

## 巢湖柘皋河沉积物重金属分布特征与风险评价

吴迪<sup>1,2</sup>, 唐晓先<sup>3</sup>, 杨柳<sup>2</sup>, 黄维<sup>2</sup>, 郭传浩<sup>4</sup>, 施培俊<sup>1</sup>, 王为东<sup>2\*</sup>

(1. 中国人民解放军理工大学国防工程学院, 南京 210007;

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. 巢湖管理局环境保护监测站, 巢湖 238007; 4. 巢湖市城镇建设投资有限公司, 巢湖 238000)

**摘要:** 选取柘皋河为对象, 研究了巢湖东半湖入湖河流沉积物中重金属的污染状况。自流域上游至下游共布设 13 个监测点 (编号 S1~S13), 调查分析表层沉积物中 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 等 7 种重金属的含量和分布特征。结果表明, 柘皋河表层沉积物中重金属的污染程度为 Cd>Cu>Ni>Pb>V>Zn>Cr, 其中 Cu 和 Cd 在部分河段污染较重, 最高含量分别达到 173.78 mg·kg<sup>-1</sup> 和 1.11 mg·kg<sup>-1</sup>。自流域上游至下游, 各重金属含量总体呈升高趋势。柘皋河上游河段的重金属污染最轻, 其内梅罗综合指数为 0.33, 处于安全范围; 下游污染加重, 内梅罗综合指数达到 1.67, 处于轻度污染水平。应用潜在生态危害指数进行风险评估后发现: 所调查的 7 种重金属中 Cd 和 Cu 存在较高的环境风险, 特别是在流域下游风险值提高; 流域下游的重金属综合生态危害指数 RI 大于 300, 具有强生态危害等级, 下游段应是重金属污染治理的重点区域。聚类分析结果显示靠近柘皋河入巢湖河口的 S12 点是重金属累积的“汇”和“拐点”, 再往下游的河口地段因受到河湖水文-水质交换的影响其重金属含量反而极速下降。分析认为, 流域农业面源和下游的水产养殖活动是柘皋河重金属污染的主要来源。沉积物粒径分级结果显示, 重金属在河道中自上而下的迁移和累积与水中粘粒的随波逐流和在靠近河口地段发生较明显的沉降密切相关。对柘皋河沉积物中重金属的潜在释放风险进行了评价, 并提出巢湖柘皋河重金属污染的治理与控制策略。

**关键词:** 柘皋河; 重金属; 空间分布; 生态风险; 河湖作用

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)03-0448-10

### Distribution characteristics and risk assessment of sedimentary heavy metals in Zhegao River of Chaohu Lake

WU Di<sup>1,2</sup>, TANG Xiaoxian<sup>3</sup>, YANG Liu<sup>2</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>, GUO Chuanhao<sup>4</sup>, SHI Peijun<sup>1</sup>, WANG Weidong<sup>2</sup>

(1. National Defense Engineer Corps, The PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007;

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

3. Environmental Protection Monitoring Station of Chaohu Administration Bureau, Chaohu 238007;

4. Chaohu Urban Construction Investment Co. Ltd., Chaohu 238000)

**Abstract:** Zhegao River at the north bank of eastern Chaohu Lake was selected to investigate the sedimentary heavy metal contamination. Thirteen sampling sites (S1-S13) were set from upstream to downstream of the river and the contents of V, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the surface sediment were analyzed. Results showed that the heavy metal contents in the surface sediment followed a descending order as: Cd > Cu > Ni > Pb > V > Zn > Cr. The level of Cd and Cu was high in some sites with the maximum values of 173.78 and 1.11 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. The content of sedimentary heavy metals showed an increasing trend from the upstream to the downstream, which was low in the upstream with a Nemerow composite index of 0.33 within a safe range and high in the downstream with a Nemerow index of 1.67, indicating slightly polluted. The potential ecological risk index of heavy metals indicated that Cu and Cd had a higher environmental risk among the seven investigated heavy metals, especially in the downstream. Comprehensive potential ecological risk index (RI) of heavy metals in the lower Zhegao River was over 300, indicating a

收稿日期: 2016-11-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项课题 (2014ZX07405-003) 资助。

作者简介: 吴迪, 硕士研究生。E-mail: 21739304@qq.com

\* 通信作者: 王为东, 副研究员。E-mail: wdwangh@yahoo.com

strong ecological risk, so the downstream is the critical area for controlling heavy metal pollution. Clustering analysis results showed that S12 near the confluence area of Zhegao River was the “sink” and “reflection point” of the heavy metal accumulation. On the contrary, the confluence area had dramatically decreased the heavy metal content under a strong interaction in water flow and water quality between the river and the lake. Analysis results suggested that the agricultural non-point source pollution in the watershed and the downstream aquaculture practice were the main allochthonous sources for the heavy metal contamination in Zhegao River. Sedimentary particulate size analysis results revealed that the transport and deposition of heavy metals from the upstream to the downstream were closely related to the clay fraction of suspended particulates that were drifted randomly with the water current accompanying the recurrent settling and re-suspension, and finally deposit in the lower section approaching the confluence area. We also evaluated the potential release risk of sedimentary heavy metals and put forward a heavy metal pollution control strategy in Zhegao River of Chaohu Lake.

**Key words:** Zhegao River; heavy metals; spatial distribution; ecological risk; interaction between river and lake

随着流域社会经济发展和城镇化进程的加快, 进入环境中的重金属日益累积, 重金属以其难去除、高累积和高毒性等特点而逐渐成为威胁生态环境的危险因素之一。重金属能够直接进入大气、水体和土壤, 对环境造成直接危害, 也可以在环境中迁移转化并通过食物链的累积来危害动植物的生长发育。同时, 重金属进入到土壤及沉积物中后难以根除并不断富集、累积和放大, 超出环境容量后将周边的生态系统造成极大的危害<sup>[1-2]</sup>。根据中国科学院 2016 年的研究前沿报告, 土壤和沉积物重金属污染已成为生态与环境科学的十大热点前沿研究领域之一<sup>[3]</sup>。目前, 对于沉积物中重金属污染的评价方法有许多, 常用的方法有地累积指数法 ( $I_{geo}$ )、潜在生态危害指数法 (RI)、污染负荷指数法 (PLI)、回归过量分析法 (ERA)、沉积物质量基准法和脸谱图法等。其中, 地累积指数法、潜在生态危害指数法和沉积物质量基准法简单易行, 是国内外用于沉积物重金属污染最常用的评价方法<sup>[4-6]</sup>。

