

皖江典型城市黑臭河道表层沉积物重金属的季节分布特征及其源解析

段文松^{1, 2} 汪玥¹ 黄观超¹ 李婷¹ 王文洁¹¹

(1. 安徽师范大学生态与环境学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 安徽 芜湖 241000)

【摘要】: 河道黑臭化问题在城市生态文明建设中已成为最为棘手的环境问题, 为了更好地了解皖江城市(芜湖)黑臭水体重金属的分布情况和潜在的来源, 选择保兴圩黑臭河道作为研究对象, 通过室外采集和室内分析, 并结合改进的潜在生态风险指数法对沉积物中重金属污染状况进行评价; 利用相关性分析和主成分分析解析潜在来源。结果表明: (1) 河道内重金属呈现 Fe>Zn>Mn>Cr>Cu>Cd 的大小特征, 均显著超过安徽省土壤背景值, 其中 Cd 富集最明显。除了 Cd, 其余 5 种重金属含量均表现出雨季期大于旱季期的特征。(2) 形态研究表明, 雨季期重金属倾向于从颗粒物表面解吸释放到上覆水中, 且各重金属残渣态占比上升。(3) 改进的潜在生态风险指数法(MRI)结果表明, Cd 污染生态风险占总污染生态风险的绝大部分(贡献率>90%), 应重点解决 Cd 污染。(4) 源解析结果表明, Zn、Cu 和 Cr 受周边工业活动的影响, Fe 和 Mn 主要是受自然源和工业源的混合影响, Cd 最有可能受到区域农业面源的影响。

【关键词】: 黑臭水体 沉积物 重金属 污染评价 溯源分析

【中图分类号】: X524 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2022)06-1334-10

我国经济发展与城市化进程不断加快, 大量的生活污水和工业废水未经处理直接排入到河流和湖泊之中, 由此导致我国的水污染问题不断加剧。在城市河道中, 水体黑臭化问题尤为突出, 近年来已成为城市生态文明建设中最为棘手的环境问题。我国环保部和住房城乡建设部 2018 年发布的黑臭水体治理方案中就明确提出: 到 2018 年底, 各省市建成区黑臭水体的消除比例要高于 90%^[1]。在这之前, 由国务院发布的“水十条”(《水污染防治行动计划》)提出: 到 2020 年地级及以上城市建成区黑臭水体均控制在 10%以内, 到 2030 年, 城市建成区黑臭水体总体得到消除^[2]。可见对于黑臭水体的治理及其相关研究已成为亟待解决的工作。

城市水体作为重要的生态系统之一, 易受到重金属的污染。由于重金属具有高毒性、持久性和难以降解性, 因此受到人们的广泛关注。重金属一旦进入水体后, 很难被生物降解, 大部分重金属会沉积到底部沉积物中, 最终会通过食物链富集, 危害人体健康。近年来, 随着人类活动的加剧, 通过雨水冲刷、地表径流、大气沉降等途径进入河道的重金属, 经过一系列的物理、化学和生物过程被固定在底泥沉积物中^[3, 4, 5], 然而在外界环境(上覆水环境)发生变化的时候, 被固定在沉积物中的重金属会发生迁移转化, 重新释放到上覆水体中, 造成河道水质进一步的恶化。因此, 底泥沉积物作为重金属的“汇”, 又可作为一个主要的污染“源”^[6, 7]。当前在政府管理制度的加大和人民意识的提高下, 城市河道的外源输入得到了一定控制。在外源得到有效控制的基

作者简介: 段文松(1979~), 男, 教授, 主要研究方向为水污染治理. E-mail: dws7911@163.com

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2020A0078)

础上,内源污染已然成为水质恶化的主要来源,我们必须加以重视。在2016年初发布《安徽省水污染防治工作方案》公布的安徽省地级及以上城市建成区黑臭水体清单中安徽省地级及以上城市建成区黑臭水体共有225条,芜湖市有79条城市黑臭水体,马鞍山市有35条城市黑臭水体,这两个城市的地级及以上城市建成区的黑臭水体占了一半以上,并且远远高于清单中安徽省的其他城市。因此,可以把芜湖市作为一个黑臭水体的典型城市。

