

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022080302

朱恺或, 仝浩玉, 张大海, 等. 基于 PMF 模型的胶州湾地区主要河流表层沉积物中重金属污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 743-756.

ZHU Kaiyu, TONG haoyu, ZHANG Dahai, et al. Analysis of heavy metal pollution characteristics and sources in surface sediments of major rivers in the Jiaozhou Bay area based on the positive matrix factorization model[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (3): 743-756.

基于 PMF 模型的胶州湾地区主要河流表层沉积物中重金属污染特征及来源解析*

朱恺或 仝浩玉 张大海 姚 硕 李先国**

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛, 266100)

摘 要 为研究胶州湾地区主要河流表层沉积物重金属污染特征、污染来源及生态风险, 2021年6月采集了青岛市4条主要河流中的51个表层沉积物样品, 利用地累积指数、污染负荷指数和潜在生态风险指数法评估了重金属污染水平及其生态风险, 并采用正定矩阵因子分析模型(PMF)解析了重金属污染来源及其贡献率. 结果表明, 胶州湾区主要河流表层沉积物中As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg和Zn中值浓度分别为: 5.71、0.27、124.27、26.61、24.45、12.27、0.039、91.80 mg·kg⁻¹. 其中Cd、Cr、Cu、Hg和Zn的中值浓度均高于背景值, 有一定的富集; 地累积指数(I_{geo})法评价结果表明, 8种金属的 I_{geo} 依次为Cd(1.21)>Hg(0.79)>Cr(0.31)>Zn(0.18)>Cu(-0.21)>Ni(-0.65)>Pb(-1.00)>As(-1.34); 其中Cd的污染程度最高, Hg、Cr、Zn为轻度污染, 沉积物中Cu、Ni、Pb、As的 $I_{geo}<0$, 表明这4种金属可视为无污染. 污染负荷指数(PLI)结果显示, 4条河流采样点超标率依次为: 李村河(100%)>墨水河(85.7%)>大沽河(66.7%)>洋河(46.1%), 表明胶州湾东部流域污染较为严重; Hg和Cd对风险指数(RI)的贡献率最高, 分别为61.8%和27.7%, Hg对水生生物构成最大的潜在生态危害, 其次是Cd. 经PMF模型源解析可知本研究区域河流表层沉积物中重金属的主要来源依次是: 自然母质源(40.01%)>农业养殖源(27.88%)>工业活动源(17.01%)>大气沉降源(15.10%).

关键词 重金属, 源解析, 河流表层沉积物, 胶州湾区域, PMF.

Analysis of heavy metal pollution characteristics and sources in surface sediments of major rivers in the Jiaozhou Bay area based on the positive matrix factorization model

ZHU Kaiyu TONG haoyu ZHANG Dahai YAO Shuo LI Xianguo**

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology (Ocean University of China), Ministry of Education, Qingdao, 266100, China)

Abstract To study the pollution characteristics, sources, and ecological risk of heavy metals in surface sediments of major rivers in the Jiaozhou Bay area, Qingdao, 51 samples were collected in June 2021. The level of heavy metal pollution and the ecological risk were assessed using geo-accumulation index, pollution load index and potential ecological risk index methods. The positive

2022年8月3日收稿(Received: August 3, 2022).

* 国家自然科学基金(41276067)和山东省自然科学基金(ZR2019BB033)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41276067) and Shandong Province Natural Sciences Fund (ZR2019BB033).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 13863994750, E-mail: lixg@ouc.edu.cn

matrix factorization (PMF) model was employed to analyze the sources and their contributions to heavy metals. The results showed that the median concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg and Zn in the surface sediments of the rivers were 5.71, 0.27, 124.27, 26.61, 24.45, 12.27, 0.039 and 91.80 mg·kg⁻¹, respectively. The median concentrations of Cd, Cr, Cu, Ag and Zn were higher than the background values with enrichment. The geo-accumulation index (I_{geo}) of the 8 metals showed a decreasing order of Cd (1.21) > Hg (0.79) > Cr (0.31) > Zn (0.18) > Cu (-0.21) > Ni (-0.65) > Pb (-1.00) > As (-1.34). Among them, the contamination degree of Cd is the highest, with Hg, Cr and Zn being lightly contaminated. The negative values of I_{geo} for Cu, Ni, Pb and As in the sediment indicate that these four metals can be regarded as non-polluted. The results of pollution load index (PLI) showed that the standard-exceeding rates of the four rivers were in the order of Licun River (100%) > Moshui River (85.7%) > Dagu River (66.7%) > Yanghe River (46.1%), The PMF indicating the most serious pollution in the eastern watersheds of Jiaozhou Bay area. The highest contribution to risk index (RI) was observed for Hg and Cd with RIs of 61.8% and 27.7%, respectively. Mercury posed the highest potential ecological hazard to aquatic organisms, followed by Cd. Four major sources of heavy metals in the surface sediments of the rivers in the study area were identified, in the order of natural (40.01%)>farming and aquaculture (27.88%)>industrial activity (17.01%)>atmospheric deposition (15.10%).

Keywords heavy metals, source analysis, river sediments, Jiaozhou Bay area, PMF.

随着经济的快速增长和人口的增多,含有大量重金属的工业废水和生活污水排放到水环境中.这些重金属通过沉淀和絮凝作用沉积到河流、湖泊和海洋底部,从而使沉积物成为重金属的储存库^[1-2].重金属具有易积累,难降解,代谢抗性、生物毒性放大等特点^[3-4],产生毒性的同时会改变水生生态系统营养物质的组成、结构和功能^[5].一些重金属(如汞、镉和砷)容易在食物链中积累,对人类构成潜在的健康风险^[6-8].

位于青岛境内的胶州湾(JZB)是一个典型的半封闭式沿海海湾.墨水河、大沽河、洋河和李村河作为4条主要的入湾河流,不仅承担着城区景观娱乐的功能,更是运送工业废水,生活污水的通道.近年来JZB的重金属水平有所上升^[9-11].然而,研究范围主要集中在河口、潮间带及深水区^[10,12-14],缺乏对周围城市内入湾河流的研究,限制了对该地区重金属污染水平、特征、来源及生态风险的了解.

基于此,在胶州湾区4条主要入湾河流(大沽河、墨水河、洋河、李村河)采集了51个站位表层沉积物样品,测定了As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg和Zn等8种重金属元素含量,利用地理信息系统(GIS)绘制4条河流重金属的空间分布直方柱图;使用地累积指数、污染负荷指数、潜在生态风险指数法对重金属污染进行评估;基于以上分析,运用正定矩阵因子分析模型(PMF)解析了沉积物中重金属的来源和各来源的贡献率,为胶州湾区的重金属污染防治和周边城市经济可持续发展提供一定的科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 区域概况

青岛地处暖温带季风气候带,年平均气温为12.7℃,年平均降雨量为662.1 mm^[15].从1949年到2020年,青岛市人口从4.0×10⁶人增加到10.0×10⁶人,截止2020年废水排放总量达3.07×10⁴万吨^[16].胶州湾海湾有超过10条不同水沙负荷的季节性小河流流入,其中洋河,大沽河,墨水河,李村河为典型代表性河流,其流域面积分别为254 km²、4655.3 km²、41.52 km²、52.30 km².4条河流横穿主要城区,洋河和大沽河流域覆盖地多为郊区,人口相对较少但农业养殖业发达,李村河和墨水河则流经城市,人口密集,两侧多分布制造业、工厂以及交通枢纽.

1.2 样品采集

2021 年 6 月, 在 4 条河流中共布设了 51 个采样站位(图 1), 其中洋河布设 13 个站位(Y1—Y13), 大沽河布设 12 个站位(D1—D12), 墨水河布设 14 个站位(M1—M14), 李村河布设了 12 个站位(L1—L12). 用抓斗式沉积物采样器采得表层沉积物样品(≤ 10 cm)密封于干净的聚乙烯袋中, 保存在 4 °C 保温箱中, 并在数小时内运回实验室 -20 °C 下冷冻保存. 分析前, 沉积物样品冷冻干燥, 去除大块钙质生物碎屑以及岩石和植物碎片, 研磨后用 80 目筛子筛选备用.