河流是污染物进入湖泊、水库的主要通道, 污染物流经河道发生迁移转化并赋存一定量于河道沉积物中, 给河流水质及生物带来影响, 并最终通过食物链进入人体, 对人类健康造成威胁<sup>[7-8]</sup>。进入河道后的重金属会富集于沉积物及生物体内, 并在河道内部迁移转化, 沉积物重金属超标对农田取水灌溉及河道清淤工作都将带来极大不便, 因此, 河道沉积物重金属污染及其控制研究显得至关重要。本研究对巢湖东部主要入湖河流——柘皋河表层沉积物中常见重金属元素 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 进行了测定, 运用地累积指数法和潜在生态危害指数法对研究区域的重金属污染现状进行了评价。采用聚类分析寻找柘皋河沉积物重金属含量空间分布的“拐点”, 根据实地调查和相关分析、主成分分析并结合重金属来源研究来解析柘皋河沉积物中重

金属的来源, 基于粒径分析探讨重金属在柘皋河道中的迁移规律, 对柘皋河沉积物中重金属的潜在释放风险进行了评价, 提出了巢湖柘皋河重金属污染的控制策略。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

柘皋河位于巢湖市境内, 龟山西侧, 发源于合肥境内最高山峰——浮槎山东麓清水涧, 上游流经柘皋镇, 向南汇入巢湖东半湖。柘皋河全长 35 km, 流域面积 507 km<sup>2</sup>, 其中山丘区 466 km<sup>2</sup>, 圩区 41 km<sup>2</sup>, 是巢湖的主要入湖支流之一。沿岸拥有数十个村镇, 大面积农耕地、生活污水和农田废水是柘皋河的主要污染来源。目前, 对于巢湖流域重金属污染的研究报道主要集中在大湖区域<sup>[9-11]</sup>, 缺乏对于柘皋河重金属污染的研究及风险评价。刘成等<sup>[12-13]</sup>对巢湖部分河流沉积物中主要重金属的分布和累积特征及生态风险进行了分析评价, 认为应当对底泥进行适当疏浚, 从流域角度对沉积物中重金属特别是 Zn 和 Cd 进行控制; 刘新等<sup>[14]</sup>分析巢湖湖区及主要出入湖河流沉积物中重金属元素含量后认为, 沉积物中 Cd 和 Hg 存在较大的生态风险, 沉积物中重金属的污染源可能来自工业废水和生活污水。在前期对柘皋河流域的实地考察的基础上, 本次研究共设置 13 个采样点 (S1—S13), 分别分布在柘皋河自上游至下游的不同流域段 (图 1)。

### 1.2 样品采集与预处理

样品采集于 2015 年 10 月 21 日上午进行。利用彼得森不锈钢抓斗式采泥器采集柘皋河表层沉积物 (0~15 cm), 用聚乙烯密封袋封装, 以冰袋保持低温带回实验室。采用德国 Christ 公司冻干机 (Alpha 1-2LD plus) 对沉积物样品进行冷干, 去除贝壳、塑料、植物残体等杂质后, 研磨并通过 100 目网筛,

装入密封袋,置于-20℃冰柜内冷藏备用。

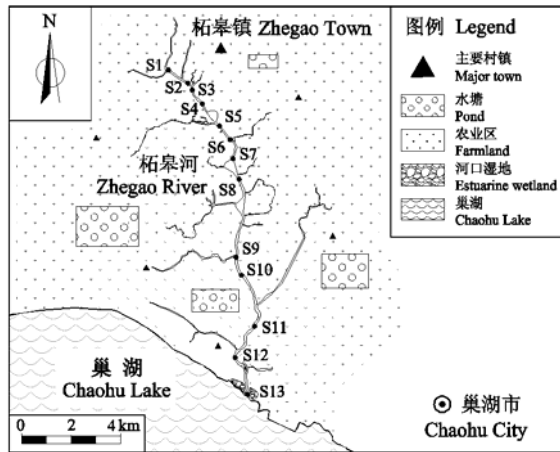


图 1 柘皋河沉积物采样点及流域土地利用

Figure 1 Sedimentary sampling sites in Zhagao River and the surrounding land uses

### 1.3 样品处理与分析

采用“三酸消解法”对样品进行前处理。准确称取沉积物干土 0.1 g 于酸洗后烘干的消解管内,加入 6 mL 王水和 2 mL 氢氟酸,在微波消解仪(MARS Xpress, CEM, USA)中进行消解,完成后加入 1~2 d 高氯酸,在 150℃下用电热板赶酸约 2 h,赶出消解液中多余的氢氟酸等,待消解液冷却至室温后,用超纯水定容至 50 mL,然后用 0.45 μm 孔径的玻璃纤维滤膜过滤后在 4℃下冷藏保存待测。用电感耦合等离子质谱仪(7500a ICP-MS, Agilent, USA)测定 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 等重金属元素的含量。

每批样品均做空白对照以消除试剂或实验过程中所造成的误差。在样品消解的同时,同步分析土壤标准物质(GSD-4a),各金属元素的回收率范围为 78.12%~109.01%,测定值均在标准值的 10%误差以内,基本上符合质量控制要求。

沉积物粒径分析用 Mastersizer2000 粒度分析仪(Malvern, Britain)上机测定。取 0.5~1 g 土壤样品,加入超纯水超声后制成悬浊液体后上机,可得粘粒(Clay, 0~3.9 μm),粉粒(Silt, 3.9~62.5 μm),沙粒(Sand, >62.5 μm)的百分比,以及比表面积、表面积平均粒径  $D(3.2)$ 、体积平均粒径  $D(4.3)$ 、 $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 、 $d(0.9)$ 等粒径参数。

### 1.4 评价方法

根据土壤和沉积物中重金属评价的相关研究<sup>[15-18]</sup>,选取内梅罗综合指数法、潜在生态危害指数法对研究区域的沉积物重金属进行评价,具体方法如下。

#### 1.4.1 内梅罗综合指数法 计算公式如下:

$$P_i = C_i / S_i$$

$$P_n = \sqrt{(P_{Ave}^2 + P_{Max}^2) / 2}$$

其中,  $P_i$  为单向污染指数,  $C_i$  为实测污染物浓度,  $S_i$  为土壤评价标准(国家二级标准),  $P_n$  为内梅罗综合指数,  $P_{Ave}$  为各污染指数的算数平均值,  $P_{Max}$  为污染物指数中的最大值。采用国家土壤环境质量标准(GB15618—2008)<sup>[19]</sup>作为沉积物环境质量现状的评价标准,其综合评价分级标准列于表 1。