目前,国内外学者对于水体沉积物重金属进行了大量研究,但研究大多数集中在封闭型水体(湖泊、水库等)和半封闭型水体(河口、海湾等)中^[8,9],本文选取的保兴埠水系为一个开放式河道,并且该河道曾经过多次治理后水体依然处于黑臭状态,需要进一步对其污染源进行探究。在黑臭河道内源污染中,河道底部的底泥是污染最为严重的,大部分未完全降解的有机物和难以降解的无机物沉积在表面逐渐形成污染层。由于季节性变化会影响环境中的物理化学参数,污染层中的重金属能通过底泥的再悬浮作用,会引起重金属释放,从而将沉积物中的金属沉淀物转化为上覆水的来源。当有机物分解消耗大量水体溶解氧,造成水体缺氧后,底泥释放入水体中的Fe、Mn等重金属元素被还原,与水中的硫形成FeS等化合物,形成大量吸附了FeS、MnS的带负电胶体的悬浮颗粒,进一步加重水体的黑臭^[10]。因此,本研究以芜湖城市黑臭水体底泥沉积物中重金属为研究对象,评估Fe、Mn、Cu、Zn、Cd和Cr6种重金属的污染水平和生态风险,并探讨不同季节(雨季和旱季)表层沉积物中重金属的分布和化学形态,以确定重金属的可能来源,对黑臭污染物的控制具有重要意义。

1 研究方法与数据来源

1.1 研究区域概述

对芜湖市黑臭水体进行实地调研,根据各黑臭水体环境特征,再经过实地考察反复研究,根据河道堤岸状态(硬质护坡及生态护坡同时存在)、水流特点(缓流型水体)和底泥状况(底泥具有一定的厚度),并且该河道曾经过多次治理后依然处于黑臭状态,因此选择黑臭河流保兴埠水系为研究对象。该河流上游连通官塘、汀棠,下游水流汇入长江,沿河附近有住宅小区、企事业单位等,现存有大量排污管口、雨水管口、雨污合流管口,常年接纳未经处理的污水(污水量为49500m³/d),导致淤泥上翻严重,水质呈黑臭状态。研究区域年平均降水数约120d,年平均降雨量1271mm,主要集中在春季、梅雨季节和初冬,年平均气温为15℃~16℃^[11]。

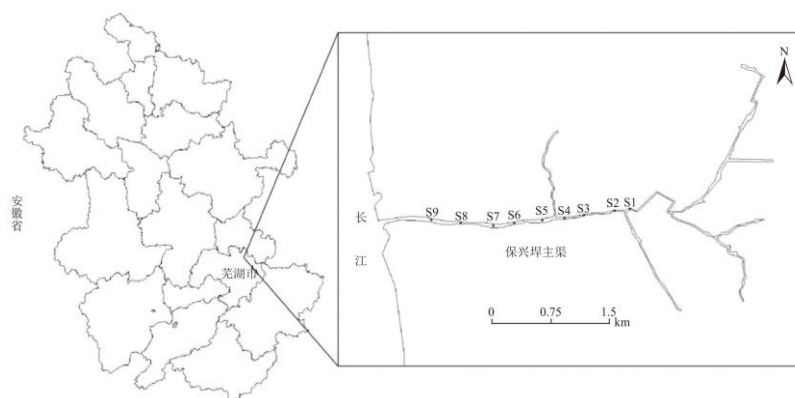


图1 采样点布设图

1.2 数据来源

为了获得河道完整的信息,选择保兴埠下游主渠作为采样点,按照河道布点的要求,每隔200~400m间距设置采样点,共设置采样点9个(记为S1~S9),具体采样位置见图1。取样时间分别在2019年6月和2019年10月,分别代表雨季期和旱季期。

现场利用彼德森抓斗型采泥器在各点采集 0~10cm 的底泥样品,每次在一个点位采集底泥沉积物三份,混匀后去除样品中贝壳、杂草、沙粒等杂物,装入已经标记好的密封袋中进行低温保存,同时利用有机玻璃采水器采集底泥的上覆水 500mL,并现场测定水体的温度、溶解氧、pH 和氧化还原电位,记录数据。样品采集完后,立刻运回实验室,对上覆水体中的相关指标进行测定(表 1)。采集的新鲜底泥样品在超低温冷冻干燥机中冷冻干燥,经研磨过 100 目筛后,立即装入聚乙烯塑料袋中,密封后贮存于低温冰箱中(-15℃)待测。

表 1 水质监测结果

项目	雨季期				旱季期			
	监测数值	标准值(IV类)	标准值(V类)	水质现状	监测数值	标准值(IV类)	标准值(V类)	水质现状
水温(℃)	24.51	/	/	/	19.16	/	/	/
透明度(cm)	10	/	/	/	24	/	/	/
pH值	7.16	6~9	6~9	达标	7.35	6~9	6~9	达标
DO(mg/L)	1.59	≥3	≥2	劣V类	2.69	≥3	≥2	V类
COD(mg/L)	49.01	≤30	≤40	劣V类	34.98	≤30	≤40	V类
TN(mg/L)	9.75	≤1.5	≤2.0	劣V类	6.47	≤1.5	≤2.0	劣V类
氨氮(mg/L)	7.81	≤1.5	≤2.0	劣V类	4.95	≤1.5	≤2.0	劣V类
TP(mg/L)	1.14	≤0.3	≤0.4	劣V类	0.56	≤0.3	≤0.4	劣V类

