine deposits in the South part Caspian Sea, Iran[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(11): 3503-3514.
- [2] AHN J M, KIM S, Kim Y S. Selection of priority management of rivers by assessing heavy metal pollution and ecological risk of surface sediments[J]. *Environ Geochem Health*, 2020, 42(6): 1657-1669.
- [3] LIN S, LIU X, ZHANG Z, et al. Speciation characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Caohai Lake, Guizhou Province[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2022, 36(11): 3929-3944.
- [4] LI M Y, ZHANG Q G, SUN X J, et al. Heavy metals in surface sediments in the trans-Himalayan Koshi river catchment: Distribution, source identification and pollution assessment[J]. *Chemosphere*, 2019, 244(4): 125410.
- [5] WOJCIECHOWSKA E, NAWROT N, WALKUSZ-MIOTK J, et al. Heavy metals in Sediments of Urban Streams: Contamination and Health Risk Assessment of influencing factors[J]. *Sustainability*, 2019, 11(3): 563.
- [6] 朱成斌, 胡菁, 龙云川, 等. 贵州草海沉积物重金属元素分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(6): 2212-2221.
- [7] EMENIKE P C, TENEBE I T, NERIS J B, et al. An integrated assessment of land-use change impact, seasonal variation of pollution indices and human health risk of selected toxic elements in sediments of River Atuwara, Nigeria[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114795.
- [8] 潘辉, 郑开基, 游巍斌, 等. 不同起源秋茄林湿地沉积物重金属污染与健康风险评价[J]. *广西植物*, 2022, 42(3): 470-478.
- [9] AL-MUR B A. Geochemical fractionation of heavy metals in sediments of the Red Sea, Saudi Arabia[J]. *Oceanologia*, 2019, 62(1): 31-44.
- [10] KAVITAVERM, PANDEY J. Heavy metal accumulation in surface sediments of the Ganga River (India): speciation, fractionation, toxicity, and risk assessment[J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2019, 191(7): 414.
- [11] GUSIATIN Z M, KULIKOWSKA D. The usability of the IR, RAC and MRI indices of heavy metal distribution to assess the environmental quality of sewage sludge composts[J]. *Waste Management*, 2014, 34(7): 1227-1236.
- [12] LI J, ZHAO A, XUAN H, et al. Speciation Distribution Characteristic and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Cascading Hydropower Dams in Lancang River[J]. *Water*, 2022, 14(20): 3248.
- [13] LI H, CHAI L Y, YANG A H, et al. Systematic Assessment of Health Risk from metals in Surface Sediment of the Xiangjiang river, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(5): 1677.
- [14] ZHAO Q, DING S, GENG Z, et al. Concentration, Health Risk, and Hydrological Forcing of Heavy Metals in Surface Water Following Water-Sediment Regulation of the Xiaolangdi Dam in the Yellow River[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(9): 5713.
- [15] SHEN W, HU Y, ZHANG J, et al. Spatial distribution and human health risk assessment of soil heavy metals based on sequential Gaussian simulation and positive matrix factorization model: A case study in irrigation area of the Yellow River[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 225: 112752.
- [16] 王蕊, 陈明, 陈楠, 等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例[J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4348-4359.
- [17] 周亚龙, 郭志娟, 王成文, 等. 云南省镇雄县土壤重金属污染及潜在生态风险评估[J]. *物探与化探*, 2019, 43(6): 1358-1366.
- [18] NEMATI K, BAKAR N K A, ABAS M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 402-410.
- [19] LIANG B C, QIAN X, PENG S, et al. Speciation Variation and Comprehensive Risk Assessment of Metal(oid)s in Surface sediments of Intertidal Zones[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(10): 2125.
- [20] HE X, LI F L, DOMINECH S, et al. Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, speciation and environmental risks[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 198: 18-28.
- [21] ADEDEJI O H, OLAYINKA O O, TOPE-AJAYI O O. Spatial Distribution and Health Risk Assessment of Soil Pollution by Heavy Metals in Ijebu-Ode, Nigeria[J]. *Journal of Health and Pollution*, 2019, 9(22): 190601.
- [22] 李嘉蕊. 基于土壤-作物-人体系统的耕地重金属污染评价和健康风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [23] 杨学福. 渭河陕西段重金属的污染特征及风险研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [24] SUN C Y, ZHANG Z X, CAO H N, et al. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua river in an urban area with petrochemical industries[J]. *Chemosphere*, 2019, 219(3): 538-545.