表 1 内梅罗综合指数法污染评价分级标准

Table 1 Classification criteria for Nemerow multi-factor index

综合指数 Multi-factor index ( $P_n$ )	污染等级 Contamination degree
$P_n \leq 0.7$	清洁(安全) Safety
$0.7 < P_n \leq 1.0$	尚清洁(警戒线) Precaution
$1.0 < P_n \leq 2.0$	轻度污染 Slight pollution
$2.0 < P_n \leq 3.0$	中度污染 Moderate pollution
$P_n > 3.0$	重度污染 Heavy pollution

#### 1.4.2 潜在生态危害指数法 某一重金属的潜在生态危害指数:

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i$$

某一点沉积物多种重金属综合潜在生态危害指数:

$$RI = \sum_{i=1}^n T_r^i C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_{实测}^i / C_n^i$$

式中:  $C_{实测}^i$  为沉积物中重金属的实测含量;  $C_n^i$  为计算所需的参照值;  $T_r^i$  为单个污染物的毒性响应参数;  $E_r^i$  为单一重金属的潜在生态危害指数;  $RI$  为多种重金属的综合潜在生态风险指数<sup>[20-21]</sup>, 所研究的重金属的参照值和毒性响应系数见表 2。

表 2 重金属参照值和毒性响应系数<sup>[22-23]</sup>

Table 2 Reference values and toxic response factors of heavy metals

金属元素 Heavy metal	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
$C_n^i / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	82	66	29.8	20	62	0.097	26
$T_r^i$	2	2	5	5	1	30	5

潜在生态危害指数法将环境生态效应与毒理学联系起来,系统地评估沉积物中重金属对人体的危害和水生生态系统的潜在风险,其生态危害程度评价标准见表 3。

### 1.5 数据处理与统计分析

文中的基本数据整理和计算过程采用

Microsoft Excel 2010 软件进行。数据统计分析采用国际标准统计分析软件 SAS for Windows 9.2 软件 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 进行。除非特别说明, 所有统计学显著性水平指  $\alpha=0.05$ 。为了表征部分变量之间的倾向性相关关系, 如果  $0.05 \leq P < 0.10$ , 注记为有倾向性的统计显著<sup>[24]</sup>。变量的正态性采用 UNIVARIATE 过程的 Shapiro-Wilk 检验的 W 统计量进行判定。主成分分析采用 PRINCOMP 过程完成, 并预先对各变量进行了标准化转换。聚类分析采用 SAS 的 PROC CLUSTER 过程步并对数据进行标准化后完成, 采用具有综合特性的类平均法 (METHOD=AVERAGE) 计算类与类之间的距离, 分类数根据  $R^2$  统计量、半偏相关、伪 F 统计量和伪  $t^2$  统计量等统计量进行综合判断决定。聚类分析树状图 (双向聚类) 在 SAS JMP 10.0.0 (SAS Institute

Inc., Cary, NC, USA) 中绘制, 树状图尺度以与距离成比例进行显示, 色图以光谱形式显示, 并以聚类着色、标记聚类等形式使图形更加直观明晰。为了直观分析观测和变量之间的多元关系, 以 Friendly 采用 SAS 中 IML 模块编写的 BIPLLOT 宏绘制双标图, 该宏是基于主成分分析结果进行绘图, 图中 “+” 表示观测, “•” 表示变量。双标图中环境矢量的长度代表变量对观测区分能力的度量, 两环境矢量间夹角的余弦表示矢量之间的相关性, 对参与双标图制作的变量进行了标准化转换。采样点分布图、重金属风险等级分布图采用安装有 T20 天正建筑插件的 AutoCAD 2014 软件绘制。柘皋河流域土地利用示意图根据 Google Earth 地图和流域地形图进行标识, 基于原位记录的 GPS 坐标对采样点进行定位。其余图形采用 OriginPro 8.5.1 软件绘制完成。

表 3 重金属生态危害程度评价标准<sup>[20]</sup>

Table 3 Classification criteria of ecological risk indexes for heavy metals

$E_r^i$	潜在生态危害程度 Potential ecological risk	$RI$	生态危害程度 Ecological risk
$E_r^i < 40$	轻微生态危害 Low potential ecological risk	$RI < 150$	轻微生态危害 Low ecological risk
$40 \leq E_r^i < 80$	中等生态危害 Moderate potential ecological risk	$150 \leq RI < 300$	中等生态危害 Moderate ecological risk
$80 \leq E_r^i < 160$	强生态危害 Considerable potential ecological risk	$300 \leq RI < 600$	强生态危害 Considerable ecological risk
$160 \leq E_r^i < 320$	很强生态危害 High potential ecological risk	$RI \geq 600$	很强生态危害 Very high ecological risk
$E_r^i \geq 320$	极强生态危害 Very high ecological risk		

## 2 结果与分析

### 2.1 柘皋河沉积物中重金属的含量水平和空间分布特征

柘皋河沉积物重金属含量的实测值和统计值列于表 4。柘皋河沉积物中 V、Cr 含量分别处于  $18.6965 \sim 41.3202 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $15.8368 \sim 35.3360 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间, 并且所有样点 V、Cr 含量均低于土壤背景值; Ni、Pb 含量处于土壤背景值附近; Cu、Zn 和 Cd 的含量超过土壤背景值, 其中 Cu 和 Cd 在所有样点均超过土壤背景值, 仅有 12% 的样点 Zn 含量高于土壤背景值。总的来看, 除 Cu 和 Cd 在 S10、S11 和 S12 点存在明显升高外, 其他样点沉积物中重金属元素含量均低于国家二级标准。在 S13 点, 沉积物中各重金属元素的含量均存在明显的下降。

平均值和中位数可以反映数据分布的位置信息, 而标准差和变异系数能够反映数据分布的变异程度。从表 4 中各重金属在流域内的变异系数来看, Cu、Zn 和 Cd 这 3 种重金属的变异系数较大, 均超过 50%, 其中 Cd 的变异系数达到 73.19%, 说明这

3 种重金属在流域内上下游各段的含量水平波动较大, 可能受人类活动和外源输入的影响较大, 由此, 其含量的中位数偏离平均值亦较多; 而 V、Cr、Ni 和 Pb 这 4 种重金属的变异系数较小, 均小于 25%, 说明它们在流域内波动程度相对较小, 尤以 Ni 含量的波动最小, 仅为 11.29%, 这与 4 种重金属含量水平低于或接近区域背景水平也有很大关系, 相应地, 它们受人类活动和外源输入的影响较小。

