

重庆市梁滩河流域重金属健康风险评价及来源解析

何世季¹, 赵瑞一^{1,2,3}, 李芷汀⁴, 黄淑卿¹, 赖小红¹

(1. 重庆交通大学建筑与城市规划学院, 重庆 400074;

2. 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 山东 济南 250014;

3. 山东省地下水环境保护与修复工程技术研究中心, 山东 济南 250014

4. 重庆人文科技学院建筑与设计学院, 重庆 401524;)

摘要:分析重庆主城区内梁滩河重金属污染状况,为当地水资源保护和治理提供科学依据。于2019年12月在流域内选取29个样点进行表层河水取样,测试河水中铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、铅(Pb)和锌(Zn)6种重金属含量,并采用健康风险评价、远距离权重法、相关性和主成分分析方法对梁滩河流域河水重金属健康风险、空间分布和污染来源进行了研究。结果显示:(1)各重金属元素的平均含量为 $\text{Fe}(367.20\text{ }\mu\text{g/L}) > \text{Mn}(160.79\text{ }\mu\text{g/L}) > \text{Zn}(36.63\text{ }\mu\text{g/L}) > \text{Cr}(8.14\text{ }\mu\text{g/L}) > \text{Cu}(6.10\text{ }\mu\text{g/L}) > \text{Pb}(0.66\text{ }\mu\text{g/L})$,其中Cr、Cu、Pb和Zn均符合《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)Ⅲ类水质标准,Fe和Mn出现严重超标。(2)各重金属元素直接摄入或裸露皮肤吸收的危险商(HQ_{ing} 和 HQ_{der})和危险指数(HI)均 <1 ,说明梁滩河河水中的重金属元素未对人体健康产生危害。同时,各重金属元素HI值呈现出下游 $>$ 上游的分布特征,即人类活动频繁的下流受重金属污染程度高,健康风险大。(3)相关性分析与主成分分析表明,Cu与Zn、Fe与Pb之间存在显著相关关系,Cr、Mn与其他重金属元素无相关性。究其来源,第一主成分Cu与Zn同城镇工业生产和交通污染的输入有关;第二主成分Fe与Pb同天然地球化学过程、采矿和运输有关;第三主成分Mn来源于农业活动(包括耕植施肥、畜牧养殖)的输入。

关键词:重金属;健康风险评价;空间分布;污染来源;梁滩河流域

中图分类号:X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2023)04-0115-09

健康的河流生态系统是保障流域内社会经济可持续发展的基础(孟伟等,2015)。由于环境中自然存在着各种各样的污染物,随着人类活动的加剧,众多污染物可能被释放到地表水中,使得河流水体被污染程度不断升级。其中,重金属是一种典型的有毒有害污染物,因其生物毒性大而备受关注(Zhang et al, 2019)。最新研究调查发现,我国已经超过80%的江河湖库遭到重金属的污染(李子锋,2021),水体重金属污染问题亟待解决,由此带来的健康效应也引起了人们的重视(刘蕊等,2014;Jiang et al, 2020)。

梁滩河流域内有15个乡镇,城镇多集中沿河发展,常住人口近40万。由于长期受城镇生活垃圾、生活污水、禽畜养殖及农业面源等人为外来污染源的

影响,梁滩河流域水体污染较为严重(杜利琼等,2010)。郑学琴等(2012)研究梁滩河流域水质污染状况表明,对于N、P元素污染和有机质污染,重金属污染较轻。而通过梁滩河河流底泥和表层水样发现,Cu、Zn含量超过国家土壤二级标准(闵真真等,2012),Ni、Pb、Fe和Mn的平均含量均远高于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)Ⅲ类标准值(高俊敏等,2013)。可见,梁滩河重金属污染存在很大的生态和健康风险,应当给予重视。

健康风险评价通常用来描述环境污染对人体产生的健康危害风险(刘柳等,2013)。重金属通过人体的暴露途径主要包括呼吸暴露、饮食(主要指饮水)暴露和皮肤接触暴露3种方式(Zeng et al, 2015),后者是2种很重要的暴露途径(De Miguel et al, 1997)。目前,国内外研究水中重金属对人体健康造成的危害一般采用美国国家环保局(United States Environmental Protection Agency, USEPA)提出的人体健康风险评估模型(US EPA, 2009; Xiao et al, 2019)。

重金属的污染来源解析是重金属污染防治的重要环节之一(张国忠,2019),Pearson相关系数是重金属源解析常用的相关分析方法,常和主成分分析法同时使用(林燕萍等,2011)。研究发现,有不少学者

收稿日期:2021-11-07 修回日期:2022-06-07

基金项目:重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN202000714);山东省地下水环境保护与修复工程技术研究中心(筹)开放基金项目(801KF-2021-10)。

作者简介:何世季,1997年生,女,硕士研究生,主要研究方向为生态环境。E-mail: cqjt_hsj1997@163.com

通信作者:赵瑞一,1987年生,男,博士,副教授,主要研究方向为岩溶环境与地质生态。E-mail: zhaoruiyi1987@163.com

使用该混合方法对梁滩河重金属污染源展开了分析(刘国涛等,2012;高俊敏等,2013)。但关于梁滩河重金属健康风险评价的研究只对某些分河段进行监测(高俊敏等,2013),未见有从整个流域尺度对梁滩河重金属污染分布及健康风险进行分析研究的文献。因此,本研究选择以梁滩河流域为对象,通过测定水体中的铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、铅(Pb)和锌(Zn)6种重金属元素含量,分析梁滩河重金属污染可能造成的健康风险、空间分布特征及来源,以期为当地水资源保护和治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

