

DOI:10.13745/j.esf.sf.2023.2.47

珠江流域沉积物重金属污染特征、生态风险及来源解析

涂春霖^{1,2}, 和成忠¹, 马一奇¹, 尹林虎¹, 陶兰初¹, 杨明花³

1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心 自然资源部自然生态系统碳汇工程技术创新中心, 云南 昆明 650100

2. 中国地质大学(北京), 北京 100083

3. 云南省地图院, 云南 昆明 650100

TU Chunlin^{1,2}, HE Chengzhong¹, MA Yiqi¹, YING Linhu¹, TAO Lanchu¹, YANG Minghua³

1. MNR Technology Innovation Center for Natural Ecosystem Carbon Sink, Kunming General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Kunming 650100, China

2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

3. The Map Institute of Yunnan Province, Kunming 650100, China

TU Chunlin, HE Chengzhong, MA Yiqi, et al. Pollution Characteristics, Ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments of the Pearl River Basin. *Earth Science Frontiers*, 2024, 31(3): 410-419

Abstract: The enrichment of heavy metals in sediments poses a serious threat to the aquatic environment of the Pearl River Basin. Exploring heavy metal pollution in the sediments of the Pearl River Basin is crucial for preventing and controlling such pollution and for supporting the scientific management of the aquatic environment. Data on the contents of heavy metals (As, Cd, Pb, Cr, Cu, and Zn) in the sediments of the Pearl River Basin published from 2009 to 2022 were collected. Through mathematical statistical analysis, correlation analysis, and positive matrix factorization (PMF) modeling, we discussed the distribution characteristics and pollution sources of heavy metals in the sediments of the Pearl River Basin. We also evaluated the pollution degree and ecological risk of heavy metals based on the geo-accumulation index and potential ecological risk index. The results revealed that the average content of As, Cd, Pb, Cr, Cu, and Zn in the sediments of the Pearl River Basin were 49.29, 2.76, 63.97, 67.44, 48.72, and 186.60 mg · kg⁻¹, respectively. Among them, As, Cd, Pb, and Zn exceeded the average values of stream sediments in southern China, while Cu and Cr were close to the average values of stream sediments in southern China. The pollution of Cd and As in the sediments of the Pearl River Basin is the most serious, with Cd classified as mild to moderate degree and As mainly at a slight degree, while the other four heavy metals showed no pollution. The order of single-factor hazard index of heavy metals in sediments was: Cd > As > Pb > Cu > Zn > Cr, with Cd showing a serious damage level throughout the Pearl River Basin, contributing 70.73% to 93.73% of the ecological risk index. The damage level of As in the Xijiang River, Nanbeipan River, and Pearl River Delta was moderate, while the damage level of other heavy metals such as Pb, Cr, Cu, and Zn was slight. The results of the PMF analysis indicated that the main sources of heavy metals in sediments were the combined pollution sources of mining activities and agricultural activities, coal and industrial activities, atmospheric deposition and traffic pollution sources, and natural sources, with contributions of 21%, 17%, 35%, and 27%, respectively. The first three were all anthropogenic sources, with a cumulative contribution of 73%. Cd and As were mainly derived from mining activities, industrial activities, and agricultural activities. Pb was primarily derived from traffic pollution and mining activities. Cr mainly originated from natural sources, while Cu and Zn were influenced by all four sources.

Keywords: Pearl River Basin; sediment; heavy metals; ecological risk; source analysis

收稿日期:2022-10-15;修回日期:2023-02-10

基金项目:国家自然科学基金项目(42307058);中国地质调查局项目(DD20242312,DD20208075,DD20230483)

作者简介:涂春霖(1989—),男,博士研究生,工程师,主要从事水文地质与环境地质研究。E-mail:475186143@qq.com

摘要:沉积物中重金属的富集威胁着珠江流域水环境的安全。研究珠江流域沉积物中重金属污染状况可以为流域沉积物重金属污染防治和水环境科学管理提供支撑。收集了2009—2022年发表的珠江流域沉积物中重金属(As、Cd、Pb、Cr、Cu和Zn)含量的数据,运用数理统计分析、相关性分析和正交矩阵分解模型(PMF)探讨了珠江流域沉积物中重金属的分布特征和污染来源,采用地累积指数和潜在生态风险指数法对重金属污染程度和生态风险进行了评价。结果表明,珠江流域沉积物中As、Cd、Pb、Cr、Cu和Zn平均含量分别为49.29、2.76、63.97、67.44、48.72和186.60 mg·kg⁻¹,其中As、Cd、Pb和Zn超过了中国南方水系沉积物均值,而Cu和Cr接近中国南方水系沉积物均值。珠江流域沉积物中Cd和As污染最为严重,其中Cd主要为偏中度-中度污染,As主要为轻度-偏中度污染,其余重金属主要为轻度-无污染。沉积物重金属单因子危害指数排序为: Cd>As>Pb>Cu>Zn>Cr。Cd在整个珠江流域内都表现出较为严重的危害程度,贡献了生态风险指数的70.73%~93.73%;As在西江、南北盘江和珠江三角洲危害程度均为中等;其余重金属Pb、Cr、Cu和Zn危害程度均为轻微。PMF解析结果表明,沉积物中重金属主要来源为矿业活动和农业活动的复合污染源、燃煤和工业活动污染源、大气沉降和交通污染源以及自然源,贡献分别为21%、17%、35%和27%,其中前三者均属于人为来源,贡献累计可达73%。Cd和As主要受到矿业活动、工业活动和农业活动的影响,Pb主要来源于交通污染和矿业活动,Cr主要为自然源,而Cu和Zn来源比较复杂,受到4种来源的综合影响。