内梅罗综合指数法评价结果如图 2 所示。总体来说, 在对柘皋河沉积物中 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 共 7 种金属元素进行污染评价后发现, 研究区域沉积物中重金属的含量在多数河段处于安全范围 (平均  $P_n=0.5758$ ), 自上游至下游呈现升高趋势,  $P_n$  处于  $0.3254 \sim 1.6696$  之间, 但在入湖河口点的内梅罗综合指数值存在着明显的下降。在柘皋河的入湖河口受到 Cu、Cd 的轻度污染, 具体为在 S12 点 Cu 单向污染指数为 1.7378, S10、S11 和 S12 这 3 点 Cd 单向污染指数分别为 0.8534、1.0913 和 2.2222, 均大于 0.7, 但在近巢湖的河口 S13 点处受污染程度反而陡然降低, 表现为 Cu、Cd 单向污染指数分别为 0.3973、0.5972。以上数据显示, 柘皋

河沉积物重金属呈现从上游至下游不断累积的“汇”特征，沉积物中主要重金属污染物为 Cu 和 Cd，污染程度 Cd>Cu，但在入湖河口处沉积物重金属污染程度有所下降（图 2）。巢湖柘皋河沉积物中重金属元素自上游至下游的空间变化趋势与前期对巢湖烱烱河水体中氮磷等营养物质自上游至下游的变化

趋势<sup>[25]</sup>类似，这说明这些外源性物质的输入均与流域人类活动密切相关，沿途农业面源污染对河水水质和沉积物质量产生了显著的影响，而在近河口地带的河流水质和沉积物质量则因为受到较强烈的河湖交互作用而呈现出空间上的梯度“突变”特征。

表 4 柘皋河沉积物重金属含量和统计值

Table 4 Contents and statistics of sedimentary heavy metals in Zhegao River

采样点 Site	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	mg·kg <sup>-1</sup>
S1	35.0396	30.1644	29.4079	43.2475	31.7327	0.1555	29.1262	
S2	27.9704	25.4837	25.5685	34.7586	30.6897	0.1962	18.9109	
S3	41.3202	35.3360	30.1498	38.4532	36.8473	0.2164	19.7087	
S4	34.3960	29.0752	25.6950	68.3960	25.4455	0.1506	19.6154	
S5	34.8657	30.4637	30.8478	33.4129	39.1045	0.2295	21.8095	
S6	31.3695	27.2571	30.2975	48.3054	42.5123	0.2691	21.7822	
S7	36.8218	30.8079	29.7545	34.1881	41.4356	0.2650	21.8447	
S8	39.9406	32.9366	35.4475	34.5347	69.2079	0.3318	24.0000	
S9	28.1089	25.1149	35.3485	45.3267	49.9505	0.3169	24.8039	
S10	38.6332	32.7799	34.8261	50.2814	59.1457	0.4267	31.4706	
S11	19.1980	17.4416	29.6059	80.7723	61.0396	0.5456	37.8431	
S12	36.4900	26.9160	30.8520	173.7800	130.9000	1.1111	31.1650	
S13	18.6965	15.8368	25.6239	39.7313	32.3881	0.2986	21.1765	
平均值 Mean	32.5270	27.6626	30.2635	55.7837	50.0307	0.3472	24.8659	
中位数 Median	34.8657	29.0752	30.1498	43.2475	41.4356	0.2691	21.8447	
标准差 Standard deviation	7.2432	5.7384	3.4170	38.1639	27.6286	0.2541	5.7867	
变异系数 Coefficient of variation	22.27%	20.74%	11.29%	68.41%	55.22%	73.19%	23.27%	
背景值 Background value	82	66.5	29.8	20.4	62	0.097	26.6	

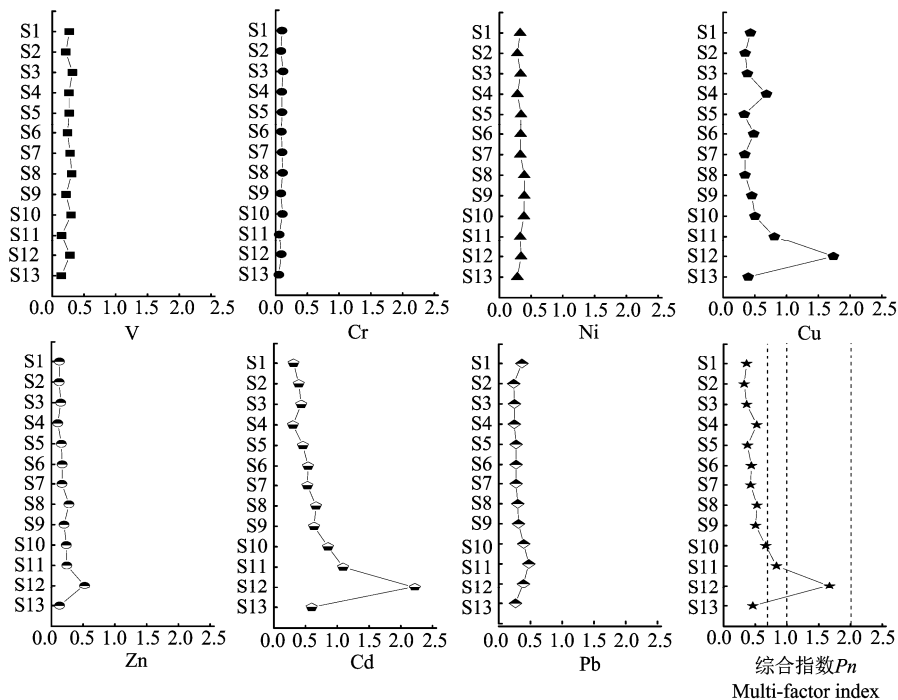


图 2 柘皋河沉积物重金属内梅罗综合指数

Figure 2 Nemerow multi-factor indexes of sedimentary heavy metals in Zhegao River