梁滩河(29°25′~29°50′N,106°15′~106°30′E)纵跨重庆市九龙坡、沙坪坝、北碚3区,发源于九龙坡区白市驿镇廖家沟水库,从南至北游走于缙云山脉和中梁山脉之间的狭长槽谷地带,最后在北碚区龙凤镇毛背坨汇入嘉陵江(图1)。梁滩河全长88 km,约有55条支流,流域面积达520 km²。地势北低南高,南北长,东西窄,平均海拔300 m。地处亚热带湿润季风气候区,冬暖夏凉,春夏多雨,秋冬少雨,年平均气温17.5~18.8℃,多年平均降水量1 000~1 200 mm。研究于2019年12月,通过对梁滩河流域的实地勘察,在梁滩河流域上游东(E)、西(W)和下游主流(L)3个河段内共选取29个表层水样点(L1~L10,E1~E11和W1~W8),详见图1。

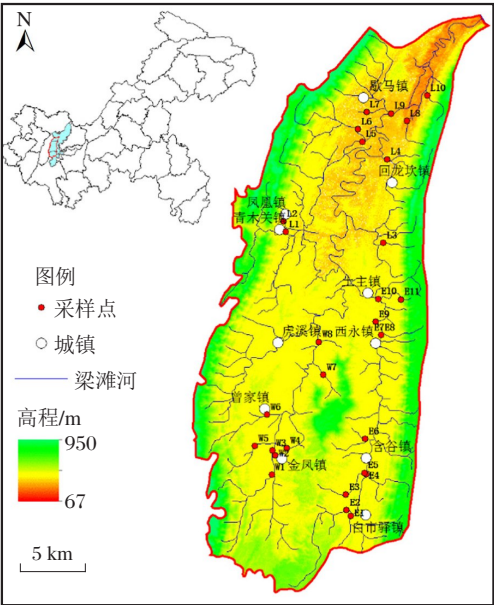


图1 梁滩河流域及采样点分布
Fig.1 Location of the sampling sites in the Liangtan River basin

1.2 数据采集与测定

使用多参数水质分析仪Multi350i(德国WTW公司)现场监测各采样点表层河水水温(T)、电导率(EC)、pH和溶解氧(DO)。用50 mL聚乙烯塑料瓶收集水样,取水后向水样中加入1:1优级纯硝酸2滴,以防止离子附着在瓶壁上引起测试误差。所有水样采集完毕后放置冰箱(4℃)保存。重金属含量测试采用赛默飞iCAP™ 7200 ICP-OES光谱仪分析(分析误差<5%),测试工作在长江科学院重庆分院完成。

1.3 研究方法

1.3.1 健康风险评价 根据美国环保局(USEPA)提出的风险指南来评价水体重金属污染对人类可能构成的健康风险,其公式与参数设置参考Xiao等(2019)的研究。

$$A_{ing} = \frac{C_w \times I_R \times A_g \times E_F \times E_D}{W \times T}$$
①

$$A_{der} = \frac{C_w \times S \times K_p \times E_F \times E_T \times E_D}{W \times T}$$
②

式中: A_{ing} 为直接摄入的日平均剂量; A_{der} 为通过裸露皮肤吸收的日平均剂量; C_w 为元素的含量(mg/L); I_R 为摄入率,成人和儿童摄入率分别为2.00 L/d和0.64 L/d; E_F 为曝光频率(350 d/a); E_T 为暴露时间,成人和儿童分别为0.58 h/d和1.0 h/d; E_D 为暴露持续时间,成人和儿童分别为70 a和6 a; W 为体重,成人和儿童分别为65 kg和20 kg; T 为非致癌物质的平均时间,成人和儿童分别为25 550 d和2 190 d; A_g 表示肠胃道吸收因子,Cr为3.8%,Cu为57%,Fe为1.4%,Mn为6.0%,Zn为20%,Pb为11.7%; K_p 是样品中的皮肤渗透系数,Cr为0.003 cm/h,Zn为0.0006 cm/h,其他元素为0.001 cm/h; S 为皮肤暴露面积(cm²),成人和儿童分别为18 000 cm²和6 600 cm²。

在计算 A_{ing} 和 A_{der} 后,通过危险商(hazard quotient,HQ)评估不同接触途径下的非致癌风险,并通过危险指数(hazard index,HQ)来评估不同途径下各重金属元素的总潜在非致癌风险。当HQ,HI>1时,需要考虑可能由某种途径或元素导致的健康风险。

$$HQ=A/R$$
③

$$HI=HQ_{ing}+HQ_{der}$$
④

式中: R_f 为参考剂量,详见表3; HQ_{ing} 表示直接摄入的日平均剂量(A_{ing})与其参考剂量(R_{ing})的比值, HQ_{der} 表示通过裸露皮肤吸收的日平均剂量(A_{der})与其参考剂量(R_{der})的比值,分别为直接摄入和通过裸露皮肤吸收的危险商。

