

田元, 曹珂, 印萍, 等. 三门湾沿岸土壤潜在有毒元素分布、来源及环境风险评价[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(6): 32-45.

TIAN Yuan, CAO Ke, YIN Ping, et al. Distribution, sources and environmental risk assessment on potential toxic elements in soils along coast of Sanmen Bay[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(6): 32-45.

三门湾沿岸土壤潜在有毒元素分布、来源及环境风险评价

田元, 曹珂*, 印萍, 高飞, 段晓勇, 吕胜华, 陈小英

(中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237)

摘要:土壤中潜在有毒元素(PTEs)易通过食物链的累积对人体健康构成严重威胁,探究其浓度对于生态环境安全具有重要意义。为查明浙江三门湾沿岸土壤中PTEs含量、分布特征及主要来源,在三门湾沿岸4个小流域采集了36个站位土壤样品,进行了土壤黏土矿物、土壤酸碱度、10种PTEs及Si、Al、Fe和TOC含量分析。利用相关性和主成分分析进行了来源分析,并采用《土壤环境质量》(GB 15618-2018)、富集因子(EF)、内梅罗污染指数(PI)及潜在生态风险污染指数(RI)评价模型进行了环境风险评价。结果表明,不同地貌单元土壤黏土矿物组成差异明显,山间平原土壤高岭石和绿泥石占比相对高(平均值>30%),海积平原伊利石占比相对高(>60%)。山间平原土壤主要为原地母岩风化壤,而海积平原区土壤主要为历史时期长江来源沉积物改造而成。土壤PTEs整体上呈现流域上游向下游增加的趋势。平均富集程度依次为Hg>Cd>Sb>As>Pb>Ni>Cr>Co>Zn>Cu。Hg元素轻微富集、中等富集和中等严重富集站位占比分别为27.8%、2.8%和2.8%。Cd、Sb、As和Pb分别有13.9%、8.3%、8.3%和16.7%的站位为轻微富集。PI值显示,5.6%的站位为严重和重度污染。RI值显示,16.7%的站位处于中生态风险水平,其中Hg和Cd分别贡献了44.8%和25.9%。相关性分析及主成分分析表明,Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As、Sb主要是自然来源,受到成土母质、土壤机械组成、土壤pH等因素的影响。Pb、Cd、Hg主要为工业、农业及交通等人类活动来源。

关键词:三门湾;土壤;黏土矿物;潜在有毒元素;污染评价

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2022.132

0 引言

当地表环境中的潜在有毒元素(PTEs)超过某一阈值时,会对生物体具有明显的毒害作用,且这

一毒性作用会持久存在,因而,PTEs一直是科学界关注的重点之一^[1-3]。考虑到此类元素的难降解性,了解地表环境中PTEs的浓度和分布是管理和控制其污染的基本前提^[4-5]。作为表生环境的重要组成部分,土壤是地表不同圈层共同作用的产物,亦是水圈、大气圈、岩石圈和生物圈中不同元素交换的重要场所,更重要的是,它是农业生产的物质基础。在自然条件下,受到气候、生物、地形、母质等因素的影响,随着土壤成土时间的推移,各种元素通过不同程度的迁移和再分配,元素在原有空间格局上再次发生了改变。通常来说,这一变化是缓慢的^[6]。而随着人类的出现,特别是工业革命以来,人类活动对土壤中PTEs的富集贡献往往超过自然来源^[7],造成短时间内元素的空间分布发生了显著变化,特

收稿日期:2022-04-24

资助项目:中国地质调查局项目“浙江中部海岸带综合地质调查”(DD20190276);国家重点研发计划政府间/港澳台重点专项“河口三角洲生态环境地球观测应用研究”(SQ2019YFE012389);青岛市博士后应用研究项目“基于铅稳定同位素对瓯江口及邻近海域物源识别”

作者简介:田元(1989-),男,博士,主要从事海洋地质与海岸带环境地质方面的研究工作。E-mail: yuantian@ouc.edu.cn

* 通讯作者:曹珂(1983-),男,博士,高级工程师,主要从事海洋地质调查研究工作。E-mail: cduk@163.com

别是在表层土壤中含量明显增加。土壤中 PTEs 污染问题日趋严重, 引起了全球的广泛关注^[8]。

改革开放以来, 中国工业和城市化不断发展, 土壤 PTEs 受人类活动影响程度日益突出^[9]。沿海地带作为中国经济发展程度相对较高的区域, 其发展过程中向环境排放大量的 PTEs 导致的污染引起了中国政府的高度重视^[10]。相当一部分人类活动释放的有害元素通过工业废水、农药、化肥及大气降尘等进入到上述区域的土壤中, 并且在土壤中不断累积^[11]。考虑到 PTEs 具有难降解、残留时间长、毒性强的特点和通过食物链在生物体中不断富集的特性, 给人类带来了非常严重的潜在健康威胁^[12]。因此, 加强对沿海地区土壤中 PTEs 的研究, 认识其空间分布特征并进行评价, 从而为环境管理提供科学依据。

浙江沿岸地区是中国经济最为发达的区域之一, 人口分布密集, 船舶、港口、水产养殖等产业发达, 人类活动对生态环境产生显著影响^[13-16]。作为浙江省第二大海湾, 三门湾沿岸地区的经济在近几十年得到了快速发展, 而环境保护措施的实施相对滞后, 导致了一系列的环境问题, 如富营养化、海洋生态多样性受损、滩涂生物入侵等^[17-20]。虽然已有学者对三门湾沿岸各县的土壤方面开展了相关研究^[21-24], 但是缺乏针对沿岸小流域土壤的研究, 需要进一步考虑三门湾流域土壤来源的复杂性, 针对物源的变化合理选取土壤 PTEs 背景值, 更加全面和精准的评价土壤受到人类活动影响的程度。此外, 在过去的 30 年间, 人类活动对沿岸改造显著, 三门湾海岸线由内陆向沿海不断迁移, 总面积增加了 137.16 km²^[25]。因此, 对小流域的针对性的研究, 能够更加全面地了解人类活动变化对特定区中土壤质量的影响。本研究通过对土壤黏土矿物组成、地球化学元素特征分析, 了解区域内土壤 PTEs 含量及分布状况, 针对不同的成土环境选择不同的土壤背景值, 对三门湾沿岸研究区土壤 PTEs 环境质量进行评价, 并探讨 PTEs 的可能来源。

1 区域背景

三门湾位于浙江中部沿海, 象山湾与台州湾之间, 三面环陆, 东南临海, 地势周边高、沿湾低。地理格局为“七山二水一分田”, 低山丘陵占陆地面积的大部, 海积平原分布于海湾沿岸。该区涵盖两市三县, 宁波象山县和宁海县、台州三门县, 陆域面

积 4 124 m², 据 2020 年统计数据, 常住人口 164.3 万, 国内生产总值 1 558.9 亿元, 三大产业占比分别 10.6%、45.1% 和 44.3%^[26-28]。三门湾地处亚热带湿润季风气候区, 春季温凉多雨, 夏季炎热湿润, 秋季先湿后干, 冬季寒冷干燥。该区雨水充沛, 多年平均年降水为 1 372.4~1 650.0 mm, 但降水季节分布不均, 3—9 月降水量约占全年的 80%^[29-30]。三门湾为强潮海湾, 平均潮差 4.25 m, 最大潮差 7.75 m^[29]。区域内土壤类型主要为: 酸性火山岩碎屑风化形成的山地红壤、黄壤, 山前冲积和浅海平原沉积发育的水稻土, 以及浅海沉积的钙质潮土和盐土^[31]。

2 样品采集与研究方法

2.1 站位与样品采集

研究区范围 (28°59'22.19" — 29°23'22.68"N、121°28'40.39" — 121°57'16.26"E) 涵盖三县陆地及海岛 (图 1), 位于健跳 (流域 A)、力洋 (流域 B)、石浦 (流域 C) 和鹤浦 (流域 D) 4 个小型流域。于 2020 年采集了 36 个站位的表层土壤样品 (0~20 cm)。按照流域内不同的地貌类型和不同的人类活动级别, 从流域上游到下游设定取样站位。

