

doi: 10.11720/wtyht.2022.1421

徐雄,孙艳亭,肖方,等. 菏泽市水系沉积物重金属特征及风险评估[J]. 物探与化探, 2022, 46(4): 1021–1029. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1421>

Xu X, Sun Y T, Xiao F, et al. Characteristics and risk assessment of the heavy metals in stream sediments of Heze City[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(4): 1021–1029. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1421>

菏泽市水系沉积物重金属特征及风险评估

徐雄¹, 孙艳亭¹, 肖方¹, 肖培平¹, 董应尚¹, 李敏²

(1. 山东省菏泽生态环境监测中心, 山东 菏泽 274000; 2. 菏泽学院 农业与生物工程学院, 山东 菏泽 274000)

摘要: 为探讨南水北调东线重要汇水区菏泽市水系沉积物重金属特征、污染来源及环境风险, 采集了菏泽市 3 个主要流域 25 个点位的水系沉积物进行 6 种重金属 (Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb) 含量分析, 并利用污染负荷指数法、潜在生态风险指数法和对数回归模型法进行风险评估, 利用相关性和主成分分析判别重金属污染来源。结果表明, 研究区各流域水系沉积物重金属含量普遍高于背景值, 所有点位 Ni、Cd 含量均超背景值, 其中 Cd 有 40% 点位超 3 倍背景值。各流域水系沉积物重金属含量分布不均, 6 种重金属极大值均出现在洙赵新河流域, 其污染负荷指数 (PLI)、潜在生态风险指数 (RI)、毒性比值 (Y) 分别为 1.62、123 和 0.367, 均高于其余两流域, 属于中度污染, 具有较强生态风险, 可能对水生生物造成危害。主成分分析表明造成研究区内 6 种重金属富集的主要来源是工业园区内石油炼制及相关化工企业。

关键词: 水系沉积物; 重金属; 风险评估

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2022)04-1021-09

0 引言

沉积物作为河流生态系统的重要组成部分, 其一方面汇集了水中因沉积、吸附作用带来的污染物, 构成了氮、磷、有机物、营养盐、重金属等的蓄积库, 另一方面, 蓄积的污染物也可在特定的物理、化学、生物作用下再次释放到水体中导致水体二次污染^[1-3]。许多研究表明, 河流的富营养化、黑臭等问题与沉积物中的污染物有着密切的关系^[4-6]。因而, 对纳污河流而言, 要解决水体的污染, 改善其水质, 不仅要严格控制外源污染物的入河量, 同时也要控制内源沉积物向水体释放污染物的量。重金属作为一类重要的水体污染物, 具有长期而持久的毒性, 且毒性会被生物富集作用不断放大, 极大地威胁人体健康^[7]。为此, 开展沉积物中重金属污染研究就显得十分必要和有意义。

菏泽市作为鲁西南黄河冲积平原地区的核心区, 是南四湖的重要汇水区, 其河流水系的水质对南水北调东线工程调水水质有着重要影响。该区地势平坦, 河网纵横, 洙赵新河、万福河、东鱼河是境内 3 条主要河流, 集纳污、防汛、灌溉等功能于一体。然而, 由于长期的纳污, 3 条河流及其支流沉积物中所汇集的重金属有“过载”的危险, 因此必须加强监测和生态风险评估, 确保生态安全。本研究旨在通过分析菏泽市境内洙赵新河、万福河、东鱼河 3 个主要流域水系沉积物中重金属的含量, 评价沉积物污染现状、特征和生态风险, 以期对南水北调东线工程山东段沿线汇水区河流综合整治提供一定的理论基础与科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

在菏泽境内 3 个主要流域设置 25 个水系沉积

收稿日期: 2021-08-01; 修回日期: 2021-12-19

基金项目: 菏泽学院科研项目(XY17KJ07)

第一作者: 徐雄(1979-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事土壤和水生态环境监测与研究工作。Email: xuxiong@hz.shandong.cn

通讯作者: 李敏(1979-), 女, 硕士, 副教授。Email: limin428@126.com

物采样点(洙赵新河流域点位编号分别为 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} ;万福河流域点位编号分别为: W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、 W_5 、 W_6 、 W_7 、 W_8 ;东鱼河流域点位编号分别为: D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 、 D_6 、 D_7 ;具体见图 1),共采集到 25 个沉积物样品。每个点位均用

多点(5 个)混合法采样,使用抓斗式采泥器采集沉积物表层 0~10 cm 样品约 1 kg,去除动植物残体以及石块等杂质后装入样品袋,带回实验室,40 ℃ 烘至恒重,然后用玛瑙研钵进行研磨并过 200 目筛备用。

