

doi: 10.11720/wtyht.2023.1433

杨婵,吴娟娟,车旭曦,等. 汉江上游水体沉积物污染状况分析与评价[J]. 物探与化探, 2023, 47(5): 1361–1370. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1433>

Yang C, Wu J J, Che X X, et al. Pollution analysis and assessment of sediments in the upper reaches of the Hanjiang River[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(5): 1361–1370. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1433>

汉江上游水体沉积物污染状况分析与评价

杨婵¹, 吴娟娟¹, 车旭曦¹, 岳思羽^{1,2}, 刘智峰^{1,2}, 宋凤敏^{1,2}

(1. 陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001; 2. 秦巴生物资源与生态环境国家重点实验室(培育), 陕西 汉中 723001)

摘要: 为研究汉江上游水体沉积物污染状况及其来源,以汉江上游水体 17 个样点沉积物为对象,测定了沉积物中有机氯化合物(α -666; β -666; γ -666; δ -666;4,4'-DDE;4,4'-DDD;2,4'-DDT;4,4'-DDT)和重金属元素(V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)的含量,采用地累积指数法和潜在生态风险指数评价了重金属污染状况,并结合冗余分析和多元统计分析探讨沉积物理化性质与重金属的关系以及重金属的来源。结果表明,所有样点沉积物中有机氯化合物的含量水平均较低,未对生态环境产生影响,但仍需注意预防此类污染;所有样点重金属除 Cd 为偏强度污染程度外,其余元素均显示为无污染—轻度污染程度。潜在生态风险分析显示,重金属元素总体处于极重潜在风险,对环境造成污染的样点中贡献最大的是 Cd,是研究区域环境生态风险的主要影响因子;冗余分析表明该研究区域沉积物的理化性质和重金属含量没有显著性关系;多元统计分析表明,Cd、Pb 可能与农业生产资料(化肥、农药等)的施用和工业“三废”的排放有关,属于人为源;V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 的含量主要与岩石的自然风化有关,部分样点与工业废水和农业活动有关,污染源主要是自然源。综合研究表明,由 Cd 污染为主的汉江上游沉积物重金属潜在生态危害应引起重视。

关键词: 汉江上游;沉积物;有机氯化合物;重金属;污染风险评价

中图分类号: X820.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2023)05-1361-10

0 引言

重金属类污染物和有机氯化合物属于环境中典型的持久性有毒污染物,有很强的生态毒性,在环境中难以降解,能够通过食物链在生态系统中不断积累、富集和放大^[1],对生态环境造成持久性影响^[2]。水体沉积物是持久性有毒污染物的“贮存库”^[3-4]。因此,研究水体沉积物中的持久性污染物的分布特征、污染状况、潜在生态风险和污染来源,对水体周围的环境以及人类健康具有重要意义。

近年来,国外学者对不同流域沉积物中有机氯化合物和重金属的污染做了大量的研究,Pitacco 等^[5]研究了 2002~2013 年瓦利迪科马基奥的地表

沉积物中重金属和有机氯农药等持久性污染物含量的趋势以及对底栖生物群落的影响,结果发现大多数被分析污染物没有超过合格阈值,即沉积物化学状态良好的阈值,对底栖生物群落的影响较小。Duarte-Restrepo 等^[6]对卡塔赫纳湾海洋沉积物中污染物的污染特征做了较全面的评价,结果表明,持久性污染物在沉积物中的存在会对水生生物构成威胁,并通过营养链对人类健康构成威胁。El-Alfy 等^[7]采用遥感和地理信息系统技术对罗塞塔地区淡水和海洋沉积物中的重金属和有机氯农药的潜在污染源进行了空间评估,通过计算金属指数、沉积物中的重金属污染指数、沉积物的生态风险指数等来评价研究区域的生态风险。Kronvang 等^[8]对丹麦河床沉积物中的农药和重金属含量分布及来源进行

收稿日期: 2022-08-29; 修回日期: 2023-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(22073059);陕西省教育厅科研专项(20JY008,20JS017);陕西理工大学秦巴生物资源与生态环境重点实验室“市校共建”科研专项(SXJ-2016)

第一作者: 杨婵(1998-),女,硕士研究生,主要从事分析化学研究工作。Email:yc1487819481@163.com

通讯作者: 宋凤敏(1978-),女,博士,教授,主要从事环境污染机理及防治研究工作。Email:sfm3297@163.com

探究,结果表明,在以农业流域为主的河流中,农药与流域大小、土壤类型和水文状况显著相关,几种重金属元素(Cr、Cu、Pb、V 和 Zn)与城市活动和土壤类型有关。国内研究者也以某些水域中的重金属和有机氯农药作为研究对象进行了分析和研究,但相对较少。例如张桂斋^[9]对南四湖水的表层沉积物中有机氯农药和重金属进行研究,结果表明,表层沉积物中有机氯农药在研究期间没有新的污染来源,水体中存在低含量、持续的重金属输入,除 As 以外,其他大多数重金属元素(Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn)有相似的来源。卫亚宁^[10]考察了柘林湾 11 个位点表层沉积物中 20 种有机氯农药含量分布及污染状况,沉积物中滴滴涕主要来源是早期残留或长期施用农药风化后的沉积物。曹源等^[11]利用潜在生态危害指数法对南太湖沉积物中的 19 种有机氯化物及 6 种重金属元素的含量进行生态危害评价,结果表明,南太湖表层沉积物中有机氯化物和重金属的含量水平较低,未对生态构成严重威胁。

汉江上游作为国家“南水北调”中线水源地、陕西省“引汉济渭”工程的水源地,具有水资源储备量及地势和地理位置上的优势^[12],汉江上游水质的好坏直接关系到陕、鄂、豫、冀、京、津的 1.2 亿人口和 2.2 亿亩耕地的用水^[13]。本研究通过对汉江上游流域表层沉积物的有机氯化物和重金属污染状况调查,分析有机氯化物(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、4,4'-DDE、4,4'-DDD、2,4'-DDT、4,4'-DDT)和 10 种重金属元素(V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)在汉江上游沉积物中的含量与分布,并对污染特征和生态风险进行评价,为汉江上游沉积物的

