

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019070402

潘晨光,刘粤峰,彭小桃,等.川东北大气沉降中水溶态重金属季节变化:自然和人为因素的影响[J].环境化学,2020,39(1):240-248. PAN Chenguang, LIU Yuefeng, PENG Xiaotao, et al. Seasonal variations of water-soluble heavy metals in atmospheric deposition at NE Sichuan, Central China: Natural and anthropogenic effects[J].Environmental Chemistry,2020,39(1):240-248.

川东北大气沉降中水溶态重金属季节变化: 自然和人为因素的影响^{*}

潘晨光# 刘粤峰# 彭小桃 谢 宇 贺海波 汤 静 周厚云**

(华南师范大学地理科学学院,广州,510631)

摘 要 大气沉降地球化学研究对解释表生环境中元素地球化学行为具有重要意义.但以往对大气沉降地球 化学的研究主要集中在城市或者受工业活动强烈影响的地区.本研究选择地处偏远、无明显工业活动影响的 川东北地区,于 2011 年 8 月—2014 年 7 月采集大气沉降样品,对其中水溶态重金属元素 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、 As、Cd 和 Pb 进行了研究.结果表明,这些重金属元素的年平均沉降通量最大的为 Zn,158 µg·(10² cm²·a)⁻¹,最小 的为 Ga,0.06 µg·(10² cm²·a)⁻¹,相差达到 4 个数量级.相对于我国城镇地区或受工业活动影响的偏远地区,川 东北地区重金属元素沉降通量较低.总体上 Co 和 Ni 的沉降通量在冬-春季节较高,可能与这些季节的大气粉 尘活动有关,Ga、Pb、Cr、Cd、Zn、As 等则一般在夏季沉降通量较高,可能与降水增加和旅游旺季的人类活动加 强有关.2012 年 12 月—2013 年 9 月的当地道路改建工程导致了重金属元素沉降通量的明显提高. 关键词 大气沉降,重金属,沉降通量,华中,影响因素.

Seasonal variations of water-soluble heavy metals in atmospheric deposition at NE Sichuan, Central China: Natural and anthropogenic effects

PAN Chenguang[#] LIU Yuefeng[#] PENG Xiaotao XIE Yu HE Haibo TANG Jing ZHOU Houyun^{**}

(School of Geographical Science, South China Normal University, Guangzhou, 510631, China)

Abstract: Geochemical study of atmospheric deposition is important for explanation of the geochemical behavior of elements in epigenetic environment. However, previous studies largely focused on cities or areas strongly affected by industrial activities. In this study, the NE Sichuan Province, a remote area receiving little influence from industrial activities, was selected to investigate water-soluble heavy metals (such as Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Cd and Pb) in the atmospheric depositions collected from in August 2011 to July 2014. The results indicated that Zn had the largest deposition flux with an annual average of 158 μ g·(10² cm²·m)⁻¹, while Ga had the smallest one with an annual average of 0.06 μ g·(10² cm²·m)⁻¹, 4 orders of magnitude lower than that of Zn. The deposition flux of heavy metals at NE Sichuan was lower than those obtained at cities

²⁰¹⁹年7月4日收稿(Received: July 4, 2019).

^{*}国家自然科学基金(41473093, 41271212, 40973009)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41473093,41271212,40973009).

^{* *}通讯联系人,E-mail:hyzhou@gig.ac.cn

Corresponding author, E-mail:hyzhou@gig.ac.cn

[#]对本文同等贡献.

Contributing equally to this article

and towns or in areas affected by industrial activities. In general, Co and Ni showed higher deposition fluxes in the winter and spring seasons which might be related to atmospheric dust activities in these seasons. Ga, Pb, Cr, Cd, Zn and As displayed higher deposition fluxes in the summer season, which might be due to increased precipitation as well as more tourist activities in this season. The local road reconstruction in December 2012— September 2013 led to a significant increase in the deposition flux of heavy metals.

Keywords: atmospheric deposition, heavy metals, deposition flux, central China, influencing factors.

大气沉降是地气界面物质交换下行过程的主要途径.大气沉降中的微量元素,尤其是重金属元素可 通过化石燃料燃烧、汽车尾气、工业烟气、粉尘等进入大气,吸附在气溶胶上,然后通过干湿沉降的方式 进入土壤中.土壤重金属具有残留时间长、容易蓄积以及毒性大等特点,重金属在土壤中积累后很难降 解,并且会不断地通过食物链转移到人体内,进而影响生态系统和人类健康.因此,大气沉降及其元素地 球化学行为日益引起了环境变化研究领域众多学者的广泛关注^[15].例如,Sakata 等^[6]在日本亚洲大陆 一侧对大气干沉降进行了两年的观测(2004.4—2006.3),发现该地区大气干沉降中微量元素(As、Cd、 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb 和 V等)受到亚洲大陆空气污染物的强烈影响,大气干沉降物质的粒度可能是影 响它们沉降通量的最重要因素.Tripathee 等^[7]在喜马拉雅山中部南坡选取了城市、近郊区、乡村和居住 区等4种环境类型进行了一年的大气湿沉降观测,发现在夏季风盛行季节大气湿沉降的微量元素可以 从南亚地区长距离搬运到喜马拉雅地区.Siudek等^[8]通过对波兰中部城市和森林地区湿沉降的微量元素可以 从南亚地区长距离搬运到喜马拉雅地区.Siudek等^[8]通过对波兰中部城市和森林地区湿沉降的微量元素可以 (2009.12—2010.11),发现该地区降水中重金属浓度较高,主要与钢铁冶炼工业、扬尘和燃煤的排放有关.姚 利等^[10]对 2013.12—2014.11 北京市北三环与北四环之间的元大都公园内大气颗粒物和干沉降的 Pb 进行 的研究发现二者均呈现出冬春季高于夏秋季的特征,认为燃煤排放和气象条件是共同的影响因素.