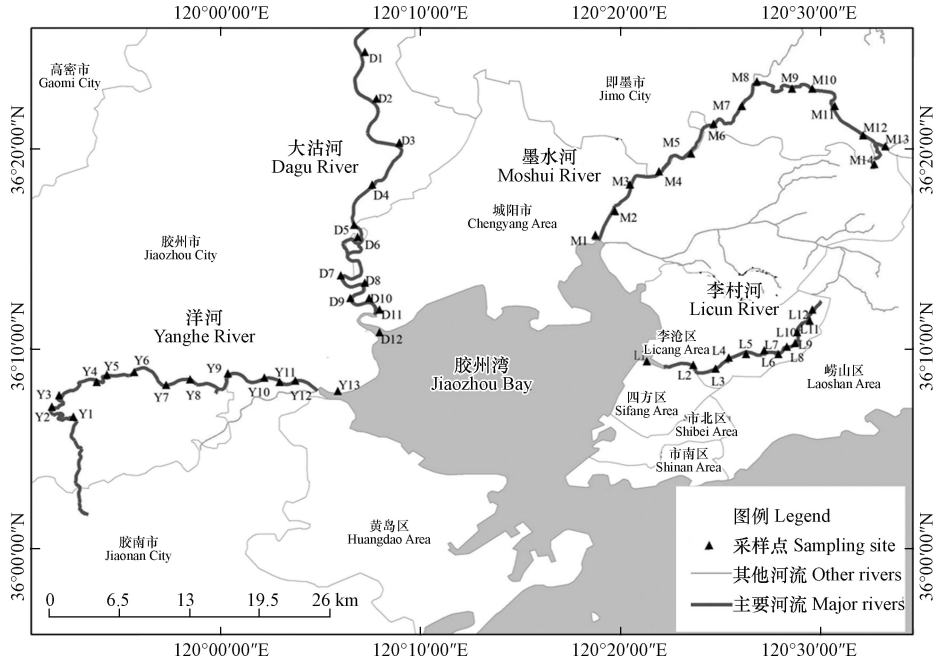


图 1 胶州湾区主要河流表层沉积物采样点分布示意

Fig.1 Distribution of sampling sites of surface sediments of major rivers in the Jiaozhou Bay area

1.3 重金属含量测定

采用 EPA200.2—1994^[17] 和 EPA200.7—1994^[18] 方法, 取 0.5 g 样品放入聚四氟乙烯消解管中, 其中加入 4 mL HNO₃ (1:1) 和 10 mL HCL (1:4) 进行消解, 将消解管放置在 85 °C 电热板上加热赶酸 12 h, 消解后采用 ICP-MS (ThermoFisher ICAP-6300) 进行测定. 沉积物中 Hg 的测定参照 EPA 7474^[19] 方法, 将样品置于玻璃安瓿瓶中, 加入 HNO₃ 及纯水, 火焰喷枪封口后放入高压灭菌锅消解 1 h, 使用总汞自动分析仪(BROOKS RAND MERX)进行测定.

1.4 质量控制与保证

从样品采集到实验分析全程避免与金属物品接触, 消解管在使用后用酸缸浸泡 24 h 后再进行下一次使用. 利用空白实验、平行实验和检测沉积物成分分析标准物质(PACS-3)、总汞沉积物标准物质(ERM-CC580)进行质控. 平行实验重金属浓度的相对标准偏差在 5%—10%, 所测标准物质回收率在 85%—103%; 总 Hg 浓度的相对标准偏差均小于 5%, 所测标准物质回收率在 88%—102%. 均符合方法要求.

1.5 重金属污染评价方法及源解析

1.5.1 地累积指数法

Muller^[20] 建立的地累积指数法是常用的重金属污染评估方法^[21-22]. 用公式表达为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5B_i} \right)$$

其中, C_i 代表沉积物样品中重金属 i 的实际测定浓度值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); B_i 代表重金属 i 的自然土壤背景值, 本文采用山东省土壤元素背景值^[23](表 1); 1.5 为系数, 污染等级划分见表 2.

表 1 山东省土壤背景值(mg·kg⁻¹)^[23]Table 1 Background values of soils in Shandong Province (mg·kg⁻¹)^[23]

| 元素 Element | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Hg | Zn |
|------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 含量 Concentration | 9.30 | 0.08 | 66.00 | 24.00 | 25.80 | 25.80 | 0.0198 | 63.50 |

表 2 地累积指数污染等级

Table 2 Degree of heavy metal pollution in sediments according to geo-accumulation index

| I_{geo} | <0 | 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | >5 |
|-------------|-----|-----|------|-------|-----|--------|------|
| 级别 Level | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 污染程度 Degree | 无污染 | 轻污染 | 中度污染 | 中-强污染 | 强污染 | 强-极强污染 | 极强污染 |

1.5.2 污染负荷指数法

污染负荷指数法由 Tomlinson^[24] 在 1980 年提出,该方法可以对沉积物或土壤等环境介质中重金属的污染程度作出评价^[25].其计算公式如下:

$$PLI = \left(\frac{C_i^1}{C_B^1} + \frac{C_i^2}{C_B^2} + \dots + \frac{C_i^n}{C_B^n} \right)^{\frac{1}{n}}$$

其中, C_i^n 为样品中重金属元素的质量浓度(mg·kg⁻¹), C_B^n 为元素在土壤中的背景值,本研究选用山东省土壤背景值(mg·kg⁻¹)见表 1; n 为测量重金属的个数.该方法评价原则见表 3.

表 3 污染负荷指数分级标准^[24]Table 3 Pollution load index of heavy metals in sediments^[24]

| PLI | ≤1 | 1—2 | 2—3 | ≥3 |
|-------------|-----|------|-----|------|
| 污染程度 Degree | 无污染 | 中度污染 | 强污染 | 极强污染 |

1.5.3 潜在生态风险指数法

Hakanson^[26] 在 1980 年提出该方法,是用来评估重金属生态风险的最常用方法^[27-28],其计算公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_i^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{B_i}$$

其中, C_i 是样品中重金属元素的质量浓度(mg·kg⁻¹); B_i 为元素在土壤中的背景值; C_i^i 为单个重金属的污染指数, E_r^i 为潜在生态风险系数, T_r^i 为某元素的毒性响应系数.风险指数评估等级标准见表 4.

表 4 潜在生态风险评估指标与等级划分^[26]Table 4 4 Potential ecological risk assessment indicators and classification^[26]

| E_r^i | RI | 潜在生态风险程度分级 Potential ecological risk level classification |
|---------|---------|--|
| <40 | <150 | 低风险 |
| 40—80 | 150—300 | 中风险 |
| 80—160 | 300—600 | 较高风险 |
| 160—320 | >600 | 高风险 |
| >320 | — | 极高风险 |

1.5.4 正定矩阵因子分解模型

Paatero^[29] 在 1994 年首次提出正定矩阵因子分解模型(PMF),该模型是经过改进的用于源分配的因子分析受体模型,2014 年美国环保局曾建议用于识别大气污染源^[30].其计算方法如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2$$

若:

$$C \leq \text{MDL}, u_{ij} = \frac{5}{6} \text{MDL}$$

否则:

$$u_{ij} = \sqrt{(\text{Errorfraction} \times C)^2 + \left(\frac{\text{MDL}}{2}\right)^2}$$

1.6 重金属源解析

用 Excel 2010 和 Origin 2018 处理数据和作图; 使用 SPSS 17.0 对重金属之间相关性进行分析; 采样点图和空间分布直方柱图利用 ArcGIS 10.2 软件进行绘制; 沉积物重金属源解析用 USEPA PMF 5.0 完成。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 胶州湾区主要河流表层沉积物重金属含量