防治提供数据基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

汉江是长江最大的支流,陕西省境内的汉江为汉江上游段,源自于秦岭南麓陕西省宁强县境内,自西向东流经陕西省汉中市、安康市,直至湖北省丹江口。本研究区域为汉江源头陕西省宁强县至西乡县的汉江支流牧马河区域,区内耕地面积较大,占全市耕地的 76.66%,园地占全市园地的 54.98%以上,湿地占全市湿地的 71.90%以上,水域及水利设施面积较大,占全市水域及水利设施面积的 52.14%,矿产资源丰富,利于形成产业规模,工矿企业分布较广。

1.2 样品的采集及制备

本研究的样品采集时间集中于 2022 年 3 月,采集 15 个汉江干流近岸水体表层沉积物(0~10 cm),采样点分别为汉江源头(S1)、勉县土关铺村河边(S2)、诸葛古镇外江边(S3)、褒河入汉江口(S4)、汉江三号桥下(S5)、五爱村汉江河边(S6)、城固柳林汉江边(S7)、城固沙河营镇外汉江边(S8)、城固县城外河边(S9)、陈丁村渠口边(S10)、新街子河边(S11)、洋县城外汉江边(S12)、洋县黄安村河边(S13)、洋县黄安镇东村(S14)、洋县黄安镇张堡村(S15)以及 2 个汉江支流近岸水体表层样:西乡牧马河下河边地(S16)、西乡县城外牧马河湿地(S17)。本次选取的采样点接近汉江沿岸农田,具体采样点分布见图 1。采用活塞式柱状采泥器对表

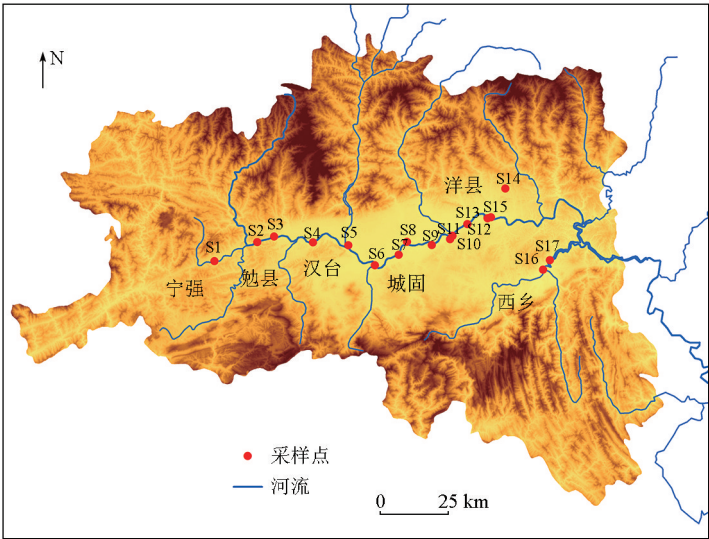


图 1 汉江上游沉积物采样点分布

Fig. 1 Distribution of sediment sampling sites in the upper reaches of Hanjiang River

层沉积物进行取样(0~10 cm),样品为该采样点同一断面 3~5 个等量子样混合而成,约 1~2 kg,将沉积物样品装入聚乙烯塑料瓶,并进行编号,立即带回实验室低温保存。测试有机氯化化合物的样品用冷冻干燥机处理,研磨,备用;测试重金属元素的样品自然风干,除去杂质,研磨过筛,备用。

1.3 沉积物样品的测定与分析

1.3.1 理化性质

沉积物中总磷(TP)含量采用碱熔—钼锑抗分光光度计(722E,上海光谱仪器有限公司)法测定;铵态氮(NH₃-N)含量采用纳氏试剂比色法测定;pH 值(沉积物固体样与水的质量比为 1:2.5)采用 pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂)测定。

1.3.2 有机氯化化合物含量

沉积物中有机氯化化合物含量的测定:采用索氏提取法和浓硫酸净化法^[9]对沉积物中的污染物进行提取和净化。用气相色谱仪进行检测分析,分析条件为:检测器 GC-ECD;色谱柱 HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口 250 ℃;检测器 280 ℃;载气类型为氮气;方法参数为 200 ℃,10 ℃/min~250 ℃(5 min)。分析方法为:吸取 1 μL 混合标准溶液(混合标准溶液包含 8 种物质:α-666;β-666;γ-666;δ-666;4,4'-DDE;4,4'-DDD;2,4'-DDT 和 4,4'-DDT,购自坛墨质检有限公司)注入气相色谱仪,记录色谱峰的保留时间和峰高;再吸取 1 μL 试样,注

入气相色谱仪,根据色谱峰的保留时间和峰高采用外标法定性和定量。

1.3.3 重金属含量

沉积物重金属测定:称取一定量的沉积物样品放入消解管中进行消解,采用 HNO₃-HClO₄-HCl 高温消解后,电热板上 150 ℃赶酸,冷却至室温后定容到 50 mL,过 0.45 μL 滤膜后保存待测。用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 2000B, PE, 美国)测定消解液中的重金属元素(V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb)质量浓度。

1.4 沉积物中重金属的评价方法

采用地累积指数法和潜在生态危害指数法对沉积物中重金属污染状况及存在的潜在生态风险进行评价。

1.4.1 地累积指数法

地累积指数法是利用一种重金属的总含量与其他地球化学背景值的关系,定量评价沉积物中的重金属污染程度^[14],计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{k B_i} \right), \tag{1}$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_i 为沉积物中重金属元素 i 的实测含量,10⁻⁶; B_i 为重金属元素 i 的沉积物背景值,10⁻⁶,本研究选取陕西省土壤重金属背景值^[15]; k 为调整系数,在本研究中取 $k = 1.5$ 。污染程度分级见表 1。