关键词:珠江流域;沉积物;重金属;生态风险;源解析

中图分类号:X54;X508;X522;X143 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2024)03-0410-10

0 引言

重金属广泛存在于各种环境介质中,具有不可降解性、生物累积性、污染持久性和显著生物毒性等特征^[1-2],对人类生态环境具有极大危害,备受国内外学者关注^[3]。岩石风化、人为活动等来源的重金属^[4],通过大气沉降、雨水冲刷、废水排放等途径进入河流,进而在沉积物中富集,使河流沉积物成为重金属重要的储存库^[5]。而在一定条件下,当水体pH、温度等发生变化时,沉积物中的重金属会再次释放进入水体,对水环境造成二次污染^[6],从而危及水生生物和人体健康^[7]。因此,对沉积物中重金属污染状况进行研究,具有重要的生态和环境意义。

珠江流域是中国境内第三长河流,径流量位列我国第二,在我国经济建设中具有重要的战略地位^[8]。但随着工业化和城镇化的发展,珠江流域环境问题也越加突显^[9]。目前,国内外学者对珠江流域不同地区水系沉积物重金属污染状况进行了大量研究,主要集中在北江、都柳江、贺江、左江和珠江三角洲等地,而珠江上游南北盘江和红水河一带研究程度相对较低。许振成等^[10]、胡金妹等^[11]和李红玉等^[12]的研究表明北江中上游干支流沉积物污染程度相当严重,马海涛等^[13]、罗锋等^[14]和王艳捷等^[15]的研究指出珠江三角洲河网地区沉积物重金属也有很强的潜在生态风险,宁增平等^[1]和梁永津等^[16]的研究也认为贺江流域沉积物中重金属污染不容忽视。总体来看,珠江流域沉积物中重金属As、

Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni和Hg等得到了广泛的关注,其中As和Cd是主要的污染重金属元素,而北江和珠江三角洲是污染较为严重的地区^[9]。但不同的研究都主要集中在单一的某个流域,针对珠江流域沉积物重金属的整体分析评价还较为少见,对珠江流域范围内沉积物重金属的污染状况还有待进一步加强。

通过文献计量的方法,可以研究大区域土壤或沉积物中重金属的分布、来源和污染状况^[17]。刘孝严等^[18]的研究基于文献计量分析的方法探讨了长江经济带农田土壤重金属污染的特征,庞阔等^[19]的研究通过对已发表文章的系统性回顾开展了黄河流域沉积物重金属污染的评价和来源的解析,均取得了较好的效果。因为珠江流域面积巨大,本次主要通过系统检索并收集国内外2009—2021年间珠江流域范围内沉积物重金属文献数据,研究了珠江流域不同河段沉积物重金属的分布特征和污染状况,揭示了沉积物重金属的生态风险及主要来源,为珠江流域沉积物重金属的污染防治和水环境的科学管理提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及数据来源

珠江流域位于中国南部,地理位置为东经102°14′~115°57′,北纬21°35′~26°50′,干流河道长2 214 km,流域总面积约44万km²,流经云南、贵州、广西、广东等省(区)^[20]。根据文献^[21],可以将珠江流域进



图1 珠江流域沉积物采样点分布示意

Fig.1 Location and distribution of sediment sampling points in the Pearl River Basin

一步划分为南北盘江、红柳江、郁江、西江、北江、东江和珠江三角洲等二级流域(图1)。

在中国知网和 Web of Science 上进行文献检索,关键词为“沉积物、重金属(As、Cd、Pb、Cr、Cu 和 Zn)、珠江流域及其二级流域或珠江流域范围内小流域名称”,收集 2009—2022 年的国内外文献,文献的筛选标准为:(1)研究对象为珠江流域及其范围内不同级别流域,采集样品为河流表层沉积物(深度为 0~15 cm 或 0~20 cm);(2)文献中要有较为明确的采样位置,并能提取得到每个采样点的测试数据,单位为 $mg \cdot kg^{-1}$;(3)沉积物重金属通过实验室分析测定,样品分析测试质量满足要求。基于以上原则,共筛选出 386 个有效采样点位,共采集 2 203 个重金属含量数据,其中 As 375 个,Cd 379 个,Pb 386 个,Cr 340 个,Cu 353 个,Zn 370 个,基本涵盖了珠江流域的不同二级流域,样点分布见图 1。