1.3.2 远距离权重法 为能更直观地看出重金属污染的空间分布,采用能极大地保留元素含量的极值信息、插值结果较详尽的远距离权重法(Inverse Distance Weighted, IDW)(罗瑜等,2012)对计算出的各重金属元素HI值进行分析。该空间插值分析过程在Arc GIS 10.6中进行。

1.3.3 相关性和主成分分析方法 相关性分析(Correlation Analysis, CA)是通过相关性系数来确定不同重金属间的显著相关性,指示重金属元素的相同物质来源或迁移途径(Pekey et al,2004)。主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA)则是一种降维过程,其将多个影响因素归结为几个主成分,且每个主成分能够解释整体数据的部分方差,得出主要的污染指标,进而判断污染源(张海平等,2015)。提

取主成分时采取主成分累积贡献率高于80%、特征值高于1的原则(Singh et al,2005)。

1.4 数据分析

研究主要使用Excel进行数据整理和图表绘制,相关性和主成分分析在Origin 9.0软件中进行。

2 结果与讨论

2.1 河水基本理化参数

梁滩河各采样点河水理化参数见表1。水温(T)的变化范围为4.51~17.6℃,平均值为11.4℃。水温最低值在W6采样点,最高值在L3采样点。E1至E11河段,水温从上游到下游呈现出明显的上升趋势。其他河段(W和L)水温在上下游之间则没有明显的变化,这可能同采样时间点环境温度、水文特征有关;pH值

表 1 梁滩河各采样点河水理化参数
Tab.1 Physical and chemical parameters of the water at each sampling site in Liangtan River

河段	采样点	T/℃	EC/μS·cm ⁻¹	pH	DO/mg·L ⁻¹	采样点基本情况
东河段	E1	4.68	683	7.965	4.68	支流,住宅
	E2	12.50	777	7.732	0.68	干流,工厂
	E3	12.40	—	8.000	3.03	支流,工厂
	E4	5.94	678	7.970	5.94	支流,E3下游,耕地
	E5	7.46	1083	8.117	7.46	支流,林地,交通道路
	E6	6.98	531	7.967	6.98	支流,住宅
	E7	16.90	725	7.800	1.23	干流,林地
	E8	14.30	830	7.909	6.94	干流,林地
	E9	14.10	722	7.853	5.85	干流,内有施工,交通道路旁
	E10	15.90	914	7.894	7.96	干流,支流汇入,交通道路,停车场
	E11	13.30	325	8.200	8.68	支流,耕地
西河段	W1	7.30	961	7.880	7.30	主支流交互,林地
	W2	7.42	837	8.143	7.42	支流,耕地
	W3	7.45	1021	7.914	7.45	干流,交通道路
	W4	16.57	772	8.621	16.57	支流,耕地,矿场
	W5	5.12	503	7.674	5.12	支流,林地
	W6	4.51	543	7.653	4.51	支流,住宅
	W7	13.50	765	8.298	11.33	支流,矿区
	W8	6.78	616	7.900	6.78	干流,有支流汇入,耕地
上游主流	L1	17.40	1643	8.748	5.46	支流,住宅,耕地
	L2	13.00	782	8.048	6.38	支流,林地
	L3	17.60	430	9.450	7.50	支流,交通道路
	L4	13.70	708	8.476	11.48	支流,住宅
	L5	11.70	533	7.982	9.55	支流,耕地下方
	L6	12.20	514	7.902	6.20	支流,耕地,植被良好
	L7	14.40	893	7.876	1.85	支流,工厂
	L8	11.70	651	8.306	5.34	支流,耕地,植被良好
	L9	13.50	853	7.870	6.67	干流,有支流汇入,交通道路
	L10	12.00	578	8.347	10.07	支流,林地
平均值		11.40	720	8.090	6.77	

的变化范围为 7.65~9.45,平均值为 8.08,总体来看,水质偏碱性。除 L3 采样点为 9.45 外,其余监测点的 pH 值均符合《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中地表水质量标准限值(6~9)。此外,梁滩河径流 pH 值自上游向下游并没有呈现出升高趋势(郑永林等,2021)和由弱酸性向弱碱性过渡的趋势,而是与采样点周边环境有关,如在受人为活动干扰强烈区域的水体 pH 值呈增加的趋势;电导率(EC)的变化范围为 325~1643 $\mu\text{S}/\text{cm}$,平均值为 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$,与 pH 值的变化类似,EC 值也受周围人类活动的影响,如采样点 L1(1 643 $\mu\text{S}/\text{cm}$)、E5(1 083 $\mu\text{S}/\text{cm}$)和 W3(1 021 $\mu\text{S}/\text{cm}$),其周边主要以居民住宅和交通运输道路为主;溶解氧(DO)的变化范围为 0.68~16.57 mg/L,其最大值出现在植被状况良好的 W5 采样点,最小值出现在工厂区的 E2 采样点,平均值为 6.77 mg/L,大于对应的地表水 II 类水质标准限值 6。同时,可以看出 DO 并没有呈现出明显的规律性变化,可能是受多种因素共同影响造成的。