2.2 土壤地球化学分析

元素地球化学测试按照 XU 等^[32] 描述的方法。Si、Al、Fe、Cr 采用 Axios PW4400 进行 X 射线荧光光谱分析 (XRF); 元素 As、Sb、Hg 采用 AFS-920 双道原子荧光光谱计进行分析测试; Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cd 采用 Thermo X Series 2 等离子体质谱仪开展电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析测试。土壤总有机碳 (TOC) 采用 Carlo-Erba 法, 由元素分析仪测定。土壤酸碱度 (pH) 的测定参照国家环境保护标准 (HJ962—2018), 采用电位法, 以水为浸提剂, 水土比 2.5:1, WTW pH3110 手持式酸度计测定。所有测试均在自然资源部海洋地质实验检测中心完成。

2.3 黏土矿物分析

用 X 射线衍射对黏土粒级的矿物定性薄片进行测试分析。样品预处理采用 30 mL 双氧水溶液 (15%) 置于恒温水浴中加热 1 h 以去除有机质。用去离子水清洗 3 遍后, 根据 Stoke 原理, 用沉降法提

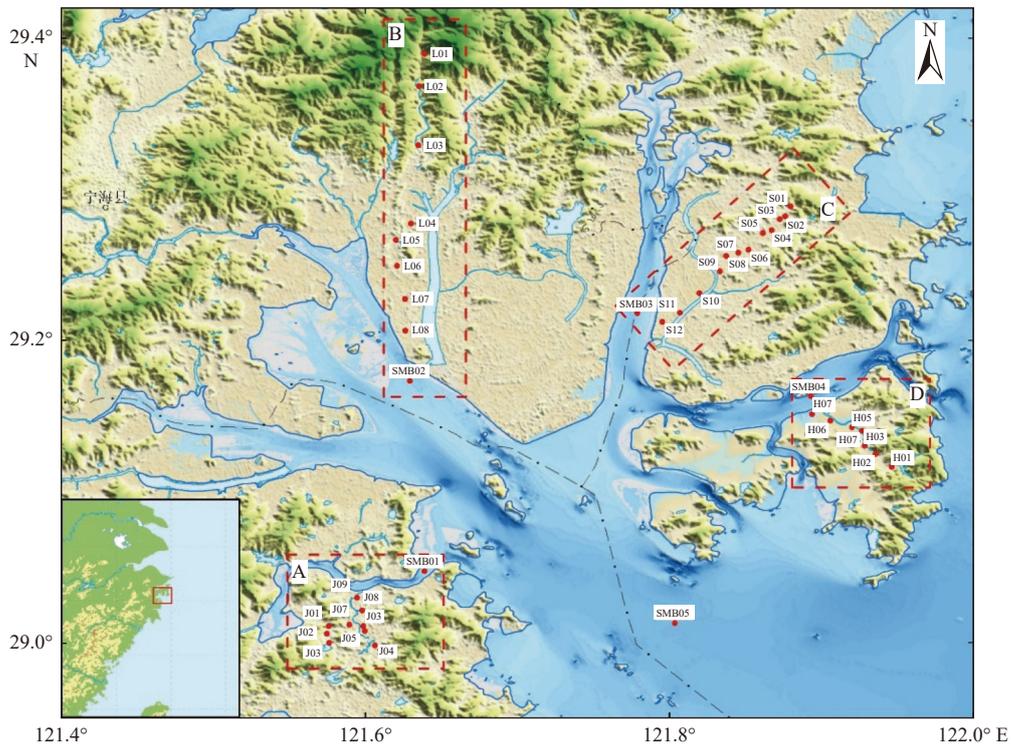


图1 土壤样品采集站位

Fig.1 The soil sampling sites

取上层 5 cm 溶液,得到 $< 2 \mu\text{m}$ 的黏土粒径组分,并制成定向薄片。黏土矿物薄片经 60°C 乙二醇蒸汽处理 12 h 使之饱和后,用德国产 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射,管压为 40 kV,管流 150 mA)测试分析。测量范围为 $3^\circ\sim 30^\circ(2\theta)$,步长 0.02° ,其中对 $24^\circ\sim 26^\circ(2\theta)$ 按步长 0.01° 重复测量一次。测试分析曲线经 Jade9.0 软件分别去除背景平滑曲线并计算衍射峰面积拟合后,根据 BISCAYE^[33]方法计算出蒙皂石、伊利石、高岭石和绿泥石的相对百分含量。平均重复测试误差 $< 5\%$ 。样品测试在自然资源部海洋地质实验检测中心室完成。

2.4 潜在有毒元素污染评价方法

采用单元素污染指数富集因子(EF)、综合污染指数内梅罗污染指数(PI)和潜在生态风险指数(RI),以及土壤环境质量标准(GB 15618—2018)来进行 PTEs 污染评价。土壤环境质量标准(GB 15618—2018)基于统一的 PTEs 基础含量作为参照,优势在于评价结果能直接地判断目标区域土壤在国家标准中的污染风险状况,适用于对农用地土壤风险的管控。但是,由于气候、地形及成土母质的影响,在实际工作中基于土壤背景值的评价更能有效的反应区域土壤所处的污染风险状况。其中,单因子污

染指数 EF 可以反应 PTEs 在土壤或沉积物中相对于背景值的富集程度。PI 和 RI 是综合污染指数,相比之下,PI 值突出显示土壤高污染元素的贡献;RI 针对 PTEs 引入了毒性反应系数(Tr),用来定量评估土壤中的污染物所带来的生态风险,即突出生物群落对 PETs 污染的敏感性。

2.4.1 土壤环境质量标准

随着社会和土壤环境的变化,中国于 2018 年发布了《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。该规范根据不同土地性质和 pH 值设置了农用地土壤污染风险筛选值和管制值。其中风险筛选值的污染物必测项目包括 7 类重金属元素(Cd、Hg、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn)和类金属元素 As,风险管控值包括 Cd、Hg、As、Pb 和 Zn 5 类元素,具体分类划分见表 1。本文采用风险筛选值作为评价标准。

2.4.2 富集因子

富集因子是单元素指数,为样品中某元素的含量与保守元素(假设该元素没有人为输入或较少受到风化影响,如 Fe、Al 和 Ti 等)比值与区域背景该比值的比较^[1,34]。富集因子的使用被确定为评估现场污染的首选单元素指数^[35]。利用保守元素的归一化,考虑了自然输入的影响,增强富集因子对人为污染解释的能力^[35-36]。本研究中,选取 Al 元素

表 1 农用地土壤污染风险管控标准

Table 1 Standard of risk control on soil contamination in agricultural land

污染元素	风险筛选值/($\mu\text{g/g}$)				风险管控值/($\mu\text{g/g}$)			
	$\text{pH} \leq 5.5$	$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$	$6.5 < \text{pH} \leq 7.5$	$\text{pH} > 7.5$	$\text{pH} \leq 5.5$	$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$	$6.5 < \text{pH} \leq 7.5$	$\text{pH} > 7.5$
Cd	0.3	0.3	0.3	0.6	1.5	2	3	4
Hg	1.3	1.8	2.4	3.4	2	2.5	4	6
As	40	40	30	25	200	150	120	100
Pb	70	90	120	170	400	500	700	1000
Cr	150	150	200	250	800	850	1000	1300
Cu	50	50	100	100	-	-	-	-
Ni	60	70	100	190	-	-	-	-
Zn	200	200	250	300	-	-	-	-

作为归一化元素。富集因子计算公式如下:

$$EF = \frac{(C^i/C^{Al})_{\text{sample}}}{(C^i/C^{Al})_{\text{background}}} \quad (1)$$

式中: C^i 为第 i 种 PTEs 的实测浓度;

C^{Al} 为 Al 元素的实测浓度。

富集因子定性描述分为 7 级^[37-38]: $EF < 1.5$ 表示不富集, $1.5 \leq EF < 3$ 表示元素轻微富集, $3 \leq EF < 5$ 表示元素中等富集, $5 \leq EF < 10$ 表示元素中等重度富集, $10 \leq EF < 25$ 表示元素重度富集, $25 \leq EF < 50$ 表示元素非常重度富集, $EF \geq 50$ 表示极重度富集。

2.4.3 内梅罗污染指数

采用多种 PTEs 来综合评价,能够反应土壤整体的污染状况。然而,当土壤中存在单一元素高污染时,若采用单元素污染指数或者富集因子平均值会降低其影响,使得其污染风险被低估。NEMEROW 等^[39]提出的内梅罗污染指数方法能有效克服这一问题。内梅罗污染指数 PI(Nemerow pollution index)是运用最广泛的多元素综合污染指数之一。其利用污染因子的平均值和最大污染因子来计算污染程度,计算公式如下:

$$PI = \sqrt{\frac{(CF_{\text{average}})^2 + (CF_{\text{max}})^2}{2}} \quad (2)$$