1.2 研究方法

1.2.1 地累积指数法

地累积指数法(I_{geo})广泛应用于沉积物和土壤重金属污染程度的评价中^[22],其公式为

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5 \times B_i} \right) \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_i 为元素*i*在沉积物中的含量, $mg \cdot kg^{-1}$; B_i 为该元素的地球化学背景值,单位为 $mg \cdot kg^{-1}$,采用中国南方地区水系沉积物重金属平均值^[23]为参考值;1.5 为表征成岩作用和沉积特征等影响的背景值校正常数。根据地累积指数 I_{geo} 计算结果,将重金属污染程度划分为不同等级,如表 1 所示。

表 1 重金属污染级别

Table 1 Levels of heavy metal contamination

污染程度	分级	I_{geo}	污染程度	分级	I_{geo}
无污染	0	≤ 0	偏重度污染	4	$>3 \sim 4$
轻度污染	1	$>0 \sim 1$	重度污染	5	$>4 \sim 5$
偏中度污染	2	$>1 \sim 2$	严重污染	6	>5
中度污染	3	$>2 \sim 3$			

1.2.2 潜在生态风险指数法

潜在风险指数法通过将沉积物中的重金属含量与背景值进行比较,综合考虑沉积物中重金属的含量、毒性水平和迁移转化规律,可以反映沉积物中多种重金属污染物的综合效应,被广泛应用于土壤和沉积物的风险评价中^[24-25]。其公式为

$$RI = \sum_i^M E_i = \sum_i^M T_r^i \times C_r^i = \sum_i^M T_r^i \times \frac{C_r^i}{C_n^i} \quad (2)$$

式中: C_r^i 为第*i*个重金属的实测含量, $mg \cdot kg^{-1}$; C_n^i 为第*i*个重金属的参考含量,单位为 $mg \cdot kg^{-1}$;本次采用中国南方地区水系沉积物重金属含量平均值^[23]; T_r^i 为第*i*个重金属的毒性响应系数,重金属 As、Cd、Pb、Cr、Cu 和 Zn 的毒性响应系数分别为 10、30、5、2、5 和 1^[1,3]; E_i 为单因子危害指数;RI 为多种重金属潜在生态风险指数。沉积物中重金属危害程度划分标准见表 2。

表 2 潜在生态风险评估指标与等级划分

Table 2 Indicators and classification of potential ecological risk assessment

E_i	危害程度	RI	危害程度
$E_i < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$40 \leq E_i < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq E_i < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$160 \leq E_i < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$E_i \geq 320$	极强		

1.2.3 沉积物重金属来源解析

采用正交矩阵分解模型(Positive Matrix Factorization, PMF)对珠江流域沉积物重金属来源进行解析。PMF模型是由美国环境保护署(EPA)推荐使用的受体模型,被广泛应用于环境污染源解析中^[26-27]。PMF模型将原始数据矩阵(\mathbf{X})分解为因子贡献矩阵(\mathbf{G})、因子分布矩阵(\mathbf{F})和残差矩阵(\mathbf{E}),通过PMF模型最小化累积残差 Q 值得到因子贡献与分布,公式表示如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p (G_{ik} \times F_{kj}) + E_{ij} \quad (3)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{E_{ij}}{U_{ij}} \right)^2 \quad (4)$$

式中: X_{ij} 为第*i*个样品中第*j*个元素的实测含量; G_{ik} 为第*i*个样品在第*k*个污染源的贡献率; F_{kj} 为污染源*k*对第*j*个重金属含量的特征值; E_{ij} 为残差; p 为因子的个数; U_{ij} 为第*i*个样品第*j*个元素含量的不确定性大小。因所有重金属实测含量 X_{ij} 均大于检出限MDL,故不确定度(U_{ij})用下式计算:

$$U_{ij} = \sqrt{(RSD \times X_{ij})^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (5)$$

式中: X_{ij} 为第*i*个样品中第*j*个元素的实测含量;RSD为重金属含量的相对标准偏差;MDL为重金属含量检出限。

1.3 数据处理与分析

沉积物重金属含量统计分析和变异系数计算在Excel 2016中完成,Pearson相关性分析在SPSS 19.0软件中实现,重金属来源解析采用EPAPMF 5.0软件完成。为保证分析结果的可靠性,采用3倍标准差法处理文献数据,以 $X \pm 3S$ 为标准, X 为某重金属所有样点的均值, S 为标准差,超出该范围的异常数据予以剔除^[18],得到最终的沉积物重金属含量数据。