1.3 研究方法

1.3.1 重金属总量的测定分析

利用电子天平准确称取过 100 目筛样品 0.2000~0.3000g,放入洗净干燥的消解罐中,加入 2 滴蒸馏水,依次加入 6mL 硝酸、2mL 盐酸和 2mL 氢氟酸,静置 4h 后移入微波消解仪中(JUPITER-B 型,上海新仪微波化学科技有限公司),在 120℃下保持 10min、150℃下保持 15min、190℃下保持 20min,冷却后移至电热板上(180℃下)赶酸至溶液约 4mL 左右,加入硝酸 3mL 在电热板上继续消解 1 小时,开盖赶酸至溶液约 3mL,再加入 2mL 高氯酸加盖消解 40~60min,开盖赶酸至溶液呈黄色透明液体,将液体转移至 50mL 试管,用 1%硝酸定容待测。结果以 3 次平行测定的平均值表示,3 次分析结果的误差范围控制在 5%以内。同时以 GBW0745(GSS-26)安徽五河淮河沉积物标准样品作为标准物质,对其中 6 种重金属的浓度进行了 5 次重复测定,回收率在 83.17%~107.32%。各元素检出限如下: Fe-0.0003 μg/ml、Mn-0.00006 μg/ml、Cu-0.0001 μg/ml、Cr-0.0003 μg/ml、Zn-0.002 μg/ml、Cd-0.001 μg/ml。

1.3.2 重金属形态的测定分析

选取改进的 BCR 分步逐级提取法^[12],对底泥沉积物样品中的重金属赋存形态进行分级,四种形态分别记为 B1 态(弱酸提取态)、B2 态(可还原态)、B3 态(可氧化态)和 B4 态(残渣态),采用 Optima7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定了 Fe、Mn、Cu、Zn、Cd 和 Cr 六种重金属的总浓度和各种组分浓度。

1.3.3 重金属污染评价方法

利用传统的生态风险指数法(RI)对重金属污染进行评价, RI 最初是由 Hakanson^[13] 提出并被广泛应用的, 该方法不仅将重金属总量考虑在内, 而且引进了毒性效应, 它可以对单一重金属元素进行污染评价并通过叠加判断多种重金属对区域的共同污染程度, 但也忽略了重金属的化学形态, 因此本文借鉴前人的研究方法, 采用改进的潜在生态风险指数法(MRI), 它在原有的方法上, 对不同比例的弱酸提取态(B1 态)组分进行了不同毒性指标的风险分析。MRI 的计算公式如下^[14]:

$$\Omega = A\sigma + B \quad (1)$$

$$\tilde{C}_D^i = C_D^i \times \Omega \quad (2)$$

$$\tilde{C}_T^i = \tilde{C}_D^i / C_R^i \quad (3)$$

$$\tilde{E}_T^i = T_r^i \times \tilde{C}_T^i \quad (4)$$

$$MRI = \sum_{i=1}^m \tilde{E}_T^i \quad (5)$$

式中: C_D^i 代表底泥沉积物中各重金属的实测浓度; C_R^i 是安徽省土壤各重金属的背景值^[15] ($Fe-30.1g \cdot kg^{-1}$ 、 $Mn-452mg \cdot kg^{-1}$ 、 $Cu-19.3mg \cdot kg^{-1}$ 、 $Cr-62.60mg \cdot kg^{-1}$ 、 $Zn-58mg \cdot kg^{-1}$ 、 $Cd-0.08mg \cdot kg^{-1}$); T_r^i 是给定的各重金属的毒性响应系数 ($Zn-1$, $Fe-1$, $Mn-$

1 , $Cr-2$, $Cu-5$, $Cd-30$); \tilde{C}_D^i 、 \tilde{C}_T^i 、 \tilde{E}_T^i 和 MRI 分别为传统的生态风险指数公式的改进形式; Ω 为各重金属的修正指数; A 为 B1 态重金属所占总量的百分比; B 等于 $1-A$ 的值; σ 是 B1 态重金属不同风险程度对应的毒性指数, 具体可参见表 2。

表 2 MRI 指标分类与毒性响应系数

弱酸提取态组分中的金属 (%)	σ	MRI	环境潜在生态风险等级
<1	1.00	$MRI < 150$	低风险
1~10	1.00	$150 \leq MRI < 300$	中等风险
10~30	1.20	$300 \leq MRI < 600$	较高风险
30~50	1.40	$600 \leq MRI$	极高风险
>50	1.60		

1.3.4 源解析方法

主成分分析法是将多指标化为少数几个综合指标的一种统计分析方法, 由英国统计学家卡尔·皮尔逊(Karl Pearson, 1901) 提出, 后来美国数学家哈罗德·霍特林(Harold Hotelling, 1933) 对其加以完善并推广^[16,17]。各个主成分的信息反映了不同原始变量之间的组合, 主成分分析所解释的总信息量的容量可以用特征值来表现, 特征值大于 1 的主成分可以解释单个原始变量的更多信息, 具有比较高的综合性, 特征值小于 1 的因子只能解释比单个原始变量还要少的信息。这样可以用来研究原始变量之间