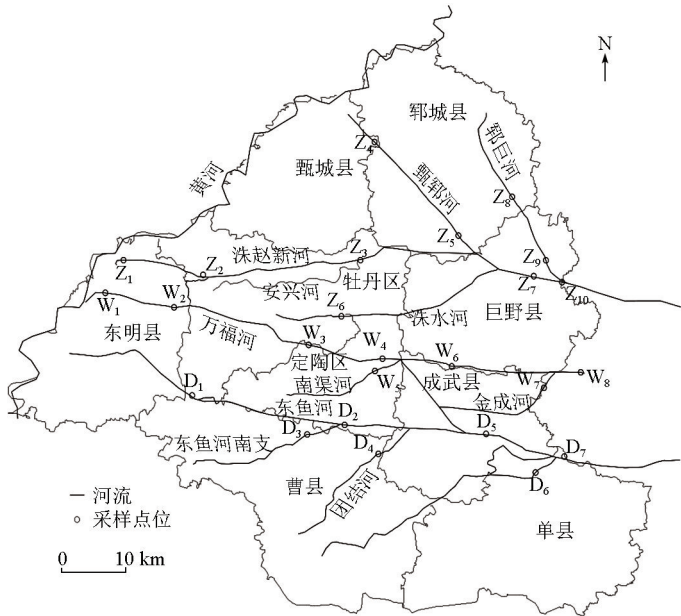


图 1 研究区位置及采样点位分布

Fig.1 Researched area location and distribution of sampling sites

1.2 分析项目、方法及质量控制

样品分析项目为铜、锌、镍、铬、镉、铅。分析方法为采用王水提取—电感耦合等离子体质谱法(HJ803—2016)进行测定,硝酸、盐酸均选用国药集团化学试剂有限公司生产的优级纯试剂。称取约 0.1 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 mL 王水,按 HJ803—2016 标准中的消解条件使用美国 CEM 公司生产的 MARS7 微波消解仪进行消解。消解结束后冷却、转移、清洗,并用纯水定容至 50 mL,待测。同时按照 GB17378. 5—2017 进行样品水分的测定。为保证数据的准确性,在样品消解的同时,同步做 2 个实验空白和 1 个标准样品,保证实验空白测定值低于测定下限,标准样品测定值在保证值范围内,否则重新测定。实际样品测定过程中选取 10% 样品(3 个)做平行双样,且保证相对偏差<30% (镉<40%),每个样品测试 3 次,结果取平均值。此测定条件下铜、锌、镍、铬、镉、铅 6 个项目的检出限分别为: 0.5×10^{-6} 、 7×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 0.07×10^{-6} 、 2×10^{-6} 。

1.3 评价方法

1.3.1 污染负荷指数法

采用 Tomlinson^[8] 的污染负荷指数法对研究区

内各点位的重金属元素进行评价,以便较为全面地评价区内沉积物污染状况。

污染因子 C_f^i 计算公式为:

$$C_f^i = C_s^i / C_b^i, \tag{1}$$

式中: C_s^i 代表样品中金属 i 的含量; C_b^i 代表金属 i 的背景值。

污染负荷指数 PLI 的计算公式为:

$$PLI = (C_f^1 C_f^2 C_f^3 \cdots C_f^n)^{1/n}. \tag{2}$$

由于目前暂无山东地区沉积物重金属元素的背景值,故参考山东省土壤背景值^[9]。各元素 C_f 值对应的污染程度分级^[5]为: $C_f < 1$ 代表轻度污染; $1 \leq C_f < 3$ 代表中度污染; $3 \leq C_f < 6$ 代表重度污染; $C_f \geq 6$ 代表严重污染。不同 PLI 值对应的污染等级与污染程度如表 1。

表 1 不同污染负荷指数对应的污染等级和污染程度

Table 1 Levels and degrees of contamination corresponding to different PLI values

污染负荷指数	污染等级	污染程度
$PLI < 1$	0	无污染
$1 \leq PLI < 2$	I	中度污染
$2 \leq PLI < 3$	II	强污染
$PLI \geq 3$	III	极强污染

1.3.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法由 Håkanson 提出,该法兼顾了沉积物中金属污染物种类、金属浓度、金属毒性水平以及水体对污染的敏感性 4 个因素,是目前沉积物重金属生态危害评价的重要方法之一^[10]。潜在生态风险指数(RI)计算公式如下:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i, \tag{3}$$
$$RI = \sum E_r^i = \sum (T_r^i \cdot C_f^i)。 \tag{4}$$

式中: E_r^i 代表重金属 i 的潜在生态风险系数; C_f^i 代表污染因子; T_r^i 代表重金属 i 的毒性响应因子,根据徐争启等^[11]的研究,Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb 的毒性响应因子分别为 5、1、5、2、30 和 5; RI 代表潜在生态风险指数。

由于 Håkanson 潜在生态风险评价分级标准是基于沉积物中 8 种污染物含量进行划分,而本研究只测定了 6 种污染物的含量,故参照马建华等^[12]的方法对 RI 分级标准进行了调整, E_r 和 RI 具体分级标准见表 2。

表 2 潜在生态风险评价分级标准及对应风险等级

Table 2 The grade criteria of E_r and RI and its corresponding risk level

潜在生态风险系数(E_r)		潜在生态风险指数(RI)	
分级标准	风险等级	分级标准	风险等级
$E_r < 40$	轻微生态风险	$RI < 60$	轻微生态风险
$40 \leq E_r < 80$	中等生态风险	$60 \leq RI < 120$	中等生态风险
$80 \leq E_r < 160$	较强生态风险	$120 \leq RI < 240$	较强生态风险
$160 \leq E_r < 320$	强烈生态风险	$RI \geq 240$	极强生态风险
$E_r \geq 320$	极强生态风险		

1.3.3 对数回归模型法

对数回归模型是一个经验模型,由美国学者 Field 提出,可用于评价沉积物中的毒性数据和化学数据^[13],其计算公式为:

$$P = \frac{\exp(B_0 + B_1 \lg x)}{1 + \exp(B_0 + B_1 \lg x)}, \tag{5}$$
$$Y = 0.11 + 0.33P_{\max} + 0.40P_{\max}^2。 \tag{6}$$