2 结果与分析

2.1 珠江流域沉积物重金属分布特征

珠江及其二级流域沉积物中重金属含量统计状况如表3和图2所示,珠江流域范围内沉积物中As、Cd、Pb、Cr、Cu和Zn平均含量分别为49.29、2.76、63.97、67.44、48.72和186.60 mg·kg⁻¹,中值分别为22.51、0.89、40.30、59.50、34.22和109.26 mg·kg⁻¹,其中As和Cd的均值和中值均超过了农用地土壤风险筛选值(表3)。从各流域沉积物重金属含量分布来看,珠江各二级流域沉积物中As和Cd,以及北

江和珠江三角洲沉积物中Zn的平均含量超过了农用地土壤风险筛选值。对比文献中珠江流域沉积物重金属含量背景值^[28]和中国南方水系沉积物重金属含量均值^[23],本次收集珠江及其二级流域沉积物中As、Cd、Pb和Zn平均含量明显偏大,且均呈明显正偏,可能的原因为文献研究区均主要集中在人类活动强烈的地区,受人类活动影响强烈,导致各重金属含量较高。珠江流域沉积物中各重金属变异程度依次为: Cd>As>Zn>Pb>Cu>Cr。总体来看,As和Cd变异程度(Coefficient of Variation, CV)较高(CV>100%),而Cu和Cr变异程度相对较低(CV<100%),且Cu和Cr含量均值接近于珠江沉积物含量背景值(38 mg·kg⁻¹和86 mg·kg⁻¹),可能受人类活动影响较小。从不同流域沉积物重金属含量分布来看,Cd、Cu和Zn平均含量在北江和珠江三角洲较高,As平均含量在西江和南北盘江较高,Pb平均含量在北江和东江较高,Cr平均含量在南北盘江、郁江和珠江三角洲较高(图2)。值得注意的是,郁江流域沉积物中各重金属变异系数均较低,除Cd外,其余沉积物重金属含量均接近珠江沉积物背景值,表明郁江流域沉积物中重金属受人类活动影响较小。

表3 珠江流域沉积物重金属含量描述性统计

Table 3 Descriptive statistics of heavy metal content in sediments of Pearl River Basin

统计量	各重金属统计量的值					
	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn
最小值	0.03	0.01	1.79	2.00	4.38	11.78
最大值	388.57	46.70	267.91	221.03	276.00	977.30
均值	49.29	2.76	63.97	67.44	48.72	186.60
中值	22.51	0.89	40.30	59.50	34.22	109.26
众数	9.76 ^a	0.01	19.51 ^a	96.26	43.50	94.21 ^a
偏度	2.48	4.15	1.61	1.01	2.35	1.96
峰度	6.38	21.99	1.83	1.04	7.46	3.83
标准差	64.65	5.36	58.08	42.88	41.80	179.63
变异系数	1.31	1.94	0.91	0.64	0.86	0.96
珠江沉积物 重金属含量 ^[28]	17	0.09	30	86	38	85
中国南方沉积物 重金属含量 ^[23]	13.1	0.23	32.30	67	25	81
土壤风险筛选值	30	0.3	120	200	100	250