2.2 梁滩河流域重金属含量及空间分布

梁滩河河水重金属含量见表 2。各重金属平均含量为 $\text{Fe}>\text{Mn}>\text{Zn}>\text{Cr}>\text{Cu}>\text{Pb}$,其中,Fe 的含量范围为 153.50~1013.00 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 367.20 $\mu\text{g}/\text{L}$;Mn 的含量范围为 39.20~515.30 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 160.79 $\mu\text{g}/\text{L}$;Zn 的含量范围为 2.30~659.40 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 36.63 $\mu\text{g}/\text{L}$;Cr 的含量范围为 5.80~13.00 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 8.14 $\mu\text{g}/\text{L}$;Cu 的含量范围为 1.10~63.50 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 6.10 $\mu\text{g}/\text{L}$;Pb 的含量范围为 0~5.40 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均值为 0.66 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

梁滩河河水作为饮用水源、工业用水和农业灌溉用水等,其功能应执行《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)Ⅲ类水质标准(杜利琼等,2010)。将重金属元素的实测值和标准值进行比较发现(表 2),所有采样点水样中的 Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量均低于对应的标准值;虽然研究测定的是总铬,但所有采样点的 Cr 含量均低于 Cr(IV)的标准值;Fe 和 Mn 含量严重超标,超标率为 58.62%和 65.52%。

变异系数可以反映样本的分布情况(王天阳和王国祥,2007),从表 2 中各重金属元素的变异系数可以看出,Cr 元素的变异系数<35%,为弱变异;Fe、Mn 元素的变异系数分别为 46.53%和 65.79%,呈现出中等程度的空间变异;Cu、Zn 和 Pb 元素的变异系数均>75%,为强变异(熊秋林等,2016),即在空间分布上存在很大的差异,可能出现局部区域污染较重的现象。

从各采样点重金属含量来看(图 2),Cr 和 Fe 含量最大值出现在 L7 采样点;Mn 含量最大值出现在

E3 采样点;Cu 和 Zn 含量最大值出现在 L2 采样点;Pb 含量最大值出现在 L6 和 L7 采样点。可见,重金属污染多集中在 L 河段,即梁滩河下游。

表 2 梁滩河河水重金属含量 μg/L
Tab.2 Heavy metal concentrations in Liangtan River

统计项目	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
极大值	13.00	63.50	1013.00	515.30	5.40	659.40
极小值	5.80	1.10	153.50	39.20	0	2.30
平均值	8.14	6.10	367.20	160.79	0.66	36.63
变异系数/%	18.25	182.70	46.53	65.79	225.90	336.75
标准偏差	1.48	11.14	170.84	105.78	1.48	123.34
含量占比/%	1.40	1.05	63.36	27.75	0.11	6.32
标准值	^a 50	1000	300	100	500	1000
超标率/%	0	0	58.62	65.52	0	0

注:^a50 表示为 Cr(IV)的标准限值。
Note:^a50 denotes the standard limit of Cr(IV).

2.3 梁滩河流域重金属健康风险评价

结合公式①~④,计算出梁滩河各重金属元素 A_{ing} 、 A_{der} 、 HQ_{ing} 、 HQ_{der} 和 HI 均值(表 3)。结果显示: A_{ing} 表现为 $\text{Mn}>\text{Zn}>\text{Fe}>\text{Cu}>\text{Cr}>\text{Pb}$,而 A_{der} 表现为 $\text{Mn}>\text{Pb}>\text{Cr}>\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Fe}$ 。 A_{ing} 和 A_{der} 最高值均为 Mn 元素,可见,Mn 极易通过直接摄入和皮肤吸入 2 种途径对人体健康造成危害,应对此给予足够重视。此外, HQ_{ing} 、 HQ_{der} 和 HI 均<1,说明梁滩河河水重金属未对人体健康产生危害。但各 HI 值差异较大,表现为 $\text{Cr}>\text{Mn}>\text{Fe}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{Zn}$ 。其中,HI 值最高的是 Cr 元素,由此可能产生的健康风险也值得关注。

各重金属元素的 HI 值空间分布状况见图 3。其中,Cr 元素的 HI 值分布较为均匀,其他重金属元素的 HI 值分布较为集中。Cr 的 HI 最高值出现在下游缙云山山脉东南坡延伸而下的水系上,而上游,尤其是右支主流的 HI 值较低;Cu 和 Zn 的 HI 最高值都出现在下游流经凤凰镇和青木关镇的支流上,上游的 HI 值较低;Fe 和 Pb 的 HI 最高值同 Cr 元素相一致,主要集中在分布在下游,而上游的 HI 值较低;Mn 的 HI 值在空间分布上同其他元素有很大不同,其 HI 最高值出现在上游右支主流上,而下游的 HI 值较低。总的来说,梁滩河河水重金属元素的 HI 值呈现下游>上游的空间分布特征,即梁滩河下游受重金属污染程度高,风险大。