式中: P 代表观察到毒性影响的可能性; x 代表沉积物重金属含量; B_0 代表截距参数, B_1 代表斜率参数,两者对应不同重金属的取值如表 3。 $P < 0.2$ 表示低毒性影响, $P > 0.8$ 表示高毒性影响。 Y 代表预测到的毒性比值; $P_{\max}$ 代表单个样品中毒性影响的最大

表 3 对数回归模型中重金属元素对应的截距和斜率参数

Table 3 Intercept and slope corresponding to different heavy metals in logistic regression model

参数	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
截距 B_0	-5.79	-7.98	-4.61	-6.44	-0.34	-5.45
斜率 B_1	2.93	3.34	2.77	3.00	2.51	2.77

可能性。 $Y \leq 0.25$ 代表对水生生物不会造成危害; $0.25 < Y < 0.5$ 代表对水生生物可能造成危害; $Y \geq 0.5$ 代表对水生生物极有可能造成危害。

2 结果与分析

2.1 各流域水系沉积物中重金属含量特征

采用 SPSS22.0 软件对数据进行统计分析。菏泽市 3 个主要流域水系沉积物中 6 种重金属含量统计结果见表 4。不同流域 6 种重金属的含量差异明显,各重金属的极大值均出现在洙赵新河流域,且该流域内各重金属含量均值最高,特别是 Cu 和 Cr 含量分别达到 40.2×10^{-6} 和 80.3×10^{-6} ,显著高于其他两个流域。各点位重金属超过背景值的比例均超过 70%,其中 Cu、Ni、Cd 全部超过背景值。万福河流域除 Ni、Cd 外,其余重金属均值在 3 个流域中都最低。东鱼河流域除 Ni、Cd 含量最低外,其余重金属均值都介于万福河流域和洙赵新河流域之间。研究区内各点位重金属含量差异较大,其变异系数范围为 14.2%~39.1%,其中洙赵新河流域的 Zn、Cr、Cd,万福河流域的 Cu、Cd,东鱼河流域的 Cu、Ni、Cd、Pb 的变异系数均接近或超过 30%,表明这几种重金属在流域内分布不均匀。需要指出的是东鱼河流域的 Cu 变异系数达到 39.1%,属高度变异,表明在流域内可能存在或曾经有过点源污染。

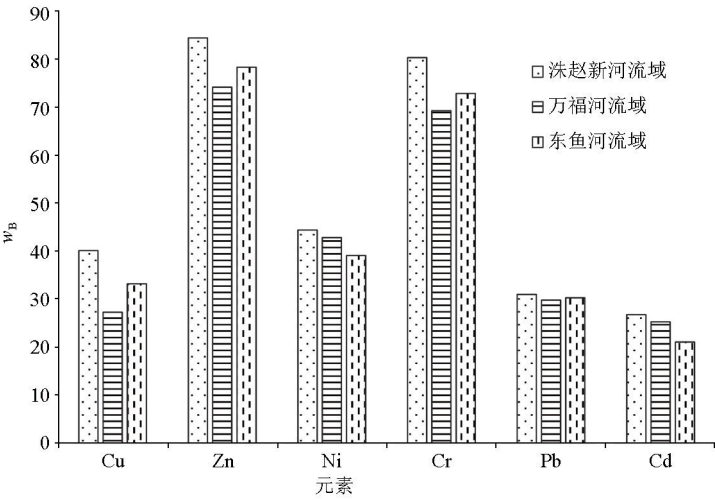
从潜在生态风险系数统计结果看,各流域 Cd 的 E_r^i 都最高,其中洙赵新河、万福河均超过 80,具有较强生态风险;东鱼河在 40~80 之间,具有中等生态风险;而其余重金属 E_r^i 范围为 1.17~8.60,远远小于 40,生态风险低。

2.2 不同重金属在研究区内分布特征

6 种重金属在不同流域内存在一定差异,见图 2。Cu、Zn、Cr、Pb 的含量都表现为洙赵新河流域>东鱼河流域>万福河流域,其中,洙赵新河流域 Cu 含量较东鱼河流域、万福河流域分别高 17.2%、31.8%;Zn 含量分别高 7.2%、12.1%;Cr 含量分别高 9.2%、13.7%;Pb 含量分别高 2.3%、3.9%。Ni 和 Cd 的含量则表现为洙赵新河流域>万福河流域>东鱼河流域,其中,洙赵新河流域 Ni 含量较万福河流域、东鱼河流域分别高 3.6%、11.9%;Cd 含量分别高 5.6%、21.2%。总体来看,沉积物重金属的高值均分布于洙赵新河流域,表明该流域污染最重,其次是东鱼河流域,万福河流域污染最轻。究其原因,可能是洙赵新河汇集了人口稠密、工业相对发达的东明县、牡丹区、鄄城县、巨野县等县区的工业和生

表 4 不同流域水系沉积物重金属统计结果描述
Table 4 Descriptive statistics of heavy metals in sediments from different rivers