的一种内在联系,从这些数据中就可以归纳出几条相对客观的成因线索,提供了一个相对准确的逻辑推理方向,用来正确推导出成因结论。很多研究表明,主成分分析法在区分土壤中重金属元素主要来源的方面有优势,就是不需要对重金属元素形态进行太细致的分析,而且主成分分析法对数据量没有什么特别的要求,更加不需要对历史数据进行对比,就可以推断出哪些土壤中的元素含量更加受到人为因素的影响^[18]。

1.3.5 数据处理与分析

利用 ArcGIS10.2 制作采样点布设图;使用 Origin2017 和 Excel2010 软件进行图表制作;采用 SPSS19.0 软件进行相关性分析和主成分分析。

2 结果分析

2.1 底泥沉积物重金属污染特征分析

在旱季期和雨季期两个季节分别对保兴埠主渠表层沉积物重金属(Fe、Mn、Zn、Cu、Cd 和 Cr)进行采样测定,为了更直观地显示重金属污染物在研究区域的污染状况,对其进行统计分析,并将其与安徽省土壤重金属背景值进行对比分析,具体结果见表 3。

表 3 雨季期和旱季期河道表层沉积物重金属描述性统计分析

时期	参数	Fe (g · kg ⁻¹)	Mn (mg · kg ⁻¹)	Zn (mg · kg ⁻¹)	Cu (mg · kg ⁻¹)	Cd (mg · kg ⁻¹)	Cr (mg · kg ⁻¹)
雨季期	范围	79.01~ 118.41	1730.96~ 3302.35	1563.07~ 3856.73	316.29~ 550.82	13.97~ 23.26	406.00~ 704.85
	平均值	97.89	2428.35	2706.04	459.88	18.44	555.33
	变异系数(%)	13.65	20.31	29.23	17.34	18.01	18.73
	背景值	30.10	452.00	58.00	19.30	0.08	62.60
	超标点数(%)	100	100	100	100	100	100
旱季期	范围	60.13~ 117.48	1599.22~ 2687.29	1221.38~ 3035.99	306.57~ 590.95	19.39~ 29.78	251.57~ 657.79
	平均值	93.13	2096.50	2268.53	444.38	23.92	474.09
	变异系数(%)	21.61	14.31	26.14	23.08	13.63	23.13
	背景值	30.10	452.00	58.00	19.30	0.08	62.60
	超标点数(%)	100	100	100	100	100	100

河道内重金属含量大小在不同时期大致表现为 Fe>Zn>Mn>Cr>Cu>Cd,整体分布上看,6 种重金属的空间变异系数均<30%,延程分布差异较小,但各监测点位的重金属含量均超过安徽省土壤背景值,其中 Cd 超标最严重,在雨季期至少是背景值的 174.63

倍, 在旱季期最高, 是背景值的 372.25 倍, 其次为 Cu, 说明重金属在河道表层具有明显的富集作用。从两个不同水期看, 除了 Cd, 其余 5 种重金属含量均表现出雨季期大于旱季期的特征。造成重金属含量在干湿季节的差异的主要原因是受颗粒态重金属摄入的影响, 而颗粒态重金属在雨季期含量趋于较高。其次, 在雨季期水中的悬浮颗粒物浓度也会有所增加, 主要是受到侵蚀和地表径流的作用, 增加了下游沉积物中元素的浓度。同时, 雨季的高侵蚀水平增加了颗粒中硅酸铝和氧化铁的含量^[19], 从而增加了颗粒表面结合的重金属化合物的含量。旱季期, 水体中悬浮颗粒物浓度较低, 主要原因是大气粉尘颗粒物的沉积, 侵蚀和径流的元素摄入明显减少^[20]。而 Cd 含量表现出旱季期大于雨季期的现象, 这是由于水位的升高和水量、流速的加大致使在枯水期(1 月)被吸附到沉积物中的 Cd 被释放出来, 导致 Cd 的含量在平水期(10 月, 即旱季期)出现最大值, 在丰水期(6 月, 即雨季期)外源补充非常少且水量较大, 而沉积物中的重金属已经差不多被解析出来的情况下, 雨季期重金属含量就相对较小了^[21]。

2.2 底泥沉积物重金属形态特征分析

重金属总量的测定是沉积物质量评价的一个基本方面, 重金属的化学形态研究才是至关重要的, 不同的化学形态会影响其迁移能力和化学行为, 保兴埠主渠河道各采样点的重金属的化学形态分布如图 2 所示。