2.4 梁滩河流域重金属污染来源

为揭示梁滩河流域水体各重金属的来源,对 5 个基本理化参数和 6 种重金属元素进行了相关性和主成分分析。相关性分析见表 4,Mn 与 EC、pH 和 DO 呈现

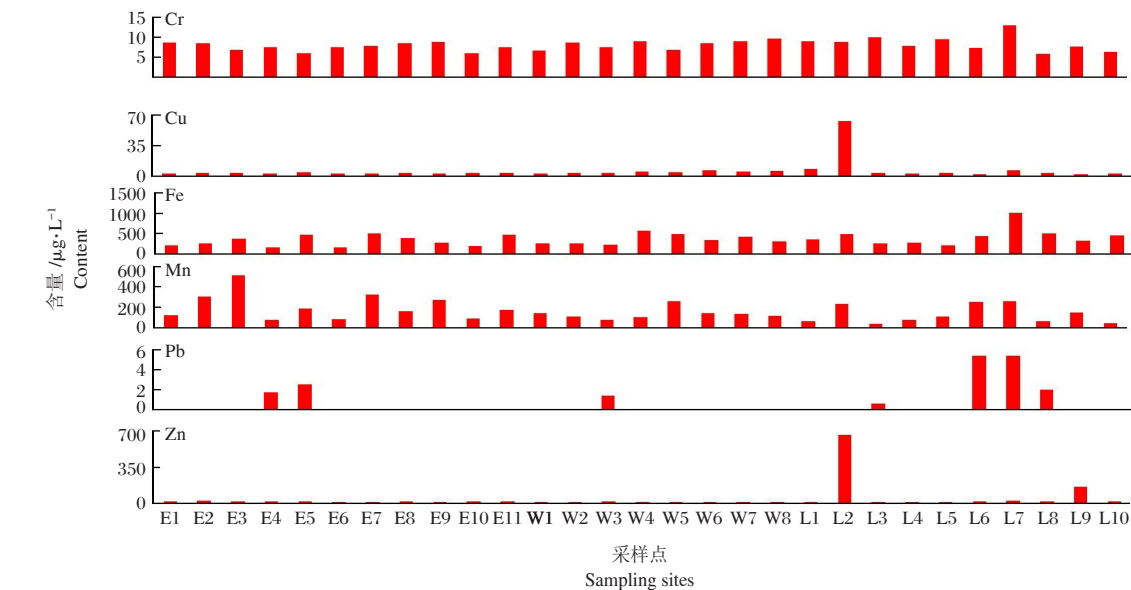


图2 梁滩河各采样点重金属含量

Fig.2 Content of heavy metal elements at each sampling point in Liangtan River

表3 梁滩河健康风险评价

元素	R_{ing}	R_{der}	A_{ing}		A_{der}		HQ_{ing}		HQ_{der}		$HI=\Sigma HQ$	
			儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人
Cr	3	0.075	9.5×10^{-6}	9.1×10^{-6}	3.2×10^{-6}	3.0×10^{-6}	7.7×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-1}	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	5.0×10^{-2}
Cu	40	12	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	2.7×10^{-6}	2.6×10^{-6}	1.9×10^{-3}	9.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}	7.8×10^{-5}	1.6×10^{-4}	8.1×10^{-5}
Fe	700	140	1.6×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.3×10^{-7}	2.2×10^{-7}	1.2×10^{-1}	5.7×10^{-2}	8.3×10^{-4}	4.0×10^{-4}	8.3×10^{-4}	4.0×10^{-4}
Mn	24	0.96	3.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	5.1×10^{-2}	2.5×10^{-2}	5.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}	5.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}
Pb	1.4	0.42	5.1×10^{-6}	1.6×10^{-6}	1.7×10^{-5}	5.3×10^{-6}	2.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	4.9×10^{-2}	2.4×10^{-4}	5.1×10^{-4}	2.5×10^{-4}
Zn	300	60	2.2×10^{-4}	2.2×10^{-4}	7.5×10^{-7}	7.2×10^{-7}	7.0×10^{-3}	3.4×10^{-3}	1.2×10^{-4}	5.6×10^{-5}	1.2×10^{-4}	5.7×10^{-5}