参数	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
含量范围/ 10^{-6}	32.7~53.6	52.4~120.0	31.2~61.4	52.2~139.0	0.165~0.417	20.9~44.1
平均值/ 10^{-6}	40.2	84.4	44.5	80.3	0.269	31.1
标准偏差/ 10^{-6}	7.5	23.5	10.9	27.6	0.078	6.2
变异系数/%	18.6	27.9	24.5	34.3	28.9	19.9
背景值/ 10^{-6}	24.0	63.5	25.8	66.0	0.084	25.8
C_f 值	1.68	1.33	1.72	1.22	3.20	1.20
E_r^i 值	8.40	1.33	8.60	2.44	96.0	6.00
超背景值点位占比/%	100	70	100	70	100	80
含量范围/ 10^{-6}	15.5~41.6	62.8~87.6	27.8~57.3	54.1~92.3	0.173~0.367	22.7~37.6
平均值/ 10^{-6}	27.4	74.2	42.9	69.3	0.254	29.9
标准偏差/ 10^{-6}	8.7	10.5	10.2	11.5	0.079	4.9
变异系数/%	31.8	14.2	23.7	16.5	31.0	16.3
背景值/ 10^{-6}	24.0	63.5	25.8	66.0	0.084	25.8
C_f 值	1.14	1.17	1.66	1.05	3.02	1.16
E_r^i 值	5.70	1.17	8.30	2.10	90.6	5.80
超背景值点位占比/%	62.5	87.5	100	62.5	100	75
含量范围/ 10^{-6}	18.5~48.4	55.3~108.0	28.1~59.3	51.2~94.5	0.133~0.336	20.4~41.5
平均值/ 10^{-6}	33.3	78.3	39.2	72.9	0.212	30.4
标准偏差/ 10^{-6}	13.0	18.3	11.0	16.1	0.070	8.6
变异系数/%	39.1	23.4	28.1	22.1	32.8	28.1
背景值/ 10^{-6}	24.0	63.5	25.8	66.0	0.084	25.8
C_f 值	1.39	1.23	1.52	1.11	2.53	1.18
E_r^i 值	6.95	1.23	7.60	2.22	75.9	5.90
超背景值点位占比/%	57.1	71.4	100	57.1	100	57.1



Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 含量单位为 10^{-6} ；Cd 含量单位为 10^{-8}

图 2 不同流域沉积物重金属差异

Fig. 2 Difference of heavy metals in sediments in different watersheds

活污水,导致污染较为突出,而东鱼河、万福河流域内的县区工业发展相对滞后,因而污染相对较轻。

2.3 沉积物重金属污染评价

2.3.1 污染负荷指数评价

不同流域重金属污染程度存在差异。从上文表 4 中 C_f 值统计结果可以看出,各点位 6 种重金属污染因子都介于 1.05~3.20,除洮赵新河和万福河的 Cd 属重度污染外,其余均属于中度污染,其中洮赵新河流域各重金属的 C_f 值均最高,污染最重,尤以

Cd、Ni、Cu 污染程度最重。万福河流域的污染相对较轻,研究区内 C_f 的最低值就出现在该流域,为 Cr 元素,其 C_f 值只有 1.05。东鱼河流域除 Ni 和 Cd 外,其余重金属的 C_f 值均介于洮赵新河与万福河流域之间。

对 25 个研究点位重金属污染因子进行统计,结果见表 5。从表中可看出,Cd 有 10 个点位为重度污染,15 个点位为中度污染,其余 5 种重金属 C_f 值均小于 3,为轻度或中度污染。中度污染点位较多,6

表 5 沉积物重金属污染因子评价结果

Table 5 Evaluation results of contamination factors of heavy metals in sediments

污染因子	污染程度	Cu		Zn		Ni		Cr		Cd		Pb	
		点位	占比	点位	占比	点位	占比	点位	占比	点位	占比	点位	占比
$C_f<1$	低度	6	24%	6	24%	0	0%	9	36%	0	0%	7	28%
$1\leq C_f<3$	中度	19	76%	19	76%	25	100%	16	64%	15	60%	18	72%
$3\leq C_f<6$	重度	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	10	40%	0	0%
$C_f\geq 6$	严重	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%

种重金属达到中度污染程度的点位均达到或超过 60%,其中 Ni 最高,达到 100%。

国内部分受污染水体沉积物重金属污染负荷指数列于表 6。可以看出,不同河流因流域内经济、社会、人口等发展水平差异,其沉积物重金属污染负荷指数差异悬殊。本研究区内的洙赵新河、万福河、东鱼河流域 PLI 值分别为 1.62、1.42、1.43,均介于 1~2,属中度污染。与表中其他流域比较可看出,安徽宿州新汴河、嘉兴河网、济南市东泇河因多种重金属元素具有高 C_f 值而导致 $PLI>3$,表现为强污染和极

强污染状态;宝鸡千河所有重金属因 C_f 值均低导致 $PLI<1$,表现为无污染状态;海口五源河、赣江南昌段仅 Cd 元素的 C_f 值较高(>2)而使 PLI 值介于 1~2,表现为中度污染状态,和研究区内的洙赵新河、万福河、东鱼河污染程度属同一级别,但后者 Cu、Zn、Ni、Cd 的 C_f 值均高于海口五源河,Zn、Cr、Pb 的 C_f 值均高于赣江南昌段,导致 PLI 值也更高,表明洙赵新河、万福河、东鱼河污染相对更重,需引起足够重视。

表 6 不同受污染水体沉积物重金属评价结果

Table 6 Evaluation results of heavy metals in sediments from different polluted rivers