胶州湾河流表层沉积物中重金属含量统计值见表 5。结果显示, 胶州湾区主要河流表层沉积物中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg 和 Zn 中值浓度分别为: 5.71、0.27、124.27、26.61、24.45、12.27、0.039、91.80 mg·kg⁻¹。在大沽河表层沉积物中 8 种重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg、Zn 中值浓度分别为 6.08、0.23、99.06、21.00、21.73、13.59、0.027、80.58 mg·kg⁻¹。河流沉积物是整个流域中地表物质在风化作用下产生的^[31], 因此河流沉积物中重金属含量与流域内土壤的重金属含量密切相关, 与土壤背景值^[23]相比 Cd、Cr、Hg、Zn 的中值浓度要高于其数值, 分别是背景值的 2.88、1.50、1.36、1.27 倍。大沽河于 2014 年建成九座拦河大坝, 大坝的建成影响了河流内污染物的运输, 与建坝前大沽河表层沉积物中重金属污染情况^[13]对比发现, Cr、Cu、Ni、Zn、Cd、Pb 的平均值含量均有下降, 其中 Cu、Ni、Zn 3 种重金属的含量下降最为显著, 分别降低了 78.60%、69.06% 和 37.93%。说明大坝的建设明显改善了河流内生态环境, 降低了表层沉积物中重金属的含量。

在墨水河表层沉积物中 8 种重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg、Zn 中值浓度分别为 6.66、0.36、142.71、32.36、30.42、26.86、0.087、124.04 mg·kg⁻¹, 除 As 外其余重金属含量均高于土壤背景值, Cd 的超标倍数最高为 4.50 倍, Hg 的超标倍数其次为 4.39 倍。观察对比洋河表层沉积物中 8 种重金属元素发现 Cd、Cr 均有超标。在李村河表层沉积物中, Hg 中值浓度超标倍数最高为 8.67 倍, 说明 Hg 的污染在李村河流域最为严峻。整体对比发现胶州湾内主要河流中 Ni、Pb、As 的中值浓度要低于其含量, 而 Cd、Cr、Cu、Hg 和 Zn 的中值浓度则高于背景值, 分别是背景值的 3.38、1.88、1.10、1.97、1.45 倍, 表明在研究区域内这 5 种重金属均有一定程度的富集, Cd 和 Hg 最为严重。通过对比 4 条河流数值发现 Cr、Cu、Zn 的最大值均出现在墨水河站位, 分别为 341.98、210.52、628.48 mg·kg⁻¹, 分别是背景值的 5.18、8.77、9.90 倍, 而 Cd 和 Hg 的最大值均出现在李村河站位分别为 0.84 mg·kg⁻¹、1.205 mg·kg⁻¹, 是背景值的 10.50 倍和 60.86 倍。

变异系数(CV)反映了重金属分布在空间上的均匀程度, 变异系数越高, 表明重金属的区域分布受人类活动制约越明显。当 CV≤0.2 时变异程度较低、0.2—0.51 为中等变异、0.51—1 为高度变异、>1 时变异程度为极高^[32]。较低变异程度说明污染源类似或来自面源污染, 而高变异程度说明污染源差异较大或存在突出的点源污染^[33]。根据这个标准对表 5 中各河流变异系数分析发现: 在大沽河流域中 Zn 的变异系数较高属于高度变异; 在墨水河流域中 Cu、Zn 和 Hg 都属于高度变异, 受人类活动影响较大; 在洋河流域中 Zn 和 Hg 的变异程度为极高, 由表 5 数据观察得 Zn 和 Hg 的最大值分别是其中间值的 13.47 倍和 62.0 倍, 说明洋河存在较明显的点源污染; 在李村河流域中 Hg 属于极高变异程度, 其最大值是土壤背景值的 60.86 倍。整体分析胶州湾内主要河流发现 As、Cr、Ni 属于中度变异, Cd、Pb、Zn、Cu 属于高变异, Hg 属于极高变异程度。

表 5 胶州湾区主要河流表层沉积物中重金属含量(mg·kg⁻¹)Table 5 Heavy metal content in surface sediments of major rivers in the Jiaozhou Bay area(mg·kg⁻¹)

| 采样河流 Sampling river | 元素 Element | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Hg | Zn |
|---|---------------|-------|------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| 大沽河 Dagu river | 最大值 Max | 9.38 | 0.32 | 192.68 | 49.70 | 28.40 | 17.39 | 0.067 | 102.24 |
| | 最小值 Min | 3.17 | 0.12 | 54.65 | 12.16 | 15.75 | 8.86 | 0.011 | 54.73 |
| | 中间值 Mid | 6.08 | 0.23 | 99.06 | 21.00 | 21.73 | 13.59 | 0.027 | 80.58 |
| | 标准差 SD | 1.99 | 0.06 | 37.46 | 9.67 | 4.51 | 2.65 | 0.015 | 14.11 |
| | 平均值 Mean | 6.08 | 0.23 | 109.76 | 23.16 | 21.63 | 13.43 | 0.030 | 78.70 |
| | 变异系数 CV | 0.33 | 0.24 | 0.34 | 0.42 | 0.21 | 0.20 | 0.18 | 0.52 |
| 墨水河 Moshui river | 最大值 Max | 12.28 | 0.58 | 341.98 | 210.52 | 46.04 | 37.28 | 0.394 | 628.48 |
| | 最小值 Min | 1.71 | 0.14 | 47.14 | 21.08 | 16.80 | 11.77 | 0.003 | 55.20 |
| | 中间值 Mid | 6.66 | 0.36 | 142.71 | 32.36 | 30.42 | 26.86 | 0.087 | 124.04 |
| | 平均值 Mean | 6.65 | 0.35 | 147.85 | 71.66 | 30.62 | 24.78 | 0.133 | 183.43 |
| | 标准差 SD | 2.89 | 0.13 | 67.12 | 60.89 | 8.49 | 7.35 | 0.125 | 157.98 |
| | 变异系数 CV | 0.43 | 0.36 | 0.45 | 0.85 | 0.28 | 0.30 | 0.86 | 0.94 |
| 洋河 Yanghe river | 最大值 Max | 9.10 | 0.40 | 283.85 | 30.97 | 47.66 | 22.87 | 0.50 | 450.48 |
| | 最小值 Min | 2.56 | 0.10 | 62.58 | 12.07 | 14.48 | 7.49 | 0.008 | 33.44 |
| | 中间值 Mid | 4.44 | 0.23 | 124.27 | 21.36 | 21.74 | 11.86 | 0.013 | 51.69 |
| | 平均值 Mean | 5.38 | 0.22 | 134.73 | 21.38 | 23.40 | 12.54 | 0.053 | 93.78 |
| | 标准差 SD | 1.99 | 0.08 | 55.39 | 4.98 | 8.20 | 3.75 | 0.129 | 108.84 |
| | 变异系数 CV | 0.37 | 0.38 | 0.41 | 0.23 | 0.35 | 0.30 | 2.45 | 1.16 |
| 李村河 Licun river | 最大值 Max | 8.37 | 0.84 | 206.04 | 95.80 | 33.99 | 54.55 | 1.205 | 300.58 |
| | 最小值 Min | 3.09 | 0.31 | 70.29 | 18.94 | 18.00 | 19.00 | 0.018 | 98.17 |
| | 中间值 Mid | 5.23 | 0.54 | 127.03 | 36.39 | 26.98 | 40.29 | 0.172 | 213.13 |
| | 平均值 Mean | 5.53 | 0.53 | 132.46 | 45.22 | 26.81 | 39.45 | 0.342 | 200.15 |
| | 标准差 SD | 1.34 | 0.15 | 33.70 | 25.23 | 4.75 | 9.49 | 0.38 | 60.27 |
| | 变异系数 CV | 0.24 | 0.29 | 0.25 | 0.56 | 0.18 | 0.24 | 1.10 | 0.30 |
| 胶州湾主要河流 major rivers in the Jiaozhou Bay area | 最大值 Max | 12.28 | 0.84 | 341.98 | 210.52 | 47.66 | 54.55 | 1.205 | 628.48 |
| | 最小值 Min | 1.71 | 0.10 | 47.14 | 12.07 | 14.48 | 7.49 | 0.003 | 33.44 |
| | 中间值 Mid | 5.71 | 0.27 | 124.27 | 26.61 | 24.45 | 12.27 | 0.039 | 91.80 |
| | 平均值 Mean | 5.93 | 0.33 | 131.93 | 41.21 | 25.77 | 22.44 | 0.138 | 139.87 |
| | 标准差 SD | 2.22 | 0.17 | 52.95 | 40.39 | 7.69 | 12.45 | 0.238 | 116.49 |
| | 变异系数 CV | 0.37 | 0.50 | 0.40 | 0.98 | 0.30 | 0.55 | 1.73 | 0.83 |
| 土壤背景值 | | 9.30 | 0.08 | 66.00 | 24.00 | 25.80 | 25.80 | 0.0198 | 63.50 |