表 1 沉积物中重金属的地累积指数污染程度分类

Table 1 Contamination level of sediment by heavy metals classified based on I_{geo}

地累积指数 I_{geo}	$I_{geo} < 0$	$0 \leq I_{geo} < 1$	$1 \leq I_{geo} < 2$	$2 \leq I_{geo} < 3$	$3 \leq I_{geo} < 4$	$4 \leq I_{geo} < 5$	$I_{geo} \geq 5$
等级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	无—中污染	中度污染	中强污染	强污染	强—极强污染	极强污染

1.4.2 潜在危害生态指数法

潜在危害生态指数法是由瑞典科学家 Hankanson^[16]提出的,该方法是根据重金属的性质和环境行为特点来定量地计算沉积物中重金属生态危害,将沉积物中重金属相对于背景值的比值与重金属的生物毒性系数及生态效应联系在一起,综合评价水体沉积物中重金属的潜在危害。其计算公式如下:

$$A_i = \frac{C_i}{B_i}, \tag{2}$$

$$E_i = T_i \times A_i, \tag{3}$$

$$R = \sum_{i=1}^n E_i, \tag{4}$$

式中: A_i 为沉积物中第 i 种重金属元素相对于环境背景值的污染指数; E_i 为沉积物中第 i 种重金属元

素的单项潜在生态风险系数; T_i 为第 i 种重金属元素的毒性响应系数,本文采用文献[17~18]的推荐值(V: 2, Cr: 2, Mn: 1, Co: 5, Ni: 5, Cu: 5, Zn: 1, As: 10, Cd: 30, Pb: 5); R 为综合潜在生态危害指数,其中 E_i 和 R 的分级标准根据所研究重金属的毒性参数进行了相应调整^[19]。生态风险等级见表 2。

表 2 潜在生态风险指数划分标准

Table 2 Classification standards of potential ecological risk assessment

单金属潜在生态风险指数(E_i)	综合潜在生态风险指数(R)	潜在生态风险等级
$E_i < 30$	$R < 80$	轻度污染
$30 \leq E_i < 60$	$80 \leq R < 160$	中度污染
$60 \leq E_i < 120$	$160 \leq R < 240$	偏重污染
$120 \leq E_i < 240$	$240 \leq R < 320$	重度污染
$E_i \geq 240$	$R \geq 320$	极重污染

1.5 数据处理与分析

采用 Excel 2016、Origin 9.0 绘制统计图表;Arcgis 作采样点分布图;Canoco 5 进行冗余分析;SPSS 26 软件进行主成分分析、Pearson 相关性分析和聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中有机氯化化合物的含量特征

根据测试结果,17 个沉积物样品中的有机氯化化合物含量均未检出,表明在本次采样点区域中有机氯化化合物的含量水平较低,小于方法检出限(0.49×10^{-10}),更低于水体中有机物限值(GB/T 14550—2003),暂时不会对汉江上游水生态环境构成威胁。但考虑到这类污染物的生物积累性和高毒性,仍需注意预防此类污染。

2.2 沉积物的重金属含量及其与理化性质的关系

2.2.1 沉积物中重金属含量分布特征

各采样点重金属总量如图 2 所示。V、Mn、Co、Cu 和 As 含量最高点均出现在 S2 样点,Cr、Ni 和 Zn 含量最高点在 S5 样点,Cd 和 Pb 含量最高点均出现在 S9 样点,这几个样点都属于汉江干流,由此推测,干流表层沉积物中积累了相对较高的重金属含量。

从表 3 可以看出,汉江上游水体表层沉积物中重金属 V、Cr、Co、Ni、Zn、As 和 Pb 的平均含量均未超过陕西省土壤重金属背景值^[15],而重金属 Mn、Cu 和 Cd 的平均含量分别为陕西省土壤重金属背景值的 1.40 倍、1.08 倍和 22.2 倍,说明 Mn、Cu 和 Cd 在汉江上游水体沉积物中存在富集,并且 Cd 污染在 10 种重金属污染中最为严重。从超标率来看,10 种重金属元素中超标率达到 50% 以上的有 Mn 和 Cd,

其超标率分别为 58.82% 和 100%,其他各金属元素的超标率在 5.88%~41.18%,由此说明汉江上游水体沉积物中以 Cd 污染为主,部分水体沉积物中 Mn 污染也较严重。

变异系数(C_v)能反映沉积物中重金属区域分布的变异程度,其值越大,表明人类活动对重金属影响越高^[20]。各重金属元素变异系数大小依次为 $Cd>Cr>Mn>Ni>As>Zn>Cu>V>Pb>Co$,根据变异程度的分类,高度变异说明在流域内分布不均匀,离散性相对较大,空间差异性显著,受人类活动影响较大。沉积物中 V、Cr、Co、Pb 的变异系数(30.20%~49.65%)在 20%~50%,呈现中等强度变异;Mn、Ni、Cu、Zn、As 的变异系数(56.24%~84.85%)在 50%~100%,呈现强变异;Cd 的变异系数(151.35%)超过 100%,表现出异常的强变异性^[21],最高采样点中 Cd 含量是最低采样点中 Cd 含量的 93 倍,说明 Cd 在各采样点间的差异极大,来源复杂^[22]。