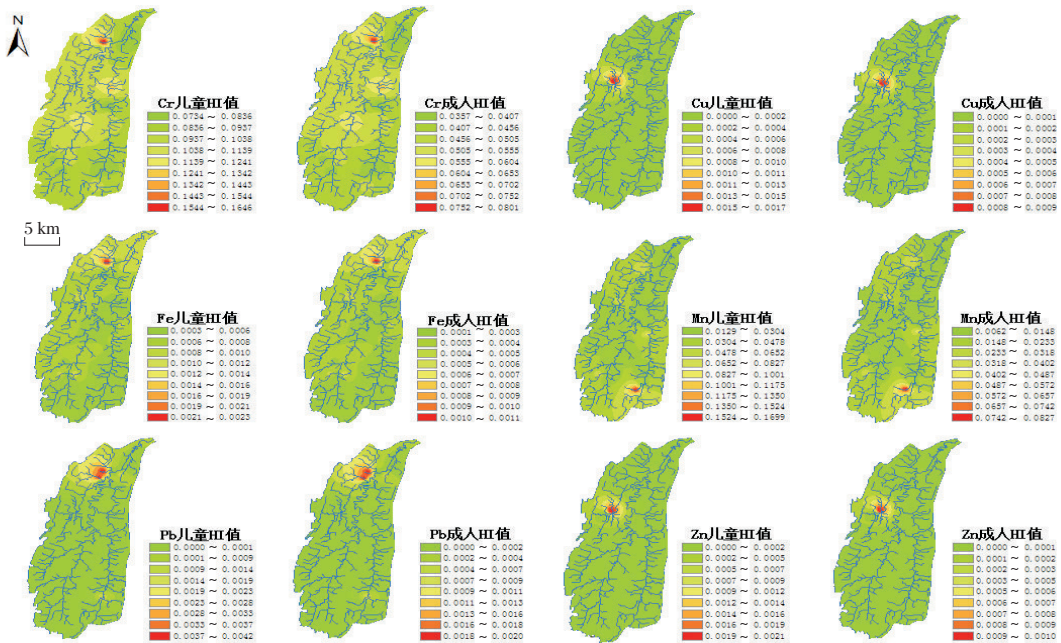


图3 梁滩河重金属元素危险指数空间分布

Fig.3 Spatial distribution of the heavy metal risk index in Liangtan River

显著负相关性,相关系数分别为-0.37、-0.46和-0.56;Cr与其他重金属元素之间不存在显著相关关系,表明Cr污染具有多源性或存在独立来源;Cu与Zn、Fe与Pb呈现极显著正相关性($P<0.01$),相关系数分别为0.96和0.54,表明Cu与Zn、Fe与Pb可能存在复合

污染关系或同源关系(黄冠星等,2011)。
主成分分析见表5。梁滩河河水6种重金属元素主要分为3个主成分,累计贡献率为80.89%。结合主成分相关系数(表6)可知,第一主成分为Cu与Zn,第二主成分为Fe与Pb,第三主成分为Mn。

表 4 梁滩河重金属相关性分析(N=29)
Tab.4 Correlation among heavy metals in Liangtan River (N = 29)

参数	T	EC	pH	DO	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
T	1.000	0.147	0.497**	0.146	0.225	0.070	0.313	0.096	0.002	0.108
EC	0.147	1.000	0.087	0.034	0.095	0.088	0.041	-0.372*	0.066	0.068
pH	0.497**	0.087	1.000	0.467*	0.156	0.008	0.006	-0.460*	-0.080	-0.058
DO	0.146	0.034	0.467*	1.000	-0.102	-0.018	-0.111	-0.561**	-0.232	-0.047
Cr	0.225	0.095	0.156	-0.102	1.000	0.160	0.353	0.022	0.191	0.100
Cu	0.070	0.088	0.008	-0.018	0.160	1.000	0.187	0.107	-0.075	0.960**
Fe	0.313	0.041	0.006	-0.111	0.353	0.187	1.000	0.310	0.542**	0.149
Mn	0.096	-0.372*	-0.460*	-0.561**	0.022	0.107	0.310	1.000	0.122	0.142
Pb	0.002	0.066	-0.080	-0.232	0.191	-0.075	0.542**	0.122	1.000	-0.089
Zn	0.108	0.068	-0.058	-0.047	0.100	0.960**	0.149	0.142	-0.089	1.000

注:** $P<0.01$; * $P<0.05$ 。
Note:** denotes $P<0.01$,* denotes $P<0.05$.

表 5 梁滩河重金属主成分分析
Tab.5 Principal component analysis of heavy metals in Liangtan River

成分	初始特征值		
	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	2.170	36.17	36.17
2	1.701	28.36	64.53
3	0.982	16.36	80.89
4	0.739	12.31	93.20
5	0.371	6.19	99.39
6	0.037	0.61	100.00

表 6 梁滩河重金属旋转成分矩阵
Tab.6 Rotation composition matrix of heavy metals in Liangtan River

重金属元素	成分		
	PC1	PC2	PC3
Cr	0.283	0.280	-0.607
Cu	0.582	-0.366	-0.062
Fe	0.401	0.502	0.030
Mn	0.252	0.199	0.791
Pb	0.177	0.587	-0.038
Zn	0.570	-0.389	0.006

第一主成分中,Cu与Zn贡献率为36.17%,且Cu与Zn的权重系数分别为0.582、0.570。Cu主要来源于医药、农药等化工企业及电子、机械制造等工业(张伟燕等,2019),与金属冶炼、燃油、垃圾焚烧等活

动有关,并且汽车零部件的磨损也会产生Cu(Lu et al,2010);Zn是冶金尘特征元素,但机动车刹片、润滑油燃烧、尾气排放和橡胶轮胎的磨损也会产生Zn(Pagotto et al,2001)。在研究区中,Cu和Zn含量变化不大,主要集中分布在凤凰和青木关以加工摩托车零配件为主两大工业园区附近,而该区人口密度大,交通需求高,生产、生活和交通等污水、废气的排放是导致Cu和Zn含量达到峰值的原因所在。此外,L9采样点的Zn含量也较高,这可能与采样点周边车辆交通繁忙有关。由此推断,Cu与Zn的来源与城镇化工业生产和交通运输活动有密切关系。