式中: CF_{average} 和 CF_{max} 分别表示污染因子的平均值、最大污染因子值。内梅罗指数定性描述分为 5 级, $PI \leq 0.7$ 表示无污染; $0.7 < PI \leq 1$ 表示轻度污染; $1 < PI \leq 2$ 表示中等污染; $2 < PI \leq 3$ 表示严重污染; $PI > 3$ 表示重度污染。

2.4.4 潜在生态风险污染指数

潜在生态风险指数(RI)被用于定量评估沉积

物中污染物造成的生态风险^[40],在定量生态风险评估中得到广泛应用和普遍认可。它考虑了元素的污染因子、和沉积学毒性反应因子^[41]。RI 计算见式(3)–(4)。

$$C_f^i = C^i/C_b^i \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_f^i) \quad (4)$$

式中: C_f^i 为污染因子;

C^i 为第 i 种 PTEs 的实测浓度;

C_b^i 为第 i 种 PTEs 的背景值;

E_r^i 为第 i 种 PTEs 的潜在生态风险指数;

T_r^i 为第 i 种 PTEs 的毒性系数;

RI 为总体潜在生态风险指数;

n 为 PTEs 的种类。

E_r^i 可定性分为 5 级: < 40 表示低生态风险; $40 \sim 80$ 表示中生态风险; $80 \sim 160$ 表示较重生态风险; $160 \sim 320$ 表示重生态风险; ≥ 320 表示严重生态风险。RI 可分为 4 级: < 150 表示低生态风险; $150 \sim 300$ 表示中生态风险; $300 \sim 600$ 表示重生态风险; ≥ 600 表示严重生态风险。本文共选取了 10 种 PTEs, 其中 Cu、Pb、Zn、Cr、As、Cd、Hg 的毒性系数分别为 5、4、1、2、3、10、30^[40], Ni、Co 的毒性系数均为 5^[42], Sb 的毒性系数为 7^[43]。

3 结果

3.1 元素空间分布特征

流域土壤元素 Si 含量介于 25.8%~37.6%, 平均为 30.1%。元素 Al 含量为 4.8%~11.6%, 平均为 8.3%。元素 Fe 含量为 1.09%~6.37%, 平均为

3.68%。TOC 含量介于 0.18%~1.83%，平均为 0.67%。Al、Fe 元素含量呈现上游低、下游高的特点(图 2)，Si 含量变化相反。TOC 含量整体上呈现

上游高、下游低的特点，但在下游的部分站点也出现高值。土壤 pH 值为 4.4~8.9，平均 7.1。流域内土壤 pH 值显示，研究区内 6 个站点土壤酸碱性为

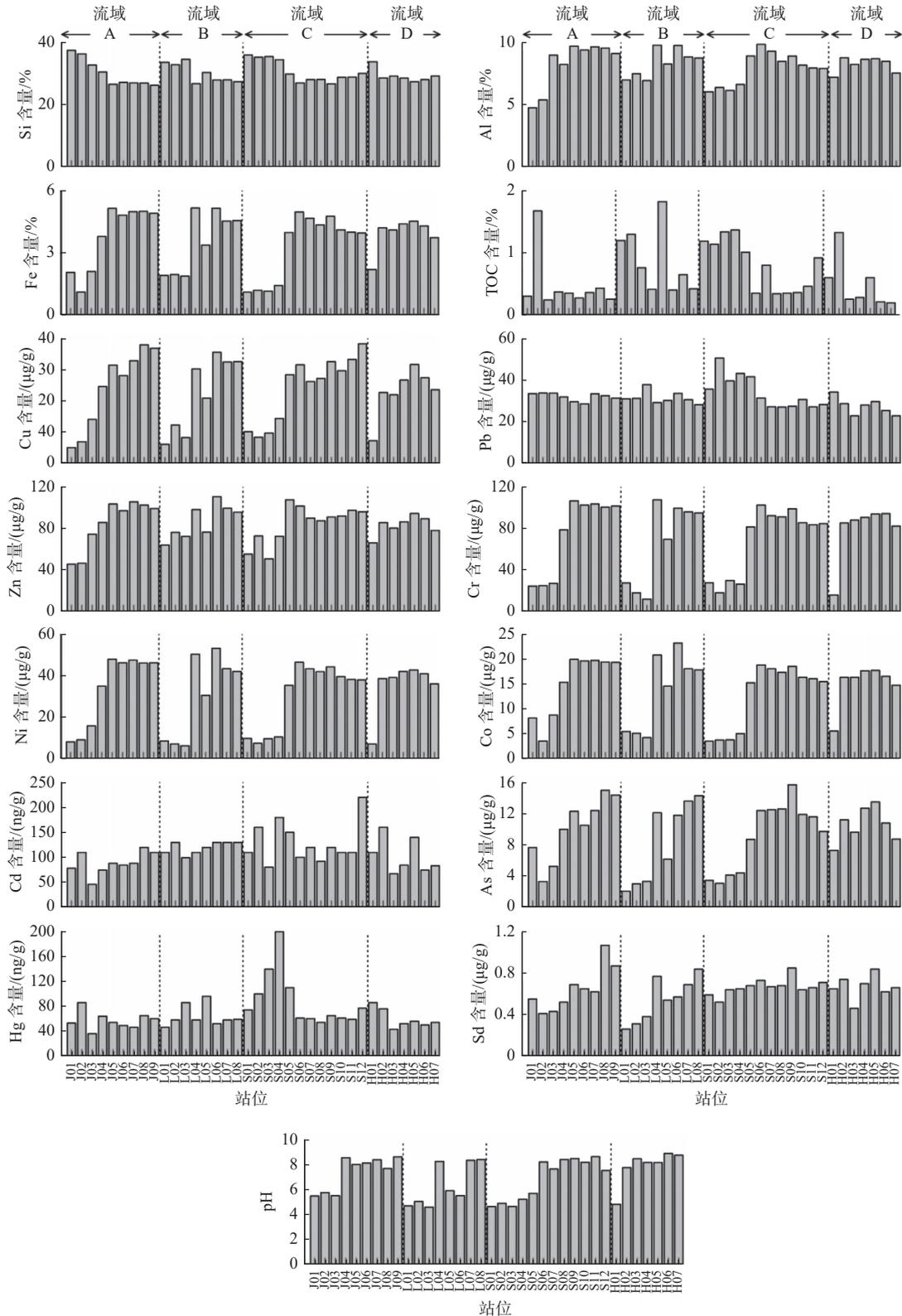


图 2 三门湾沿岸土壤潜在有毒元素含量分布

Fig.2 Distribution of potential toxic elements in soils along coast of Sanmen Bay

强酸性(<5), 8 个站位为酸性(5~6.5), 16 个站位为碱性(7.5~8.5), 6 个站位为强碱性(>8.5)。土壤酸碱性分布呈现明显的两级分化(图 2), 流域上部山坡及山间平原区土壤酸性, 甚至强酸性; 下游海积平原呈现碱性, 甚至强碱性。

三门湾土壤 PETs 平均含量从高到低依次为 Zn> Cr> Ni> Pb> Cu> Co> As> Sb> Cd> Hg(表 2)。Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As 和 Sb 元素含量流域内均呈现相似的分布特征, 在流域的上部山间平原区相对含量低, 在流域下游海积平原区含量相对高, 其中, 元素 Cu、Cr、Ni 和 Co 差异尤为显著。

C 流域的 Pb、Cd 和 Hg 呈现上游含量高于下游的特点, 其中 Hg 尤其显著。其他流域 Pb、Cd 和 Hg 元素在上下游变化不明显。元素平均浓度流域间对比显示, A 流域 Cu 最高; B 流域 Zn 最高; C 流域 Pb、Cd、Hg 和 Sb 最高, 其中 Hg 显著高于其他流域; D 流域土壤 Cr、Ni、Co 和 As 最高(表 2)。