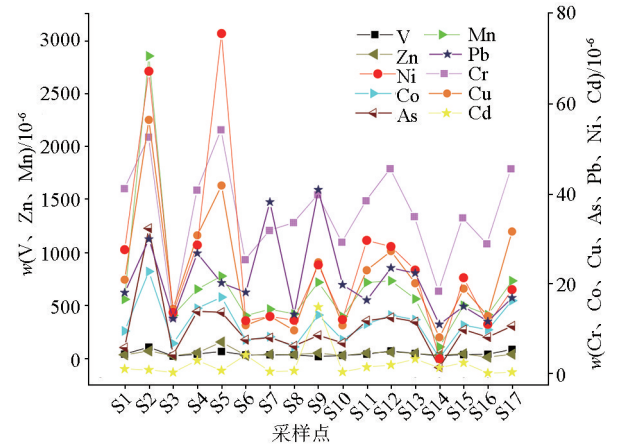


图 2 各采样点重金属含量分布
Fig. 2 Distribution of heavy metal concentrations in soils

表 3 汉江上游表层沉积物中重金属总量分析结果统计 (n=17)

重金属	最大值/ 10^{-6}	最小值/ 10^{-6}	平均值/ 10^{-6}	标准差/ 10^{-6}	超标率/%	变异系数/%	陕西省土壤重金属背景值 ^[15] / 10^{-6}
V	108.21	18.88	46.49	23.08	5.88	49.65	76.40
Cr	54.18	12.33	35.63	10.76	11.76	30.20	51.90
Mn	2855.13	110.14	673.15	571.20	58.82	84.85	482.00
Co	22.75	3.54	11.17	4.59	41.18	39.20	11.20
Ni	75.67	3.38	24.78	18.66	17.65	75.30	28.60
Cu	56.50	8.12	22.10	12.43	41.18	56.24	20.40
Zn	156.98	13.06	48.93	30.31	11.76	61.95	68.00
As	32.39	1.45	10.21	6.44	35.29	63.08	11.10
Cd	14.85	0.16	2.22	3.36	100	151.35	0.10
Pb	40.93	11.01	20.86	8.51	35.29	40.80	21.2

注:超标率=重金属超标的采样点与总采样点之间的比值(以陕西省土壤重金属背景值为标准值)。

2.2.2 沉积物理化性质与重金属的冗余分析

沉积物的理化性质如表 4 所示,所有采样点的 pH 值在 6.78~7.85,82.35% 的样品偏弱碱性;TP 含量在 $(0.25\sim1.44)\times10^{-3}$,平均含量为 0.48×10^{-3} ; $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量在 $(0.02\sim3.03)\times10^{-6}$,平均含量为 1.75×10^{-6} ;样点 S8 的 pH 最小(6.78), $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量最高(3.03×10^{-6});样点 S11 的 TP 含量最高,为 1.44×10^{-3} 。以沉积物 pH 值、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量为环境因子,采用冗余分析法(RDA)对影响重金属分布的环

表 4 沉积物的理化性质

Table 4 Physical and chemical properties of sediments			
样点	pH	总磷 TP/ 10 ⁻³	铵态氮 NH ₃ -N/ 10 ⁻⁶
S1	7.24	0.28	2.38
S2	7.42	0.24	1.93
S3	7.50	0.25	2.10
S4	6.93	0.91	0.96
S5	7.66	0.25	2.16
S6	7.53	0.24	1.54
S7	7.39	0.25	2.89
S8	6.78	0.25	3.03
S9	7.60	0.90	1.51
S10	7.49	0.74	1.56
S11	7.35	1.44	2.24
S12	6.99	0.31	1.63
S13	7.85	0.59	0.82
S14	7.23	0.25	0.02
S15	7.22	0.67	1.11
S16	7.26	0.25	2.21
S17	7.35	0.29	1.73
均值	7.34	0.48	1.75

表 5 汉江上游沉积物中重金属的地累积污染等级统计

Table 5 The geo-accumulation index of heavy metals in surface sediment of the upper reaches of Hanjiang River											
元素	地累积指数(<i>I_{geo}</i>)			不同污染等级样点个数							
	最大值	最小值	均值	0 级	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级	6 级	7 级
V	-0.08	-2.60	-1.45	17	0	0	0	0	0	0	0
Cr	-0.52	-2.66	-1.21	17	0	0	0	0	0	0	0
Mn	1.98	-2.71	-0.40	14	2	1	0	0	0	0	0
Co	0.44	-2.25	-0.72	15	2	0	0	0	0	0	0
Ni	0.82	-3.67	-1.14	15	2	0	0	0	0	0	0
Cu	0.88	-1.91	-0.68	13	4	0	0	0	0	0	0
Zn	0.62	-2.97	-1.25	16	1	0	0	0	0	0	0
As	0.96	-3.52	-0.96	16	1	0	0	0	0	0	0
Cd	6.63	0.09	2.94	0	1	4	4	3	4	0	1
Pb	0.36	-1.53	-0.72	15	2	0	0	0	0	0	0

2.3.2 潜在生态危害指数法对沉积物的生态风险评估

研究区各采样点生态危害指数见表 6,各金属的单项潜在生态风险系数从大到小排序为 Cd>As>Cu>Co>Pb>Ni>Mn>Zn>V>Cr,17 个样点中的重金属元素只有 Cd 的 E_i 值大于 30,平均值为 667,远大于 240,属于极强污染,其他重金属元素的 E_i 值均

境变量进行研究,pH、TP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的显著性概率(P)分别为 0.636、0.910 和 0.614,均大于 0.05,说明沉积物理化性质与重金属含量无显著性关系。