研究区域	C_f 值						PLI
	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb	
宝鸡千河 ^[6]	0.20	0.76		0.17	0.64	0.61	0.40
嘉兴河网 ^[14]	3.13	4.02	1.93	1.95	6.57	2.46	3.02
海口五源河 ^[15]	1.00	0.94	0.86	1.17	2.05	1.39	1.18
安徽宿州新汴河 ^[16]	5.15	0.47	0.78	0.77	355	1.85	3.14
济南市东泇河 ^[17]	2.88	2.30		1.46	2.21	1.92	2.10
赣江南昌段 ^[18]	1.41	0.32		0.35	16.7	0.89	1.19
洙赵新河	1.68	1.33	1.72	1.22	3.20	1.20	1.62
万福河	1.14	1.17	1.66	1.05	3.02	1.16	1.42
东鱼河	1.39	1.23	1.52	1.11	2.53	1.18	1.43

2.3.2 潜在生态风险指数评价

研究区洙赵新河、万福河、东鱼河 3 个流域潜在生态风险指数 RI 值分别为 123、114、99.7,依据表 2 潜在生态风险指数分级标准可看出洙赵新河流域存在较强生态风险,万福河和东鱼河流域存在中等生态风险,这与用单一的 C_f 或 PLI 进行评价的结果有一定差异,其原因主要是 C_f 值或 PLI 值都只考虑了沉积物中重金属含量的高低而没有考虑各种重金属的毒性, RI 值则既考虑了沉积物中重金属的含量也考虑了其毒性,所以其评价结果与用 C_f 或 PLI 评价的结果不同。然而,不同重金属对 RI 值的贡献是不一样的,6 种重金属对潜在生态风险指数的贡献见图 3。从该图可看出 Cd 的贡献最大,超过 70%,达到 78.15%;Ni、Cu、Pb 有较大贡献,分别为 7.26%、6.28%、5.21%;Cr、Zn 贡献很小,总共只占 3.10%,这表明重金属的毒性与其超背景值的多少是影响其

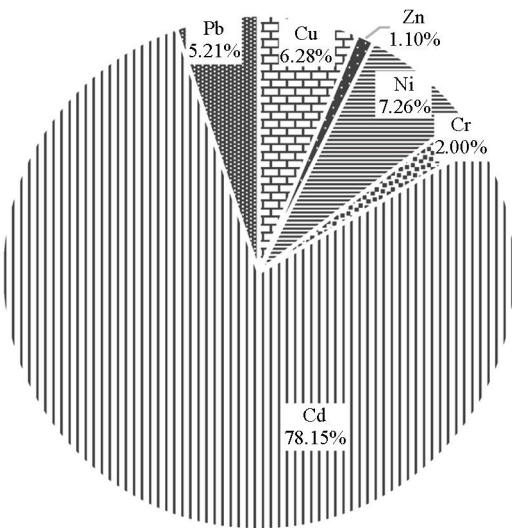


图 3 不同重金属对潜在生态风险指数的贡献
Fig.3 Contribution of different heavy metals to potential ecological risk index

在 RI 中贡献的关键因素。

2.3.3 对数回归模型评价

采用对数回归模型评价研究区内沉积物重金属元素的生物风险性,结果见表 7。从表中可以看出,Ni 观察到毒性影响的可能性最大;其次是 Cr;Cd、Zn 观察到毒性影响的可能性最小,其 P 值都小于

0.2,属低毒性影响。这表明 Ni、Cr 是 3 个流域可能引起生物毒性的重要元素。另外,从沉积物毒性比值 Y 看出,3 个流域 Y 值按大小排列为洮赵新河流域>万福河流域>东鱼河流域,它们均介于 0.25~0.5,表明有可能对水生生物造成危害,因此应予以足够重视。

表 7 三个流域水系沉积物重金属元素的 P 值和 Y 值

Table 7 P and Y values of heavy metals in sediments from three rivers

流域	P						$P_{\max}$	Y
	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb		
洮赵新河	0.252	0.176	0.489	0.326	0.145	0.212	0.489	0.367
万福河	0.171	0.150	0.478	0.285	0.138	0.204	0.478	0.359
东鱼河	0.209	0.160	0.451	0.299	0.116	0.207	0.451	0.340

3 讨论

3.1 沉积物中重金属分布具有不均匀性

比较研究区沉积物中 6 种重金属含量可以发现,它们的富集状况不仅在流域间存在明显差异,而且即使在同一流域内不同采样点之间差异也十分显著,具体见图 4。在洮赵新河流域 Cu、Ni、Cd 等在干流的上游和部分小支流出现较高富集(Z_1 、 Z_3),特别是 Cd 富集明显($C_f>3$),而其他区域富集较轻,其原因可能是 Z_1 点位与东明县石油化工园区相邻,园区内多为大中型石油炼制、精细化工企业,其生产过程中会产生较突出的 Cd 排放, Z_3 点位附近分布着多个乡镇工业园,建有多家医药、化工、印染企业,由于企业规模小,治污设施老化,污染治理效果不够理想,导致 Ni、Cd 的排放总量并不小。万福河流域各重金属元素总体富集程度轻于洮赵新河流域,但 Ni、Cd 在其干流的下游 W_8 以及支流的 W_7 点位出现较高富集,原因可能是 W_7 点位所在的金成河上游为成武县化工园区,集中分布了 10 余家中小型精细化工、农药医药中间体生产企业,其污水流入金成河对 W_7 点位产生影响,并进一步影响到临近的下游 W_8 点位。东鱼河流域是研究区内重金属含量差异最大的流域,Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 都出现了低于背景值的点位,同时 Cu、Ni、Cd 中又出现了 4 个含量超 2 倍背景值的点位,其原因可能是曹县、单县城区前几年的工业、生活污水管控不严,大量污水分别超标排入团结河和胜利河,尽管经过长距离的沉降、自净作用,仍对 D_4 、 D_6 点位产生显著影响,进而影响 D_5 、 D_7