注:带^a数值表示存在多个众数,显示的为最小值。含量单位为mg·kg⁻¹。

2.2 珠江流域沉积物重金属污染评价

2.2.1 地累积指数评价

珠江流域沉积物重金属地累积评价结果显示,各重金属地累积指数均值大小依次为: Cd(1.55)>

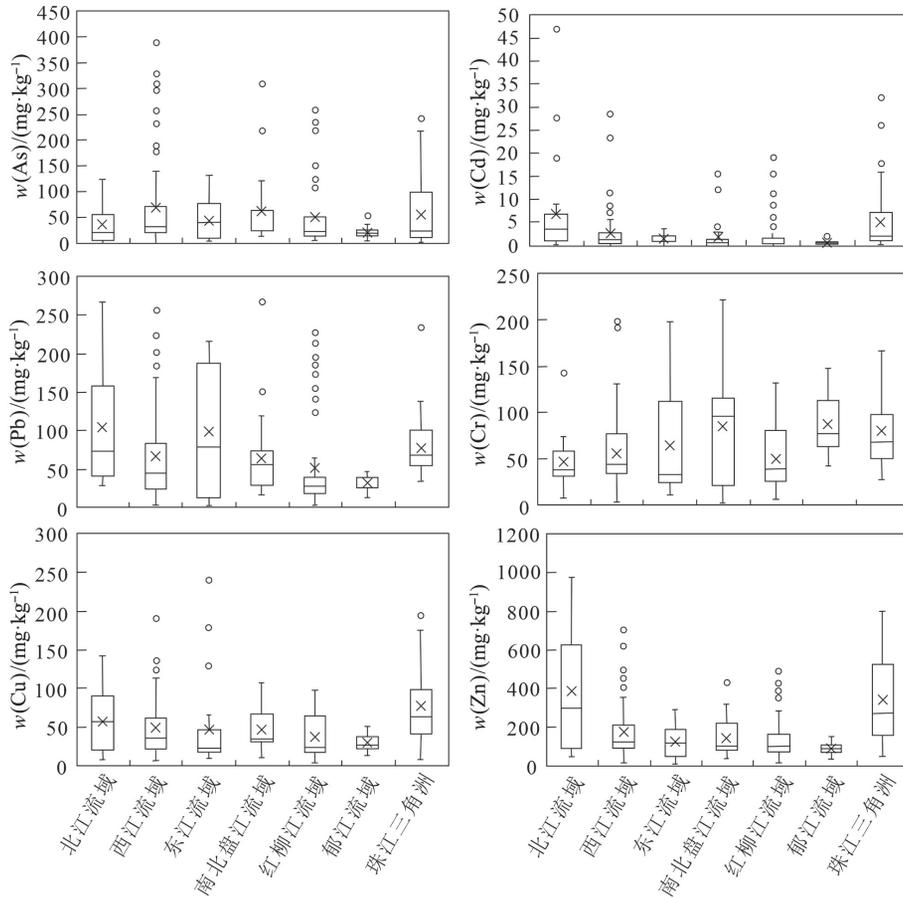


图2 珠江二级流域沉积物中重金属分布

Fig.2 Distribution of heavy metals in sediments of secondary watersheds in the Pearl River Basin

As(0.44) > Zn(0.10) > Cu(-0.03) > Pb(-0.12) > Cr(-0.94), 表明珠江流域范围内 Cd 和 As 的污染较为严重(表 4)。Cd 的 I_{geo} 范围为 -5.11~7.08, 有 83.71% 的点位存在不同程度污染, 其中 35.50% 点位为偏中度-中度污染 ($1 < I_{geo} \leq 3$), 21.50% 点位达到了偏重度及以上污染 ($I_{geo} > 3$), 北江和珠江三角洲累积情况最为严重, I_{geo} 值分别为 2.91 和 2.76, 为中度污染, 而郁江和南北盘江分别为轻度污染和无污染(图 3)。As 的 I_{geo} 范围为 -9.36~4.31, 57.89% 的点位存在污染, 其中 22.37% 点位为偏中度-中度污染, 7.24% 点位为偏重度污染以上, 在南北盘江和西江污染情况较为严重。Zn 的 I_{geo} 范围为 -3.37~3.00, 43.33% 点位存在污染, 其中 18.67% 点位为轻度污染, 24.67% 点位为偏中度-中度污染, 污染主要集中在北江和珠江三角洲, 主要为偏中度污染, 其他流域主要为无污染。Cu 的 I_{geo} 范围为 -3.10~2.88, 45.85% 的点位存在污染, 其中轻度污染点位为 26.71%, 偏中度-中度污染点位为 19.14%, 在珠江三角洲污染较为严重, I_{geo} 值为 0.70, 总体为轻度污染。Pb 的

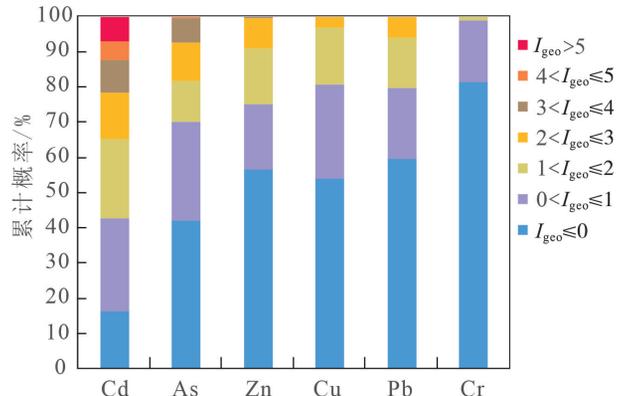


图3 珠江流域沉积物重金属的地累积指数

Fig.3 Evaluation of the geo-accumulation index of heavy metals in the sediments of the Pearl River Basin

I_{geo} 范围为 -4.76~2.46, 39.68% 的点位存在污染, 其中轻度污染点位为 18.68%, 偏中度-中度污染点位为 20.32%, 其污染主要见于北江和珠江三角洲, 总体为轻度污染。Cr 的 I_{geo} 范围为 -5.65~1.13, 仅 18.41% 的点位存在污染, 且以轻度污染为主(17.33%), 只有 3 个点位存在偏中度污染, 其高值主要位于郁江和珠江三角洲地区, 但总体上均以无污染为主(表 4、图 4)。