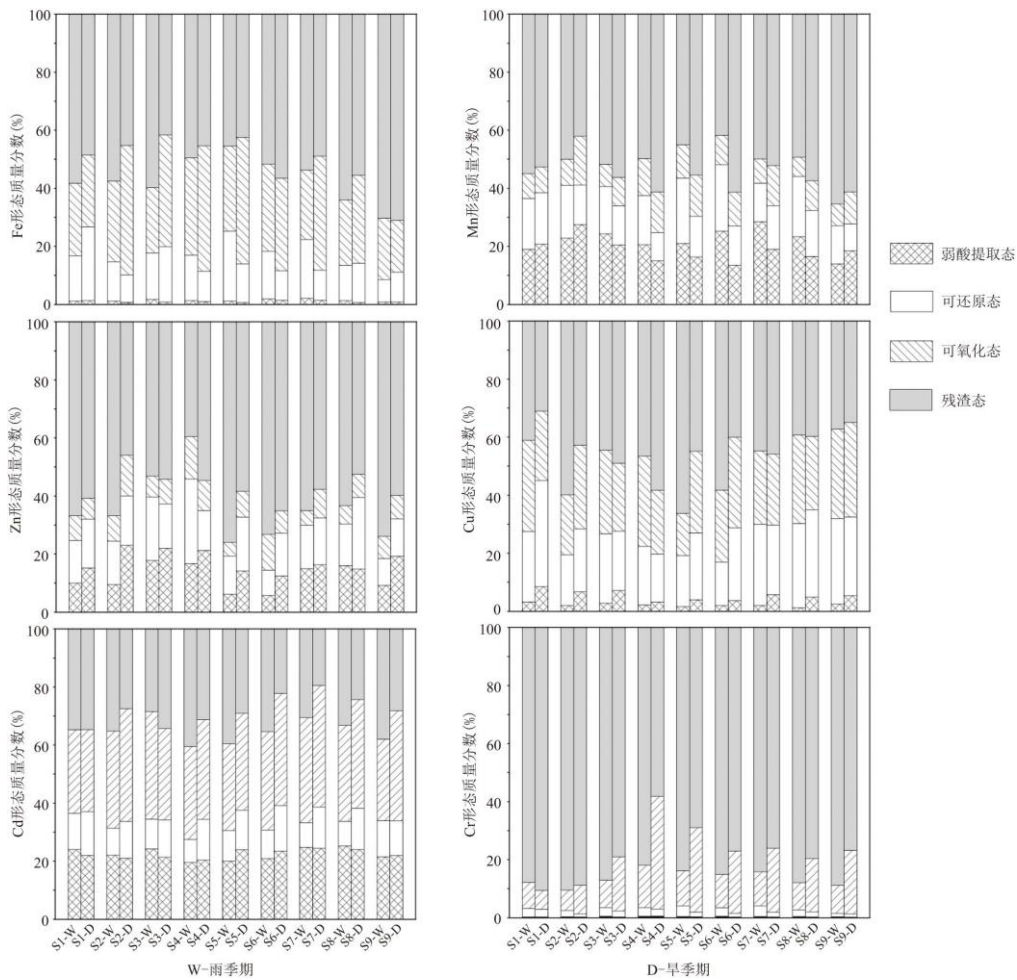


图 2 雨季期和旱季期河道沉积物中 6 种重金属的形态分布

旱季期, Zn、Mn 和 Cr 3 种重金属的各点位残渣态(B4)所占的平均质量分数较高, 分别为 56.55%、55.55%和 77.24%, 说明 Zn、Mn 和 Cr 大部分以残渣态形式存在, 因而具有较低的迁移率、生物利用度和毒性。Fe 主要形态为 B3(可氧化态)和 B4(残渣态),

平均组分分别为 34.90%和 49.58%。Cu 的主要化学形态为 B2(可还原态)、B3 和 B4, 平均含量分别为 24.95%、26.64%和 42.96%。而 Cd 的主要成分是 B1(弱酸提取态)和 B3, 其中 B1 态占比达 22.47%, 容易释放到上层水中, 造成二次污染^[22]。与旱季相比, 雨季的各重金属的残渣态(B4)所占的平均质量分数较高, 其中 Zn、Fe、Mn 和 Cr 均以稳定的 B4 态存在, 平均含量分别为 64.21%、56.69%、50.86%和 86.35%。这是由于降雨强度较高, 岸边土壤侵蚀和岩石风化产生的泥沙颗粒自然沉降所致^[23]。除了 B4 态外, 其余三种重金属形态(B1、B2 和 B3)可被定义为次生相形态, 在环境因素变化下具有较高的迁移能力。在雨季期, 各重金属的次生相形态普遍低于旱季期。这可能是因为雨季的高水量影响了人为来源, 同时雨季期水流加快, 重金属倾向于从颗粒表面解吸释放到上覆水中。从空间分布来看, Zn 和 Cr 的次生相形态含量均在 S4 点达到最高值, 分别为 52.89%和 29.94%。在 S6~S8 点, 沉积物 Cd 的次生相形态含量均超过 70%, 说明 Cd 的生物利用度相对较高。Fe、Mn 和 Cu 次生相形态含量分别在 S5(56.05%)、S2(53.96%)和 S1(63.93%)点达到最高。