点位,从而使一些重金属污染物在沉积物中被保留或记录。这与湘江水系^[19]、上海河流^[10]沉积物重金属分布特征相类似。

3.2 沉积物中重金属来源分析

重金属含量的相关性是判断它们是否具有相同来源的重要方法^[20],故采用 SPSS22.0 统计软件对 6 种重金属含量进行相关性检验,结果如表 8。从表中可以看出,6 种元素均两两显著相关($p<0.01$,Cr、Cd 间除外),表明它们来源可能相同。通过主成分分析计算(表 9),提取出一个主成分,其方差贡献率为 71.49%,能够反映数据的绝大部分信息,6 种重金属都有较高且相近的正荷载,结合相关性分析,确定他们具有相同的来源。菏泽地区作为山东省重要的石油化工基地,每个县区都有石油炼制或相关化工园区,这些园区或企业可能是沉积物中 Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb 的重要来源,这与刘薇^[21]在新疆克拉玛依独山子地区石油化工园区的研究结果相一致。

3.3 风险评价结果的差异与评价方法的优劣

本研究中,污染负荷指数法评价结果表明三个流域均属中度污染($1\leq PLI<2$),对数回归模型的评价结果也表明沉积物重金属可能对水生生物造成危害($0.25<Y<0.5$),两者评价结果基本一致。潜在生态风险指数评价结果则显示洮赵新河流域存在较强生态风险,万福河和东鱼河流域存在中等生态风险,与前两种方法评价结果有差异,究其原因可能是该方法同时考虑了金属元素的种类、浓度和毒性影响,而前两种方法主要考虑的是金属元素的浓度和富集状况。综合来看,潜在生态风险指数法的评价结果更全面、客观、可靠。