2.3 沉积物中重金属污染的生态风险评价

2.3.1 地累积指数法对沉积物中重金属的污染评价

沉积物重金属地累积指数统计结果见表 5。沉积物重金属 I_{geo} 的平均值由大到小排列为 $\text{Cd}>\text{Mn}>\text{Cu}>\text{Co}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Ni}>\text{Zn}>\text{V}>\text{Cr}$,采样点沉积物中 V 和 Cr 的地累积指数均小于 0,为 0 级,未受到污染。Zn 和 As 各有 1 个采样点污染等级为 1 级,为无—中污染,其余样点均为 0 级;Mn 有 2 个样点污染等级为 1 级,为无—中污染,有 1 个样点污染等级为 2 级,处于中污染程度,剩余 14 个样点均无污染;Co、Ni 和 Pb 各有 2 个样点污染等级为 1 级,为无—中污染,其余样点均无污染;Cu 有 4 个样点污染等级为 1 级,为无—中污染,其余样点均无污染;Cd 在每个采样点的污染等级均大于 0,有 1 个样点处于无—中污染,4 个样点处于中污染程度,4 个样点达到 3 级,具有中—强污染程度,3 个样点属于强污染,4 个样点为强—极强污染程度,1 个采样点属于极强污染。此评价结果与重金属总量分布特征相近,即重金属含量超出背景值越多,污染样点越多,污染等级越高,污染越严重。总体来看,沉积物中 Cd 的污染最严重,尤其是在样点 S9 处的 Cd 污染达到了 7 级,属于极强污染。

小于 30,因此 Cd 是研究区域环境生态风险的主要来源。由潜在生态风险指数 R 可知, $\text{S9}>\text{S6}>\text{S13}>\text{S4}>\text{S15}>\text{S12}>\text{S11}>\text{S14}>\text{S1}>\text{S2}>\text{S5}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S10}>\text{S17}>\text{S3}>\text{S16}$,S16 属于轻度污染,S3、S10 和 S17 属于中度污染,S7 和 S8 属于偏重污染,S5 属于重度污染,S1、S2、S4、S6、S9、S11、S12、S13、S14 和 S15 达到了极重污染,所有样点的综合潜在生态危害指数平均

值为 700.62,说明汉江上游水体沉积物中重金属含量处于极重潜在生态风险。

结合图 2 重金属含量分布及潜在生态危害指数来看,S2 采样点的 V、Mn、Co、Cu、As 的单项潜在生态风险系数均达到了最大值,分别为 2.83、5.92、10.16、13.85 和 29.18;S5 采样点的 Cr、Ni、Zn 的单项风险系数达到了最大值,分别为 2.09、13.23 和 2.31;S9 采样点的 Cd 和 Pb 的单项风险系数达到了最大值,分别为 4 455 和 9.65,与重金属的含量分析结论一致;说明重金属元素的含量分布与其潜在生态风险指数成正相关,重金属富集程度越大,其潜在生态风险指数越大。

2.4 沉积物重金属来源分析

2.4.1 相关性分析

通过沉积物重金属元素间相关性分析可以推测

沉积物重金属的来源,元素含量之间相关性越高,其来源越相近。表 7 显示,重金属元素之间存在一定的相关性,在 $P<0.01$ 水平上,V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 和 As 7 种重金属元素两两之间呈显著正相关;Cr、Ni、Cu 和 Zn 4 种重金属元素两两之间呈显著正相关;在 $P<0.05$ 水平上,Co 与 Zn 呈显著正相关,Pb 与 Cd 呈显著正相关。综上所述,V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Zn 8 种重金属之间可能具有同源性;Cd 和 Pb 之间的来源比较接近。

2.4.2 主成分分析

不同的地质背景和环境条件下沉积物中重金属来源存在差异^[23]。为进一步确定研究区重金属污染来源,基于相关性分析结果,对所研究的重金属元素进行了主成分分析,如表 8 所示。提取特征值大于 1 的前 2 个主成分,相应的特征值分别为 6.484

表 6 汉江上游表层沉积物中重金属潜在生态风险系数

样点	单项潜在生态风险系数(E_i)										综合潜在生态危害指数(R)
	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
S1	1.12	1.58	1.16	4.26	4.83	5.13	0.53	5.29	327	4.26	355.16
S2	2.83	2.03	5.92	10.16	11.77	13.85	1.06	29.18	264	7.06	347.85
S3	0.60	0.48	0.85	3.03	2.38	3.55	0.42	3.84	96	2.90	114.04
S4	1.13	1.57	1.36	6.52	5.01	7.55	0.79	12.52	894	6.33	936.78
S5	1.74	2.09	1.62	7.61	13.23	10.26	2.31	12.36	222	4.77	277.99
S6	0.90	0.97	0.84	3.36	2.07	2.65	0.44	6.85	1266	4.27	1288.35
S7	0.91	1.22	0.97	3.68	2.23	3.14	0.58	7.27	153	9.02	182.03
S8	0.95	1.29	0.87	2.67	2.08	2.37	0.55	5.60	204	3.12	223.52
S9	0.49	1.53	1.49	5.83	4.24	6.08	0.76	7.72	4455	9.65	4492.81
S10	0.78	1.12	0.82	3.38	2.11	2.64	0.43	6.21	126	4.68	148.16
S11	1.09	1.48	1.49	4.95	5.19	5.65	0.77	10.67	447	3.87	482.14
S12	1.86	1.75	1.52	5.83	4.95	6.70	0.92	11.31	591	5.55	631.39
S13	1.26	1.34	1.17	5.38	4.03	4.94	0.73	10.46	990	5.28	1024.59
S14	0.68	0.70	0.23	1.58	0.59	1.99	0.47	1.31	408	2.60	418.14
S15	0.99	1.33	1.04	4.84	3.73	4.64	0.67	8.86	741	3.54	770.66
S16	1.07	1.11	0.86	4.38	1.92	3.15	0.19	7.36	48	2.75	70.80
S17	2.29	1.75	1.52	7.27	3.27	7.76	0.62	9.59	108	3.99	146.06
均值	1.22	1.37	1.40	4.98	4.33	5.42	0.72	9.20	667	4.92	700.62