与胶州湾内以及其他城市河流重金属含量相比(表 6), 胶州湾区主要河流中 Cr、Hg、Cu、Zn 的含量要高于海湾以及潮间带. 河流两岸常常伴随着复杂的人类活动, 重金属会通过大气沉降, 地表环流等方式进入到沉积物中, 其中的重金属经过絮凝后二次释放进而污染水体, 随着河流流向汇入海湾. 在以上研究中可以明显发现海湾中靠近河口和潮间带的重金属含量要明显比海湾内的重金属含量高, 说明河流是向海洋内输入污染源的重要途径, 海洋环境的持续性发展离不开河流源头污染的治理.

与其他城市河流相比, 胶州湾区河流沉积物的金属 Cr 的含量要明显更高. Cr 通常为做一种添加剂加入在饲料中, 可以加快牲畜的成长速率, 降低患病风险, 在农业生产中经常使用的磷肥中通常含有 Cr^[34]. 这也是人类活动较少的洋河和大沽河 Cr 含量居高不下的原因. 这两条河地处郊区, 畜牧业发达, 土壤利用类型多为农业用地, 饲料和化肥的施用增加了 Cr 进入到环境中的风险, 并且研究表明 4 条河流所在的青岛市其磷肥使用情况较为严重, 根据环境风险评价模式评价结果显示其风险程度为严重风险^[35]. 磷肥在农业活动中的过量添加致使多余化肥流失从而污染土壤造成重金属 Cr 的富集. 胶州湾区主要河流中 As、Cd 含量明显低于宝鸡市河流, 主要原因是宝鸡市工业分布更加密集. 作为燃料燃烧的代表性元素, As 和 Cd 会在工业生产中伴随热量产能进行释放, 相比于青岛以轻工业和旅游为代表, 宝鸡市这两种金属的污染要更加严重, 这和它的主要经济模式有关. 综合来看胶州湾区主要河流重金属污染水平属于中等.

表 6 与其他区域沉积物中重金属含量对比($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 6 Comparison of heavy metal content in sediments with other areas($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

| 研究区域 Study area | 时间 Time | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Hg | Zn | 文献 Literature sources |
|---|------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------------------------|
| 胶州湾海域Jiaozhou Bay | 2019 | 8.54 | 0.10 | 62.94 | 30.15 | — | 30.58 | 0.110 | 85.50 | [10] |
| 胶州湾潮间带Intertidal Jiaozhou Bay | 2016 | 9.20 | 0.42 | 69.9 | 38.8 | — | 55.2 | — | 107.4 | [9] |
| 小清河流域Xiaoqing River | 2016 | 8.38 | 0.399 | 88.1 | 20.00 | 17.875 | 7.04 | 0.118 | — | [36] |
| 长江中游The middle reaches of the Yangtze River | 2020 | 5.30 | 0.100 | 45.60 | 19.20 | — | 17.30 | 0.134 | 67.60 | [37] |
| 宝鸡市河流Baoji River | 2020 | 30.11 | 1.45 | 57.57 | 56.56 | 31.80 | 15.70 | — | 493.34 | [22] |
| 北京市特征河流Typical River in Beijing | 2020 | 7.07 | 0.35 | 34.79 | 27.96 | 20.93 | 13.22 | 0.75 | 127.28 | [38] |
| 本研究This study | 2020 | 5.93 | 0.17 | 131.93 | 41.21 | 25.77 | 22.44 | 0.138 | 139.87 | — |

2.2 胶州湾区主要河流表层沉积物重金属含量空间分布

本研究采用 Arcgis10.2 绘制各采样点河流表层沉积物中 8 种重金属含量的空间分布直方柱图, 结果见图 2. 胶州湾流域地形呈四周高中间低的趋势, 4 条河流呈放射状自发源地向海湾汇流. 从图中可知 Cr 在洋河流域部分站点含量较高, Cu、Zn 两种重金属在墨水河流域有着明显的污染情况, Hg、Pb、Cd 在李村河流域污染较为严重, Ni 的富集情况在墨水河、李村河流域体现得较为明显. 由于 As、Ni、Pb 平均浓度低于背景值, 以下不进行讨论.

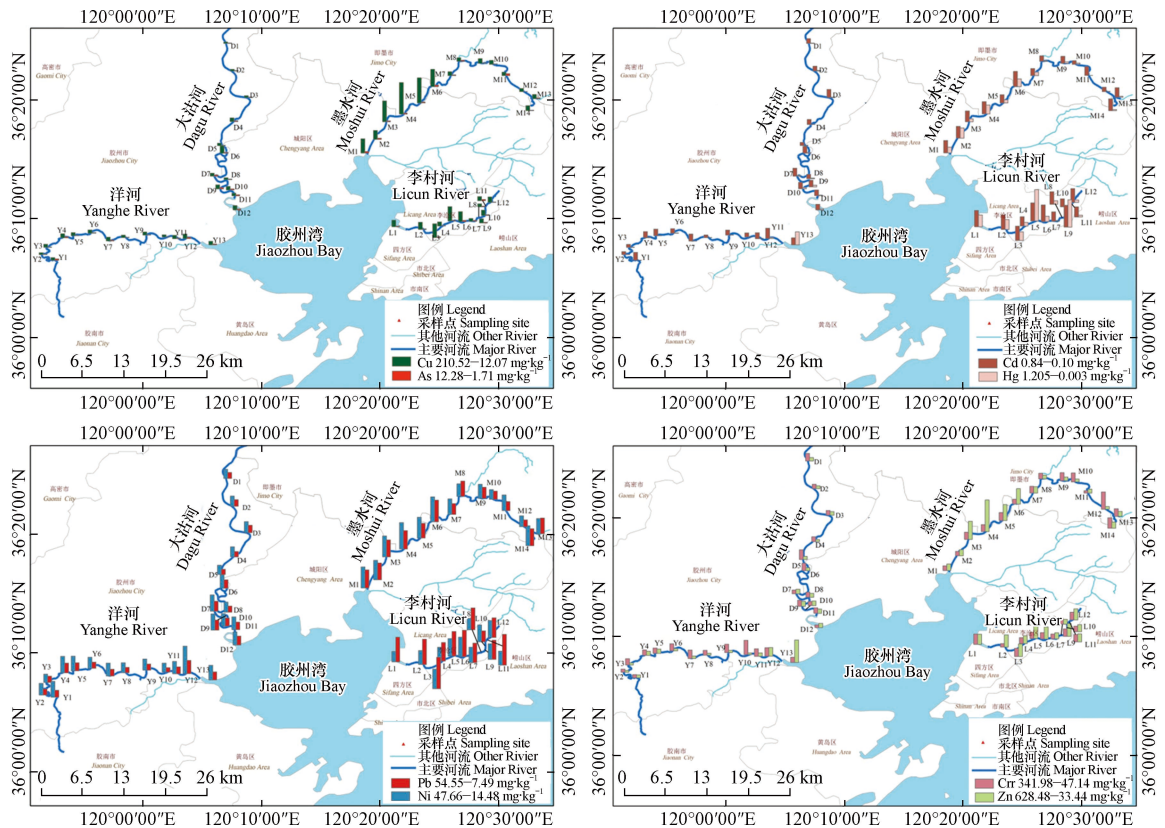


图 2 表层沉积物中重金属含量空间分布

Fig.2 Spatial distribution of heavy metals contents in surface sediments

从图 2 可以看出, 重金属 Cu 和 Zn 的污染主要分布在墨水河流域, 其中 M4、M5、M63 处站点污染较为严重, 在实地采样时发现此区域内分布着多家机械加工工厂, 建材市场, 研究表明 Cu、Zn 是工业扬尘的主要来源^[39], 并且伴随加工废水的排放会加剧河流的污染, 这两种金属在这 3 个站点的污染情况比周围站点更加明显. Zn 在洋河 Y13 站点的污染情况明显比洋河其余站点的污染情况要严重, 调查发现洋河河口附近分布着小规模工业产业园, 在加工生产过程中可能会造成 Zn 的释放, 加剧环境污