目前国内外多数研究侧重于分析大气沉降中的某一部分,即干沉降^[11-12]或者湿沉降^[13-14].然而实际 上,干沉降和湿沉降中的化学元素(特别是其中的水溶态部分)均会对地表环境(包括土壤和水体)产生 影响,并可能进一步影响到地表生态系统中相关元素的生物地球化学循环.此外,国内相关研究多集中 在城镇地区或者受工业活动影响较强烈的地区^[15],在较少受到工业活动影响的偏远地区相关研究不 多.而了解这些地区大气沉降微量元素(尤其是其中水溶态部分的微量元素)的沉降通量、季节变化及其 影响机制,将更有利于分析研究这些元素在自然背景下的表生地球化学行为和生物地球循环,对大气污 染防治具有重要的指导意义.本文选择了川东北诺水河地区-一个远离城市和工业活动的地区-对大气沉 降进行了为期3年的观测.报道了大气沉降中水溶态重金属元素的沉降通量和季节变化,并对其影响因 素进行了分析.

1 实验部分(Experiment Section)

1.1 研究地点

诺水河地区位于四川省东北,与陕西省相邻(图1).该地气候为典型季风气候,夏季高温多雨,冬季 寒冷干燥且大气粉尘活动强烈.年降水量1000—1200 mm,年均温—15℃.这一地区的植被十分发育,以 乔木为主,主要包括松、柏等常绿林和一些阔叶落叶树种.地表土壤层很薄,土壤物质来源主要来自于大 气粉尘沉降^[16].诺水河自北而南流经本区.本研究大气沉降采集点位于一喀斯特溶洞(楼房洞, 32°24′46″N,107°10′45″E)洞口(图1a).楼房洞位于诺水河边,洞口比诺水河枯水期水面高出1m多.大 气沉降接收器安放在洞口楼房洞管理处的二楼水平楼顶.该楼房附近100 m以内无其它建筑物.

1.2 样品采集

大气沉降采用容积 4 L 的聚丙烯塑料盒接收.接收面 13.3 cm×13.3 cm,接受盒高度 25 cm.采样前先

用超纯 HNO₃(浓度 5%)浸泡塑料盒 24 h,之后用超纯水(18.2 Ω)清洗塑料盒 3 次,洗净后将其盖紧密封 好携至采样点.塑料接收盒用砖块卡紧,并在接收盒中倒入少量超纯水覆盖盒子底部.样品收集时将收集到 的干湿沉降物直接倒入预先清洗干净的 1000 mL 聚丙烯塑料瓶(Nalgene)中,并用超纯水清洗盒子3 次,清 洗液也倒入瓶中.之后马上加入超纯 HNO₃使样品酸化到 pH 2 左右.样品带回实验室后低温(-4 ℃)保存在 冰柜中直至上仪器分析.样品采集历时 3 年(2011 年 8 月—2014 年 7 月),每月采集样品 1 次.



图1 川东北(左)和楼房洞(右)位置 右图中黑色虚线代表潮(水)汇(滩)公路,黑色实线代表省道 S201 Fig.1 The sampling site at Loufang cave

The dashed line on the right panel represents the road from Chaoshui to Huitan, and the black solid line the provincial road S201

1.3 样品处理与测试

部分样品中明显可见有颗粒物质.在样品经过长时间(>72 h)静置后,取 20—25 mL 上清液送到澳大利亚昆士兰大学放射性同位素地球化学实验室用 ICP-MS 进行元素分析.有关分析仪器及检测方法见 Zhou 等^[17]和彭小桃等^[18]文献.各元素检测限在 10⁻¹⁴到 10⁻¹³之间,分析误差(RSD)一般优于 10%(含量 较高的元素如 Ca、Mg、Sr 和 Ba 等 RSD 一般优于 5%).本文分析其中的重金属元素 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Cd、Pb 等.作为对比,同时分析了 Ca、Mn、Fe 等地表环境中常见元素.

1.4 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种将多维因子纳入同一系统中进行定量化研究、通过计算变量方差及协方 差矩阵、将多个变量简化为少数几个综合指标的数学处理方法,使人们能在众多指标中识别出起主要作 用的成分.这一方法在以往的环境问题研究中得到了较多的应用并取得了较好的效果^[7,19].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 沉降通量

对于元素 i,平均每日水溶态大气沉降通量 F,由以下公式计算:

$$F_i = (C_i \times M_i) / (S \times d_i)$$

其中,*C*,是测量浓度,*M*,是样品质量,*S* 是采样盒的接收面积,*d*,是每个样品代表的天数.每月沉降通量 是通过将每日水溶态大气沉降通量乘以给定月份的天数获得.