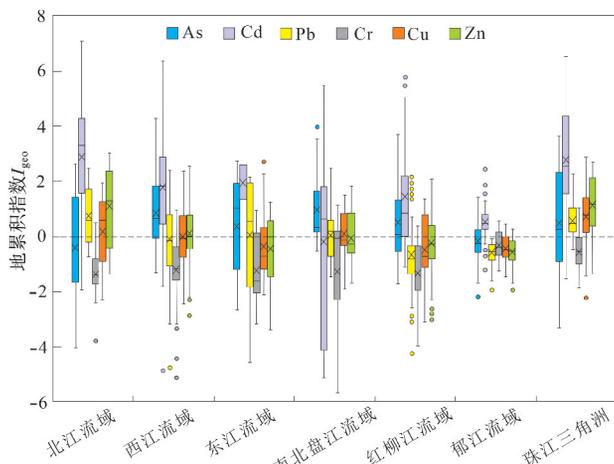


图4 珠江二级流域沉积物重金属地累积指数箱线图
Fig.4 Boxplot of geo-accumulation index of heavy metals in sediments of secondary watersheds in Pearl River Basin

总体来看,珠江流域沉积物中重金属均存在不同程度的污染,但Cd和As污染最为严重,其中部分点位Cd达到了严重污染的级别,需要特别关注,Zn、Cu和Pb主要为轻度-中度污染,Cr主要为无污染和轻度污染。珠江各二级流域沉积物重金属 I_{geo} 均值排序为:珠江三角洲(0.86)>北江(0.54)>西江(0.26)>东江(0.15)>红柳江(-0.01)>南北盘江(-0.06)>郁江(-0.25)。这表明珠江三角洲、北江和西江的污染状况较为严重,韦彬等^[9]的研究是

一致的;而郁江的污染程度较低,这也进一步反映出郁江流域受人类活动影响相对较小(表4)。

2.2.2 潜在生态风险评价

珠江流域沉积物重金属潜在风险评价结果见表5和图5。流域范围内沉积物重金属单因子危害指数排序为: Cd>As>Pb>Cu>Zn>Cr。Cd在整个流域内都表现出严重的风险。Cd在珠江二级流域内的危害程度依次为:北江>珠江三角洲>西江>南北盘江>东江>红柳江>郁江。其中北江、珠江三角洲和西江单因子危害指数分别为909.69、675.65和337.58,危害程度为极强,南北盘江和东江单因子危害指数分别为247.75和196.44,危害程度为很强,红柳江和郁江单因子危害指数分别为115.44和70.76,危害程度分别为强和中等。As在西江、南北盘江和珠江三角洲单因子危害指数分别为52.34、47.29和41.39,危害程度均为中等,其他地区为轻微。沉积物中其他重金属Pb、Cr、Cu和Zn单因子危害指数均较低,均表现为轻微风险。沉积物中多种重金属的潜在风险指数分布与Cd基本一致,北江和珠江三角洲危害程度为很强,西江和南北盘江危害程度为强,东江和红柳江危害程度为中等,郁江危害程度为轻微风险。Cd贡献了生态风险指数的70.73%~93.73%,平均贡献率为85.38%,是珠江流域沉积物中亟须关注的重金属元素。

表4 珠江流域沉积物中各重金属地累积指数

Table 4 Average values of the geo-accumulation index of heavy metals in the sediments of the Pearl River Basin

重金属	I_{geo} 平均值							
	北江流域	西江流域	东江流域	南北盘江流域	红柳江流域	郁江流域	珠江三角洲	珠江流域
As	-0.40	0.86	0.35	1.01	0.52	-0.17	0.49	0.44
Cd	2.91	1.79	1.92	-0.21	1.46	0.54	2.76	1.55
Pb	0.76	-0.07	0.09	0.07	-0.65	-0.61	0.56	-0.12
Cr	-1.33	-1.19	-1.22	-1.25	-1.32	-0.29	-0.51	-0.94
Cu	0.18	0.01	-0.33	0.11	-0.46	-0.40	0.70	-0.03
Zn	1.11	0.14	-0.46	-0.07	-0.24	-0.55	1.15	0.10
平均值	0.54	0.26	0.06	-0.06	-0.11	-0.25	0.86	0.17

表5 珠江流域沉积物中各重金属的潜在生态危害系数和总的潜在生态风险指数值

Table 5 Ecological hazard coefficient and potential ecological risk index of the heavy metals in sediments of Pearl River Basin