研究表明碳酸盐结合态和可交换态即 B1 态是人类活动所引入的重金属主要存在形态, 同时 B1 态的重金属也是与沉积物结合最弱的, 具有较高的生物利用度, 对环境构成更高的风险^[24]。因此, 可根据重金属的 B1 态占总量的百分比判断各重金属迁移能力的大小。在雨季期, 保兴埠主渠重金属的迁移大小表现为: Cd(22.46%)>Mn(22.07%)>Zn(11.78%)>Cu(2.20%)>Fe(1.39%)>Cr(0.38%); 在旱季期, 各重金属的迁移大小表现为: Cd(22.47%)>Mn(18.62%)>Zn(17.61%)>Cu(5.46%)>Fe(0.95%)>Cr(0.30%)。可以发现, 在不同时期, 保兴埠主渠的重金属迁移能力大小并未发生变化, 但是各重金属的 B1 态所占百分比出现了变化, 说明在外界环境变化下, 各重金属的形态会发生相互转化, 从而影响金属的化学行为。

2.3 底泥沉积物重金属生态风险评价

利用改进的潜在生态风险指数法, 单一重金属的环境潜在风险和总的重金属环境潜在风险计算结果如图 3 所示。

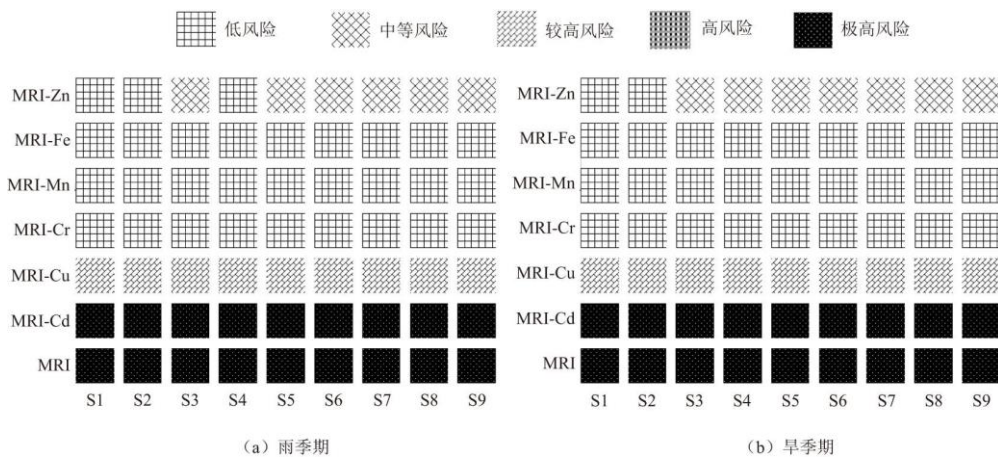


图 3 利用改进的潜在生态风险指数法计算的表层沉积物重金属污染等级分布图

从图中可以看出, 在雨季期和旱季期两个不同时期, 6 种重金属在保兴埠主渠中的对应的环境风险等级基本相同, Fe、Mn 和 Cr 均处于低风险, Zn 处于低风险-中等风险, Cu 处于高风险, 而 Cd 处于极高风险状态。从平均值大小看, 除了旱季期 Cd 的 E_{ri} 高于雨季期, 其余 5 种重金属的 E_{ri} 均表现出雨季期高于旱季期, 说明 Cd 存在不同的污染来源, 其受雨水冲刷的影响较小。MRI 的大小可以用于表征研究区域的生态系统对有毒有害重金属的敏感性, 并代表总体污染所造成的生态风险。雨季期, 9 个采样点的 MRI 值在 5637.32 至 9219.95(平均值为 7414.51)之间, 所有采样点的 MRI 值均超过 600, 表明保兴埠主渠中重金属的潜在生态风险极高。在所监测的 9 个采样点中 6 种重金属的整体生态风险表现为: S4(9219.95)>S9(9110.35)>S5(8758.01)>S2(6971.06)>S3(6903.14)>S7(6900.86)>S8(6812.10)>S6(6417.84)>S1(5637.32)。旱季期, 9 个采样点的 MRI 值在 7798.80 至 11867.01(平均值为 9547.83)之间, 在所监测的 9 个采样点中 6 种重金属的整体生态风险表现为: S9(11867.01)>S4(10950.43)>S3