大气沉降水溶态部分的 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Cd、Pb 等重金属元素和 Ca、Mn、Fe 等元素的相关 统计参数见表 1.这些元素月沉降通量的逐月变化如图 2 所示.

2.1.1 月沉降通量

从表 1 中可以看出,川东北大气沉降微量元素之间含量差异明显,多数重金属元素的沉降通量都很低,Cr、Co、Ni、Cu、Ga、As、Cd等7种重金属其月沉降通量平均值都小于 1 μ g·(10² cm²·m)⁻¹,其中 Ga 的最低,仅有 0.005 μ g·(10² cm²·m)⁻¹.重金属元素中 Zn、Pb 的沉降通量较高,其月沉降通量平均值分别为 13.2 μ g·(10² cm²·m)⁻¹和 2.28 μ g·(10² cm²·m)⁻¹.Ca、Fe 和 Mn 这些地表水体中常见的元素的沉降通量则较高.特别是 Ca,其月沉降通量的平均值达到 1061 μ g·(10² cm²·m)⁻¹,是川东北大气沉降水溶态的主要金属元素.

Table 1 Statistics of water-soluable heavy metals in atmosphere deposition at Loufang cave in NE Sichuan												
		- 左濵欧谣具										
	最大值 Maximum	最小值 Minimum	平均值 Average	标准差 <i>S</i> tandard deviation	变异系数 Variable coefficient/%	Annual deposition flux/ ($\mu g \cdot (10^2 \text{ cm}^2 \cdot a)^{-1}$)						
Ca	4319	295	1061	785	74	12732						
Mn	22.4	0.08	9.30	5.63	61	112						
Fe	33.2	1.58	7.52	6.36	85	90.2						
Cr	0.15	0.04	0.07	0.02	29	0.87						
Co	0.15	0.003	0.06	0.04	67	0.66						
Ni	0.48	0.08	0.22	0.10	45	2.62						
Cu	1.57	0.19	0.51	0.25	50	6.10						
Zn	28.3	4.19	13.2	6.56	50	158						
Ga	0.02	0.001	0.005	0.004	80	0.06						
As	2.03	0.05	0.82	0.52	63	9.89						
\mathbf{Cd}	0.34	0.02	0.13	0.07	54	1.60						
Pb	8.38	0.10	2.28	2.01	88	27.4						



图 2 元素月沉降通量和温度、降水量季节变化

灰色条带代表冬春季节(12月至次年5月),黑色虚线框表示修路期,横坐标标记 2012-1 表示 2012 年 1月 Fig.2 Monthly deposition fluxes of elements and comparison with temperature and precipitation The grey rectangles represent the winter and spring seasons (December to the next year May), and the blank dotted rectangle indicates the road building period

表1 川东北大气沉降水溶态重金属统计参数

所有元素的月沉降通量均显示了显著的季节变化(图 2).其中 Ca、Mn、Co、Ni 在冬-春季节的月沉降 通量明显较高,但这些元素在 2013 年夏季的月沉降通量也显示了峰值(图 2).而 Ga、Fe、Pb、Zn、As 等元 素的月沉降通量则在夏-秋季节出现峰值(图 2),它们与降水量的月变化表现出了一定的正相关(表 2). 不过,这些元素在 2012 年冬季也出现了峰值(图 2).Cd 和 Cr 表现出与 Pb 大致平行的特点,但它们似乎 也与 Cu 一样,在冬季和夏季均表现出峰值.与其它大多数元素一样,Cd、Cr 和 Cu 也在 2012 年冬季到 2013 年夏季期间表现为较高的值(图 2).重金属元素中,Pb 和 Ga 的变异系数最大,分别达到 88% 和 83%,显示它们的相对季节变化最为显著;Cr 的变异系数最小,仅为 29%,表明其季节变化相对最为 稳定.

		1	Table 2	The corre	elation m	atrix of	deposition	fluxes o	of element	s and pre	ecipitation	1	
	Ca	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Cd	Pb	降水量 Precipitation
Са	1	0.4 *	0.35 *	-0.08	0.22	0.38 *	0.09	0.02	-0.02	0.18	0.0	-0.25	-0.16
Cr		1	0.43 **	0.58 **	0.33 *	0.56 **	0.53 **	0.25	0.52 **	0.52 **	0.50 **	0.38 *	0.19
Mn			1	0.27	0.92 **	0.60 **	0.34 *	0.51 **	0.16	0.33 *	0.66 **	0.38 *	-0.07
Fe				1	0.3	0.41 *	0.31	0.20	0.66 **	0.32	0.35 *	0.51 **	0.45 **
Co					1	0.56 **	0.35 *	0.51 **	0.26	0.10	0.51 **	0.30	-0.06
Ni						1	0.36 *	0.29	0.56 **	0.44 **	0.53 **	0.21	0.06
Cu							1	0.13	0.38 *	0.10	0.42 *	0.26	0.04
Zn								1	0.34 *	0.3	0.73 **	0.63 **	0.32
Ga									1	0.35 *	0.33	0.4 *	0.63 **
As								C		1	0.65 **	0.66 **	0.34 *
Cd											1	0.81 **	0.16
Pb							C	7,7				1	0.36 *
降水量													1
注.*	* P<0 (01 * Pz	0.05				$\left(\right)$						