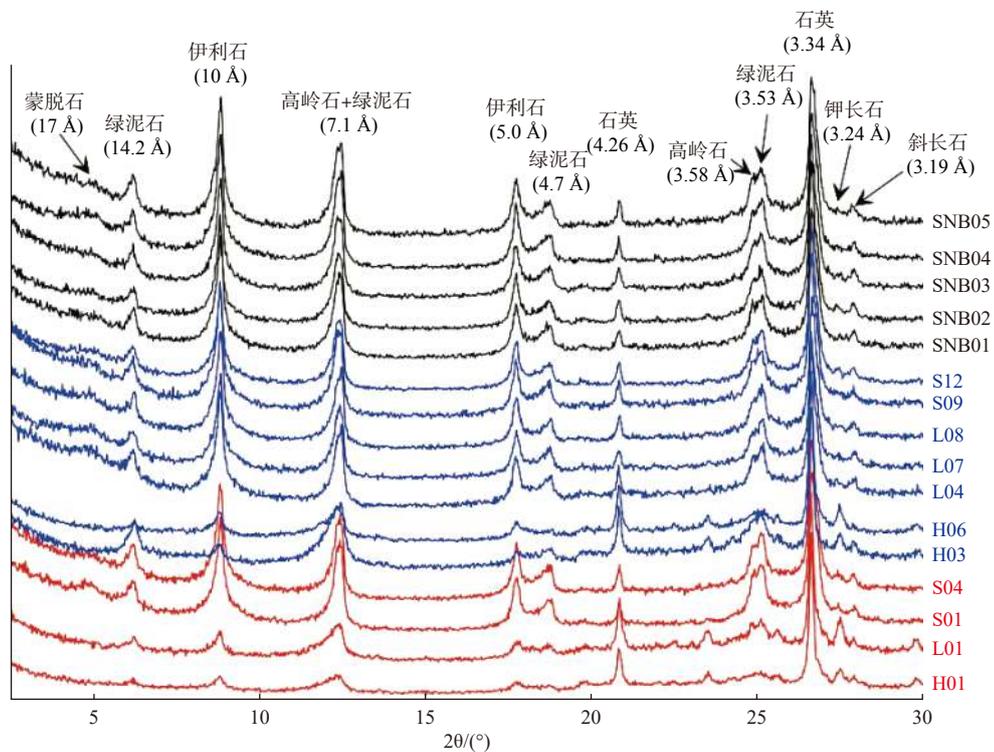
3.2 黏土矿物组成

根据 X 射线粉晶衍射分析结果, 三门湾土壤 <2 μm 颗粒中, 黏土矿物有伊利石、高岭石、绿泥石及少量蒙脱石(图 3); 非黏土矿物有石英、斜长石、

表 2 三门湾沿岸土壤潜在有毒元素含量

Table 2 Concentration of potential toxic elements in soils along coast of Sanmen Bay

		μg/g									
	范围	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	As	Hg	Sb
最小值	全部	5.2	21.7	45.8	11.9	6.3	3.5	0.046	2.0	0.036	0.26
最大值	全部	38.4	50.8	111.0	108.0	53.4	23.3	0.220	15.7	0.200	1.07
平均值	全部	23.6	31.6	84.7	71.9	32.3	14.0	0.111	9.5	0.069	0.63
	流域A	24.3	32.2	84.8	74.8	33.6	14.9	0.089	10.1	0.057	0.65
	流域B	22.4	31.7	87.0	65.9	30.3	13.7	0.120	8.3	0.064	0.55
	流域C	24.3	34.4	84.9	68.8	30.4	12.7	0.129	9.2	0.088	0.67
	流域D	23.2	27.6	83.3	79.0	35.3	15.0	0.103	10.5	0.060	0.67



红线为上游山间平原站位, 蓝线为下游海积平原站位, 黑色为海域沉积物站位

图 3 三门湾土壤 <2 μm 颗粒 X-ray 粉晶衍射图谱

Fig.3 X-ray powder diffraction patterns of the soils along the coast of Sanmen Bay (<2 μm)

钾长石及少量方解石。黏土矿物定量分析结果显示,海域沉积物黏土矿物以伊利石为主,高岭石和绿泥石含量相对较少,含少量蒙脱石。流域上游山间平原区土壤黏土矿物以绿泥石和高岭石含量高

为特征,伊利石含量少于海域沉积物,几乎不含蒙脱石。海积平原区黏土矿物组成与海域沉积物类似,以伊利石为主,高岭石和绿泥石含量相对较少,含少量蒙脱石(表3)。

表3 三门湾沿岸土壤黏土矿物含量
Table 3 Content of clay minerals in the soils along coast of Sanmen Bay

		蒙脱石/%	伊利石/%	高岭石/%	绿泥石/%	数据来源
上游山间平原土壤	范围	-	14.5~42.8	26.6~39.7	30.2~45.8	本研究
	平均值	-	34.1	31.4	34.5	
下游海积平原土壤	范围	2.8~5.9	61.6~65.8	12.3~16.5	16.8~19.2	本研究
	平均值	4.2	63.8	13.7	18.3	
三门湾海域表层沉积物	范围	2.4~5.8	61.3~65.9	14.3~15.5	16.2~18.9	本研究
	平均值		63.3	15.0	18.1	
象山外海表层沉积物		4.0	61.5	15.6	18.8	周晓静 ^[44]
椒江口外表层沉积物		2.3	62.6	16.5	18.6	周晓静 ^[44]
椒江河流沉积物		3.7	52.7	27.3	16.3	薛成凤等 ^[45]
长江河流沉积物		10	65	14	11	杨作升 ^[46]
长江河流沉积物		5	67	9	19	XU等 ^[47]

4 讨论

4.1 土壤潜在有毒元素背景值

土壤环境背景值是指在不受或很少受到人类活动影响和不受或很少受现代工业污染与破坏的情况下,土壤原来固有的化学组成和结构特征。在PTEs质量评价中,沉积物背景值的确定至关重要。选取不同的土壤PTEs污染测算标准,评价结果会有所不同^[11]。以往的评价和研究中,多采用土壤环境质量国家标准推荐值或HAKANSON^[40]所提出的背景值,忽略了区域的差异性。即使采用区域背景值,也常忽略不同母质来源沉积物背景值差异。在三门湾地区,土壤组成差异较大,主要受到成土母质的控制^[21]。因此,土壤颗粒的主要物质来源的确定,对于背景值的有效选取有着至关重要的意义。

黏土矿物组成常用于定性和半定量识别沉积物或土壤的主要物质来源。PTEs在土壤中的迁移形态主要为吸附,黏土矿物是其重要载体,可交换态的PTEs常通过黏土矿物吸附和迁移。研究区内土壤黏土矿物组成特征可分为2类(图4):①伊利石含量同绿泥石、高岭石接近,且几乎不含蒙脱石,分布于山间平原;②以伊利石为主(含量>60%),绿泥石和高岭石含量较少(约15%),含少量(通常

<5%)蒙脱石,分布于海积平原。在黏土矿物组成三角端元图(图4)中,研究区海积平原区土壤和海域沉积物黏土矿物均靠近长江沉积物分布区^[47-49],其组成和长江物质类似,区域内土壤可视为主要为长江来源为主。而山间平原区以高含量的“绿泥石+高岭石”为特征与之显著区分,高岭石和绿泥石含量通常在30%以上,而伊利石低于65%。低山丘陵区成土母质主要为原地基岩风化物或者近源冲、洪积物,其地球化学元素组成主要取决于成土母质岩石^[50]。且站位相对海拔较高,长江物质难以影响到,可认为是本地基岩风化成壤。此外,土壤pH值

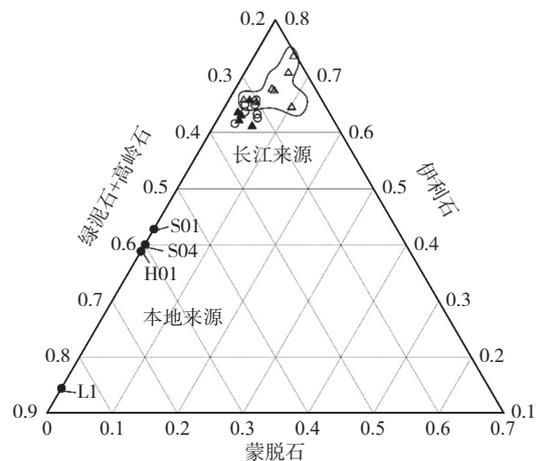


图4 黏土矿物组成三角端元图

Fig.4 Ternary diagram of clay minerals

显示,山间平原区 pH 多 < 5.5, 为强酸性土壤。海积平原区土壤 pH 均 > 8, 为强碱性土壤。二者有着显著的差异,表明研究区处于 2 种不同的土壤环境。土壤 pH 值直接影响 PTEs 的溶解和沉积规律,从而对控制其赋存形态、有效性以及迁移转化性质^[51-52]。