表 7 沉积物重金属含量与理化性质的 Pearson 相关性系数

元素	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
V	1									
Cr	0.748**	1								
Mn	0.773**	0.609**	1							
Co	0.829**	0.854**	0.811**	1						
Ni	0.669**	0.793**	0.717**	0.824**	1					
Cu	0.828**	0.831**	0.849**	0.964**	0.900**	1				
Zn	0.455	0.693**	0.352	0.605*	0.875**	0.686**	1			
As	0.810**	0.705**	0.950**	0.888**	0.770**	0.885**	0.458	1		
Cd	-0.321	0.080	-0.015	0.096	-0.028	0.032	0.019	-0.042	1	
Pb	0.105	0.409	0.375	0.423	0.281	0.368	0.229	0.389	0.581*	1

注：“**”表示在 0.01 水平(双侧)上极显著相关;“*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 8 沉积物重金属主成分分析
Table 8 Principal component analysis of heavy metals in sediments

成分	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差/%	累积/%	总计	方差/%	累积/%
1	6.484	64.841	64.841	6.484	64.841	64.841
2	1.635	16.347	81.188	1.635	16.347	81.188
3	0.939	9.390	90.578			
4	0.357	3.569	94.147			
5	0.334	3.339	97.486			
6	0.105	1.051	98.536			
7	0.077	0.773	99.310			
8	0.051	0.512	99.822			
9	0.013	0.126	99.948			
10	0.005	0.052	100.000			

和 1.635,其累积贡献率达到 81.19%,因此对这 2 个主成分进行分析基本能够代表全部数据的分析结果。

由表 9 可知,第 1 主成分的贡献率为 64.81%,V(0.848)、Cr(0.881)、Mn(0.864)、Co(0.962)、Ni(0.912)、Cu(0.980)、Zn(0.706)和 As(0.919)在含量上有较高的正载荷,由相关性可知这 8 种重金属有相似的来源。第 2 主成分的贡献率为 16.35%,在 Cd(0.930)、Pb(0.782)含量的正载荷较高,相关性结果显示这两种重金属有相似来源。

表 9 沉积物重金属初始因子载荷矩阵
Table 9 Initial factor load matrix of heavy metals in sediments

重金属	成分	
	主成分 1	主成分 2
V	0.848	-0.378
Cr	0.881	0.071
Mn	0.864	-0.041
Co	0.962	0.052
Ni	0.912	-0.055
Cu	0.980	-0.016
Zn	0.706	0.013
As	0.919	-0.054
Cd	0.019	0.930
Pb	0.424	0.782

2.4.3 聚类分析

为了更明确地探究沉积物中重金属的来源,对各重金属进行聚类分析,聚类方法采用组间联结,度量标准选取 Pearson 相关性法。计算结果的树状图(图 3)将重金属元素划分为 2 类,Cd-Pb 为一类,Cr-Ni-Zn-V-Mn-Co-Cu-As 为一类。此结论与上述相关性分析和主成分分析结果一致。

沉积物重金属的来源一般可分为自然源和人为源。自然源主要与成土母质有关,取决于岩石侵蚀、风化、变质等物理化学过程。人为源主要来自人类

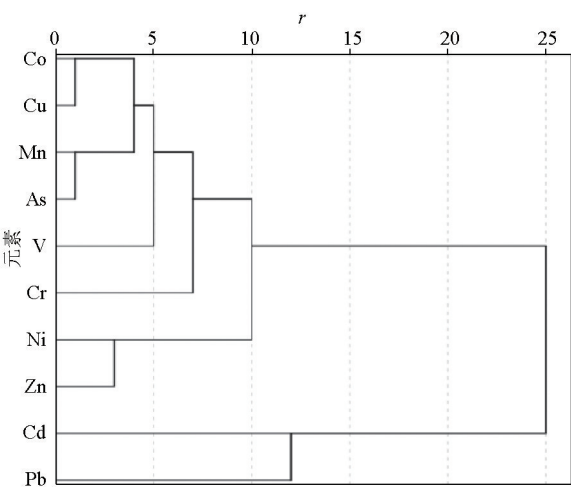


图 3 重金属系统聚类分析树状图
Fig. 3 Tree diagram of systematic cluster analysis of heavy metals

的生产活动带来的重金属直接或间接排放,例如一些工农企业生产活动包括采矿、金属冶炼加工、化石燃料燃烧、废弃物焚烧及处置、化肥农药的生产和使用等过程,均可导致重金属进入环境,在环境中积累,造成污染。

结合相关性分析、主成分分析和聚类分析结果,汉江上游水体沉积物中重金属元素 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 具有相似的来源;Cd 和 Pb 具有相似的来源。该研究区域内的重金属元素 V、Mn、Co、Cu、As 平均含量与当地土壤背景值接近或低于背景值,说明这 5 种重金属元素没有显著的人为贡献,与当地成土母质有关^[24];从地累积指数中可以看出,Cr 在研究区域内均无污染,Ni 在 S2、S5 达到了 1 级污染,Zn 在 S5 达到了 1 级污染,其他采样点均未受到 Ni 和 Zn 污染,说明在研究区域内的 Cr、Ni 和 Zn 的主要来源是岩石风化,S2 和 S5 附近人为活动较多,受到了一定的人为影响。综上,V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 的主要来源是岩石本身的风化。

有研究表明^[25],Cd 和 Pb 通常来自工业废水和矿物冶炼,与人类活动有关^[26],本研究区域集中在农田附近,区内耕地面积较大,以农业生产为主,人口密集,主要居住人群为农民,所以这两种元素主要来自农业生产资料(化肥、农药等)的施用;在研究区域内,Cd 的污染较严重,Cd 毒性系数值远大于其他重金属元素,Cd 作为一种过渡金属,在一定 pH 值范围内容易在沉积物中富集^[27],应该对水体沉积物的 Cd 污染采取相应的控制措施,防止污染加剧,尤其是 S6 和 S9 的 Cd 污染达到了极重污染,主要原因是城固县 105 家工业企业全部满负荷生产,采矿、选矿等工业企业有 17 家,属于重点工业县城,该县