第二主成分中,Fe与Pb贡献率为28.36%,且Fe与Pb的权重系数分别为0.502、0.587。自然水体中Fe元素主要来自铁氧化矿物的溶解(Liang et al,2018)。研究显示(图2),Fe在各河段内呈现出上下游含量低、中间处含量高的变化特征,其最高值分别出现在E7(林地)、W4(耕地、矿场)和L7(工厂)采样点,这可能与土岩自然赋存,耕植和开采矿活动的释放,以及工业污水排放有关。而受人类影响较小、地势更高的上游,河水中的Fe被携带至中下游,Fe含量变低。下游地势低平,为Fe的吸附和沉淀提供条件。一般来说,Pb是交通源标志性元素,主要来自机动车尾气的排放(Miguel et al,1997),但煤炭开采活动也极易造成Pb污染(Bhuiyan et al,2010)。研究区中Fe和Pb集中分布在有马尾松林地和煤矿区(刘国涛等,

2012),同时由于外运煤炭,交通流量大,并以大吨位超载运输车辆为主(张宝贵,2001),汽车尾气排放大,而导致Pb含量趋高。综上,梁滩河流域河水中Fe与Pb主要来源于内源赋存、采矿释放以及交通污染。

第三主成分中,Mn的贡献率为16.36%,所占权重系数为0.791。研究发现,关于梁滩河Mn元素的污染文献较少,高俊敏等(2013)只是对Mn在内的重金属元素作了简单的相关性分析,并未解释其来源。在研究区中,Mn和Fe含量变化趋势基本一致,但二者之间无明显相关性,这可能与研究期间降雨少,淋溶侵蚀作用弱有关。而Mn在低pH(还原)水中高度溶解(Liang et al,2018),这与表3中Mn含量与pH值呈显著负相关关系相对应,说明河水中Mn含量受水体环境影响。其中,在E河段,Mn最高的E3采样点分布有白市驿镇养殖基地。Mn是重要的微量元素肥料之一,在畜牧业和饲养业中,常在饲料中加进硫酸锰以保证牲畜的良好发育(黄子亮和杨家迪,2016),同时牲畜活动也会破坏土壤稳定性,排泄物更容易通过下渗或和养殖污水一起将Mn带入河流;在W河段,W5采样点的Mn含量最高,该地植被覆盖良好,地表土岩中自然赋存有一定的Mn元素;在L河段,L6和L7采样点的Mn含量都很高,样点周边主要为耕地和工厂用地,而农药和化肥的使用会导致土壤中Mn含量升高,并随农业种植灌溉将土壤中Mn元素带入水体(Chen et al,2008)。可见,梁滩河流域Mn污染来源于耕植施肥和畜牧养殖等农业活动的输入。

在研究中,Cr与其他重金属元素之间无显著相关性,其含量在各采样点分布较均匀,污染程度相似。但从插值分析的流域空间上看,Cr同Fe、Pb一起集中分布在林地和煤矿区周边,Cr元素也可能来自矿物和岩石中的本底值。此外,Cr也是畜禽生长发育必需的营养成分,在研究区中沿河的白市驿、西永、土主、回龙坝、歇马等镇养殖业尤其兴盛,而畜禽对Cr的吸收率低,使得其摄入的大部分Cr随排泄物排出,从而导致河水Cr污染(郭绍英等,2009)。

参考文献

杜利琼,夏非,张永战,等,2010.山区小流域污染与治理对策研究——以重庆市梁滩河流域为例[J].水资源保护,26(4):70-75.

高俊敏,张科,周彬,等,2013.三峡库区次级河流梁滩河重金属污染特征分析及风险评价[J].重庆大学学报,36(5):86-93.

郭绍英,吴春山,张江山,2009.畜禽养殖废水铬污染研究[J].环境科学导刊,28(4):43-46.

黄冠星,孙继朝,张英,等,2011.珠江三角洲污灌区地下水重金属含量及其相互关系[J].吉林大学学报(地球科学版),41(1):228-234.

黄子亮,杨家迪,2016.饲料中硒、锰、铬等微量元素在畜禽养殖中的应用及其检测技术研究[J].广东饲料,25(3):40-44.

李子锋,2021.重金属污染水体的环境保护处理措施分析[J].中国金属通报,(5):152-153.

刘国涛,金晓静,彭绪亚,等,2012.重庆市梁滩河沉积物重金属污染风险评价[J].中南大学学报(自然科学版),43(12):4962-4967.

刘柳,张岚,李琳,等,2013.健康风险评估研究进展[J].首都公共卫生,7(6):264-268.

刘蕊,张辉,勾昕,等,2014.我国污染物暴露人群健康风险评估研究进展——以重金属污染为例[C]//2014中国环境科学学会学术年会论文集,北京:中国学术期刊(光盘版)电子杂志社.

罗瑜,戴锡笠,王秀江,等,2012.3种插值法对重金属空间分布求解与对比分析[J].内江师范学院学报,27(12):7-10.

孟伟,范俊韬,张远,2015.流域水生态系统健康与生态文明建设[J].环境科学研究,28(10):1495-1500.

闵真真,马利民,宋厚燃,2012.三峡库区次级支流梁滩河底泥重金属污染调查及评价[J].环境科学与技术,35(3):155-158.

王天阳,王国祥,2007.昆承湖水质参数空间分布特征研究[J].环境科学学报,27(8):1384-1390.

熊秋林,赵文吉,束同同,等,2016.北京降尘重金属污染水平及其空间变异特征[J].环境科学研究,29(12):1743-1750.

张宝贵,2001.浅谈公路运煤车辆的污染及治理[J].山西交通科技,(4):60-62.