染. Cr 的主要污染体现在墨水河的 M12 和洋河的 Y10 站位, 先前的研究表明在养殖饲料中会添加一定量的 Cr, 除此之外, 动物粪便中也含有大量的重金属, 这主要是与它们摄入的饲料有关, 研究发现鸡粪中 Cr 的含量较高^[34]. 野外采样时发现在 M12 站点上游分布着鹤鹑养殖场, 附近分布一个大型蛋鸡场. 在 Y10 站点采样时观察到附近村庄有家养禽畜现象, 在使用粪便堆肥过程中, 禽畜粪便中的重金属会随着粪便分解进入到环境中. 从而推断 Cr 的污染主要是由农业活动造成的.

Hg 的主要污染集中在李村河流域, 除 L4、L6、L7、L10 站点外, 其余站点都有着明显的污染情况, 在 L1、L5、L9 站点富集情况最为严重, Hg 由于其高挥发性, 可远距离迁移, 挥发到空气黏附于尘埃中, 随着大气沉降参与到环境中, 燃煤、燃油、电池废弃物等都是 Hg 的主要来源^[40], 李村河流域人口密集, 交通发达, 其中 L5 站点地处行政区中心地带, 地铁交汇枢纽, L1 区域内有着大型火车站, Hg 的富集可能是受到附近交通燃油和远距离迁移等方式的影响, 此外, 洋河 Y13 站点也有着明显的 Hg 的污染, 调查发现其沿岸分布着石油化工公司, 可能与此有关. 与 Hg 类似, Cd 的污染也主要表现在李村河流域, L1、L5、L9 站点最为显著, 结合实地考察发现, L1 站点是李村河流向胶州湾的入海口, 同时也是胶州湾大桥的始发点, 车流量大. L5 站点位于李村河流经的最繁华商区, 是地铁交汇的交通枢纽, 人类活动频繁, 汽车尾气排放量大. 研究发现 Cd 的释放与化石燃料, 石油燃烧有着密切关系^[41]. L9 站点位于金水河与李村河交汇处, 推测由于两河交汇, 泥沙堆积, 造成重金属的富集.

整体来看 4 条河流表层沉积物中重金属富集情况基本符合上游自下游逐渐增加的趋势, 胶州湾东部墨水河、李村河流域重金属污染情况明显比胶州湾西部洋河、大沽河流域更加严重. 这主要是由于青岛市工业区分布在胶州湾东部流域, 流域内两条河流沉积物重金属含量受泥沙堆积、工业污染及人类活动等影响所致.

2.3 胶州湾区主要河流污染状况评估

2.3.1 地质累积指数法

地累积指数 (I_{geo}) 统计结果见图 3.

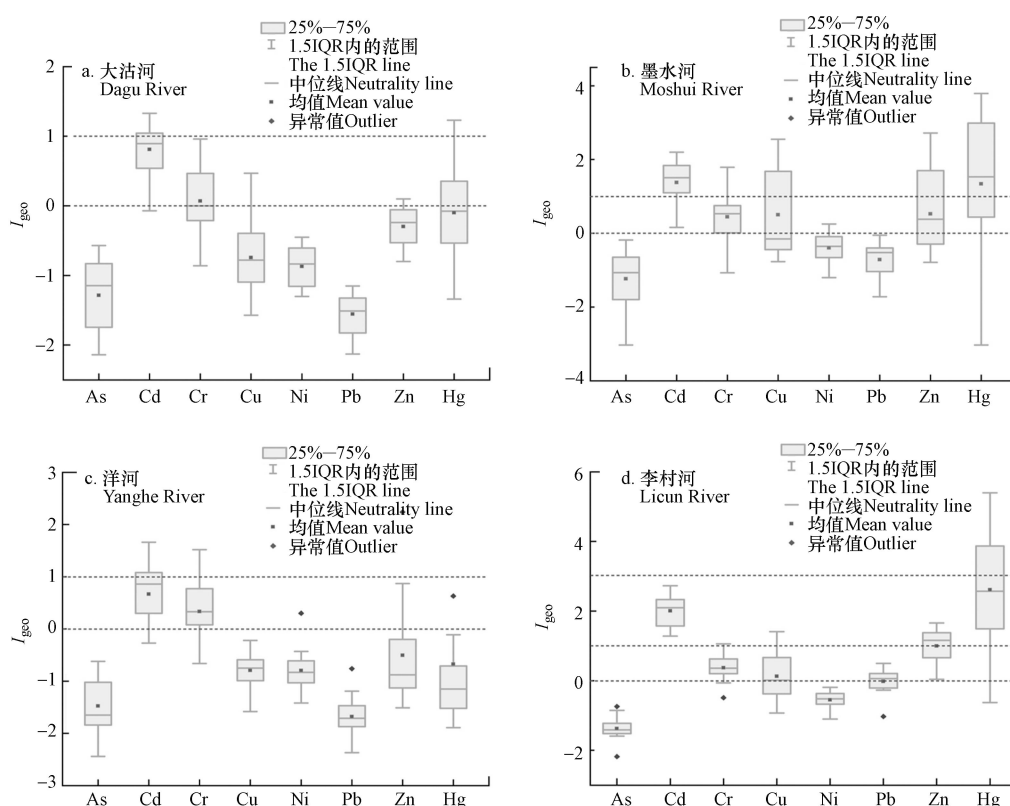


图 3 河流表层沉积物中重金属的地累积指数

Fig.3 Index of geoaccumulation (I_{geo}) of heavy metals in surface sediments of rivers

8 种金属的平均地累积指数从大到小排序为: Cd(1.21)>Hg(0.79)>Cr(0.31)>Zn(0.18)>Cu(-0.21)>Ni(-0.65)>Pb(-1.00)>As(-1.34), Cu、Ni、Pb、As 均值皆小于 0 可视为无污染, Hg、Cr、Zn 均值大于 0 小于 1 可视为轻度污染, 而 Cd 均值为 1.21 属于中度污染. 从 4 条河流域来看, 墨水河和李村河污染情况相比洋河和大沽河严重.

在洋河和大沽河中除 Cd、Cr 及少部分站点的 Zn、Hg 地累积指数含量在轻度污染外, 其余金属均可视为无污染. 而李村河和墨水河除 As 含量可视为无污染外, 其余金属均有轻度到中度污染. 其中李村河中部分站点 Hg 的污染程度达到强污染级别, 污染程度严重, 亟需关注. 其他的类似研究也报道了 Cd、Hg、Zn 在环境中的较高积累^[42-43], 主要归因于人为来源^[44].

2.3.2 污染负荷指数法

本研究计算了污染负荷指数(PLI)为胶州湾主要河流表层沉积物中重金属污染情况提供一个较全面的评估. 计算结果如图 4 所示. 在本研究中 4 条河流的 PLI 范围为 0.6—3.6, PLI 值大于 1 视为有污染发生^[24]. 4 条河流均值从大到小排序为李村河(2.3)>墨水河(1.9)>大沽河(1.1)>洋河(1.0), 李村河属于中度污染, 采样点超标率为 100%. 墨水河和大沽河属于轻度污染, 采样点超标率分别为 85.7% 和 66.7%, 洋河污染负荷指数均值为 1, 超标率为 46.10%. 墨水河的 M4、M6 以及李村河的 L5、L9 站位都为极强污染程度, 应结合站点实际情况进行一定治理.