综上,研究区土壤主要分为两大类型,其主要来源有所差异,山间平原区土壤以原岩风化土壤为

主,海积平原区土壤主要由海域沉积物改造而成。因此,在本研究中土壤背景值按照土壤来源差异而分别选取。考虑到区域内岩石组成主要为中酸性凝灰岩,山间平原区土壤背景值选择浙江中酸性火山喷出岩区基准值^[50],海积平原区选择研究区近海钻孔下部(13~18 m, 约 600~2 000 aBP)平均值作为背景值(表 4)。

表 4 潜在有毒元素毒性系数及背景值

Table 4 Toxicity coefficients and background concentration of potential toxic elements

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	As	Sb	Hg	文献来源
毒性系数	5 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	5 ^b	5 ^b	30 ^a	10 ^a	7 ^c	40 ^a	^a HAKANSON ^[40] ^b 徐争启等 ^[42] ^c WANG ^[43]
Hakanson背景值/($\mu\text{g/g}$)	50	70	175	90			1	15		0.25	HAKANSON ^[40]
浙江近岸表层沉积物/($\mu\text{g/g}$)	20	27	75	75			0.102	9.1		0.034	张志忠等 ^[53]
浙东近海沉积物背景值/($\mu\text{g/g}$)	36.1	35.3	116.7	96.8	45.9	18.3	0.089	9.8	0.59	0.050	未发表数据
浙江中酸性火山岩/($\mu\text{g/g}$)	12.1	30.1	72.2	34.9	11.3	9.2	0.133	6.6	0.52	0.044	汪庆华等 ^[50]

4.2 土壤污染评价

在土壤污染评价中,常用到土壤环境质量标准(GB 15618—2018)和自然环境背景值 2 种方法。本研究中土壤环境质量评价采用风险筛选值作为评价基准,富集因子、内梅罗指数和潜在生态风险综合评价均采用自然环境背景值作为评价基准。

4.2.1 土壤环境质量评价

根据土壤环境质量标准,研究区土壤污染指数平均值大小依次为: Cd > As > Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > Hg。分布如下: Hg(0.1~0.15, 平均 0.03), Ni(0.10~0.76, 平均 0.23), Cu(0.10~0.71, 平均 0.29), Pb(0.14~0.73, 平均 0.29), Cr(0.08~0.67, 平均 0.32), Zn(0.23~0.56, 平均 0.29), As(0.05~0.63, 平均 0.35), Cd(0.22~0.90, 平均 0.45)。结果显示,8 类 PTEs 在所有站位污染指数均 < 1, 即所有站位 PTEs 含量低于农用地土壤污染风险筛选值, 污染风险低, 一般情况下可忽略不计(表 5)。

表 5 土壤环境质量指数(基于风险筛选值)

Table 5 Indices of soil environmental quality (based on risk filter value)

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
最小值	0.10	0.13	0.23	0.08	0.10	0.22	0.05	0.01
最大值	0.71	0.73	0.56	0.67	0.76	0.90	0.63	0.15
平均值	0.29	0.29	0.33	0.32	0.23	0.44	0.35	0.03

4.2.2 富集因子

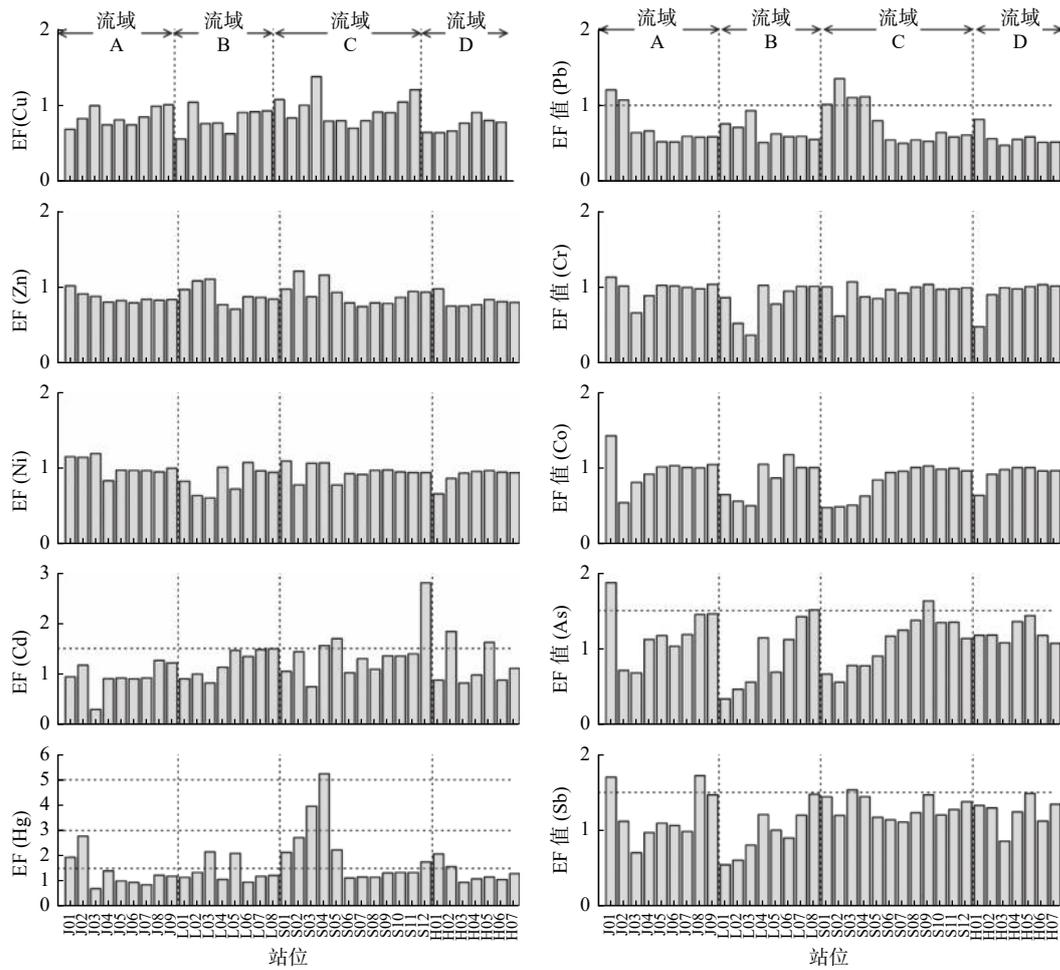
三门湾土壤元素 EF 平均值大小依次为: Hg > Cd > Sb > As > Pb > Ni > Cr > Co > Zn > Cu。Cu、Zn、Co、Cr 和 Ni 富集程度低, 平均富集系数 0.86~0.94, 所有站位 EF 均 < 1.5。EF 值 < 1.5 可认为土壤中的 PTEs 是自然风化的结果, 无污染(图 5)。富集程度最大的 Hg 元素, 轻微富集 27.8%, 中等富集和中等严重富集均为 2.8%。Cd、Sb、As 和 Pb 分别有 13.9%、8.3%、8.3% 和 16.7% 的站位为轻微富集(表 6)。

4.2.3 内梅罗污染指数

研究区内梅罗污染指数 PI 值介于 0.90~3.35, 平均 1.36。研究区最大污染因子 CF_{max} 值对应的 PTEs, 在 36.1% 的站位为 Hg, 22.2% 的站位为 Cd, 25.0% 的站位为 As, 13.9% 的站位为 Sb, 2.8% 的站位为 Ni。分布上看, 研究区流域上游土壤最大污染因子元素主要为 Hg, 而下游土壤主要为 Cd 和 As。根据分级标准^[39], 86.1%(32 个)的站位处于中等污染状态, 2.8%(1 个)的站位为严重污染, 2.8%(1 个)的站位为重度污染(图 6)。

4.2.4 潜在生态风险评价

单项生态风险指数 E_r 显示, 研究区各站位土壤 PTEs Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Co、As、Sb 均为低生态风险; Cd 在 66.7%(24 个)的站位为低生态风险, 33.3%(12 个)的站位为中等生态风险; Hg 仅 11.1%(4 个)的站位处于低生态风险水平, 77.8%(28 个)