- [25] 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 1002-1009.
- [26] 袁浩, 王雨春, 顾尚义, 等. 黄河水系沉积物重金属赋存形态及污染特征[J]. *生态学杂志*, 2008, 27(11): 1966-1971.
- [27] 庞阔, 李敏, 刘璐, 等. 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*, 2022, 43(8): 4008-4017.
- [28] XIE F Y, YU M C, YUAN Q K, et al. Spatial distribution, pollution assessment, and source identification of heavy metals in the yellow river[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129309.
- [29] 燕婷, 刘恩峰, 张恩楼, 等. 抚仙湖沉积物重金属时空变化与人为污染评价[J]. *湖泊科学*, 2016, 28(1): 50-58.
- [30] LU Q Q, BAI J H, GAO Z Q, et al. Spatial and seasonal distribution and risk assessments for metals in a tamarix chinensis wetland, China[J]. *Wetlands*, 2014, 36(11): 125-136.
- [31] LIU G N, WAN J, ZHANG E X, et al. Heavy metal speciation and risk assessment in dry land and paddy soils near mining areas at Southern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8709-8720.
- [32] PAN L B, FANG G L, WANG Y, et al. Potentially toxic element pollution levels and risk assessment of soils and sediments in the upstream river, Miyun Reservoir, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(11): 2364.
- [33] RINKLEBE J, ANTONIADIS V, SHAHEEN S M, et al. Health risk assessment of potentially toxic elements in soils along the Central Elbe River, Germany[J]. *Environment International*, 2019, 126: 76-88.
- [34] 张佳森. Cd污染土壤暴露风险评估及污染治理现状[J]. *农业与技术*, 2021, 41(12): 96-99.
- [35] 王海珍, 谢浩然, 俞昊良, 等. 关注沉积物污染“隐疾”, 维护黄河环境健康[J]. *水利发展研究*. 2021, 21(5): 49-51.
- [36] 李俊红, 田文仲, 张洁, 等. 黄河流域农业生态资源高效利用途径与对策[J]. *耕作与栽培*. 2022, 42(5): 138-140.
- [37] 康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 等. 黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3917-3926.

(责任编辑: 靳炜)

Morphological analysis and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Yellow River mainstream

GUO Xiaonan^{1,2}, YU Miaocheng^{2,3}, MENG Ying², YUAN Qingke², XIE Fuyu^{2,4}, WANG Yibing⁵, ZHANG Dalei³, ZHANG Jianda^{1,*}, LUAN Fubo^{2,4}

1. School of Geographical Sciences, Hebei Normal University; Hebei Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction; Hebei Technology Innovation Center for Remote Sensing Identification of Environmental Change, Shijiazhuang 050024, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Environment and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. Water Resources Bureau, Inner Mongolia Hangjinhouqi, Bayannaer 015400, China

*Corresponding author, E-mail: zjdrf@163.com

Abstract In the present work, the forms of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Co) that appeared in the surface sediment of the Yellow River were analyzed. The results demonstrated that the available forms of Cd accounted for a relatively high proportion, whereas other heavy metals mainly appeared in the residual form. In addition, we evaluated the potential ecological risks of heavy metals in surface sediments by calculating of the Risk Assessment Code for heavy metals and the distribution ratio of the secondary phase and primary phase. Results showed that the ecological risk of Cd was the highest in the whole basin. Moreover, the metals such as Cd and Pb had higher migration at the M6 site, which posed certain ecological risks to the relevant river basin. On the other hand, the human health risk assessment of the available heavy metals demonstrated that the carcinogenic (8.76×10^{-6}) and non-carcinogenic risk (0.32) of Children at M6 was the highest. The contribution rate of As in the total non-carcinogenic health risk of adults and children was the highest (61.28% and 62.71%), and the contribution rate of As in the total carcinogenic health risk was also the highest (75.91% and 75.98%). However, those values did not exceed the maximum acceptable range of humans recommended by the U.S. Environmental Protection Agency. The results of this study can provide a reference for identifying the risk of heavy metals in the surface sediment of the Yellow River and formulating corresponding pollution remediation strategies.

Keywords Yellow River mainstream; surface sediment; heavy metals; existing form; risk assessment