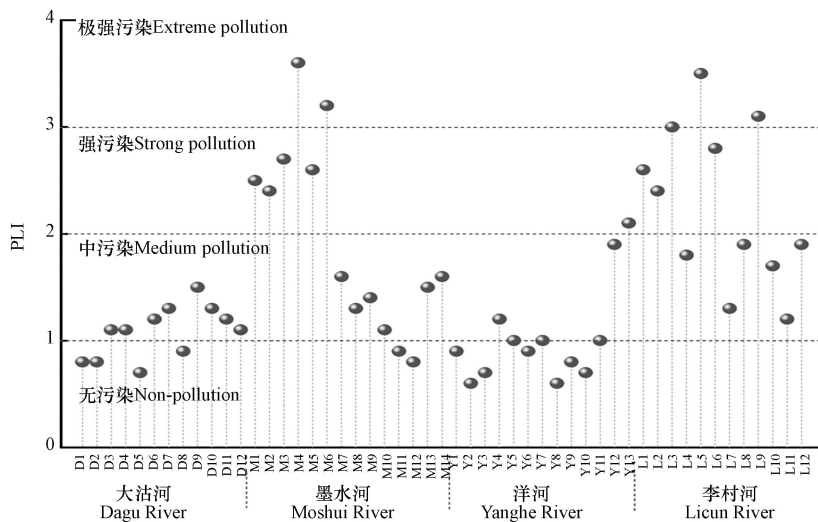


图 4 河流表层沉积物中重金属的污染负荷指数

Fig.4 Pollution load index (PLI) of heavy metals in surface sediments of river

2.3.3 潜在生态风险指数法

胶州湾主要河流表层沉积物中重金属潜在生态风险指数(RI)如图 5 所示, RI 值在 4 条河流的采样点之间差异很大, 范围为 71.21—2720.23. 平均 RI 值从大到小为: 李村河(918.24)>墨水河(439.06)>大沽河(209.42)>洋河(168.15). 总体而言, 胶州湾东部流域李村河墨水河污染较为严重, 潜在生态风险较大, 对比地累积指数法, 污染负荷指数法评估结果, 三种方法结论类似.

4 条河流中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 对 RI 的贡献率分别为 1.4%、27.7%、0.9%、1.9%、1.1%、1.0%、0.5% 和 61.8%. 其中 Hg 的贡献最大, 其次为 Cd. 对比重金属空间分布图(图 2)发现在潜在生态风险最大的李村河流域中 Cd 和 Hg 的污染较为严重, 而李村河也是 4 条河流中生态风险级别最高的. 对比以往其他研究, 胶州湾沉积物、河口、潮间带^[9-10, 14]都呈现出较高的 Hg 元素的富集情况. 相比于河流, 海湾中的 Cd 富集情况较低的初步判断是由于胶州湾表层沉积物中重金属以自然来源为主, 受人为影响较小^[45].

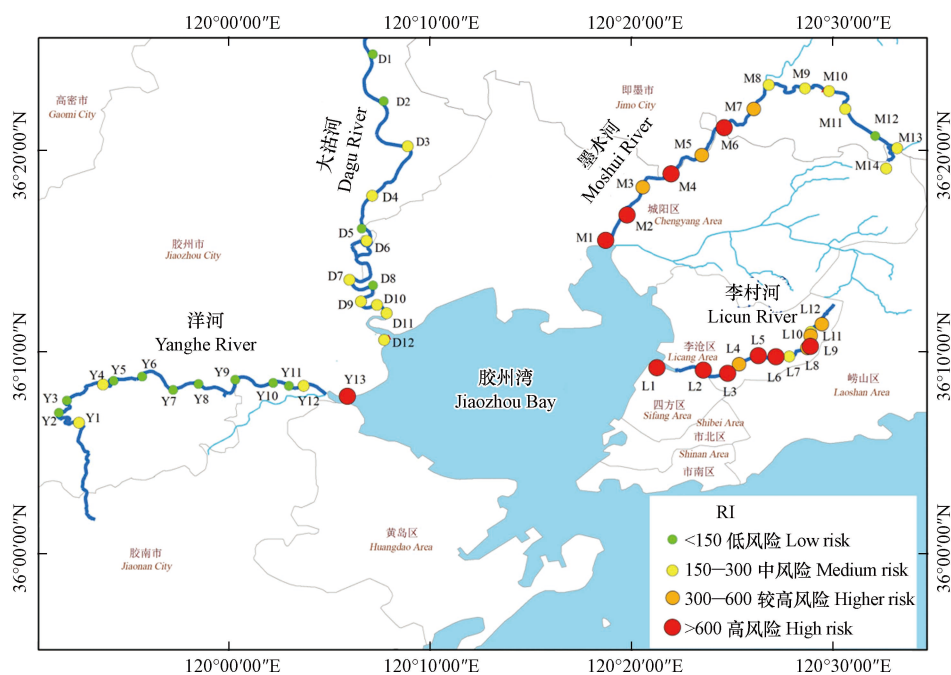


图5 河流表层沉积物中重金属的潜在生态风险评价

Fig.5 Evaluation of potential ecological risk of heavy metals in river surface sediments

2.4 胶州湾区主要河流表层沉积物重金属来源解析

2.4.1 相关性分析

在探究重金属在河流表层沉积物中的污染情况时,分析重金属的来源是研究的重要一环,可以为重金属的污染防治提供有力证明.用 SPSS 17.0 进行 Pearson 相关性分析,其结果见表 7.

表 7 河流表层沉积物重金属之间相关性分析

Table 7 Correlation analysis of heavy metals in surface sediments of river

| 元素 Elements | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | Hg |
|----------------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|----|
| As | 1 | | | | | | | |
| Cd | 0.299* | 1 | | | | | | |
| Cr | -0.547** | -0.029 | 1 | | | | | |
| Cu | 0.269 | 0.475** | 0.019 | 1 | | | | |
| Ni | 0.576** | 0.548** | -0.133 | 0.685** | 1 | | | |
| Pb | 0.206 | 0.919** | -0.002 | 0.478** | 0.495** | 1 | | |
| Zn | 0.210 | 0.608** | -0.018 | 0.798** | 0.639** | 0.590** | 1 | |
| Hg | 0.084 | 0.747** | -0.014 | 0.377** | 0.245 | 0.659** | 0.581** | 1 |

注: *表示在0.05级别(双尾)相关性显著, **表示在0.01级别(双尾)相关性显著

* Significance at the 0.05 probability level, ** Significance at the 0.01 probability level.

若重金属元素之间相关性显著,证明重金属之间污染源有一定相似性或在空间分配上符合同样的规律,例如污染源在地理位置上相近等.从表 7 可知, Ni、Cd、Cu、Zn 和 Pb 两两之间相关性显著 ($P < 0.01$), Hg 与 Cd、Cu、Zn、Pb 呈显著性正相关 ($P < 0.01$), Ni 和 As 之间相关性显著 ($P < 0.01$), 而 As 与 Cd 之间呈弱相关 (< 0.05). 这一结果说明这些具有显著正相关性的元素之间可能具有相似的来源.而 Cr 和其余 7 种重金属之间皆无相关性.

2.4.2 基于 PMF 的重金属来源及相对贡献率

将 51 个表层沉积物样品的 8 种重金属的浓度和不确定浓度用 EPA PM 5.0 软件进行分析.分析结果如图 6 所示.

