

济南市小清河流域表层沉积物中重金属的空间分布、生态风险及源解析^①

于晓霞¹, 赵学强¹, 孙滨峰¹,
樊林祥¹, 郑 因¹, 王泽明¹, 刘春光²

1. 济南市环境研究院 水和生态研究所, 济南 250100; 2. 山东大学 环境科学与工程学院, 济南 250100

摘要: 对小清河流域 40 个表层沉积物样品中的 7 种重金属元素(As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)进行了检测, 并分析其空间分布、潜在生态风险和来源, 结果表明: 7 种重金属元素的平均质量分数从大到小依次为 Zn, Cr, Pb, Cu, Ni, Cd, As, 平均质量分数依次为 418.44, 257.79, 250.49, 73.35, 56.89, 6.20, 4.37 mg/kg. 除 As 外, 其余 6 种重金属元素均出现了明显的富集; 空间上, 石河的重金属总量最高, 工商河次之. 研究区生态风险危害指数为 324.08~4467.36, 具有强或很强的生态风险, Cd 也具有很强或极强的生态风险, 80% 的采样点 Pb 具有中等以上生态风险, Cr, Cu, As, Ni 和 Zn 具有轻微的生态风险. 利用主成分分析法(PCA)和正定矩阵模型(PMF)对重金属的来源进行定性和定量分析, 工业废水对小清河流域沉积物中重金属的贡献最大(48.7%), 其次是电镀点源污染(24.6%)、交通源(23.7%)和自然来源(3.0%).

关键词: 生态风险; 源解析; 沉积物; 重金属; 小清河流域

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2017)02-0078-07

随着社会经济发展和城市化进程加剧, 城市河流生态系统面临严峻的威胁^[1]. 重金属作为一类非降解性的有毒有害物质, 进入河流后通过吸附、络合、絮凝、沉降等作用积累在沉积物中, 而当水生态环境发生变化时, 又通过溶解、解吸等作用由沉积物向水体迁移, 形成河流污染物的内源负荷, 对水体造成二次污染^[2-3]. 此外, 重金属也可通过生物富集对水生态和人类健康造成严重影响^[4], 因此, 国内外许多学者对其开展了大量的研究^[5-6].

小清河(济南段)地处济南市北部工农业交汇区域, 是济南的“母亲河”, 兼有防洪、灌溉、航运、养殖等多种功能. 流域内支流多为城市内河, 大多集中在干流右岸, 呈单侧羽毛状分布, 属雨源性山溪河流, 左岸支流较少, 属平原型坡水河道. 在济南市发展过程中, 小清河(济南段)及其支流接收了大量工业和生活污水, 多处水体出现黑臭现象, 但对小清河流域水环境污染状况和特征的研究较少, 使得小清河流域水环境质量改善缓慢. 因此, 本研究选取小清河(济南段)和流域内主要城市内河作为研究对象, 对沉积物中重金属的空间分布、潜在生态风险和来源进行分析, 旨在为小清河流域重金属污染治理提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

于 2015 年 7 月通过实地调查, 选择小清河干流、腊山河、兴济河、工商河、西泺河、东泺河、全福河、

① 收稿日期: 2016-05-23

作者简介: 于晓霞(1981-), 女, 山东栖霞人, 硕士, 主要从事环境管理工作.

石河、柳行河、大辛河、小汉峪沟、巨野河和白云湖, 布设 40 个采样点(图 1), 采用抓斗式采样器采集表层沉积物样品。样品采集后用木勺取顶部表层沉积物装入聚乙烯袋中密封, 置于冷冻箱中 4 ℃ 保存, 采样结束后一并送回实验室。沉积物样品自然风干后, 过 2 mm 尼龙筛去除较大碎屑、石块等杂物。取部分过筛后的沉积物在玛瑙研钵中研磨至小于 0.074 mm, 储存备化学分析。

采用 HCl-HNO₃-HClO₄-HF 全消解、电感耦合等离子体质谱仪测定 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 等 7 种重金属元素。