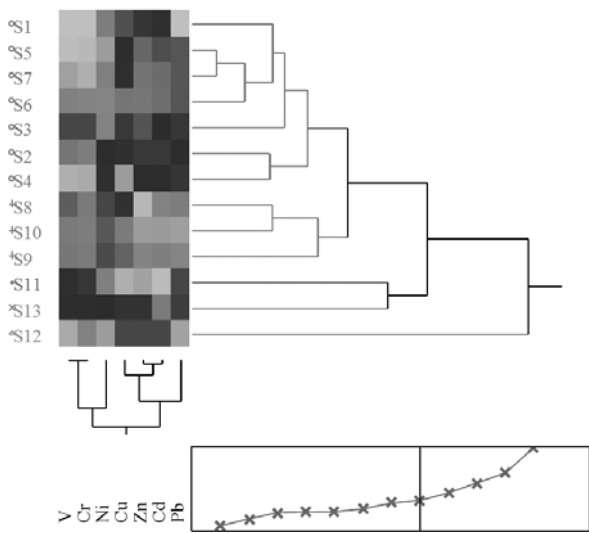


图 3 柘皋河沉积物采样点和重金属双向聚类分析树状图  
Figure 3 Two way clustering dendrogram for sedimentary sampling sites and heavy metals in Zhegao River

为更好地评价柘皋河沉积物中重金属污染的空间分布规律,对研究区域 13 个采样点的沉积物重金属含量进行聚类分析,结果如图 3 所示。聚类分析能够通过分析采样点的重金属污染状况,按照距离相似程度,对研究区域的样点进行划分,试图找出重金属含量多元分布空间梯度的“拐点”。需要确定最合适的分类个数。聚类分析中,类个数的确定是一个十分困难的问题,至今尚未找到令人满意的方法<sup>[26]</sup>。本研究根据 SAS/STAT 软件的 CLUSTER 过程提供的  $R^2$  统计量、半偏  $R^2$  统计量、伪  $F$  统计量和伪  $t^2$  统计量来选择采样点聚类合适的类个数。SAS 统计结果(从略)显示: $R^2$  统计量支持分为 2 类、3 类和 5 类较合适,半偏  $R^2$  统计量支持分为 2 类、3 类和 5 类较合适,伪  $F$  统计量的值(分类数 < 6)支持分类为 3 类和 5 类,伪  $t^2$  统计量支持分类为 2 类、3 类和 5 类。综上所述可得出结论:分类为 2 类、3 类和 5 类较为合适。

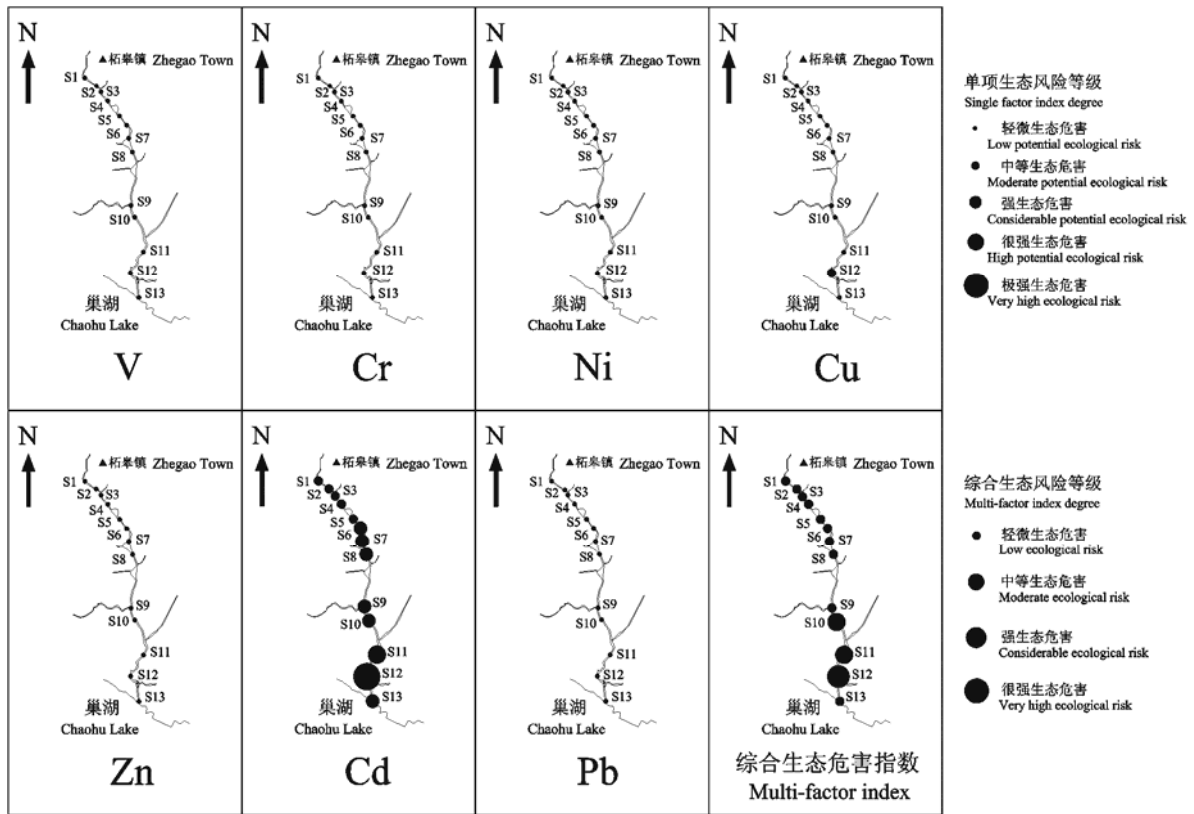


图 4 柘皋河表层沉积物重金属风险等级分布  
Figure 4 Risk degree distribution of heavy metals in the surface sediments of Zhegao River

采用聚类着色(水平线)与标记聚类(样点号左侧标识)直观显示树状图中的聚类,以光谱形式显示各样点之间的距离;树状图下面的碎石图中的点代表每个聚类连接的距离,其中的垂直滑动杆表达以自然间断确定的聚类数。

从采样点聚类来看,如果分为 2 类,则靠近柘皋河入巢湖河口的 S12 点为单独 1 类,其余样点聚为 1 类;如果分为 3 类,则 S12 点为单独 1 类, S11、S13 点聚为 1 类,其余样点聚为 1 类;如果聚为 5 类,则 S12 点为 1 类, S11、S13 点分别为 1 类, S8、

S9、S10点聚为1类，其余样点聚为1类。由此可以看出，不管聚成几类，S12点均单独成为1类，随着分类数的增加，从柘皋河中游的S8点入巢湖的河口地段的S13点被逐步地分开。这说明，随着流域沿途污染的不断输入特别是面源污染的输入以及重金属在河道中的生物地球化学迁移累积，越到柘皋河下游其重金属污染程度和累积程度越严重，局域尺度的空间分化特征也越显著，S12点成为了显著的重金属生物地球化学迁移“汇”的峰值点（表4，图2）。容易推断，位于柘皋河下游末端的S13点似乎更应该成为“汇”的峰值点；然而，根据现场观察并结合其他理化指标测定结果显示，