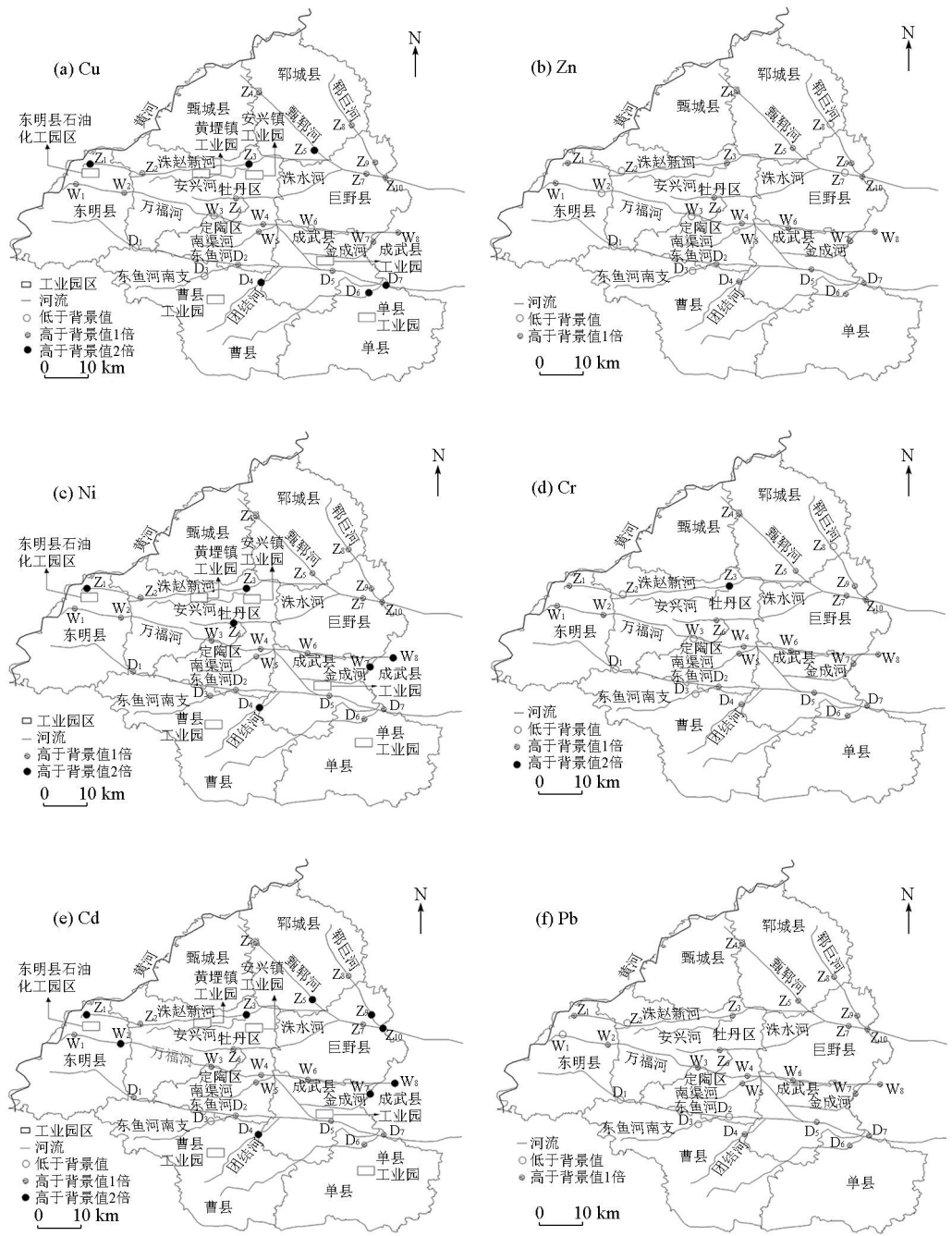


图 4 研究区重金属含量分级示意

Fig. 4 Distribution of heavy metal contents in sediments of researched area

表 8 重金属含量间的相关系数

Table 8 Correlation coefficients among heavy metal contents

元素	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
Cu	1					
Zn	0.678**	1				
Ni	0.567**	0.712**	1			
Cr	0.478**	0.781**	0.739**	1		
Cd	0.728**	0.655**	0.712**	0.493*	1	
Pb	0.654**	0.682**	0.607**	0.629**	0.739**	1

注:“**”表示在 0.01 水平上显著相关;“*”表示在 0.05 水平上显著相关。

表 9 沉积物中各重金属元素主成分分析结果

Table 9 Principal component analysis result of heavy metals in sediments

重金属	因子载荷
Cu	0.807
Zn	0.891
Ni	0.856
Cr	0.812
Cd	0.854
Pb	0.850
方差贡献率	71.49%

通过对以上评价结果的比较和深入分析发现 3 种评价方法的评价基础和所采用的数学模型是有所差异的,因而 3 种方法各有优劣。污染负荷指数 PLI 直观反映各个重金属对污染的贡献程度^[22],它是以污染因子 C_f 为基础,综合各个重金属元素对污染的影响而得到的一个指标,能避免污染指数加和造成评价结果歪曲的现象,可较准确地反映沉积物污染状况,但该法忽略了不同重金属元素毒性的巨大差异,可能会造成评价结果的严重偏差。对数回归模型评价法作为一种新发展起来的经验模型,可用于沉积物中化学数据和毒性数据的评估,目前在国内外用其进行沉积物重金属安全性评价的文献还不多,因此该方法还需要在应用中进一步观察。潜在生态风险指数(RI)法也是建立在污染因子 C_f 的基础上,通过引入毒性影响因子 T_r 并通过加和的方式来反映沉积物的潜在生态风险,既考虑了不同重金属之间的含量、毒性差异,又考虑了多种重金属的综合毒性效应,考虑的因素相对更全面、完整,是目前应用非常广泛的生态风险评价方法,但该方法中采用加权的方式具有一定的主观性,可能会因选择目标元素数量的差别而产生较大差异。

另外需要指出的是,选择适合的背景值将对污染负荷指数(PLI)和潜在生态风险指数(RI)产生重要影响,进而影响最终评价结果,因此选择沉积物背景值时最好选择研究区内沉积物背景值,如果缺乏该数据必须选择研究区外水系沉积物或土壤背景值时一定要慎重。

4 结论

1) 研究区各流域水系沉积物重金属含量普遍高于背景值($C_f > 1$),在所有调查点位中 Ni 全部为中度污染水平, Cd 全部为中、重度污染水平。

2) 沉积物重金属富集状况差异显著。6 种重金属的极大值都出现在洙赵新河流域;万福河流域和东鱼河流域既有低于背景值的点位,也有高于 2 倍背景值的点位,表明研究区沉积物重金属分布极不均匀。

3) 研究区内洙赵新河流域水系沉积物重金属存在较强生态风险,万福河和东鱼河流域存在中等生态风险,并且可能对水生生物造成危害。

4) 主成分及相关性分析结果表明,沉积物中 6 种重金属主要来源于工业园区石油炼制及相关化工企业。

参考文献 (References):

[1] Luoma S N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—A review[J]. Science of the Total Environment, 1983, 28(1): 1–22.

[2] Sturm T W. Mobilization and fate of inorganic contaminants due to resuspension of cohesive sediments[J]. International Journal of Urology, 1996, 13(5): 659–661.

[3] Zhung Y, Allen H E, Fu G. Effect of aeration of sediment on cadmium binding[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 13(5): 717–724.

[4] 王书锦, 刘云根, 王妍, 等. 洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4615–4625.

Wang S J, Liu Y G, Wang Y, et al. Vertical distribution and pollution risk assessment of nitrogen, phosphorus, and organic matter in sediment of inflowing rivers of Erhai Lake estuarine wetland in wet and dry seasons[J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4615–4625.

[5] 王莉君, 吴思麟. 南京黑臭河道底泥污染特性及评价[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(3): 117–122.

Wang L J, Wu S L. Pollution characteristics and contamination assessment of sediment from black-odor rivers in Nanjing City[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(3): 117–122.

[6] 易文利. 宝鸡千河底泥营养盐及重金属风险评价[J]. 四川环境, 2018, 37(2): 151–155.

Yi W L. Risk assessment of heavy metals and nutrients in sediments of the Qianhe River in Baoji[J]. Sichuan Environment, 2018, 37(2): 151–155.

[7] 郭明鹏. 聚苯并噁嗪界面性质的调控及其对水中重金属离子 $Cr(VI)$ 的脱除性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.

Wu M P. Regulation of interfacial properties of polybenzoxazine for removing heavy metal ion $Cr(VI)$ from aqueous solution[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018.

[8] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index[J]. Helgoländer Meeresunters, 1980(33): 566–575.

[9] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 94–172.