1.2 数据处理方法

实验数据采用 SPSS19.0 分析, 使用 Arcgis10.0 和 Origin9.0 绘制相关图件。

源解析采用主成分分析法(PCA)和正定矩阵模型(PMF)。PMF 模型是一种多因子分析工具, 它可将污染物浓度矩阵分解成源贡献和源成分谱 2 个矩阵。利用源贡献矩阵和源成分谱矩阵可以判别污染物的来源, 并计算每个来源的贡献率。

本研究采用 EPA PMF3.0 模型, 基于算法 ME-2。PMF 的基本方程为:

$$X = GF + E \quad (1)$$

式中: 样品浓度矩阵(X)为 n 个样品的 m 种化合物的浓度组成($n \times m$); F 表示源成分谱矩阵($p \times m$); G 表示源贡献率矩阵($n \times p$); E 表示残差矩阵($n \times m$), 表示为:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (2)$$

式中: e_{ij} , g_{ik} , f_{kj} 分别为残差矩阵、源贡献率矩阵和源成分谱矩阵的元素; p 表示 p 个不同的源。

$Q(E)$ 是模型的判据之一, 只有当 $Q(E)$ 收敛时才可进一步分析。 $Q(E)$ 的计算公式如下:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\frac{e_{ij}}{S_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

式中: S_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种化合物的不确定性, 其他各项含义同前。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属元素的空间分布

沉积物中 7 种重金属元素 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 的平均质量分数分别为 4.37, 6.20, 257.79, 73.35, 56.89, 250.49, 418.44 mg/kg(表 1)。Zn 和 Cr 的变异系数较高, 这主要是流域内工业点源排放的废水中含有 Zn 和 Cr 元素, 使得局部河段沉积物中 Zn 和 Cr 的质量分数迅速增加, 另外小清河支流多为季节性河流, 且建设了很多拦水坝工程, 减小了河流的流动性, 进一步加剧了 Zn 和 Cr 元素的空间异质性。与我国土壤环境质量标准(GB15618-1995)二级标准相比, 所有采样点的 As 均未超标, 而 Cd 均超标(超标倍数为 5.0~70.9 倍), Zn, Cr, Ni, Pb 和 Cu 的超标率分别为 42.5%, 40.0%, 35.0%, 22.5% 和 20.0%。除 As 外, 其余 6 种重金属元素的平均质量分数明显高于小清河沿岸土壤重金属背景值, 富集系数从大到小依次为 Cd(41.33), Pb(10.61), Zn(6.15), Cr(3.54), Cu(3.06), Ni(1.95), As(0.44), 表现出不同程度的富集, 表明研究区域重金属质量分数受人类活动影响明显, 其污染和生态风险应受到特别关注。

小清河干流、11 条支流和白云湖重金属总量从大到小依次为石河, 工商河, 西泺河, 巨野河, 兴济河, 小汉峪沟, 大辛河, 白云湖, 东泺河, 腊山河, 小清河干流, 柳行河, 全福河(图 2)。自西向东, 重金属质量分数表现出了先增加后减少的趋势, 主要是小清河上游区域和下游区域为农业区, 重金属污染较少, 流经市区和



图 1 研究区采样点分布示意图

工业区后,接纳了沿城的生活污水和工业废水,重金属质量分数迅速增加.重金属质量分数的最高值出现在石河 3 号采样点,高达 3 349.46 mg/kg,石河 1 号和 2 号采样点重金属总量也分别达到 3 060.52 mg/kg 和 3 094.69 mg/kg,这是由于石河接纳了周边钢铁、炼油等企业排放的工业废水.

表 1 济南市小清河流域沉积物中重金属质量分数

重金属元素	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
最小值/(mg·kg ⁻¹)	0.00	1.50	58.96	20.59	11.74	59.65	54.46
最大值/(mg·kg ⁻¹)	11.47	21.26	1619.64	299.30	204.12	717.48	2 404.80
平均值/(mg·kg ⁻¹)	4.37	6.20	257.79	73.35	56.89	250.49	418.44
标准差	2.53	4.42	274.73	49.95	41.87	124.72	541.42
峰度	1.11	6.22	16.11	10.18	5.27	4.06	6.42
偏度	1.19	2.48	3.68	2.75	2.14	1.48	2.69
变异系数/%	58.8	71.2	106.6	68.1	73.6	49.8	129.4
小清河沿岸土壤重金属元素背景值 ^[7]	10.0	0.15	72.8	24.0	29.2	23.6	68
土壤环境质量二级标准	30.0	0.30	200.0	100.0	50.0	300.0	250.0

从元素看,Zn,Cu,Cd 和 Pb 的空间分布基本一致,且与底泥重金属总量的空间分布相似,在石河下游段区域和工商河东入河口区域质量分数较高,发生了明显富集;Cr 和 Ni 的空间分布相似,其高值区出现在工商河东入河口区域和西泺河马鞍山路桥;As 和 Pb 的空间变异性较小,分布相对均匀.