表 2 大气沉降中各元素沉降通量的相关性分析

2.1.2 年沉降通量

类似于月沉降通量,各元素年沉降通量也存在显著差异.年沉降通量最大值 Ca 的 12732 $\mu g \cdot (10^2 \text{ cm}^2 \cdot a)^{-1}$ 高出最小值 Ga 的 0.06 $\mu g \cdot (10^2 \text{ cm}^2 \cdot a)^{-1}$ 的 6 个数量级.重金属元素中年沉降通量相差也达到 4 个数量级(Zn 的 158 $\mu g \cdot (10^2 \text{ cm}^2 \cdot a)^{-1}$ 对 Ga 的 0.06 $\mu g \cdot (10^2 \text{ cm}^2 \cdot a)^{-1}$).

2.2 季节变化影响因素

川东北地区重金属元素大气沉降季节变化受到自然因素和人为因素的共同影响.这得到了主成分分析结果的支持.表 3 为对所有元素主成分分析的结果.共提取出 4 个主成分,可以解释原始变量的 80.6%.其中第一主成分由 Pb、As、Cd 和 Zn 构成,占解释变量的 44.4%,第二主成分由 Mn 和 Co 构成,占 解释变量的 14.4%,第三主成分由 Ga、Fe、Cu 和 Cr 构成,占解释变量的 12.5%,第四主成分由 Ca 和 Ni 构成,占解释变量的 9.3%.

第一主成分主要反映了人为源的影响.Pb 常被作为机动车污染的标志性元素,Tripathee 等^[7]通过 尼泊尔中部喜马拉雅山湿润降水中微量金属研究发现,Cd,Pb 和 Zn 受人为因素的影响,其主要来源是 交通和工业活动.Almomani 等^[20]和 Kim 等^[21]也有类似发现.第三主成分可能也主要与人为源有关,Pb 与这些元素多具有较高的正相关性(表 3).在川东北地区,Ga 和 Fe 都表现出与降水量的显著线性正相 关(表 2),在降水量较大的月份沉降通量较高(图 2).这与王艳等^[4]的研究结果一致.Fe 可能与 Al、La 和 Ce 等地壳元素类似,是沉降中土壤物质和悬浮粉尘的示踪剂^[22],被雨水从大气中洗出来,因而其沉降 通量可能主要受到大气降水的影响.Ga 的季节变化可能也主要受到这种雨洗效应的影响.Pb、Zn、As 等 元素的月沉降通量季节变化特征与 Ga 和 Fe 的相似,都是在夏-秋季节出现峰值,在冬-春季节较低(图 2).Cd 和 Cr 的季节变化与 Pb 的也基本一致,这从 Cd-Pb 和 Cr-Pb 的相关系数可以观察到(表 2).Zn、 As、Cd、Pb 等重金属元素的可能来源包括化石燃料燃烧、工业活动(如金属冶炼,机械制造和石油化工 业)、固体废弃物燃烧和机动车辆(如汽车尾气、轮胎磨损和汽车制动)^[23-24]等.川东北诺水河地区位于 陕西省和四川省交界处的偏远地区,远离城市,周围也没有大型工厂,受工业污染的可能性较小.不过,

244

近些年当地大力发展旅游业,夏季大量游客自驾车前往旅游.因此,除了类似于 Ga 的降水效应,Zn、As、Cd、Pb 的沉降通量在夏季出现峰值(图 2)也不排除可能与旅游这一因素也有关.

人类活动的影响还表现在 2012 年冬季至 2013 年夏季当地公路改建对所有元素沉降通量的影响 上.2012 年 12 月至 2013 年 9 月初,当地进行了潮水至汇滩公路的通江段改建工程(位置见图 1).可以看 到,公路改建工程可能通过粉尘等对研究地点的大气沉降重金属元素通量造成了显著影响.所有可能主 要受到大气粉尘活动影响的元素如 Co、Ni、Ca 和 Mn 在 2013 年夏季出现了峰值,而所有可能与降水和 旅游活动有关的元素如 Ca、Fe、Pb、Zn、As、Cd 和 Cr 等在 2012 年冬季出现了较高的值.

第二主成分和第四主成分主要与自然源有关.汤洁等^[25]在对哈尔滨市大气重金属的来源研究中发现 Mn、Co主要来源于自然源.丛源等^[26]发现北京平原区大气沉降的 Ca主要来自远源特别是春季粉尘. 虽然川东北地区这些元素的沉降通量在 2013 年夏季出现的峰值(图 2)可能与人类活动(道路改建产生的大气粉尘)有关,但其它时期的季节变化主要受到自然来源粉尘的影响.总体上,Co、Ni、Ca和 Mn显示了与 Ga和 Fe等完全不同的季节变化特征.在中国中部的大气粉尘中碳酸盐是重要的组成部分,碳酸盐含量可以达到 10%甚至更多^[27-28],大气粉尘成为这一地区大气沉降中 Ca的重要来源^[29].川东北地区大气沉降中 Ca的近降通量也显示在冬春季节较高(图 2),与大气粉尘活动的季节一致.大气粉尘活动主导了 Ca和 Mn两个元素季节变化.重金属元素 Co和 Ni的沉降通量季节变化趋势与 Ca和 Mn 一致,因而可能也与 Ca和 Mn 一样主要受到大气粉尘活动的控制.