(10176.48) > S2 (9528.83) > S1 (9172.01) > S7 (8941.64) > S8 (8843.65) > S5 (8651.59) > S6 (7798.80)。造成旱季期的采样点的 MRI 均值高于雨季期的主要原因是 Cd 的 BI 态含量增加所致, 无论是在雨季期还是旱季期, Cd 污染生态风险均占总风险的绝大部分, 雨季期百分比在 96.57%~98.31%, 均值为 97.34%, 旱季期百分比略高于雨季期, 其百分比在 97.44%~98.65%, 均值为 98.10%。因此可以发现, 保兴埠主渠中沉积物的重金属高生态风险主要是由 Cd 控制的, 且 Cd 的毒性响应系数最高, 是未来河流污染治理研究和监测的重点。

2.4 表层底泥重金属污染源解析

利用 Pearson 相关系数分析底泥沉积物各变量的相关性, 其结果见表 4。Zn 与 Fe、Mn 和 Cu 3 种重金属呈显著正相关, 其中 Cu (0.759) 和 Fe (0.599) 的相关系数最高。Fe 与 Mn 和 Cu 具有显著正相关 ($P < 0.05$), 关联系数分别为 0.647 和 0.528。通常认为金属之间的相关性较为显著, 说明金属之间更可能存在相似的来源^[25,26]。例如 Zn-Fe、Zn-Mn、Zn-Cu、Fe-Mn 和 Fe-Cu 之间可能存在相似的污染源。同时也存在某一金属与某些金属之间存在显著相关性, 但与之显著相关的金属之间不存在相关性, 说明这种金属的污染来源可能有多个。例如: Zn 与 Fe、Mn 和 Cu 之间相关性较为显著, 但是 Mn-Cu 不具有相关性, 说明 Zn 的来源至少有两个。

表 4 表层沉积物重金属的相关矩阵 (n=18)

	Zn	Fe	Mn	Cr	Cu	Cd
Zn	1.000					
Fe	0.599**	1.000				
Mn	0.469*	0.647*	1.000			
Cr	-0.170	0.092	0.192	1.000		
Cu	0.759**	0.528*	0.170	-0.355	1.000	
Cd	-0.266	-0.162	-0.395	-0.443	0.023	1.000

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。

为更明确对保兴埠主渠重金属的可能污染来源, 选择主成分分析法进行源解析, 结果见表 5。提取了 3 个显著方差最大正交旋转因子 (特征值 > 1), 它们共同解释了 6 种被测重金属浓度总方差的 85.206%。第一主成分 (PC1) 解释了总方差的 32.288%, 其中 Zn、Cu 和 Cr 具有较高的载荷 (> 0.6)。重金属的污染主要来源于工业污染, 在保兴埠流域周围曾存在大量工业企业, 如安徽跃华纸业有限公司 (已关停搬迁)、芜湖鑫钢金属制品有限公司 (已关停搬迁)、芜湖中泰电子有限公司、安徽宗神通宝汽车制造有限公司等, 企业将废水直排进入水体, 长期以来, 大量的重金属积累在河道底泥中。一般来说, Cu、Zn 和 Cr 来源于机械制造、金属加工、建筑业、矿石开采和造纸等工业活动^[27,28,29], 这与研究区域工业情况基本吻合, 因此, PC1 主要呈现了区域内人类活动的工业影响。第二主成分 (PC2) 解释了总方差的 29.264%, 与 Fe 和 Mn 两种重金属的载荷因子较高, 其次是 Zn。Fe 和 Mn 是自然界中土壤、母质和岩石的重要组成部分, 且两种重金属的化学性质较为接近, 在保兴埠主渠沉积物中 Fe 和 Mn 均超过安徽省土壤背景值, 与其余 4 种金属相比, 超标倍数相对较低。一方面可能是受到周围工业废水排入的影响, 另一方面可能是受到大气沉降、岸边土壤自然风化和径流携带的泥沙等自然源的影响, 因此, PC2 主要呈现了工业源和自然源的混合影响。同样, 解释总方差 23.654% 的第三主成分 (PC3) 与 Cd 有很强的相关性。Cd 元素在研究区域超标倍数最高, 且 Cd 的毒性最高, 具有较高的生态风险。一般 Cd 含量的增加与周边施用农药和化肥等农业活动具有紧密联系^[30], 而保兴埠主渠岸边有大量的绿化带, 流域上游有农业用

地。因此，PC3 主要呈现了农业活动的影响。

表 5 表层沉积物重金属的主成分分析

	PC1	PC2	PC3
Zn	0.836	0.393	0.191
Fe	0.360	0.862	0.012
Mn	0.098	0.854	0.267
Cr	-0.628	0.273	0.523
Cu	0.901	0.211	-0.116
Cd	-0.119	-0.101	-0.951
特征值	1.937	1.756	1.419
总方差(%)	32.288	29.264	23.654
累计方差(%)	32.288	61.552	85.206

3 结论

(1)河道内 6 种重金属呈现 Fe>Zn>Mn>Cr>Cu>Cd 的大小特征，其中 Cd 超标现象最为严重。受干湿季节的影响，除了 Cd,其余 5 种重金属含量均表现出雨季期大于旱季期的特征。