张国忠,2019.环渤海区域大气沉降对农田土壤重金属污染的影响及其防治对策研究[D].兰州:甘肃农业大学.

张海平,郝彩侠,郝敏霞,等,2015.主成分分析法在河流水质评价中的应用[J].河北建筑工程学院学报,33(3):52-55,60.

张伟燕,马龙,吉力力·阿不都外力,等,2019.博尔塔拉河地表水重金属来源分析及其污染评价[J].干旱区资源与环境,33(7):100-106.

郑学琴,李杨,吴林键,等,2012.三峡库区梁滩河流域水质污染状况研究[J].三峡环境与生态,34(3):24-28.

郑永林,王海燕,秦倩倩,等,2021.三峡库区笋溪河流域水质评价及其空间差异[J].水生态学杂志,42(4):1-9.

Bhuiyan M, Parvez L, Islam M A, et al,2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh[J]. Journal of Hazardous Materials, 173(1/2/3):384-392.

Chen T, Liu X M, Zhu M Z, et al,2008. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegeta-

- ble soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 151(1): 67-78.
- De Miguel E, Llama J F, Chacón E, et al, 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead[J]. *Atmospheric Environment*, 31(17): 2733-2740.
- Liang Z, Chen J, Jiang T, et al, 2018. Identification of the dominant hydrogeochemical processes and characterization of potential contaminants in groundwater in Qingyuan, China, by multivariate statistical analysis[J]. *RSC Advances*, 8(58): 33243-33255.
- Lu X W, Wang L J, Li L Y, et al, 2010. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1/2/3): 744-749.
- Pagotto C, Rmy N, Legret M, et al, 2001. Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway [J]. *Environmental Technology Letters*, 22 (3): 307-319.
- Pekey H, Karakas D, Bakog Lu M, 2004. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistic analyses[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 49(9/10): 809-818.
- Singh K P, Malik A, Sinha S, 2005. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques—a case study [J]. *Anal Chim Acta*, 538(1): 355-374.
- US EPA, 2009. Waste and Cleanup Risk Assessment. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Interim[R]. US EPA Office of Solid Waste Emergency Response: 3.
- Xiao J, Wang L, Deng L, et al, 2019. Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau [J]. *Science of The Total Environment*, 650: 2004-2012.
- Zeng X, Liu Y, You S, et al, 2015. Spatial distribution, health risk assessment and statistical source identification of the trace elements in surface water from the Xiangjiang River, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (12): 9400-9412.
- Zhang Y M, Li S A, Lai Y X, et al, 2019. Predicting future contents of soil heavy metals and related health risks by combining the models of source apportionment, soil metal accumulation and industrial economic theory[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171: 211-221.

(责任编辑 郑金秀)

Health Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution
in the Liangtan River Basin, Chongqing City

HE Shi-ji¹, ZHAO Rui-yi^{1,2,3}, LI Zhi-ting⁴, HUANG Shu-qing¹, LAI Xiao-hong¹

(1. School of Architecture and Urban Planning, Chongqing Jiaotong University,
Chongqing 400074, P.R. China;

2. 801 Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of
Geology & Mineral Resources, Jinan 250014, P.R. China;

3. Shandong Provincial Geo-mineral Engineering Exploration Institute, Jinan 250014, P.R. China;

4. School of Architecture and Planning, Chongqing College of Humanities,
Science & Technology, Chongqing 401524, P.R. China)

Abstract: Liangtan River basin is in the central urban area of Chongqing City, and it is heavily polluted by domestic garbage, domestic sewage, livestock production and agricultural non-point sources. In this study, we analyzed the spatial distribution and sources of heavy metal pollution in Liangtan River basin and evaluated the health risk of heavy metal pollution using US EPA Health Risk Assessment, inverse distance weighting (IDW), correlation analysis (CA) and principal component analysis (PCA). The aim was to provide scientific data to support conservation and treatment of water resources in the area. In December 2019, surface river water was sampled at 29 sites in the river basin for determination of six heavy metals: Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn. Results show: (1) The average content of the six heavy metals was in the order of Fe (367.20 μg/L) > Mn (160.79 μg/L) > Zn (36.63 μg/L) > Cr (8.14 μg/L) > Cu (6.10 μg/L) > Pb (0.66 μg/L). Concentrations of Cr, Cu, Pb and Zn met the Class III water quality standard for surface water (GB3838–2002), but the concentrations of Fe and Mn exceeded the standard at some sampling sites. (2) Direct ingestion (HQ_{ing}), dermal absorption (HQ_{der}) and the hazard index (HI) of all heavy metals were all less than 1, indicating that heavy metals in the Liangtan River Basin are not harmful to human health. The HI of the heavy metals was higher downstream than upstream, i.e., the downstream section was characterized by human activities, highly polluted by heavy metals and poses a higher health risk. (3) Correlation and principal component analysis show a significant correlation between Cu and Zn, and Fe and Pb, but Cr and Mn did not correlate with other heavy metals. Also, the first principal components of Cu and Zn were related to inputs from urban industrial production and vehicle emissions; Fe and Pb to natural geochemical processes and mining; and Mn perhaps from agricultural activities including farming, fertilization and livestock breeding.

Key words: heavy metal; health risk assessment; spatial distribution; pollution source; Liangtan River basin