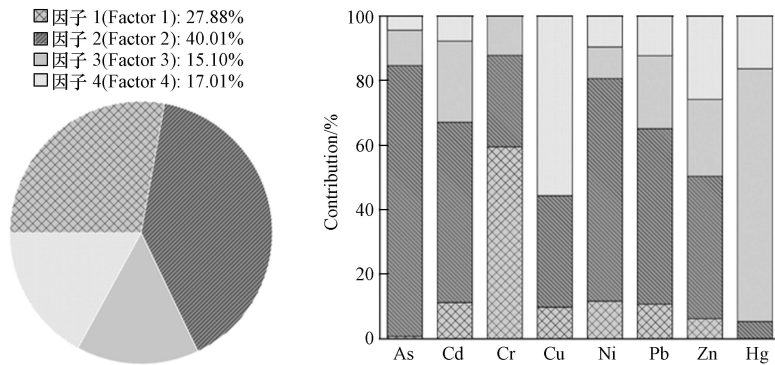


图 6 各污染源因子占比及重金属贡献率

Fig.6 The proportion of each pollution source factor and the contribution rate of heavy metals

因子 1 解释了 27.88% 的重金属来源, 其中 Cr 为因子 1 的代表性元素, 占比为 59.44%。相关性分析结果表明 Cr 和其他重金属都不呈现显著性相关, 说明 Cr 的污染来源与另外 7 种金属没有相似性。根据重金属空间分布图(图 2)发现 Cr 在大沽河、洋河以及墨水河上游有着明显的富集情况, 地累积指数法显示 Cr 在洋河及大沽河中污染程度为轻度。研究表明在饲养牲畜以及土壤施肥过程中会增加重金属进入环境中的风险^[34], 鸡粪猪粪等牲畜排泄物作为有机肥在施用到土壤中的时候会增加土壤中 Cr 含量的增加^[46]。其中的重金属会随着养殖废水以及土壤堆肥等途径进入到环境中形成富集, 这几处城镇分布稀疏及人类活动程度低, 但农业养殖业发达。因此将因子 1 定义为农业养殖源。

因子 2 解释了 40.01% 的重金属来源, 其中 As、Ni 都有很高的贡献率分别为 83.91%、69.02%。研究发现 Ni 与生成岩石的土壤母质有关, 在成壤过程中广泛存在^[47]。As 和 Ni 的变异程度较低, 分别为 0.37 和 0.30, 说明这两类金属受人类活动影响程度较小。在地累积指数评价方法中发现 As 和 Ni 属于无污染级别, 潜在生态风险指数法显示 As 和 Ni 对 RI 的贡献率分别是 1.4% 和 1.1%, 对潜在生态风险指数贡献较低, 且他们的均值都低于山东省土壤背景值, 可以被认为来自于自然地质背景中。根据 Pearson 相关性分析发现, As 和 Ni 在 $P < 0.01$ 水平上相关性显著, 说明二者有着相似的来源。根据图 6 可以看出因子 2 在各个金属中均有分布, 因此将因子 2 定义为自然母质源。

因子 3 解释了 15.10% 的重金属来源, 其中 Hg 占有较高权重。Hg 的平均地累积指数显示在墨水河及李村河流域内其污染级别为轻度污染, 但在李村河的部分站点中 Hg 的污染级别为强污染。在潜在生态风险评价中李村河 50% 的站点属于高风险级别, 而 Hg 对 RI 的贡献最高占比为 61.80%, 说明李村河流域有着明显的 Hg 污染。研究发现大气沉降是影响 Hg 富集的一个重要因素^[48], 由于 Hg 的高度挥发性使得它很容易通过大气沉积迁移到表层土壤里^[49]。在污染负荷指数法中李村河的 L5 站点点污染级别为强污染, 此处交通发达, 车辆密集, 分布着大型火车站, 汽车站、地铁站等流通枢纽。先前的研究表明, 车辆尾气中的重金属颗粒可能参与粉尘沉积^[50]并且粉尘的沉积增加了土壤中的重金属浓度^[51]。此外, 青岛属于温带季风气候, 这会影晌沙尘的沉积特征^[52]。因此, 因子 3 可能与大气沉降有关。

因子 4 解释了 17.01% 的重金属来源, 其中 Cu、Zn 贡献率较高, 占比为 55.67% 和 25.81%。Cu、Zn 常是矿物粉尘来源的标志^[39], 在金属冶炼, 机械加工的过程中免不了排放一定的加工废水以及金属扬尘。结合重金属空间分布柱状图发现 Cu 和 Zn 发生较严重的污染情况都体现在都在墨水河 M4 采样点, 根据野外采样和资料搜集发现 M4 采样点上游两岸分布石材厂, 机械生产、建材市场等, 工业制造业分布密集。因此将因子 4 定义为工业活动源。

3 结论(Conclusion)

(1) 胶州湾主要入湾河流表层沉积物中 8 种重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Hg、Zn 的中值浓度分别为: 5.71、0.27、124.27、26.61、24.45、12.27、0.039、91.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Ni、Pb、As 的中值浓度含量低于背景值, Cd、Cr、Cu、Hg 和 Zn 的中值浓度含量高于山东省土壤背景值, 超标倍数分别为: 3.38、1.88、1.10、1.97、1.45 倍。

(2) 4 条河流基本符合上游自下游重金属污染逐渐累积的空间分布特征, 整体来看胶州湾东部李村河墨水河流域污染较严重, 而胶州湾西部洋河大沽河流域污染情况不明显。

(3) 8 种金属的平均地累积指数从大到小排列顺序为: Cd(1.21)>Hg(0.79)>Cr(0.31)>Zn(0.18)>Cu(-0.21)>Ni(-0.65)>Pb(-1.00)>As(-1.34), 其中 Cd 地累积指数最高达到 1.21, 属于中度污染。对污染负荷指数进行评估发现李村河超标率最高, 所有站点均有污染发生。4 条河流平均潜在生态风险指数排名为: 李村河(918.24)>墨水河(439.06)>大沽河(209.42)>洋河(168.15), 李村河和墨水河生态风险级别较高为高风险和较高风险。

(4) PMF 模型结果显示, 胶州湾主要入湾河流表层沉积物中重金属来源及贡献率从大到小分别为自然母质源、农业养殖源、大气沉降源和工业活动源。

参考文献 (References)

- [1] MALVANDI H. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1/2): 547-553.
- [2] MORINA A, MORINA F, DJIKANOVIĆ V, et al. Common barbel (*Barbus barbus*) as a bioindicator of surface river sediment pollution with Cu and Zn in three rivers of the Danube River Basin in Serbia [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(7): 6723-6734.
- [3] ISLAM M S, HOSSAIN M B, MATIN A, et al. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River Estuary, Bangladesh [J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 25-32.
- [4] ZHAO G M, YE S Y, YUAN H M, et al. Surface sediment properties and heavy metal contamination assessment in river sediments of the Pearl River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136: 300-308.
- [5] ZAHRA A, HASHMI M Z, MALIK R N, et al. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 925-933.
- [6] WEI R C, GE F, HUANG S Y, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1408-1414.
- [7] MORILLO J, USERO J, GRACIA I. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain [J]. *Journal of Coastal Research*, 2007, 232: 352-361.
- [8] CHAKRABORTY P, RAGHUNADH BABU P V, VUDAMALA K, et al. Mercury speciation in coastal sediments from the central east coast of India by modified BCR method [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1): 282-288.
- [9] XU F J, QIU L W, CAO Y C, et al. Trace metals in the surface sediments of the intertidal Jiaozhou Bay, China: Sources and contamination assessment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1/2): 371-378.
- [10] 胡睿, 窦衍光, 邹亮, 等. 胶州湾海域表层沉积物重金属元素分布特征与风险评价 [J]. *海洋地质前沿*, 2021, 37(11): 11-21.
- [10] HU R, DOU Y G, ZOU L, et al. Distribution pattern and risk assessment for heavy metals in the surface sediments of Jiaozhou Bay [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2021, 37(11): 11-21 (in Chinese).
- [11] DAI J C, SONG J M, LI X G, et al. Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry in recent hundred years of Jiaozhou Bay, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(3): 656-667.
- [12] YE S Y, LAWS E A, DING X G, et al. Trace metals in porewater of surface sediments and their bioavailability in Jiaozhou Bay, Qingdao, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(6): 1641-1646.
- [13] DENG B, ZHANG J, ZHANG G R, et al. Enhanced anthropogenic heavy metal dispersal from tidal disturbance in the Jiaozhou Bay, North China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 161(1/2/3/4): 349-358.
- [14] 肖彩玲, 陈路锋, 李雁宾. 胶州湾沉积物重金属分布特征及生态风险评价 [J]. *中国科技论文*, 2017, 12(9): 1079-1086.
- [14] XIAO C L, CHEN L F, LI Y B. Distribution characteristics and potential risk assessment of heavy metals in the sediment of Jiaozhou Bay [J]. *China Sciencepaper*, 2017, 12(9): 1079-1086 (in Chinese).
- [15] CHEN W, WANG W M. Middle-Late Holocene vegetation history and environment changes revealed by pollen analysis of a core at Qingdao of Shandong Province, East China [J]. *Quaternary International*, 2012, 254: 68-72.
- [16] 青岛市统计局. 青岛统计年鉴[R]. 2021.
- [16] QINGDAO MUNICIPAL BUREAU OF STATISTICS. Qingdao statistical yearbook[R]. 2021.
- [17] MARTIN T D, CREED J T, CA B. USEPA-Method 200.2-1994 Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements[S].
- [18] MARTIN T D, CREED J T, CA B. 200.7-1994 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[S].