Table 3 Principal component and	Principal component analysis of water-soluble heavy metals in atmospheric deposition in northeast Sichuan									
元素	成分 Component									
Element	1	2	3	4						
Pb	0.87	0.23	0.29	-0.21						
As	0.84	-0.10	0.16	0.40						
Cd	0.78	0.49	0.20	0.15						
Zn	0.60	0.59	0.04	-0.12						
Со	0.06	0.92	0.20	0.16						
Mn	0.25	0.85	0.09	0.35						
Ga	0.21	0.07	0.84	0.02						
Fe	0.27	0.07	0.82	-0.01						
Cu	-0.03	0.35	0.61	0.12						
Cr	0.31	0.12	0.61	0.56						
Са	-0.10	0.14	-0.12	0.90						
Ni	0.19	0.39	0.47	0.56						
合计	5.32	1.72	1.50	1.12						
方差贡献率/%	44.38	14.39	12.51	9.33						
累计贡献率/%	44.38	58.76	71.27	80.60						

表3 川东北大气沉降中水溶态重金属元素主成分分析

2.3 空间变化

地理环境是影响大气沉降重金属元素通量的重要因素.不同地区之间由于地理位置、经济发展和产业结构的不同,重金属元素的大气沉降通量也会有所差异.表4对比了川东北地区和国内外其它地区的大气沉降重金属元素的年沉降通量,包括成都经济区^[30]、保定中部^[31]、美国伊利诺伊州尼尔伍德^[28]、福建泉州湾^[32]、华南沿海大亚湾^[33]、大西洋东南部^[34]、江苏句容市后白镇^[35]、日本沿海地区^[36]、哈尔滨市城区^[25]和北京平原地区^[26].有关大气沉降样品类型和分析组分的详细信息参见表4.

通过表 4 可以看到,川东北地区的重金属元素大气沉降通量显著低于成都经济区、保定城区、哈尔 滨市城区和北京平原地区,成都经济区和保定城区重金属元素沉降通量偏高可能与分析的组分(全样 而不是水溶态)有关,但也不能排除人类活动的影响.特别是在保定中部这些以重工业为主的地区,Cr、 Fe 等元素主要来源于当地工业污染^[31].而哈尔滨市城区和北京平原地区的重金属元素沉降通量偏高则 显示了大城市地区密集的人口、交通和工业活动的影响.江苏句容市后白镇虽然位于偏远地区,但句容 市的水泥厂较多,因此这一地点虽然仅仅分析了湿沉降,但 Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的沉降通量均显著高于 川东北地区(表 4).

	文献	- References	本研究	[30]	[31]	[28]	[32]	[33]	[34]	[35]	[46]	[25]	[26]	
		Pb	27.4	459	458	9	35	8.4	7	117	100	527	220	
		Cd	1.6	17.7	9.8	0.4	0.8	0.4	0.6	3.4	3.1	6.7	2.4	
		As	9.9	27.7	86.9	6		4.4			16	105	29	
		Ga	0.06											
	cm ² •a) ⁻¹	Zn	158	1470	1220	134	115	94.6		225	270	1770	545	
	洚通量 Ix/(μg•(,	Cu	6.1		289	29	27.9	٢	22	120	18	471	142	CY.
光 zions	年況 position flu	N	2.6		66.6		62.8	2.1	0.02	263	14	155	99	
1区的对 ferent rea	Annual dej	Co	0.6		48.8			0.2	ю		I	53.2		
与其他州 xes in dif		Fe	90.2		47930			200	564					
〔沉降物 sition flu		Mn	112	650	006	Ι	1	60.2	25	I	72	2540	1110	
房洞大≜ ulk depo		Cr	0.8	I	80.9		56.2	2.7			4	391	119	
ll东北楼 Annual b		Ca	12732	180730	104930	2120		2210					92640	
表 4 〕 Table 4	沉降类型和测试组分 Deposition type and	test composition	总沉降 水溶态	总沉降 总样	总沉降 总样	总沉降 总样	干沉降 水溶态	湿沉降 水溶态	湿沉降 水溶态	湿沉降 水溶态	湿沉降 水溶态	总沉降 水溶态	总沉降 水溶态	
	区域环境 Area	environment	偏远区	城区	城区	城区	郊区	工业区	偏远区	偏远区	偏远区	城区	郊区	
	年(Year	2011-2014	2004—2005	2009—2010	2011-2011	2004—2005	2015—2017	2004—2012	2015—2017	2003—2005	2008—2009	2005—2006	关数据.
	地点	location	四川通江	成都经济区	保定中部	伊利诺伊州尼尔伍德	福建泉州湾	大亚湾	大西洋东南部	江苏句容市后白镇	日本海岸沿线地区	哈尔滨市城区	北京平原区	注:"一"表示没有相

学

对比川东北地区和美国伊利诺伊州尼尔伍德城区重金属元素大气沉降通量,尽管后者分析的是总 沉降的全样,前者分析的是总沉降中的水溶态部分,但后者仅 Cu 明显偏高(表 4).这可能反映了两地总 体大气化学背景的差异,即我国大气沉降的重金属通量总体上显著偏高.自然因素(如粉尘活动)和人为 因素(如工业生产)对此可能都有贡献.这在两地的 Ca 的沉降通量上也有显著反映(表 4).