S13点已经受到巢湖季节性倒灌水和巢湖-柘皋河之间水文、水质相互作用的显著影响，因此，S13点沉积物重金属含量急剧下降，甚至低于柘皋河上游的含量水平。综上，聚类分析结果表明，柘皋河重金属污染总体上呈现下游污染远大于上游的空间分布格局，这与内梅罗综合指数评价所显示的空间分布结果相一致。

从指标聚类来看，V、Cr和Ni这3种重金属被聚为1类，Cu、Zn、Cd和Pb这4种重金属被聚为1类。结合后文的分析，认为这与重金属来源的同源性、人类活动和流域外源输入的影响以及在河流中的迁移转化具有着密不可分的关系。

表5 柘皋河沉积物各重金属 Pearson 相关分析矩阵

Table 5 Pearson correlation matrix of sedimentary heavy metals in Zhegao River

重金属 Heavy metal	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
V	1						
Cr	0.9730***	1					
Ni	0.4308	0.4236	1				
Cu	0.00323	-0.1886	-0.00607	1			
Zn	0.1843	-0.00546	0.4244	0.8444***	1		
Cd	-0.01308	-0.2063	0.2332	0.9147***	0.9593***	1	
Pb	-0.1922	-0.2622	0.3631	0.5136 <sup>†</sup>	0.5618*	0.6089*	1

注：“<sup>†</sup>”表示有倾向性的显著， $0.05 \leq P < 0.1$ ；“\*”表示显著， $0.01 \leq P < 0.05$ ；“\*\*\*”表示极显著， $0.001 \leq P < 0.01$ ；“\*\*\*\*”表示高度显著， $P < 0.001$ 。

Note: “<sup>†</sup>” means obvious significant difference,  $0.05 \leq P < 0.1$ ; “\*” mean significant difference,  $0.01 \leq P < 0.05$ ; “\*\*\*” means very significant,  $0.001 \leq P < 0.01$ ; “\*\*\*\*” means highly significant difference,  $P < 0.001$ .

表6 柘皋河沉积物重金属主成分分析结果

Table 6 Principal component analysis results of sedimentary heavy metals in Zhegao River

主成分分析 PCA analysis	主成分 1 Principal component 1	主成分 2 Principal component 2	主成分 3 Principal component 3
特征值 Eigenvalue	3.3642	2.3198	0.9008
差值 Difference	1.0444	1.4190	0.5563
贡献率 Proportion	0.4806	0.3314	0.1287
累积贡献率 Cumulative proportion	0.4806	0.8120	0.9407
V	-0.0005	0.6316	-0.2511
Cr	-0.0977	0.6305	-0.1456
Ni	0.1893	0.4194	0.6608
Cu	0.4868	-0.0647	-0.4162
Zn	0.5201	0.1224	-0.1081
Cd	0.5312	-0.0268	-0.1691
Pb	0.4061	-0.0873	0.5153

## 2.2 柘皋河沉积物重金属潜在释放风险评价

柘皋河河水及泥沙最终汇入巢湖东半湖，沉积物中重金属的含量不仅关系到柘皋河周边的生态环境，更间接地对巢湖水质产生一定的影响。本研究基于沉积物中重金属将产生的毒性效应，进行了环

境风险评价，结果如图4所示。从单种金属元素的生态危害指数 $E_r^i$ 来看，V、Cr、Ni、Zn和Pb这5种金属元素均只达到轻微的生态风险水平（ $E_r^i < 40$ ），S12点Cu表现出中等的生态风险；虽然所测样品中Cd含量的绝对值并不是很高，但由于Cd具

有极高的毒性响应系数,因而在所有样点处均存在明显的生态风险,且自流域上游至下游段生态风险水平逐级升高,下游 S12 点处的生态风险水平最高,达到极强的生态危害程度 ( $E^i_r > 320$ )。综合潜在生态风险指数  $RI$  的结果显示,柘皋河多数河段处于轻微生态危害程度 ( $RI < 150$ ),达到中等生态危害程度的点位是 S10、S11 和 S12。沉积物中 7 种重金属产生的生态危害程度大小顺序依次为  $Cd > Cu > Ni > Pb > Cr > Zn > V$ 。沉积物中重金属的综合潜在生态风险指数值在近巢湖的河口处急剧降低,  $RI = 112.1134$ ,相比柘皋河流域下游段 (159.3243 ~ 402.0709) 存在明显的差异。

综上所述,研究区域内 V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 可产生较轻的生态危害程度; Cu 和 Cd 可产生较强的生态危害程度,尤其是在柘皋河下游流域段;沉积物重金属在下游存在一定的释放风险,在一定条件的触发下,蓄积在沉积物中的重金属很可能会再次释放,将对巢湖的生态环境造成不利的影 响。河口处重金属可产生的生态危害程度较低,这是巢湖水的倒灌作用对表层沉积物中重金属含量产生影响的结果。

### 2.3 柘皋河重金属的污染来源及治理策略

为了更好地评价不同重金属空间分布特征之间的关系,分析表层沉积物中重金属元素的来源和迁移规律,本研究对柘皋河表层沉积物样品中各重金属元素指标的关系进行了 Pearson 相关性分析 (表 5)。

重金属元素的相关性结果表明:沉积物中不同重金属的来源可能具有一定的相似性。柘皋河表层沉积物中 V 和 Cr 具有高度显著的相关关系 ( $P < 0.001$ ), Cu、Zn 和 Cd 这 3 种金属元素表现出高度显著的相关性 ( $P < 0.001$ ), Pb 与 Zn、Cd 之间存在显著的相关性 ( $P < 0.05$ ), Pb 与 Cu 之间存在倾向性的统计显著 ( $P < 0.1$ )。这说明柘皋河沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 在来源和分布上可能存在一致性, V 和 Cr 同样存在相似的空间分布特征。

主成分分析法可以将多个数据组进行简化,即把多指标转化为少数几个综合指标来进行分析,将原始数据分成若干个主成分,对庞杂原始数据进行简化分析,在污染源的判断上有着广泛的应用<sup>[27]</sup>。运用主成分分析法对研究区域内重金属含量加以分析处理,同时借助 2 维因子载荷对沉积物中各污染组分进行分类划分,能够有效地判断沉积物中重金属的污染来源,主成分分析结果见表 6,第 1、2 主成分双标图如图 5 所示。