2.2 沉积物中重金属的潜在生态危害评价

本研究利用潜在生态风险危害指数(RI)评价小清河流域沉积物中重金属的生态风险,该方法综合考虑了沉积物中重金属的质量分数、重金属污染物的种类、毒性水平和水体对重金属的敏感性这 4 个影响因素,广泛应用于沉积物中重金属的潜在生态风险评价^[8],其具体的计算方程如下:

$$C_f^i = C^i/C_n^i; E_r^i = T_r^i C_f^i; RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = T_r^i C^i/C_n^i \quad (4)$$

式中: C_f^i , T_r^i 和 E_r^i 分别指重金属 i 污染指数、毒性响应系数和单个重金属 i 潜在生态风险危害指数; C^i 为沉积物中重金属 i 质量分数实测值; C_n^i 为重金属 i 参照背景值; RI 为多种重金属综合生态风险危害指数. As,Cd,Cr,Cu,Ni,Pb 和 Zn 的毒性响应系数(T_r^i) 分别为 10.0,30.0,2.0,5.0,5.0,5.0 和 1.0^[9].

表 2 重金属潜在生态风险危害指数等级标准

生态风险等级	轻微	中等	强	很强	极强
单元素生态风险系数	<40	40~80	80~160	160~320	≥320
综合生态风险指数	<150	150~300	300~600	≥600	—

本研究以小清河沿岸土壤重金属元素背景值^[7]作为参比值计算重金属的潜在生态风险危害指数(图 3). 结果表明,沉积物中重金属的生态风险从高到低依次为 Cd,Pb,Cu,Ni,Cr,Zn,As. Cd 的生态风险远高于其他 6 种重金属元素;Pb 的生态风险仅次于 Cd,其中 12.5% 的采样点具有强生态风险,67.5% 的采样点具有中等生态风险,20.0% 的采样点具有低生态风险;Cr,Cu,As,Ni 和 Zn 具有较低的生态风险,仅工

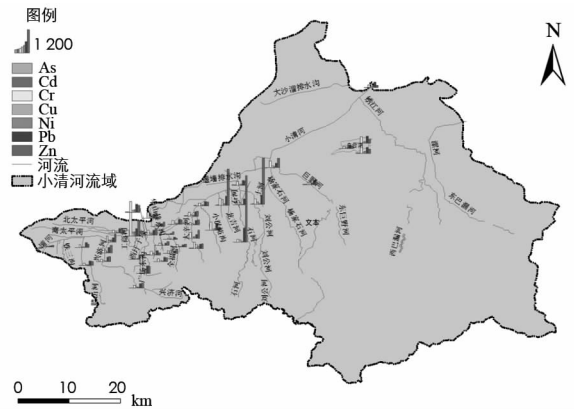


图 2 沉积物中重金属元素的空间分布

商河入口的 Cr 和石河济钢的 Cu 具有中等生态风险. 总体来看, 济南市小清河流域表层沉积物以 Cd 的生态风险最为突出, 原因一方面是由于 Cd 的毒性相应系数数值较高, 而另一方面小清河流域内 Cd 的背景值偏低, 导致 Cd 出现明显富集, 整体生态风险较高. 受 Cd 污染的影响, 40 个采样点中除全福河河口具有很强的生态风险外, 其余 39 个采样点均具有极强的生态风险. 因此, 今后对小清河流域进行重金属治理时可着重考虑针对 Cd 元素的治理.