有趣的是川东北地区的重金属元素沉降通量均明显低于日本沿海地区(表4),而后者还仅分析了 湿沉降部分.可能的原因,一是川东北位于偏远地区,人类活动的影响相对较弱;二是可能如 Sakata 等^[6] 所言,日本地区的大气沉降微量元素受到上风向的粉尘活动和空气污染物的影响.

表4还显示,几乎所有沿海地区大气沉降的 Cr 和 Cu 的沉降通量都高于川东北地区(虽然大亚湾的 Cu 沉降通量与川东北地区相近,但前者仅分析了湿沉降部分.估计其全样的水溶态部分也应该高于川 东北地区).这些是否是因为受到了海水的影响还有待于今后进一步研究.

3 结论(Conclusion)

通过对地处偏远地区的川东北诺水河地区 2011 年 8 月—2014 年 7 月大气沉降水溶态重金属元 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Cd、Pb 等的分析,得出以下结论:

(1)相对于我国城镇地区或明显受工业活动影响的地区(如江苏句容市后白镇),川东北诺水河地区的这些重金属元素沉降通量虽然也受到了人类活动的影响,但总体上明显偏低.

(2)各重金属元素年平均沉降通量从大到小依次为 Zn,158 μg·(10² cm²·a)⁻¹;Pb,27.4 μg·(10² cm²·a)⁻¹;
As,9.89 μg·(10² cm²·a)⁻¹;Cu,6.1 μg·(10² cm²·a)⁻¹;Ni,2.62 μg·(10² cm²·a)⁻¹;Cd,1.6 μg·(10² cm²·a)⁻¹;
Cr,0.87 μg·(10² cm²·a)⁻¹;Co,0.66 μg·(10² cm²·a)⁻¹;和 Ga,0.06 μg·(10² cm²·a)⁻¹.相差达到 4 个数量 级.显示了这些元素在表生环境中地球化学行为的巨大差异.

(3)在季节尺度上,总体上重金属元素 Co 和 Ni 的沉降通量在冬-春季节较高,与 Ca、Mn 的季节变化特征一致,显示受到大气粉尘活动控制的特点;而 Ca、Pb、Cr、Cd、Zn、As 等重金属元素则一般在夏季沉降通量较高,可能与降水量增加和旅游旺季引起的人类活动(包括汽车尾气排放)加强有关.这反映了自然因素和人为因素对这一地区大气沉降重金属元素的共同影响.此外,当地 2012 年 12 月—2013 年 9 月的道路改建工程也造成了重金属元素沉降通量的明显提高.

致谢:本项工作的地球化学分析由陈琼博士在澳大利亚昆士兰大学 RIF 实验室完成,在此对以上个人和单位表示感谢!

参考文献(References)

- [1] KAMPA M, CASTANAS E. Human health effects of air pollution. [J]. Environmental Pollution, 2008, 151(2):362-367.
- [2] WEERASUNDARA L, MAGANA-ARACHCHI D N, ZIYATH A M, et al. Health risk assessment of heavy metals in atmospheric deposition in a congested city environment in a developing country: Kandy City, Sri Lanka[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 220: 198-206.
- [3] 许栩楠,曾立民,张远航,等. 北京市怀柔区冬季大气重金属污染状况分析[J]. 环境化学, 2016, 35(12):2460-2468.
 XU X N, ZENG L M, ZHANG Y H, et al. The pollution status analysis of atmospheric heavy metal elements during winter in Huairou District of Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2460-2468(in Chinese).
- [4] 王艳,刘晓环,金玲仁,等.泰山地区湿沉降中重金属的空间分布[J].环境科学,2007,28(11):2562-2568.
 WANG Y, LIU X H, JIN L R, et al. Spatial variations of heavy metals in precipitation at Mount Taishan region[J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2562-2568(in Chinese).
- [5] 肖浩,肖化云,吴攀,等.贵阳秋季 PM_{2.5}水溶性离子组成特征及来源解析[J].环境化学,2019,38(3):548-555.
 XIAO H, XIAO H Y, WU P, et al. Composition and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} during autumn in Guiyang [J]. Environmental Chemistry,2019,38(3): 548-555(in Chinese).
- [6] SAKATA M, ASAKURA K. Atmospheric dry deposition of trace elements at a site on Asian-continent side of Japan [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(5):1075-1083.
- [7] TRIPATHEE L, KANG S, HUANG J, et al. Concentrations of trace elements in wet deposition over the central Himalayas, Nepal[J]. Atmospheric Environment, 2014, 95(1):231-238.
- [8] SIUDEK P, FRANKOWSKI M, SIEPAK J. Seasonal variations of dissolved organic carbon in precipitation over urban and forest sites in central Poland[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(14):11087-11096.
- [9] 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 等. 华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源[J]. 环境科学, 2012, 33 (11): 3712-3717.