(2)旱季期，Zn、Mn 和 Cr 主要以稳定的 B4 态(残渣态)存在，Cu 和 Fe 主要形态为 B3 态(可氧化态)和 B4 态，Cd 的主要成分是 B1 态(弱酸提取态)和 B3 态。雨季期，受岸边土壤侵蚀和岩石风化产生的泥沙颗粒的影响，各重金属的 B4 态占比均上升，同时雨季期水流加快，重金属倾向于从颗粒物表面解吸释放到上覆水中。

(3)MRI 结果表明，河道内的重金属生态风险均处于极高风险，其中 Cd 污染起到主导作用(贡献率>90%)，应重点解决 Cd 污染。

(4)源解析结果显示，Zn、Cu 和 Cr 受研究区域周边工业活动的影响，Fe 和 Mn 主要是受自然源和工业源的混合影响，Cd 最有可能受到区域农业面源的影响。

参考文献:

[1]住房和城乡建设部、生态环境部.《城市黑臭水体治理攻坚战实施方案》[J].给水排水, 2018, 54(11):5.

[2]国务院.水污染防治行动计划[M].北京:人民出版社, 2015.

[3]YU S,WU Q,LI Q L,et al.Anthropogenic land uses elevate metal levels in stream water in an urbanizing

watershed[J]. Science of the Total Environment, 2014, 488-489:61-69.

[4] 许友泽, 刘锦军, 成应向, 等. 湘江底泥重金属污染特征与生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(1):189-198.

[5] WEI O Y, WANG Y D, LIN C Y, et al. Heavy metal loss from agricultural watershed to aquatic system: A scientometrics review[J]. Science of the Total Environment, 2018, 637-638:208-220.

[6] LEI P, ZHANG H, SHAN B. Distribution, diffusive fluxes, and toxicity of heavy metals and PAHs in pore water profiles from the northern bays of Taihu Lake[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(21):22072-22083.

[7] 刘刚, 蒋晨韵, 李小龙, 等. 巢湖沉积物重金属浓度分布及风险指数[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1):376-380.

[8] 刘传, 黑亮, 蔡名旋, 等. 河流底泥重金属污染的研究动态[J]. 人民珠江, 2019, 40(10):86-91.

[9] 范成新, 刘敏, 王圣瑞, 等. 近 20 年来我国沉积物环境与污染控制研究进展与展望[J]. 地球科学进展, 2021, 36(4):346-374.

[10] 杨洪芳. 上海城区水体黑臭主要影响因子及治理案例比较研究[D]. 上海师范大学, 2007.

[11] 段文松, 黄观超, 郝敏, 等. 环境因素变化下城市黑臭水体中硫元素的释放特性[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(31):13072-13078.

[12] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012(11):1881-1884.

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

[14] ZHU H N, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6):1470-1477.

[15] 王婕. 淮河中游(安徽段)微量元素的环境地球化学研究[D]. 中国科学技术大学, 2017.

[16] 王术. 主成分分析法在我国学术期刊综合评价中的应用综述[J]. 情报探索, 2014(10):30-32.

[17] HOTELLING H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. [J]. Journal of Educational Psychology, 1933, 24(6):417-441.

[18] 秦建桥, 凡宸, 黄涛, 等. 土壤重金属源解析研究方法与应用[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(20):80-82, 112.

[19] María O B, Silvia G. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study

from Mar Chiquita Lagoon, Argentina[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 85(1):45-56.

[20] Sayadi M H, Rezaei M R, Rezaei A. Fraction distribution and bioavailability of sediment heavy metals in the environment surrounding MSW landfill: A case study[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(1):4110.

[21] 李鸣. 鄱阳湖重金属污染特征研究及环境容量估算[D]. 南昌大学, 2010.

[22] LIU J J, DIAO Z H, XU X R, et al. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666:894-901.

[23] JUAN L T, Saucedo N P. Speciation and sources of toxic metals in sediments of Lake Chapala, Mexico[J]. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2010, 54(2):79-87.

[24] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2002(3):25-35.

[25] 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.

[26] 向语兮, 王晓, 单保庆, 等. 白洋淀表层沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6):2237-2246.

[27] LI Y Z, CHEN H Y, TENG Y G. Source apportionment and source-oriented risk assessment of heavy metals in the sediments of an urban river-lake system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737:140310.

[28] 王闯, 单保庆, 唐文忠, 等. 官厅水库主要入库河流(洋河)表层沉积物重金属污染特征及风险水平[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(5):1632-1640.

[29] 李磊, 平仙隐, 王云龙, 等. 长江口及邻近海域沉积物中重金属研究——时空分布及污染分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(12):2245-2252.

[30] 张小敏, 张秀英, 钟太洋, 等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(2):692-703.