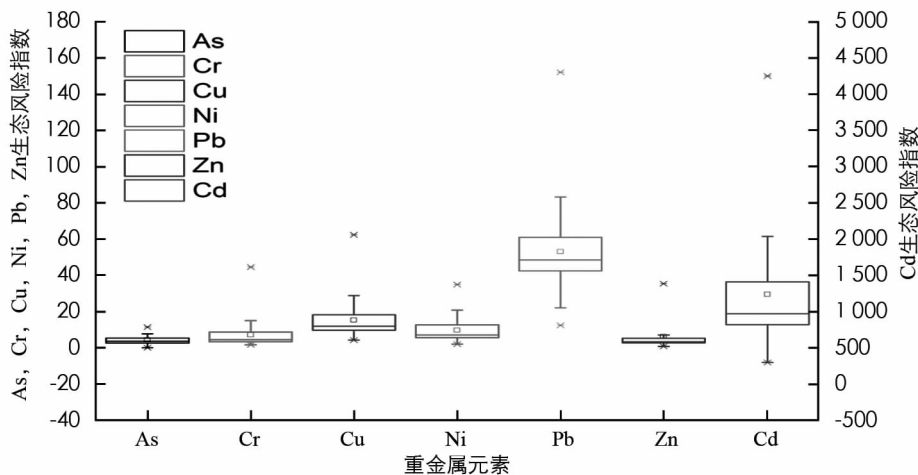


图 3 济南市小清河流域沉积物重金属潜在生态风险指数箱式图

2.3 沉积物中重金属的源解析

对沉积物中重金属来源的定性和定量评价对于水生态保护具有重要意义^[3,10]. 本研究采用主成分分析法(PCA)和正定矩阵模型(PMF)分析重金属的来源.

采用最大方差旋转法提取了 3 个因子, 解释了 91.2% 的变量信息, PCA 分析得到的因子载荷见表 3. PC1 中 Cd, Cu, Pb 和 Zn 的载荷较高, 沉积物中这 4 种重金属的污染通常是人为因素造成的^[11-12]. 小清河干、支流是济南市重要的纳污河道, 接纳了沿岸金属冶炼企业、化工企业、制药企业、机械制造企业、电镀企业的工业废水, 含有大量的重金属元素; 另外, 2015 年济南市机动车保有量超过 160 万辆, 且小清河干、支流流经的地区交通发达, Pb 相对于 Cd, Cu 和 Zn 元素其变异系数较小(49.8%), 同时也是交通源污染的标志性物质^[13, 14], 交通源产生的重金属通过大气沉降进入水体, 造成面源污染. 因此, PC1 代表工业废水和交通源的混合来源. PC2 中 Cr 和 Ni 的载荷较高, 济南市小清河流域有许多电镀企业(图 4), 主要以电镀镍和电镀铬为主, 因此 PC2 代表电镀点源污染. PC3 中 As 的载荷较高, 如上文所述, As 的平均质量分数低于小清河沿岸土壤重金属元素背景值且变异系数较低, 表明该因子代表自然来源.

表 3 主成分分析提取的载荷因子

成分	PC1	PC2	PC3
As	-0.030	0.321	0.935
Cd	0.971	0.130	0.041
Cr	0.179	0.924	0.238
Cu	0.734	0.503	-0.117
Ni	0.162	0.930	0.239
Pb	0.866	0.260	0.132
Zn	0.950	-0.004	-0.107
方差贡献率/%	55.4	27.3	8.5
累计方差贡献率/%	55.4	82.7	91.2
源识别	工业废水和交通源	电镀点源污染	自然来源

为了进一步定量计算济南市小清河流域沉积物中重金属来源的源贡献, 使用 PMF3.0 对重金属的来源进行定量评估. 当选取 4 个因子时, 绝大多数重金属元素的斜率接近 1, R^2 除 Cu 为 0.69 外, 其余 6 种重

金属元素均大于 0.9, 满足模型运行要求^[15], $Q(\text{Robust})$ 为 8.0, 诊断结果如表 4 所示. 模型得到的重金属总量的预测值与实测值之间具有较好的线性关系, R^2 为 0.992 2(图 5).

通过 PMF 模型得到的源指纹谱信息(即因子载荷)列于表 5, 得到的因子载荷与 PCA 的结果一致, 进一步将工业废水来源和交通源区分开, 得到小清河流域沉积物中重金属的来源为工业废水、电镀点源污染、自然来源和交通源. 根据提取的源指纹谱信息计算得到 4 种源的贡献率依次为 48.7%, 24.6%, 3.0% 和 23.7%(表 5). 结果表明, 小清河流域沉积物中重金属主要来自工业废水排放, 其次是电镀点源污染和交通源.