虚横线代表阈值边界,虚竖线分隔不同小流域

图5 潜在有毒元素富集因子分布

Fig.5 Distribution of enrichment factors of potential toxic elements

表6 土壤潜在有害元素富集因子

Table 6 Enrichment factors of potential toxic elements in the soil samples

		Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	As	Hg	Sb
EF	最小值	0.56	0.71	0.72	0.38	0.61	0.48	0.29	0.34	0.70	0.55
	最大值	1.38	2.02	1.21	1.13	1.19	1.43	2.80	1.87	5.24	1.72
	平均值	0.86	1.04	0.88	0.92	0.94	0.89	1.20	1.09	1.61	1.19
EF区间比例/%	<1.5	100	83.3	100	100	100	100	86.1	91.7	66.6	91.7
	1.5~3	0	16.7	0	0	0	0	13.9	8.3	27.8	8.3
	3~5	0	0	0	0	0	0	0	0	2.8	0
	5~10	0	0	0	0	0	0	0	0	2.8	0

的站点处于中生态风险水平,甚至有 8.3%(3 个)和 2.8%(1 个)的站点处于较重和重生态风险水平。Hg 的中高生态风险站点集中在流域 C 的上游,元素含量显示为从中心点向两侧递减,推测为点源污染。

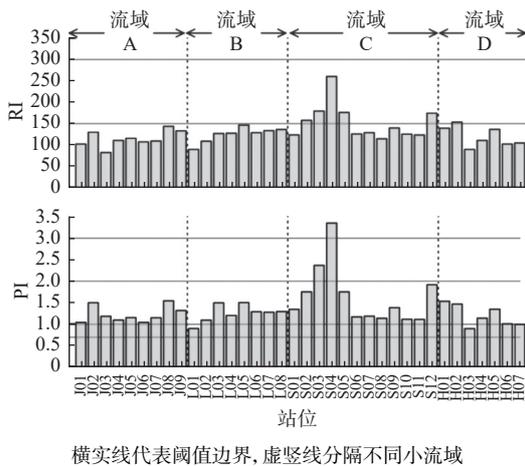
综合生态风险指数 RI 为 82.6~260.6,平均 130.7。在大部分站位的 PTEs 含量处于低生态风险临界附近(图 7)。其中 83.3%(30 个)的站点处于低

生态风险水平,16.7%(6 个)的站点处于中生态风险水平。平均贡献由大到小依次为: Hg>Cd>As>Sb>Pb>Ni>Co>Cu>Cr>Zn, Hg 和 Cd 分别贡献了 44.8% 和 25.9%。

4.3 土壤潜在有毒元素来源

4.3.1 相关分析

元素的相关性分析可衡量各元素之间相关密



横实线代表阈值边界, 虚竖线分隔不同小流域

图 6 潜在生态风险指数和内梅罗指数分布

Fig.6 Distribution of potential ecological risk pollution index and pollution index of potential toxic elements

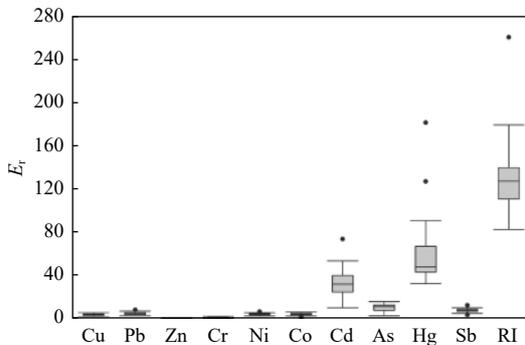


图 7 潜在有毒元素潜在生态风险指数箱式图

Fig.7 Box plots of potential ecological risk index of potential toxic elements

切程度, 进而辅助进行 PETs 来源的分析。相关性结果显示(表 7), PETs 大致可分为 2 类, 第 1 类为 Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As 和 Sb。除 As 与 Zn 为强相关(0.77, $P < 0.01$)外, Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As 相互之间皮尔逊相关系数为极强相关($> 0.8, P < 0.01$), 显示出这些元素有相似的来源。除 As 和 Sb 与 Al(0.75, $P < 0.01$)为强相关外, 这些元素与元素 Si、Al 和 Fe 皮尔逊相关系数为极强相关($> 0.8, P < 0.01$)。而 Al、Fe、Si 和土壤的机械组成关系密切相关, 为成土过程母岩风化形成的重要产物, 通常自然来源的元素与这些元素有较强的相关性^[2,4,54-55]。此外, TOC 分布呈现出上游高、下游低的特征, 和第 1 类 PETs 相反, 与 TOC 呈现负相关关系, 这主要是受到土壤自然组成影响。说明第 1 类 PTEs 主要是自然来源。第 2 类为 Pb、Cd 和 Hg, 其中, Cd 与 Hg 存在中等相关性(0.47、0.50, $P < 0.01$), Pb 与 Hg 为强相关(0.66, $P < 0.01$), 说明它们之间有着相似的来源。

4.3.2 主成分分析

主成分法(PCA)通过降维, 用较少的变量来最大限度的代替原始的多个变量。在 PTEs 污染研究中, 主成分法可以将数据相似特征的 PTEs 进行分类, 进而分析其可能的来源^[56]。利用主成分方法对 PTEs 进行来源分析, 结果显示前两个主成分的方差贡献率分别为 69.5% 和 13.8%, 累积方差贡献

表 7 三门湾沿岸土壤潜在有毒元素 Pearson 相关性矩阵

Table 7 The Pearson correlation matrix of potential toxic elements in soils along coast of Sanmen Bay

	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Co	Cd	As	Hg	Sb	Si	Al	Fe	TOC	pH
Cu	1														
Pb	-0.47**	1													
Zn	0.91**	-0.30	1												
Cr	0.93**	-0.59**	0.85**	1											
Ni	0.94**	-0.57**	0.87**	0.99**	1										
Co	0.92**	-0.58**	0.87**	0.98**	0.99**	1									
Cd	0.17	0.31	0.19	-0.02	-0.02	-0.04	1								
As	0.89**	-0.54**	0.77**	0.91**	0.91**	0.91**	-0.02	1							
Hg	-0.33*	0.66**	-0.32	-0.43**	-0.45**	-0.49**	0.47**	-0.43**	1						
Sb	0.71**	-0.19	0.55**	0.66**	0.64**	0.62**	0.24	0.79**	0.01	1					
Si	-0.92**	0.59**	-0.90**	-0.95**	-0.96**	-0.95**	0.02	-0.89**	0.46**	-0.63**	1				
Al	0.82**	-0.41**	0.91**	0.83**	0.86**	0.87**	-0.05	0.75**	-0.42*	0.50**	-0.92**	1			
Fe	0.92**	-0.59**	0.89**	0.97**	0.98**	0.99**	-0.03	0.93**	-0.50**	0.63**	-0.97**	0.89**	1		
TOC	-0.51**	0.46**	-0.49**	-0.55**	-0.57**	-0.61**	0.50**	-0.66**	0.62**	-0.36*	0.56**	-0.49**	-0.62**	1	
pH	0.79**	-0.71**	0.65**	0.87**	0.85**	0.82**	-0.16	0.85**	-0.49**	0.57**	-0.84**	0.63**	0.83**	-0.64**	1

注: **在 $p < 0.01$ 水平显著(双尾); *在 $p < 0.05$ 水平显著(双尾)。

率达 83.3%，说明这 2 个主成分已能解释绝大多数元素信息。

第一主成分 PC1 中，潜在有毒元素 Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As、Sb 载荷较大；元素 Si、Al、Fe 和 pH 也有较大载荷。Al 是土壤的主要组成元素，在土壤环境中较为稳定，其含量主要与土壤的成土母质有关^[21]。元素 Si 在粗颗粒土壤中较富集，Fe 主要存在于细颗粒物中，Si 和 Fe 可指示土壤的机械组成。土壤 pH 和土壤物理化学性质有关，受到土壤类型和土壤母质环境的影响^[57]。在旋转组分载荷图上它们的分布也高度相似(表 8、图 8)，都在 PC1 有较高的正载荷(0.77~0.97，平均 0.89)，在 PC2 中为较低的负载荷。且皮尔逊相关性显示(表 7)，这些元素相互间有强的正相关关系($|r| > 0.7$, $p < 0.01$)。表明了这些 PTEs 有着相似的来源，并受到成土母质、土壤机械组成、土壤 pH 等因素的影响。因此可将 PC1 作为自然源因子。