对柘皋河沉积物中所测 7 种重金属进行主成分分析结果表明,第 1、2 主成分累积贡献率达到 81.20%,且第 3 主成分特征值为 0.9008 ( $< 1$ ),因而可以通过前 2 个主成分很好地对沉积物中重金属进行评价。第 1 主成分的贡献率为 48.06%,主要表现为在 Cu、Zn、Cd 和 Pb 这 4 种重金属元素上拥有较高的正载荷。总的看来,柘皋河周边重金属污染源可能来源于水产养殖、农业面源污染、生活污水排放和大气沉降等等。作者认为,对于柘皋河不同流域段重金属污染来源应该分开进行讨论。李良忠等<sup>[28]</sup>通过研究太湖某区域农田重金属污染情况后发 现,研究区域受到 Pb、Cr、Cu、Fe、Mn 和 Zn 的轻微污染。我国农业生产中,农药杀菌剂中含有大量的 Cu、Zn<sup>[29]</sup>;农用化肥中存在高含量的 Pb、Cr 和 Cd。柘皋河中上游以农业面源污染为主,根据第 1 主成分分析结果,推测柘皋河流域中上游段重金属污染的主要来源是农业面源污染。Sutherland 等<sup>[30]</sup>通过对比研究水产养殖区和非水产养殖区的表层沉积物中重金属含量后发现,水产养殖区表层沉积物中 Cu 和 Zn 的含量明显高于非水产养殖区,认为含 Cu、Zn 饲料的投放导致了水产养殖区沉积物重金属含量的升高。韦肖杭等<sup>[31]</sup>研究了浙江西北部淡水养殖池塘沉积物中重金属的含量后认为,研究区域淡水养殖主要重金属污染按污染程度排序依次为 Cu、Cr、Zn、Cd、As、Pb 和 Hg。胡春华等<sup>[32]</sup>对鄱阳湖淡水养殖水体的重金属污染进行研究后发现,湖区水产养殖业存在 Cu 和 Zn 的污染,且污染程度  $Cu > Zn$ 。柘皋河下游淡水养殖业较多,因此推断下游沉积物中重金属的首要来源是淡水养殖业重金属超标导致。

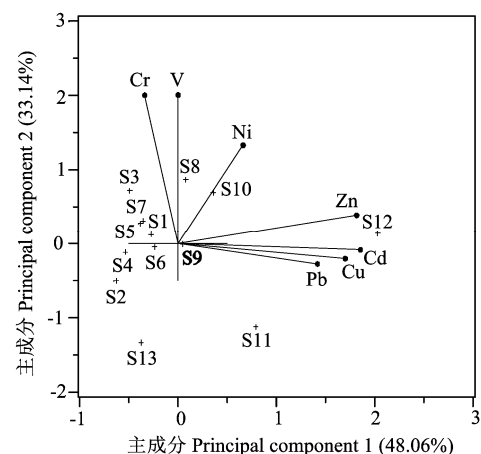


图 5 柘皋河沉积物重金属第 1、2 主成分双标图  
Figure 5 Biplot of principal components 1 and 2 for sedimentary heavy metals in Zhegao River



第2主成分的贡献率为33.14%，在V、Cr和Ni等重金属上具有较高的正载荷。重金属Ni不仅在金属电镀中有着广泛的应用，镍镉蓄电池和镍氢蓄电池中也含有大量的Ni，这些生活垃圾随水体进入河道后，对河水水质及河道沉积物造成污染<sup>[33]</sup>。由于沉积物中V、Cr含量低于土壤背景值，部分样点Ni含量略高于土壤背景值，因而推断，少量的重金属Ni是由于农村生活污水的排放造成的。

根据主成分分析结果，综合考虑后认为柘皋河主要受到生活污水、中下游农业面源和下游水产养殖废水的污染，因此提出以下治理策略：农村垃圾分类回收，集中处理废电池和电路板等富含重金属的生活垃圾；加大对中下游面源污染的治理，合理指导施用化肥农药和构建农田生态缓冲带；加强对下游水产养殖业的管理，集中处理水产养殖废水，并对水塘进行定期清淤工作；对于下游沉积物重金属生态风险较大的区域，也应组织开展生态疏浚工作。

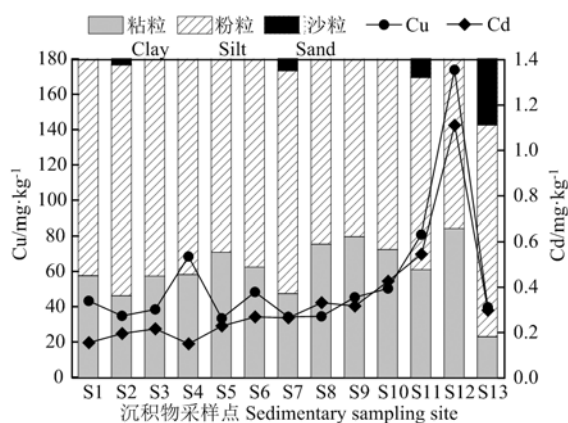


图6 柘皋河沉积物粒径相对组成及主要重金属含量空间分布

Figure 6 Spatial distribution of sedimentary particulates and major heavy metals in Zhegao River

#### 2.4 柘皋河河道重金属的迁移规律

重金属的迁移分布规律与水体颗粒物以及沉积物的粒径组成分布存在着密切的关系。一般认为，细颗粒物由于具有较高的比表面积，更有利于重金属的吸附和富集。环境中重金属主要富集在粒径小于 $63\ \mu\text{m}$ （粘粒和粉粒）的土壤颗粒中，而沉积物中粒径小于 $63\ \mu\text{m}$ 的细颗粒物更容易随水流迁移并发生再悬浮<sup>[34]</sup>。柘皋河沉积物粒径及主要超标污染物Cu、Cd的分布见图6。总体看来，柘皋河沉积物多由粘粒和粉粒组成，沉积物粘粒组分自上游至下游呈上升趋势，说明细颗粒物更容易随水流迁移，这与先前的研究相符。但在河口S13点，

粒径呈现不规则分布，这是由于河口的往复水流影响了沉积物的正常沉积过程，旧的沉积物层受到强烈扰动上浮引起的<sup>[35]</sup>。对超标重金属Cu和Cd的空间分布进行简单分析后发现：除河口以外，自上游至下游区域内沉积物中Cu和Cd的空间分布均大致呈现逐渐升高的趋势，且具有很高的相似性，但在河口区域沉积物中2种重金属含量出现急剧下降的趋势，这很可能还与沉积物粒径分布中粘粉粒占比较低有关。