- [19] ZHENG G X, SONG J M, SUN Y M, et al. Characteristics of nitrogen forms in the surface sediments of southwestern Nansha Trough, South China Sea [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26(3): 280-288.
- [20] ZHAO H R, XIA B C, FAN C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417/418: 45-54.
- [21] LI F X, YU X, LV J M, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Chishui River Basin, China [J]. *PLoS One*, 2022, 17(2): e0260901.
- [22] 耿雅妮, 杨宁宁, 戴恩华, 等. 宝鸡市河流表层沉积物重金属空间分布、风险评价及源解析 [J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(10): 102-110.
GENG Y N, YANG N N, DAI E H, et al. Spatial distribution, ecological risk and source of heavy metals in surface sediments of Baoji River [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2020, 34(10): 102-110 (in Chinese).
- [23] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
China National Environmental Monitoring Centre. Background value of soil elements in China[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990(in Chinese).
- [24] TOMLINSON D L, WILSON J G, HARRIS C R, et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index [J]. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980, 33(1/2/3/4): 566-575.
- [25] 徐双贵, 杨莎, 秦西伟, 等. 湟水流域西宁段河流表层沉积物重金属空间分布及生态风险评估 [J]. *地球与环境*, 2021, 49(5): 561-569.
XU S G, YANG S, QIN X W, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from Xining section of the Huangshui River Basin [J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(5): 561-569 (in Chinese).
- [26] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [27] 赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 等. 东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2022, 43(6): 3048-3057.
ZHAO X L, LI X, LU H B, et al. Analysis of heavy metal pollution characteristics and potential ecological risks of surface sediments in Dongjiang Lake [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(6): 3048-3057 (in Chinese).
- [28] XIAO H, SHAHAB A, XI B D, et al. Heavy metal pollution, ecological risk, spatial distribution, and source identification in sediments of the Lijiang River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116189.
- [29] PAATERO P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37(1): 23-35.
- [30] USEPA. Method 6020B (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[Z]. U. S. Environment Protection Agency (Washington DC), 2014.
- [31] 刘文, 徐士进, 杨杰东, 等. 金沙江河流悬浮物与沉积物的矿物学特征及其表生地球化学意义 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(2): 164-169.
LIU W, XU S J, YANG J D, et al. Mineralogical characteristics of suspended matters and sediments in the Jinshajiang River and their superficial geochemical significance [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26(2): 164-169 (in Chinese).
- [32] PHIL-EZE P. Variability of soil properties related to vegetation cover in a tropical rainforest landscape [J]. *Journal of Geography and Regional Planning*, 2010, 3(7): 177-184.
- [33] 林承奇, 陈枫桦, 胡恭任, 等. 基于PMF模型解析九龙江河口表层沉积物重金属来源 [J]. *地球与环境*, 2020, 48(4): 443-451.
LIN C Q, CHEN F H, HU G R, et al. Source apportionment of heavy metals in surface sediments of the Jiulong River Estuary based on positive matrix factorization [J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(4): 443-451 (in Chinese).
- [34] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2014, 20(2): 466-480.
WANG M, LI S T. Heavy metals in fertilizers and effect of the fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(2): 466-480 (in Chinese).
- [35] 刘钦普, 林振山, 周亮. 山东省化肥使用时空分异及潜在环境风险评价 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(7): 208-214.
LIU Q P, LIN Z S, ZHOU L. Spatio-temporal differentiation and environmental risk assessment of fertilization in Shandong Province, China [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(7): 208-214 (in Chinese).
- [36] 王旭. 小清河沉积物重金属生态风险评价及管理对策研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
WANG X. The ecological risk assessment and management suggestion on heavy metals in sediment of Xiaoqing River[D]. Jinan: Shandong University, 2018(in Chinese).
- [37] 郭杰, 王珂, 于琪, 等. 长江中游近岸表层沉积物重金属污染特征分析及风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(11): 4625-4636.
GUO J, WANG K, YU Q, et al. Pollution characteristics of the heavy metals and their potential ecological risk assessment in nearshore sediments of the middle reaches of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(11): 4625-4636 (in Chinese).

- [38] 胡明, 薛娇, 严玉林, 等. 北京市特征河流沉积物重金属污染评价与来源解析 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(23): 73-81.
HU M, XUE J, YAN Y L, et al. Assessment and trace back to source of heavy metal pollution in typical river sediments in Beijing [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(23): 73-81 (in Chinese).
- [39] 马玉, 李团结, 高全洲, 等. 珠江口沉积物重金属背景值及其污染研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(3): 712-719.
MA Y, LI T J, GAO Q Z, et al. Background values and contamination of heavy metals in sediments from the Pearl River Estuary [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3): 712-719 (in Chinese).
- [40] 孙阳昭, 陈扬, 蓝虹, 等. 中国汞污染的来源、成因及控制技术路径分析 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 937-942.
SUN Y Z, CHEN Y, LAN H, et al. Study on pollution sources, cause of mercury pollution and its control technical roadmap in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 937-942 (in Chinese).
- [41] ZHANG J Z, ZHOU X H, WANG Z, et al. Trace elements in PM_{2.5} in Shandong Province: Source identification and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 558-577.
- [42] FANG X H, PENG B, WANG X, et al. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan Province, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 689: 557-570.
- [43] DAI L J, WANG L Q, LI L F, et al. Multivariate geostatistical analysis and source identification of heavy metals in the sediment of Poyang Lake in China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1433-1444.
- [44] NGUYEN B T, DO D D, NGUYEN T X, et al. Seasonal, spatial variation, and pollution sources of heavy metals in the sediment of the Saigon River, Vietnam [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113412.
- [45] 戴纪翠, 宋金明, 李学刚, 等. 人类活动影响下的胶州湾近百年来环境演变的沉积记录 [J]. *地质学报*, 2006, 80(11): 1770-1778.
DAI J C, SONG J M, LI X G, et al. Human impacts on environmental changes in the last one hundred years of the Jiaozhou Bay [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(11): 1770-1778 (in Chinese).
- [46] 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 等. 长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响 [J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2469-2479.
XIA W J, ZHANG L F, LIU Z B, et al. Effects of long-term application of chemical fertilizers and organic fertilizers on heavy metals and their availability in reddish paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2469-2479 (in Chinese).
- [47] JIN Y L, O'CONNOR D, OK Y S, et al. Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis [J]. *Environment International*, 2019, 124: 320-328.
- [48] GAN Y D, HUANG X M, LI S S, et al. Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 98-107.
- [49] LV J S. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 72-83.
- [50] OZCAN H K, DEMIR G, NEMLIOGLU S. Heavy metal concentrations of atmospheric ambient deposition dust in Istanbul-Bosphorus Bridge tollhouses [J]. *J Residuals Sci Technol*, 2007, 4(1): 55-59.
- [51] HU R, ZHOU X L, WANG Y N, et al. Survey of atmospheric heavy metal deposition in Suqian using moss contamination [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2020, 26(7): 1795-1809.
- [52] LI S Q, ZHANG G L, YANG J L, et al. Multi-source characteristics of atmospheric deposition in Nanjing, China, as controlled by east Asia monsoons and urban activities [J]. *Pedosphere*, 2016, 26(3): 374-385.