第二主成分 PC2 中 Pb、Cd、Hg 均有较高的载荷(0.69、0.83、0.84)，平均 EF 值均 > 1 ，而 Hg 的最大 EF 值更是达到了 5.24，这些元素明显受到人类

表 8 三门湾沿岸土壤潜在有毒元素旋转成分矩阵

Table 8 Rotation component matrix of potential toxic elements in the soils along coast of Sanmen Bay

变量	因子载荷(旋转)	
	PC1	PC2
Cu	0.966	-0.103
Pb	-0.403	0.687
Zn	0.919	-0.055
Cr	0.937	-0.279
Ni	0.942	-0.282
Co	0.926	-0.319
Cd	0.249	0.826
As	0.904	-0.276
Hg	-0.239	0.835
Sb	0.775	0.162
Si	-0.934	0.288
Al	0.848	-0.234
Fe	0.933	-0.324
TOC	-0.450	0.686
pH	0.769	-0.453
特征值	9.356	3.146
方差贡献率/%	62.375	20.973
累积方差贡献率/%	62.375	83.349

注：旋转方法为凯撒正态化最大方差法；旋转在3次迭代后已收敛。

活动的影响。在流域 C 的 S1—S5 站位，Pb、Cd 和 Hg 的含量明显的高于土壤背景值，这可能和处于站位附近的电器制造工厂有关，含汞的照明灯具生产可能产生 Hg 废气污染，通过大气干湿沉降进入土壤^[55,58]。Cd 含量显著高于背景值的 H2、H5 和 S12 站位取样位置临近于交通干道，汽车尾气和轮胎磨损可产生含 Pb、Cd 的污染，容易在道路两旁形成污染带^[11,59]。Cd 常通过磷肥的施用而进入到土壤中，一定程度上导致土壤中 Cd 的富集^[2,55]。土壤 TOC 在 PC2 中载荷也达到 0.69，表明农肥额外带来的有机质通过吸附、络合等物理和化学作用促进了上述元素的富集。因此，PC2 代表了工业、农业及交通等人类活动来源因子。

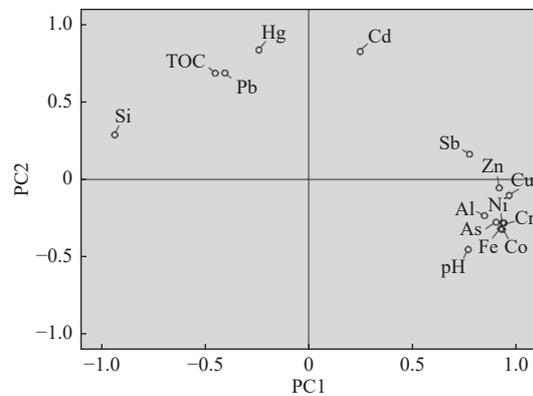


图 8 三门湾沿岸土壤有毒元素旋转组分载荷图

Fig.8 Loading plot of potential toxic elements (PTEs) in coastal soil of Sanmen Bay

5 结论

(1)三门湾研究区 4 个流域土壤 10 种 PTEs 中，Cu、Zn、Cr、Ni、Co 的平均值低于区域土壤背景值，Pb、As、Cd、Hg 和 Sb 的平均值高于土壤背景值。

(2)根据黏土矿物分析结果，不同地貌单元土壤黏土矿物组成差异明显，山间平原土壤高岭石和绿泥石占比相对高(平均值 $> 30\%$)，海积平原伊利石占比相对高($> 60\%$)。表明三门湾沿岸山间平原土壤主要来源于本地母岩风化，海积平原区土壤成土母质为浅海沉积物，自历史时期长江沉积物改造成壤。此外，山间平原土壤 pH 多 < 5.5 ，为强酸性土壤。海积平原区土壤 pH 均 > 8 ，为强碱性土壤。

(3)据土壤环境质量标准(GB 15618—2018)评价结果显示，8 种(Co、Sb 没有参考标准)元素的平均值均低于土壤环境质量标准风险筛选值，风险低，一般情况下可以忽略。EF 值显示，Cu、Zn、Cr、Ni、

Co无富集,Cd、Sb、As和Pb分别有13.9%、8.3%、8.3%和16.7%的站位为轻微富集。富集程度最大的Hg元素在27.8%的站位轻微富集,2.8%的站位中等富集,2.8%的站位中等严重富集。内梅罗指数显示,2个站位处于轻度污染状态,86.1%的站位处于中等污染状态,2.8%的站位为严重污染,2.8%的站位为重度污染。潜在生态风险评价结果显示,83.3%的站位为低风险,16.7%的站位为中风险。

(4)主成分和相关性分析表明,研究区土壤PTEs来源可分为2类:Cu、Zn、Cr、Ni、Co、As和Sb受成土母质、土壤机械组成、土壤pH等因素的影响,主要为自然来源。Pb、Cd和Hg受工业、农业及交通等人类活动影响明显。

参考文献:

- [1] HU B Q, LI J, ZHAO J T, et al. Heavy metal in surface sediments of the Liaodong Bay, Bohai Sea: distribution, contamination, and sources[J]. *Environ Monit Assess*, 2013, 185(6): 5071-5083.
- [2] CHEN T, LIU X M, ZHU M Z, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environ Pollut*, 2008, 151(1): 67-78.
- [3] FAN Y, CHEN X, CHEN Z, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in surface sediments of Luoyuan Bay, Fujian[J]. *Environmental Research*, 2021, 203: 111911.
- [4] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 507-515.
- [5] ZHANG M, SUN X, XU J. Heavy metal pollution in the East China Sea: a review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 159: 111473.
- [6] 汪庆华, 董岩翔, 周国华, 等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. *生态与农村环境学报*, 2007, 23(2): 81-88.
- [7] ZHANG S, YANG D, LI F L, et al. Determination of regional soil geochemical baselines for trace metals with principal component regression: a case study in the Jiangnan Plain, China[J]. *Applied geochemistry*, 2014, 48: 193-206.
- [8] BOETTINGER J L. Alluvium and alluvial soils[J]. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 2005, 1: 45-49.
- [9] 毛盼, 王明娅, 孙昂, 等. 某典型废弃硫酸场土壤重金属污染特征与评价[J]. *环境化学*, 2021, 41(2): 1-15.
- [10] 生态环境部. 2020年中国生态环境状况公报(摘录)[J]. *环境保护*, 2021, 49(11): 47-68.
- [11] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. *水土保持研究*, 2013, 20(2): 293-198.
- [12] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. *土壤通报*, 2011, 42(2): 503-512.
- [13] 朱荣, 杨承虎, 严峻, 等. 浙江三门湾海域沉积物中重金属调查与评价[J]. *山东化工*, 2020, 49(19): 246-248.
- [14] 曹柳燕, 张捷, 胡颖琰, 等. 浙江南部近岸海域表层沉积物中重金属污染评价[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(7): 61-65.
- [15] 浙江省生态环境厅. 2020年浙江省生态环境状况公报[EB/OL]. (2021-06-03) [2021-10-18]. http://sthjt.zj.gov.cn/art/2021/6/3/art_1201912_58928030.html.
- [16] 赵晨辉, 胡估, 刘小涯, 等. 浙江三门湾表层沉积物重金属含量分布、赋存形态及生态风险评价[J]. *海洋学研究*, 2018, 36(2): 64-73.
- [17] 付雅晴, 印萍, 高飞, 等. 浙江省三门湾北部潮滩互花米草遥感研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2022, 52(1): 134-144.
- [18] 刘晓凤, 段晓勇, 田元, 等. 三门湾水体营养盐变化及其对人类活动的响应[J]. *海洋地质前沿*, 2021, 37(5): 46-56.
- [19] 李铁军, 郭远明, 贾怡然, 等. 三门湾海域环境质量现状评价与分析[J]. *海洋湖沼通报*, 2011, 130(3): 123-128.
- [20] 施晓来. 近15 a来三门湾海域氮、磷营养盐分布与富营养化状况的变化分析[J]. *海洋学研究*, 2013, 31(4): 63-67.
- [21] 章明奎, 王浩, 张慧敏. 浙东海积平原农田土壤重金属来源辨识[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 1946-1954.
- [22] 陶安安. 象山县土壤微量元素有效态含量与空间分布特征[J]. *浙江农业科学*, 2012, 322(7): 1036-1039.
- [23] 章增强, 杨杰, 陈月丹. 象山县耕地土壤养分变迁与提升对策[J]. *浙江农业科学*, 2012, 323(8): 1182-1184.
- [24] 岑汤校, 安玲玲, 麻万诸, 等. 宁海县30年来耕地土壤养分的变化[J]. *浙江农业科学*, 2013, 337(10): 1346-1350.
- [25] 宋文杰, 禹丝思, 陈梅花, 等. 近30年三门湾海岸线时空变化及人为干扰度分析[J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 40(3): 343-349.
- [26] 象山县统计局. 2020年象山县国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2021-03-09) [2021-10-18]. http://www.xiangshan.gov.cn/art/2021/3/5/art_1229057754_3709589.html.
- [27] 三门县统计局. 2020年三门县国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. [2021-10-18]. http://www.sanmen.gov.cn/art/2021/6/3/art_1229320973_3713549.html.
- [28] 宁海县统计局. 2020年宁海县国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. (2021-04-25) [2021-10-18]. http://www.ninghai.gov.cn/art/2021/4/25/art_1229092456_59026529.html.
- [29] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志-第五分册(上海市和浙江省北部海湾)[M]. 北京: 海洋出版社, 1992.
- [30] 水旭琼, 申子彬, 郁懋楠. 宁海县1957-2014年降水量时空变化特征[J]. *浙江农业科学*, 2018, 59(7): 1283-1285+1288.
- [31] 郑红波, 吴健平, 张珊. 浙江宁海农用地土壤有机质和土壤养分空间变异分析[J]. *浙江林学院学报*, 2010, 27(3): 379-384.
- [32] XU G, LIU J, PEI S F, et al. Geochemical background and ecological risk of heavy metals in surface sediments from the west Zhoushan Fishing Ground of East China Sea[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(24): 20283-20294.
- [33] BISCAYE P E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1965, 76(7): 803-832.