的工业活动、生活垃圾排放都会对附近的河流造成不同程度的污染。因此,本研究区域内重金属元素 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn 和 As 的污染源属于自然源,Cd 和 Pb 污染源属于人为源。

3 结论

1)有机物检测结果显示,在本研究区域中有机氯化物的含量水平较低,未对生态环境构成影响,因为样点选择距离农田较近,该结果说明农田农药使用对水体沉积物中有机氯含量没有产生累积影响,但考虑到这类污染物的生物积累性和毒性,仍需注意预防此类污染。

2)冗余分析显示,沉积物理化性质和重金属含量没有显著性关系。汉中上游水体沉积物中 V 和 Cr 整体处于清洁状态;Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 整体污染程度较低,为轻度污染;Cd 含量严重超标。所有样点的综合潜在生态危害指数平均值为 700.62,说明汉江上游水体沉积物中重金属含量处于极重潜在生态风险。

3)相关性分析、主成分分析和聚类分析结果表明,汉江上游沉积物中 10 种重金属可分为 2 类,Cd-Pb 为一类,主要受农业生产资料(化肥、农药等)施用和工业“三废”的影响,属于人为源;Cr-Ni-Zn-Cu-As-V-Mn-Co 为一类,主要来源是岩石的风化,属于自然源。

参考文献 (References) :

[1] 宋力,黄民生.底泥中持久性有毒物质研究现状与展望[J].华东师范大学学报:自然科学版,2011,37(1):73-86.
Song L, Huang M S. Research status and prospect of persistent toxic substances in sediment [J]. Journal of East China Normal University: Natural Science, 2011, 37(1): 73-86.

[2] 开晓莉.清水河重金属与有机氯农药的环境行为及健康风险研究[D].银川:宁夏大学,2021.
Kai X L. Study on environmental behavior and health risk of heavy metals and organochlorine pesticides in Qing-shui River [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2021.

[3] 于霞,安艳玲,吴起鑫.赤水河流域表层沉积物重金属的污染特征及生态风险评价[J].环境科学学报,2015,35(5):1400-1407.
Yu X, An Y L, Wu Q X. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Chishui River Basin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(5): 1400-1407.

[4] 王国光,刘巧灵,冯丽娟,等.黄海、东海及其邻近海域沉积物中的典型持久性有机污染物[J].中国科学:化学,2017,47(11):1284-1297.

Wang G G, Liu Q L, Feng L J, et al. Typical persistent organic pollutants in sediments of the Yellow Sea, the East China Sea and their adjacent sea areas [J]. Chinese Science: Chemistry, 2017, 47(11): 1284-1297.

[5] Pitacco V, Mistri M, Ferrari C R, et al. Heavy metals, OCPs, PAHs, and PCDD/Fs contamination in surface sediments of a coastal lagoon (Valli di Comacchio, NW Adriatic, Italy): Long term trend (2002-2013) and effect on benthic community [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 135 (OCT.): 1221-1229.

[6] Duarte-Restrepo E, Noguera-Oviedo K, Butryn D. et al. Spatial distribution of pesticides, organochlorine compounds, PBDEs, and metals in surface marine sediments from Cartagena Bay, Colombia [J]. Environ. Sci. Pollut. Res. 2021, 28: 14632-14653.

[7] El-Alfy M A, Hasballah A F, Abd El-Hamid H T. et al. Toxicity assessment of heavy metals and organochlorine pesticides in freshwater and marine environments, Rosetta area, Egypt using multiple approaches [J]. Sustain Environ. Res. 2019, 29: 19.

[8] Kronvang B, Laubel A, Larsen S E, et al. Pesticides and heavy metals in Danish streambed sediment [J]. Hydrobiologia, 2003, 494(1-3): 93-101.

[9] 张桂斋.两类持久性有机污染物和重金属在南四湖食物链中的分布和生物积累[D].济南:山东大学,2014.
Zhang G Z. Distribution and bioaccumulation of two kinds of persistent organic pollutants and heavy metals in the food chain of Nansi Lake [D]. Jinan: Shandong University, 2014.

[10] 卫亚宁.柘林湾养殖底泥中毒性污染物的生态风险及生物毒性评价[D].兰州:兰州理工大学,2017.
Wei Y N. Ecological risk and biological toxicity assessment of toxic pollutants from aquaculture sediment in Zhelin Bay [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.

[11] 曹源,仇雁翎,杨晓红,等.南太湖区域表层沉积物中有机氯化物及重金属污染现状[J].湖泊科学,2011,23(4):561-567.
Cao Y, Qiu Y L, Yang X H, et al. Pollution status of organochlorine compounds and heavy metals in surface sediments of South Taihu Lake area [J]. Journal of Lake Sciences, 2011, 23(4): 561-567.

[12] 水利部长江水利委员会.2016年长江流域及西南诸河水资源公报[M].武汉:长江出版社,2017.
Changjiang Water Resources Commission of the Ministry of Water Resources. 2016 Yangtze River Basin and southwest rivers resources bulletin [M]. Wuhan: Changjiang Publishing House, 2017.

[13] 周琴,曹夏飞.汉江流域水利现代化建设问题探讨[J].人民长江,2013,44(24):79-83.
Zhou Q, Cao X F. Discussion on water conservancy modernization construction in Hanjiang River Basin [J]. People's Changjiang, 2013, 44(24): 79-83.

[14] 李欢娟,李会霞,史兴民.西安市主要湖泊表层沉积物重金属污染及生态风险评估[J].干旱区资源与环境,2019,33(2):122-126.
Li H J, Li H X, Shi X M, et al. Pollution characteristics of heavy metals and ecological risk assessment for the surface sediments of the lakes in Xi'an [J]. Journal of Arid Land Resources and Envi-

ronment,2019,33(2):122-126.