重金属	潜在生态危害系数 E_i^r							
	北江流域	西江流域	东江流域	南北盘江流域	红柳江流域	郁江流域	珠江三角洲	珠江流域
As	27.09	52.34	32.89	47.29	21.66	14.53	41.39	37.63
Cd	909.69	337.58	196.44	247.75	115.44	70.76	675.65	359.62
Pb	16.07	10.42	15.35	9.90	4.19	5.09	12.10	9.90
Cr	1.38	1.67	1.89	2.54	1.51	2.6	2.41	2.01
Cu	11.49	10	9.32	9.36	7.4	5.99	15.5	9.74
Zn	4.83	2.19	1.56	1.75	1.76	1.07	4.22	2.30
RI	970.55	414.20	257.45	318.59	151.96	100.04	751.27	421.2

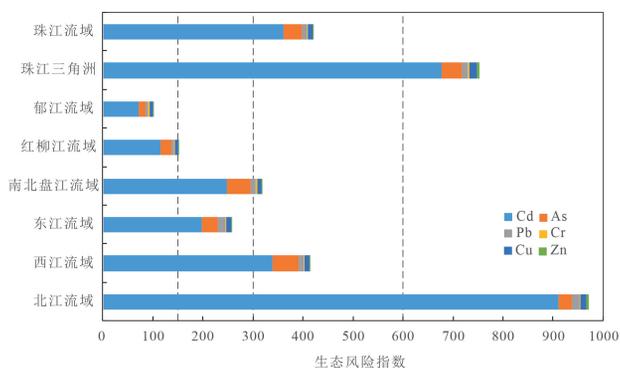


图5 珠江及其二级流域沉积物重金属生态风险指数
Fig.5 Ecological risk index of heavy metals in sediments of Pearl River Basin and its secondary watersheds

2.3 珠江流域沉积物重金属来源分析

2.3.1 沉积物重金属相关性分析

相关性分析可以反映不同重金属之间是否具有相同来源或相似的污染过程^[29]。本次主要以珠江流域为整体研究对象,探讨流域内沉积物重金属可能的来源。由6种重金属的相关性可知(表5),重金属之间均通过了0.01水平的显著性检验,均存在显著的正相关关系。其中,As、Pb和Zn之间存在较强的相关关系,As-Pb、As-Zn和Pb-Zn相关系数分别为0.59、0.59和0.68,可能具有相似的污染源或地球化学行为。Cd、Pb和Zn之间相关系数也较高,Cd-Pb和Cd-Zn相关系数分别为0.57和0.64,表明Cd、Pb和Zn也具有相似的来源。但相比As和Pb、Zn之间的相关关系,As-Cd相关系数相对较低($r=0.41$),可能是因为As和Cd的来源有一定差别,受到多种因素的影响。Cu和Cd的相关系数较低($r=0.27$),但和其他重金属相关系数均在0.4左右,表明Cu来源较为复杂,可能有不同的来源。Cr和As、Cd、Pb和Zn的相关系数分别为0.18、0.14、0.20和0.20,相关性均较低,表明Cr的来源与这4种重金属有所区别,因Cr在沉积物中变异程度相对较

低,且其含量略低于珠江沉积物背景值,接近中国南方沉积物均值,故推测Cr受人类活动影响较小,主要受到地质背景的影响。

表6 珠江流域沉积物各重金属相关性分析

Table 6 Correlation coefficients between the heavy metals in the sediments of Pearl River Basin

重金属	各重金属间的相关系数					
	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn
As	1					
Cd	0.41**	1				
Pb	0.59**	0.57**	1			
Cr	0.18**	0.14*	0.20**	1		
Cu	0.43**	0.27**	0.41**	0.43**	1	
Zn	0.59**	0.64**	0.68**	0.20**	0.49**	1

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

2.3.2 沉积物重金属来源解析

为进一步明确珠江流域沉积物中各重金属的来源,采用EPA PMF5.0软件进行定量源解析。设定因子数为3~5,运算次数为20次,当因子数为4时 $Q(\text{robust})$ 与 $Q(\text{true})$ 较接近,且大部分残差在-3~3,表明模型拟合结果较好,各因子贡献率如图6所示。

因子1对Cd、Zn和Pb的贡献率较高,分别为79.67%、35.87%和16.11%,相关性分析表明,三者之间相关性较高($p<0.01$),推测具有相似的来源。Cd是珠江流域污染累积严重的重金属,其含量远远超过中国南方水系沉积物^[9]和沿途各省的土壤背景值,且空间分布极不均匀($CV=194\%$),表明受人类活动影响强烈。有研究表明,Cd是施用农药和化肥等农业活动的标识元素,也是矿业活动种常见的污染元素^[30-31]。宋波等^[32]和朱爱萍等^[33]的研究认为,西江和北江流域铅锌矿开采和冶炼活动是土壤中