- [34] SUCHAROVÀ J, SUCHARA I, HOLA M, et al. Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: what do they really show? [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(1): 138-145.
- [35] BRADY J P, AYOKO G A, MARTENS W N, et al. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(306): 1-14.
- [36] DUODU G O, GOONETILLEKE A, AYOKO G A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment [J]. *Environment Pollution*, 2016, 219: 1077-1091.
- [37] CHEN C W, KAO C M, CHEN C F, et al. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1431-1440.
- [38] LIU J, YIN P, CHEN X Y, et al. Distribution, enrichment and transport of trace metals in sediments from the Dagu River Estuary in the Jiaozhou Bay, Qingdao, China [J]. *Minerals*, 2019, 9(9): 1-18.
- [39] NEMEROW N L. Stream, lake, estuary, and ocean pollution [M]. United States: Web, 1991.
- [40] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [41] MANOJ K, PADHY P K. Distribution, enrichment and ecological risk assessment of six elements in bed sediments of a tropical river, Chottanagpur Plateau: a spatial and temporal appraisal [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, 5(14): 1419-1434.
- [42] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 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*, 2008, 148(2): 112-115.
- [43] WANG N, WANG A, KONG L, et al. Calculation and application of Sb toxicity coefficient for potential ecological risk assessment [J]. *Science of Total Environment*, 2018, 610/611: 167-174.
- [44] 周晓静. 浙江沿岸黏土矿物与长江物质示踪标记的初步研究 [D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2003.
- [45] 薛成凤, 贾建军, 高抒, 等. 中小河流对长江水下三角洲远端泥沉积的贡献: 以椒江和甌江为例 [J]. *海洋学报*, 2018, 40(5): 75-89.
- [46] 杨作升. 黄河、长江、珠江沉积物中黏土的矿物组合、化学特征及其与物源区气候环境的关系 [J]. *海洋与湖沼*, 1988, 19(4): 336-346.
- [47] XU K, MILLIMAN J D, LI A C, et al. Yangtze- and Taiwan-derived sediments on the inner shelf of East China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2009, 29(18): 2240-2256.
- [48] YANG S Y, JUNG H S, LIM D I, et al. A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea [J]. *Earth-Science Reviews*, 2003, 63(1/2): 93-120.
- [49] 范德江, 杨作升, 毛登, 等. 长江与黄河沉积物中黏土矿物及地化成分的组成 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(4): 7-12.
- [50] 汪庆华, 董岩翔, 郑文, 等. 浙江土壤地球化学基准值与环境背景值 [J]. *地质通报*, 2007, 26(5): 590-597.
- [51] LI Q, LI S, XIAO Y, et al. Soil acidification and its influencing factors in the purple hilly area of southwest China from 1981 to 2012 [J]. *Catena*, 2019, 175: 278-285.
- [52] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略 [J]. *中国科学院院刊*, 2014, 29(3): 315-320, 350, 272.
- [53] 张志忠, 李双林, 董岩翔, 等. 浙江近岸海域沉积物沉积速率及地球化学特征 [J]. *海洋地质*, 2005, 25(3): 15-24.
- [54] LV J, LIU Y, ZHANG Z, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 107: 140-147.
- [55] LV J, LIU Y, ZHANG Z, et al. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju country (Eastern China) using multivariate and geostatistical approach [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 15: 163-178.
- [56] 邹勇军, 胡小娟, 汪成钵, 等. 江西省赣县沙地土壤重金属的来源及环境等级评价 [J]. *中国煤炭地质*, 2018, 30(11): 66-73.
- [57] 陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙. 安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2021, 43(4): 2124-2132.
- [58] 史坚, 廖欣峰, 祝小祥, 等. 节能灯企业集聚区周边农田土壤重金属污染评价 [J]. *上海农业学报*, 2014, 30(2): 90-94.
- [59] WALKER S, GRIFFIN S. Site-specific data confirm arsenic exposure predicted by the US Environmental Protection Agency [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998, 106(3): 133-139.

Distribution, sources and environmental risk assessment on potential toxic elements in soils along coast of Sanmen Bay

TIAN Yuan, CAO Ke*, YIN Ping, GAO Fei, DUAN Xiaoyong, LV Shenghua, CHEN Xiaoying
(Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China)

Abstract: The accumulation of potential toxic elements (PTEs) in soil through the food chain poses a serious threat to human health. Therefore, it is important to investigate the concentration of PTEs in soil for ecological and environmental safety. To identify the content, distribution, and main sources of PTEs in soils along coast of Sanmen Bay, Zhejiang, soil samples were collected in 36 sites in four sub-basins along Sanmen Bay. The analyses of clay minerals, pH, 10 PTEs, Si, Al, Fe, and TOC in the soils were performed. Source analysis of PTEs was performed using correlation and principal component analysis. Assessment on environmental risk of PTEs based on the Soil Environmental Quality (China National Standard GB 15618—2018), Enrichment Factor (EF), Nemerow Pollution Index (PI), and Potential Ecological Risk Pollution Index (RI) was conducted. Results show that the clay mineral composition of soils in different geomorphic units varied significantly. In comparison, the proportions of kaolinite and chlorite in the intermontane plain soils were relatively high (> 30% on average), and that of illite in the marine plain was relatively high (> 60%). The intermontane plain soils are mainly from local weathered parent rocks, while the marine accumulation plain soils are mainly modified by sediment from the Changjiang (Yangtze) River during the historical period. The concentration of soil PTEs shows an increasing trend from upstream to downstream in all sub-basins. The order in average enrichment of PTEs from high to low was Hg, Cd, Sb, As, Pb, Ni, Cr, Co, Zn, and Cu. In addition, 27.8%, 2.8%, and 2.8% of the sites were in minor enrichment, moderate enrichment, and moderately-severe enrichment in Hg, respectively; 13.9%, 8.3%, 8.3%, and 16.7% of the sites were in minor enrichment in Cd, Sb, As, and Pb, respectively. PI values showed that 86.1%, 2.8%, and 2.8% of the sites were moderately polluted, heavily polluted, and severely polluted, respectively. RI values showed that 16.7% of the sites ranked in ecological grade of moderate risk, whose Hg and Cd were amounted to 44.8% and 25.9%, respectively. The correlation and principal component analysis suggested that Cu, Zn, Cr, Ni, Co, As, and Sb were mainly in natural origination from soil-forming parent rocks, soil mechanical composition, soil pH, etc. On the other hand, Pb, Cd, and Hg were mainly anthropogenic from activities of industry, agriculture, and transportation.

Key words: Sanmen Bay; soil; clay minerals; potential toxic elements; pollution assessment