### 3 结论

对柘皋河沉积物中重金属元素的分布特征和风险评估研究后发现，总体上柘皋河表层沉积物中重金属的污染程度顺序为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Cr}$ ，Cd和Cu存在轻微的超标，特别是在流域下游段，沉积物中Cd和Cu含量存在明显的升高现象。研究结果认为，Cu和Cd是柘皋河沉积物中主要的重金属污染物。

沉积物重金属含量存在自上游至下游沿程逐步累积的“汇”特征，重金属物质在下游不断累积，存在一定的释放风险。流域下游段重金属污染物得到汇集，是今后污染控制的重点区域。

沉积物中重金属的来源主要是水中颗粒物沉降以及水相与沉积物相的交换。柘皋河沉积物中重金属的空间分布是水体输送和颗粒物迁移作用下的结果。河口区域存在着复杂的水体和沉积物的交换过程，对于河口区域复杂交换过程下的沉积物重金属赋存状况和富集转换过程有待进一步的调查研究。

### 参考文献:

- [1] WANG J Z, PENG S C, CHEN T H, et al. Occurrence, source identification and ecological risk evaluation of metal elements in surface sediment: toward a comprehensive understanding of heavy metal pollution in Chaohu Lake, Eastern China[J]. Environ Sci Pollut R, 2016, 23(1): 307-314.
- [2] 赵晨, 董世魁, 刘世梁, 等. 漫湾大坝上下游沉积物重金属与营养元素分布特征及环境风险评价[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2417-2425.
- [3] 中国科学院科技战略咨询研究院, 中国科学院文献情报中心, Clarivate Analytics公司. Clarivate Analytics与中国科学院联合发布《2016研究前沿》, 揭示全球热点和新兴研究前沿 [EB/OL]. [2016-10-31]. <http://www.thomsonscientific.com.cn/press/press20161031/>.
- [4] 郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 等. 呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1561-1567.

- [5] SHAO S G, XUE L Q, LIU C, et al. Assessment of heavy metals in sediment in a heavily polluted urban river in the Chaohu Basin, China[J]. *Chin J Oceanol Limnol*, 2016, 34(3): 526-538.
- [6] 杜臣昌, 刘恩峰, 羊向东, 等. 巢湖沉积物重金属富集特征与人为污染评价[J]. *湖泊科学*, 2012, 24(1): 59-66.
- [7] 余秀娟, 霍守亮, 咎逢宇, 等. 巢湖表层沉积物中重金属的分布特征及其污染评价[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 440-450.
- [8] 孔明, 彭福全, 张毅敏, 等. 环巢湖流域表层沉积物重金属赋存特征及潜在生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(6): 1863-1871.
- [9] HE W, BAI Z L, LIU W X, et al. Occurrence, spatial distribution, sources, and risks of polychlorinated biphenyls and heavy metals in surface sediments from a large eutrophic Chinese lake (Lake Chaohu)[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2016, 23(11): 10335-10348.
- [10] 郑志侠, 潘成荣, 丁凡. 巢湖表层沉积物中重金属的分布及污染评价[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(1): 161-165.
- [11] 杨长明, 张芬, 徐琛. 巢湖市环城河沉积物重金属形态及垂直分布特征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(9): 1404-1410.
- [12] 刘成, 邵世光, 范成新, 等. 巢湖重污染汇流湾区沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1031-1037.
- [13] LIU C, FAN C X, SHEN Q S. Effects of riverine suspended particulate matter on post-dredging metal re-contamination across the sediment-water interface [J]. *Chemosphere*, 2016, 144(2): 2329-2335.
- [14] 刘新, 蒋豫, 高俊峰, 等. 巢湖湖区及主要出入湖河流表层沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. *湖泊科学*, 2016, 28(3): 502-512.
- [15] 杨晓辉, 尹爱经, 高超. 巢湖主要入湖河流表层沉积物镉的分布特征及污染评价[J]. *长江流域资源与环境*, 2014, 23(2): 237-241.
- [16] LIU E F, SHEN J. A comparative study of metal pollution and potential eco-risk in the sediment of Chaohu Lake (China) based on total concentration and chemical speciation [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2014, 21(12): 7285-7295.
- [17] 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 889-896.
- [18] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 等. 土壤重金属污染评价方法的比较[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(11): 4615-4617.
- [19] 环境保护部科技标准司. 国家土壤环境质量标准: GB15618-2008[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [20] HÅKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control-A sedimentological approach [J]. *Water Res*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [21] 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.
- [22] 陈怀满. *环境土壤学*[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [23] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉. *中国土壤元素背景值*[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [24] 唐启义. *DPS 数据处理系统——实验设计、统计分析及数据挖掘*[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2010: 52.
- [25] 黄维, 王为东. 巢湖炯炳河水水质空间分布特征及其改善策略[J]. *安徽农业大学学报*, 2015, 42(3): 429-438.
- [26] 唐燕琼. *SAS 统计分析教程*[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 249-260.
- [27] 李玉, 俞志明, 宋秀贤. 运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源[J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 137-141.
- [28] 李良忠, 杨彦, 蔡慧敏. 太湖流域某农业活动区农田土壤重金属污染的风险评价[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 60-65.
- [29] 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(10): 1727-1736.
- [30] SUTHERLAND T F, PETERSEN S A, LEVINGS C D, et al. Distinguishing between natural and aquaculture-derived sediment concentrations of heavy metals in the Broughton Archipelago, British Columbia [J]. *Mar Pollut Bull*, 2007, 54(9): 1451-1460.
- [31] 韦肖杭, 张敏, 姚伟忠, 等. 养殖池塘沉积物的重金属分布及污染特征[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2004, 17(4): 380-383.
- [32] 胡春华, 周文斌, 肖化云, 等. 鄱阳湖区水产养殖水体重金属污染研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(7): 3697-3700.
- [33] 罗小玲, 郭庆荣, 谢志宜, 等. 珠江三角洲地区典型农村土壤重金属污染现状分析[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(3): 485-489.
- [34] 李青芹, 霍守亮, 咎逢宇, 等. 我国湖泊沉积物营养盐和粒度分布及其关系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(12): 2390-2397.
- [35] 王苏民, 窦鸿身. *中国湖泊志*[M]. 北京: 科学出版社, 1998.