[15] 魏复盛. 中国土壤元素背景值(第2版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990:247-251.

Wei F S. Background values of soil elements in China (2nd Edition)[M]. Beijing:China Environmental Science Press,1990:247-251.

[16] Hakanson L. An econological risk index for aquatic pollution control:A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8):975-1001.

[17] 张玉玺,孙继朝,向小平,等. 阳宗海表层沉积物中的重金属生态风险评估[J]. 水资源保护,2012,28(5):19-24.

Zhang Y X,Sun J Z,Xiang X P,et al. Ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Yangzonghai sea [J]. Water Resources Protection,2012,28(5):19-24.

[18] 李向阳,吴疆,刘洪强. 鄂东南5种森林土壤重金属含量及污染评价[J]. 中南林业科技大学学报,2019,39(10):102-108.

Li X Y,Wu J,Liu H Q. Content and pollution assessment of heavy metals in five forest soils in Southeastern Hubei [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2019, 39(10):102-108.

[19] 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.

[20] Wang S H,Wang W W,Chen J Y,et al. Geochemical baselinees-tablishment and pollution source determination of heavy metalsin lake sediments:A case study in Lihu Lake,China[J]. Science of the Total Environment,2019,657:978-986.

[21] Pan L,Ma J,Hu Y,et al. Assessment of levels,potential ecological risk,an human health risk of heavy metals in the soils from a typical county in Shanxi Province,China[J]. Environment Science & Pollution Research,2016,23(19):1-11.

[22] Karim Z,Qureshi B A,Mumtaz M. Geochemical baseline determi-nation and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Kara-chi,Pakistan[J]. Ecological Indicate,2015,48:358-364.

[23] 冯乾伟,王兵,马先杰,等. 黔西北典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及其来源分析[J]. 矿物岩石地球化学通报,2020,39(4):863-870.

Feng Q W,Wang B,Ma X J,et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in soils of typical lead-zinc mining areas in Northwest Guizhou [J]. Bulletin of Mineralogy,Petrology and Geochemistry,2020,39(4):863-870.

[24] 宋凤敏,岳晓丽,刘智峰,等. 汉江上游水体表层沉积物重金属污染特征评价[J]. 农业环境科学学报,2020,39(7):1576-1584.

Song F M,Yue X L,Liu Z F,et al. Evaluation on heavy metal pol-lution characteristics of surface sediments in the upper reaches of Hanjiang River [J]. Journal of Agro-Environmental Science,2020,39(7):1576-1584.

[25] 彭清辉,罗琳,张嘉超,等. 涟水及其支流沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. 环境科学与技术,2021,44(S2):316-324.

Peng Q H,Luo L,Zhang J C,et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in sediments of Lianshui and its tributaries [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(S2):316-324.

[26] 周旭,吕建树. 山东省广饶县土壤重金属来源、分布及生态风险[J]. 地理研究,2019,38(2):414-426.

Zhou X,Lyu J S. Source,distribution and ecological risk of heavy metals in soil of Guangrao County,Shandong Province [J]. Geo-graphical Research,2019,38(2):414-426.

[27] 余贵芬,蒋新,孙磊,等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学,2002,22(5):682-688.

Yu G F,Jiang X,Sun L,et al. A review for effect of organic sub-stances on the availability of cadmium in soils [J]. Acta Ecologi-caSinica,2002,22(5):682-688.

Pollution analysis and assessment of sediments in the upper reaches of the Hanjiang River

YANG Chan¹, WU Juan-Juan¹, CHE Xu-Xi¹, YUE Si-Yu^{1,2}, LIU Zhi-Feng^{1,2}, SONG Feng-Min^{1,2}
(1. School of Chemical and Environmental Science, Shaanxi University of Technology,Hanzhong 723001, China; 2. Key Laboratory of Qinba Biological Resources and Ecological Environment (Cultivation),Hanzhong 723001, China)

Abstract: To ascertain the pollution characteristics and source of sediments in the upper reaches of the Hanjiang River, this study collected sediment samples at 17 sampling sites in the study area. Based on these samples, this study determined the concentrations of organochlorine compounds (α-666;β-666;γ-666;δ-666;4,4'-DDE;4,4'-DDD;2,4'-DDT; and 4,4'-DDT) and heavy metals (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb) in the sediments. Then, it assessed the heavy metal pollution using the geoaccumulation and potential ecological risk indices. Furthermore, through redundancy analysis and multivariate statistical analysis, this study explored the sources of heavy metals and the relationships between the physicochemical properties of the sediments and heavy metals concentrations. The results indicate that: (1) The organochlorine compounds in the sediments at all sampling sites show low concentrations, without affecting the ecological environment. However, attention should be paid to the pollution caused by organochlorine compounds; (2) All the heavy metals from the sampling sites show non-pollution or mild pollution, except for Cd, which caused slightly strong pollution; (3) As revealed by the analysis of potential ecological risks, heavy metals generally show extremely high potential risks. Cd, which causes the most serious environmental pollution at the sampling sites, serves as the main factor influencing the environmental and ecological risks in the study area; (4) The redundancy analysis shows that there is no significant relationship between the physicochemical

properties of sediments and the concentrations of heavy metals in the study area; (5) As revealed by the multivariate statistical analysis, Cd and Pb may be related to the application of agricultural materials (e. g. , chemical fertilizers and pesticides) and the discharge of waste gas, wastewater, and industrial residue, indicating anthropogenic sources; the concentrations of V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and As are related to the natural weathering of rocks mainly and to industrial wastewater and agricultural activities partially, indicating dominant natural sources. The comprehensive study shows that the potential ecological hazards caused by heavy metals (dominated by Cd) in the sediments should be treated seriously.

Key words: upper reaches of the Hanjiang River; sediment; organochlorine compound; heavy metal; pollution risk assessment

(本文编辑:蒋实)