表 4 PMF 运行的参数指标

重金属元素	斜率	R^2
As	0.99	1.00
Cd	0.72	0.91
Cr	0.75	0.95
Cu	0.68	0.69
Ni	0.95	0.97
Pb	0.96	0.98
Zn	0.97	0.99

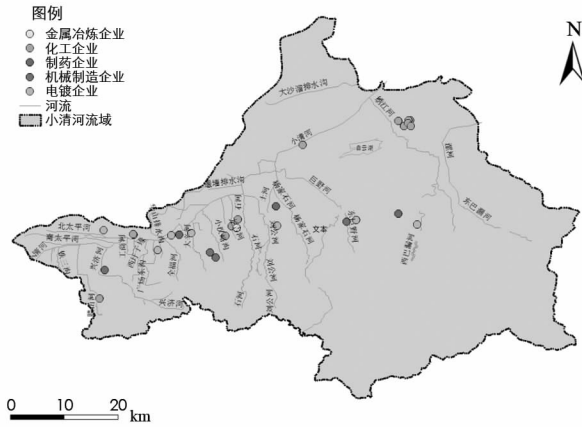


图 4 济南市小清河流域重点污染源分布

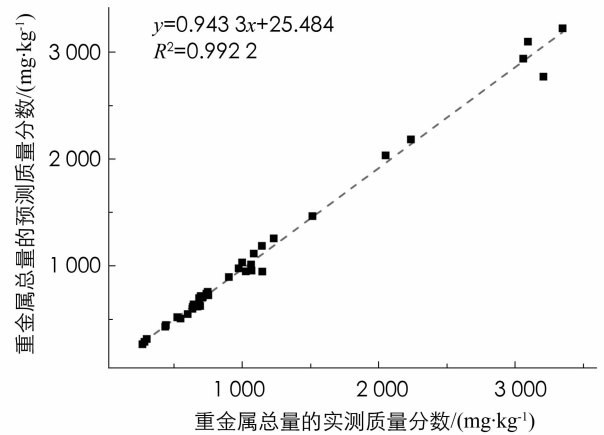


图 5 重金属总量的实测值与模型预测值

表 5 PMF 模型提取的载荷因子

成分	PC1	PC2	PC3	PC4
As	0.00	0.81	2.76	0.79
Cd	2.43	0.43	0.75	2.18
Cr	14.89	176.07	0.00	50.48
Cu	23.14	18.64	2.72	22.84
Ni	1.88	32.69	1.09	19.38
Pb	75.46	21.28	9.26	141.48
Zn	385.81	3.99	14.82	7.30
贡献率/%	48.7	24.6	3.0	23.7
源识别	工业废水	电镀点源污染	自然来源	交通源

3 结 论

1) 小清河流域沉积物中 7 种重金属元素的平均质量分数从大到小依次为 Zn, Cr, Pb, Cu, Ni, Cd, As, 除 As 外, 其余 6 种重金属元素的质量分数远高于小清河沿岸重金属元素背景值, 与我国土壤环境质量标

准(GB15618-1995)二级标准相比,Cd,Zn,Cr,Ni,Pb和Cu的超标率分别为100%,42.5%,40.0%,35.0%,22.5%和20.0%。

2)空间上,沿小清河流向,区域内重金属质量分数呈先增加后减少的趋势,石河和工商河沉积物中7种重金属的总量最高,其质量分数分别为2 935.44,1 957.67 mg/kg。

3)潜在生态危害指数法的结果表明,Cd和Pb的潜在生态风险最高,97.5%的采样点Cd具有极强的生态风险,80%的采样点Pb具有中等以上生态风险。

4)PCA和PMF的分析结果表明,小清河流域沉积物中重金属的来源为工业废水、电镀点源污染、交通源和自然来源,贡献率依次为48.7%,24.6%,23.7%和3.0%。

参考文献:

- [1] YANG Z F, WANG Y, SHEN Z Y, et al. Distribution and Speciation of Heavy Metals in Sediments from the Mainstream, Tributaries, and Lakes of the Yangtze River Catchment of Wuhan, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2): 1186-1194.
- [2] FU J, HU X, TAO X C, et al. Risk and Toxicity Assessments of Heavy Metals in Sediments and Fishes from the Yangtze River and Taihu Lake, China [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 1887-1895.
- [3] VAROL M. Assessment of Heavy Metal Contamination in Sediments of the Tigris River (Turkey) Using Pollution Indices and Multivariate Statistical Techniques [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 355-364.
- [4] RAHMAN M S, MOLLA A H, SAHA N, et al. Study on Heavy Metals Levels and Its Risk Assessment in Some Edible Fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(4): 1847-1854.
- [5] 徐中义,陈敬安,张阳,等.阿哈水库沉积物重金属形态分布及生态风险评价[J].*西南师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 39(3): 71-76.
- [6] 李婷婷,罗维,吕瑜良,等.胶州湾水环境重金属立体分布、污染及风险[J].*西南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(6): 60-66.
- [7] 王存龙,夏学齐,赵西强,等.山东省小清河沿岸土壤重金属污染分布及迁移规律[J].*中国地质*, 2012, 39(2): 530-538.
- [8] SARAEE K R E, ABEI M R, NAGHAVI K, et al. Distribution of Heavy Metals in Surface Sediments from the South China Sea Ecosystem, Malaysia [J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2011, 183(1-4): 545-554.
- [9] HAKANSON L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach [J]. *Water research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [10] SINGH K P, MOHAN D, Singh V K, et al. Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments—A Tributary of the Ganges, India [J]. *Journal of hydrology*, 2005, 312(1): 14-27.
- [11] THUONG N T, YONEDA M, IKEGAMI M, et al. Source Discrimination of Heavy Metals in Sediment and Water of To Lich River in Hanoi City Using Multivariate Statistical Approaches [J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2013, 185(10): 8065-8075.
- [12] COMERO S, VACCARO S, LOCORO G, et al. Characterization of the Danube River Sediments Using the PMF Multivariate Approach [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 329-335.
- [13] LIU Q Y, LIU Y J, ZHANG M G. Mercury and Cadmium Contamination in Traffic Soil of Beijing, China [J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2012, 88(2): 154-157.
- [14] 王成,夏学齐,张义,等.利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响[J].*环境科学*, 2014, 35(11): 4251-4256.
- [15] 赵学强,袁旭音,李天元,等.环太湖河流沉积物中PAHs的空间分布,毒性及源解析[J].*农业环境科学学报*, 2015, 34(2): 345-351.

Spatial Distribution, Ecological Risk and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments from Xiaoqinghe Watershed of Jinan

YU Xiao-xia¹, ZHAO Xue-qiang¹, SUN Bin-feng¹,
FAN Lin-xiang¹, ZHENG Nan¹, WANG Ze-ming¹, LIU Chun-guang²

1. Institute of Water and Ecological, Environmental Research Institute of Jinan, Jinan 250100, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract: In this study, the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn have been analyzed by ICP-MS, and their distributions, ecological risk and sources been further investigated. The results show that the mean concentrations of heavy metals in sediment is in the descending order of Zn>Cr>Pb>Cu>Ni>Cd>As, and the mean concentrations were 418.44, 257.79, 250.49, 73.35, 56.89, 6.20, 4.37 mg · kg⁻¹, respectively. The contents of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in sediments are higher than the background values of the local soils, which have high degree of enrichment. The sample in Shihe River has the highest concentration of heavy metals, followed by Gongshanghe River. Based on the calculation of potential ecological risk index (RI), the RI of the study area is in the range of 324.08~4467.36, which has high to very high potential ecological risks. Cd is of very high to extremely high risk, 80% of Pb is of medium to high risk, and the other heavy metals are of slight risk. Qualitative and quantitative analysis of heavy metals are performed by means of Principal Component Analysis (PCA) and Positive Definite Matrix (PMF) models. Source apportionment results show that the highest contribution to heavy metals in sediments originates from industrial sewage (48.7%), followed by electroplating industries (24.6%), traffic pollution (23.7%) and natural sources (3.0%).

Key words: ecological risk; source apportionment; sediment; heavy metals; Xiaoqinghe watershed

责任编辑 胡 杨