China National Environmental Monitoring Center. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 94–172.

[10] 贾英, 方明, 吴友军, 等. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 147–153.

Jia Y, Fang M, Wu Y J, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in river sediments of Shanghai[J]. China Environmental Science, 2013, 33(1): 147–153.

[11] 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, 31(2): 112–115.

Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 31(2): 112–115.

[12] 马建华, 韩昌序, 姜玉玲. 潜在生态风险指数法应用中的一些问题[J]. 地理研究, 2020, 39(6): 1233–1241.

Ma J H, Han C X, Jiang Y L. Some problems in the application of potential ecological risk index[J]. Geographical Research, 2020, 39(6): 1233–1241.

[13] Field L J, MacDonald D D, Norton S B, et al. Evaluating sediment chemistry and toxicity data using logistic regression modeling[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18 (6): 1311 – 1322.

[14] 丁婷婷, 杜士林, 王宏亮, 等. 嘉兴市河网重金属的污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 500 – 511.

Ding T T, Du S L, Wang H L, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in Jiaxing River Network, Zhejiang Province, China [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 500 – 511.

[15] 王向辉, 张艺杰, 刘又华, 等. 海口市五源河底泥分析评价及资源化利用研究[J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2019, 32 (2): 221 – 226.

Wang X H, Zhang Y J, Liu Y H, et al. Analysis, evaluation and resource utilization of sediments in Wuyuan River of Haikou City [J]. Journal of Hainan Normal University: Natural Science, 2019, 32(2): 221 – 226.

[16] 余永琪, 冯松宝. 宿州新汴河底泥重金属分布特征及污染评价[J]. 西部资源, 2018(3): 123 – 124, 126.

Yu Y Q, Feng S B. Distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in sediments from Xinbian River in Suzhou City[J]. Western Resources, 2018(3): 123 – 124, 126.

[17] 王冬莹, 庄涛, 李迎霞, 等. 济南市东泺河底泥及其雨水汇水区地表灰尘中重金属的污染特征研究[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(4): 1586 – 1592.

Wang D Y, Zhuang T, Li Y X, et al. Heavy metal pollution features in the sediment and surface dust of the rain-water catchment area of Dongluo river in Jinan City [J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(4): 1586 – 1592.

[18] 石先罗, 章卫. 赣江南昌段沉积物重金属空间分布特征及风险评价[J]. 水利科技与经济, 2017, 23(9): 1 – 5.

Shi X L, Zhang W. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in the Nanchang section of Ganjiang River [J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy, 2017, 23(9): 1 – 5.

[19] 盛维康, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 湘江水系沉积物重金属元素分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, 39 (5): 2230 – 2240.

Sheng W K, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Xiang River [J]. China Environmental Science, 2019, 39(5): 2230 – 2240.

[20] 张伯镇, 雷沛, 潘延安, 等. 重庆主城区次级河流表层沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. 环境科学学报, 2015, 35 (7): 2185 – 2192.

Zhang B Z, Lei P, Pan Y A, et al. Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments from the tributaries in the main urban districts, Chongqing City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(7): 2185 – 2192.

[21] 刘薇. 石油化工园区土壤土壤重金属空间分布特征、源解析及污染评价[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.

Liu W. Spatial distribution characteristics, source analysis and pollution evaluation of heavy metals in soil of petrochemical [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2017.

[22] 徐争启, 倪师军, 张成江, 等. 应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J]. 四川环境, 2004, 23 (3): 64 – 67.

Xu Z Q, Ni S J, Zhang C J, et al. Assessment of heavy metals in sediments from Jinsha River in Panzhihua area by pollution load index [J]. Sichuan Environment, 2004, 23(3): 64 – 67.

Characteristics and risk assessment of the heavy metals in stream sediments of Heze City

XU Xiong¹, SUN Yan-Ting¹, XIAO Fang¹, XIAO Pei-Ping¹, DONG Ying-Shang¹, LI Min²

(1. Heze Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Heze 274000, China; 2. College of Agricultural and Biological Engineering, Heze University, Heze 274000, China)

Abstract: This study aims to investigate the characteristics, pollution sources, and ecological risks of heavy metals in the stream sediments in Heze City, which is an important catchment area in the east route of the South-to-North Water Diversion Project. To this end, stream sediment samples were collected from 25 sites of three major river basins in Heze City, and the contents of Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, and Pb in the samples were analyzed. Moreover, this study assessed the ecological risks of these heavy metal elements using the pollution load index (PLI), potential ecological risk index (RI), and logarithmic regression model and determined the pollution sources of these heavy metal elements through correlation and principal component analysis. The results are as follows. The contents of the six heavy metal elements in the stream sediment samples were generally higher than their background values. The Ni and Cd contents at all investigated sites exceeded their background values, especially the Cd content at 40% of the investigated sites, which was more than three times the background value. The heavy metals in the stream sediments of the three river basins are unevenly distributed. The maximum values of the six heavy metals all originated from the samples of the Zhuzhaoxin River basin, of which the PLI, RI, and toxicity ratio Y were 1.67, 123 and 0.367, respectively. These values were higher than those of the other two basins, indicating that the heavy metals in sediments of the Zhuzhaoxin River basin reach moderate pollution and have high ecological risks and potential harm to aquatic organisms. The principal component analysis shows that the petroleum refining and related chemical enterprises in industrial parks are the main contributors to the enrichment of the six heavy metal elements.

Key words: stream sediment; heavy metal; risk assessment