LI Y M, PAN Y P, WANG Y S, et al. Chemical characteristics and sources of trace metal in precipitation collected from a typical industrial city in Northern China[J]. Environmental Science 2012, 33 (11): 3712-3717 (in Chinese).

[10] 姚利,刘进,潘月鹏,等.北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化[J].环境科学,2017,38(2):423-428.

- YAO L, LIU J, PAN Y P, et al. Atmospheric dry deposition fluxes and seasonal variations of particulate matter and lead in urban Beijinga [J]. Environmental Science, 2017, 38(2):423-428(in Chinese).
- [11] XING J, SONG J, YUAN H, et al. Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: Fluxes, sources and potential effects on aquatic environments[J]. Chemosphere, 2017, 174:428-436.
- [12] FANG G C, HUANG W C, ZHUANG Y J, et al. Wet depositions of mercury during plum rain season in Taiwan [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2018, 40:1601-1607.
- [13] WANG Q, ZHAO Z, TIAN J, et al. Seasonal transport and dry deposition of black carbon aerosol in the southeastern tibetan plateau[J]. Aerosol Science and Engineering. 2017, 1(4):160-168.
- [14] 黄强,宋建中,彭平安,等.珠江三角洲大气干沉降金属元素浓度和来源分析[J].地球与环境,2013,41(5):498-505.
 HUANG Q, SONG J Z, PENG P A, et al. Concentrations and sources of metal elements of dry deposition in the Pearl River Delta, South China [J]. Earth and Environment, 2013, 41(5): 498-505(in Chinese).
- [15] 熊秋林,赵文吉,郭道宇,等.北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析[J].环境科学,2015,36(8):2735-2742.
 XIONG Q L, ZHAO W J, GUO X Y, et al. Distribution characteristics and source analysis of dustfall trace elements in winter in Beijing
 [J]. Environmental Science, 2015,36 (8): 2735-2742(in Chinese).
- [16] ZHOU H, GREIG A, TANG J, et al. Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 83:1-18.
- [17] ZHOU H Y, WANG Q, ZHAO J X, et al. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from central China and potential paleoclimatic implications[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2008, 270(1-2):128-138.
- [18] 彭小桃,陈琼,赵海霞,等.北京石花洞地区大气沉降物可溶态稀土元素季节变化特征及来源初步分析[J].地球化学,2017,46 (5):482-487.
 PENG X T, CHEN Q, ZHAO H X, et al. Seasonal variation characteristics of soluble rare earth elements in the atmospheric deposition at

the Shihua Cave, Beijing[J]. Geochemistry, 2017, 46(5): 482-487(in Chinese).

- [19] MIRZAEI A M, BAALOUSHA M, MOUSAVI R, et al. The ecological risk, source identification, and pollution assessment of heavy metals in road dust: a case study in Rafsanjan, SE Iran[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017, 25(2):1-14.
- [20] ALMOMANI I F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: Acidity and possible sources[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(32):4507-4515.
- [21] KIM J E, HAN Y J, KIM P R, et al. Factors influencing atmospheric wet deposition of trace elements in rural Korea[J]. Atmospheric Research, 2012, 116(Complete):185-194.
- [22] ZHANG D, IWASAKA Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in Spring of 1995 and 1996[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(19):3213-3223.
- [23] LYNAM M M, DYONCH J T, HALL N L, et al. Trace elements and major ions in atmospheric wet and dry deposition across central Illinois, USA[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2015, 8(1):135-147.
- [24] DYONCH J T, GRANEY J R, KEELER G J, et al. Use of elemental tracers to source apportion mercury in South Florida Precipitation [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(24):4522-4527.
- [25] 汤洁,韩维峥,李娜,等.哈尔滨市城区大气重金属沉降特征和来源研究[J].光谱学与光谱分析, 2011, 31(11):3087-3091. TANG J, HAN W Z, LI N, et al. Multivariate analysis of heavy metal element concentrations in atmospheric deposition in Harbin city, Northeast China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(11): 3087-3091(in Chinese).
- [26] 丛源,陈岳龙,杨忠芳,等,北京平原区元素的大气干湿沉降通量[J].地质通报,2008,27(2):257-264. CONG Y, CHEN Y L YANG Z F, et al. Dry and wet atmospheric deposition fluxes of elements in the plain area of Beijing municipality, China[J]. Chinese Journal of Geology, 2008, 27(2): 257-264(in Chinese).
- [27] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京:科学出版社, 1985.LIU D S. Loess and Environment [M]. Beijing:Science Press, 1985(in Chinese).
- [28] 文启忠. 中国黄土地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989.
- WEN Q J. Chinese Yellow Earth Ball Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1989(in Chinese).
- [29] 童晓宁,周厚云,游镇烽,等. 川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 53-59. TONG X N, ZHOU H Y, YOU Z F, et al. The atmospheric fluxs and its seasonal variations of elements in the northeastern Sichuan, central China[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 53-59(in Chinese).
- [30] 汤奇峰,杨忠芳,张本仁,等.成都经济区As 等元素大气干湿沉降通量及来源研究[J].地学前缘,2007,14(3):213-222. TANG Q F, YANG Z F, ZHANG B R, et al. A study of elements flux and sources from atmospheric bulk deposition in the Chengdu Economic Region[J]. Journal of Geosciences, 2007, 14(3): 213-222(in Chinese).
- [31] PAN Y. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in northern China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2015, 14(2):951-972.
- [32] 吴辰熙,祁士华,方敏,等.福建省泉州湾大气降尘中的重金属元素的沉降特征[J].环境科学研究,2006,19(6):27-30.
 WU C X, JI S H, FANG M, et al. Precipitation characteristics of heavy metal elements in dustfall to Quanzhou Bay of Fujian Province[J].
 Research of Environmental Sciences,2006,19(6):27-30(in Chinese).
- [33] WU Y, ZHANG J, NI Z, et al. Atmospheric deposition of trace elements to Daya Bay, South China Sea: Fluxes and sources [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127:672-683.
- [34] CHANCE R, JICKELLS T D, BAKER A R. Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic[J]. Marine Chemistry, 2015, 177;45-56.
- [35] ZHU J, WANG Q, YU H, et al. Heavy metal deposition through rainfall in Chinese natural terrestrial ecosystems: Evidences from nationalscale network monitoring[J]. Chemosphere, 2016, 164:128-133



DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019021401

代静,李欣,王小燕,等.大明湖表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J].环境化学,2020,39(1):249-263. DAI Jing, LI Xin, WANG Xiaoyan, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Daming Lake[J].Environmental Chemistry,2020,39(1):249-263.

大明湖表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价

代 静1* 李 欣1 王小燕1 赵玉强1 刘善军1 顾 珊2 冯成洪2

(1. 济南市环境研究院,水和生态研究所,济南, 250100; 2. 北京师范大学环境学院,水环境模拟国家重点实验室,北京, 100084)

摘 要 以典型城市湖泊大明湖为研究对象,选取研究区域26个采样点,分枯、平、丰三期分析其表层沉积物的Cu、Pb、Zn、Hg、Ni、As、Cd、Cr 8 种重金属含量,利用地累积指数法和潜在生态风险指数法开展污染状况评价,并且结合地理信息系统形成可视化空间展示.结果表明,研究区 Hg 所有点位均未检出,其他重金属含量平均值Zn>Cr>Cu>Pb>Ni>As>Cd,分别为138.71、62.06、46.73、42.89、19.37、5.18、0.24 mg·kg⁻¹;分别为背景值2.37、1.18、2.53、1.85、0.71、0.59、5.20倍.结合聚类分析结果,将研究区分为3个区域,重金属超标倍数空间分布为A 区>B 区>C 区;As、Ni、Cr 地累积指数分别为-1.42、-1.11、-0.36,无污染,Cu、Zn、Pb 地累积指数分别为 0.70、0.64、0.26,为轻度污染,Cd 的地累积指数为 1.62,为偏中度污染.综合潜在生态危害指数平均值为192.06,总生态风险水平为中度风险;Cd 是综合生态危害指数构成的最主要的金属,对其贡献率为 81.21%;通过主成分分析和相关性分析推测Zn、Cu、Cd、Pb 的来源相似,可能为交通污染源. 关键词 大明湖,重金属污染,地累积指数,潜在生态风险指数、空间分布.

Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Daming Lake

DAI Jing^{1*} LI Xin¹ WANG Xiaoyan¹ ZHAO Yuqiang¹

LIU Shanjun¹ GU Shan² FENG Chenghong²

(1. Institute of Water and Ecology, Jinan Environmental Research Academy, Jinan, 250100, China;

2. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Typical urban inner lake-Daming lake was selected as the study area. Twenty-six surface sediment samples were collected to analyze the contents of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Hg, Ni, As, Cd and Cr) in three stages. The pollution situation was assessed by the methods of ground accumulation index and potential ecological risk index, and a visual spatial display was formed by combining the geographic information system. The results showed that Hg content was below the detection limit. The average contents of other heavy metals were Zn>Cr>Cu>Pb>Ni>As>Cd, which reached 138.71,62.06,46.73,42.89,19.37,5.18,0.24 mg \cdot kg⁻¹ and were 2.37, 1.18, 2.53, 1.85, 0.71, 0.59, 5.20 times of the background values, respectively. The cluster analysis of the heavy metal content indicated that the studied area could be divided into three regions (A, B and C), and the heavy metal content was showed as A >B >C. The geo-accumulation index of As, Ni, Cr were -1.42, -1.11, -0.36, respectively, which indicated no pollution. The geo-accumulation index of Cu, Zn, Pb was 0.70, 0.64, 0.26, respectively, which showed light pollution. The geo-

²⁰¹⁹年2月14日收稿(Received: February, 2019).

^{*} 通讯联系人, Tel:15253190369, E-mail:daijing@jnep.cn

Corresponding author, Tel:15253190369, E-mail: daijing@jnep.cn