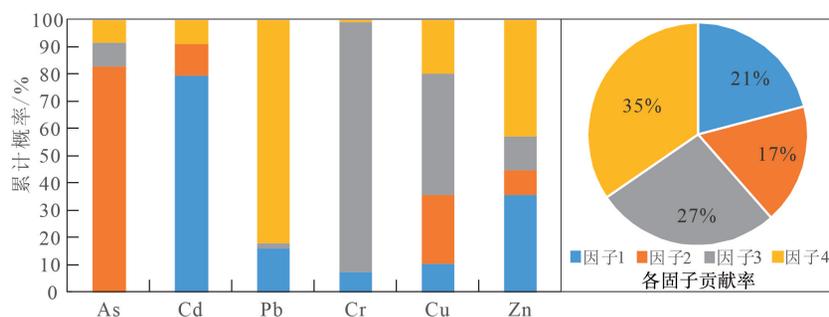


图6 各污染源因子对沉积物中重金属含量的贡献率

Fig.6 Contribution of each source factor to the heavy metal content in the sediments of Pearl River Basin

Cd、Pb 和 Zn 的主要来源,长期的农业生产活动也可以使 Cd 在土壤和沉积物中积累^[34];宁增平等^[35]的研究认为,矿业活动和农业施肥是沉积物中 Cd、Zn 和 Pb 等重金属的来源;李旗等^[36]的研究认为,农业污染是沉积物中重金属 Cd、Zn 和 Pb 的主要来源,说明珠江流域不同地区沉积物中 Cd、Zn 和 Pb 的高值主要受到铅锌矿开采和农业施肥等因素的影响,因此因子 1 主要代表了矿业活动和农业生产活动的复合影响。

因子 2 对 As 和 Cu 的贡献率较高,分别为 83.96% 和 25.34%,对 Cd 和 Zn 也有所贡献。相关性分析表明,As 和 Cu 为显著相关($p < 0.01$),二者可能有相似的来源。As 和 Cu 可能的来源有工业污水排放、采矿、燃煤和交通运输等^[36]。研究表明,沉积物中 As 还可能受到有色金属采冶活动和城市生活废水排放^[37],以及锅炉、焚化炉、玻璃加工及采矿冶炼等废水的排放的影响^[38]。总体来看,珠江流域沉积物中 As 变异程度较高($CV = 131\%$),呈明显正偏,均值为中值的 2.19 倍,表明点源污染较为严重,其高值主要位于南北盘江、西江和珠江三角洲,是煤炭和工业活动较发达的地区,因此认为因子 2 代表了燃煤和工业活动的综合影响。

因子 3 对 Cr 和 Cu 有较高的贡献,分别为 91.67% 和 44.77%,对 Zn 和 As 也有部分贡献。珠江流域 Cr 和 Cu 相关性较高($p < 0.01$),表明 Cr 和 Cu 具有相似的来源。一般认为 Cr 主要受地球化学成因影响^[39],朱青青和王中良^[40]的研究也指出中国水系沉积物中 Cr 多源于自然风化,受人类活动影响较小。珠江流域沉积物中 Cr 和 Cu 变异程度相对较低,二者含量均值也接近珠江流域和中国南方水系沉积物中的均值,表明二者可能主要受地质背景的影响。大量研究^[1,38]也表明,珠江流域沉积物中 Cr 主要来源于自然风化过程,Cr 和 Cu 均是自然风化的重要产物^[41-42],因此认为因子 3 主要代表了重金属的自然来源。

因子 4 对 Pb、Zn 和 Cu 的贡献率较高,分别为 81.85%、42.72% 和 19.54%,对 Cd 和 As 也有一定贡献。珠江流域沉积物中 Pb、Zn 和 Cu 相互之间均具有较高的相关性($p < 0.01$),表明三者有相似的来源。Pb 常被作为机动车污染源的标识元素^[38,43],Zn 和 Cu 也是交通污染源的常见元素^[44],含铅汽油的使用、汽车轮毂轴承摩擦和制动衬面摩擦均会释放出 Pb、Zn 和 Cu^[45],并通过大气沉降进入水体沉

积物中。李勇等^[42]的研究认为,沉积物中 Pb 可能主要受工业大气及交通运输尾气沉降累积的影响;成晓梦等^[46]的研究认为,沉积物中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 均有来自交通污染源的贡献;马舒欣等^[47]的研究也认为,Pb 主要来源于燃油形成的大气污染沉降,因此认为因子 4 主要代表了大气沉降和交通污染源。

总体来看,珠江流域沉积物中重金属主要有 4 种主要来源,分别为矿业活动和农业活动的复合污染源、燃煤和工业活动污染源、大气沉降和交通污染源以及自然源,其贡献率分别为 21%、17%、35% 和 27%,其中前三者均属于人为来源,贡献率累计可达 73%,表明人类活动是珠江流域沉积物中重金属最主要的来源。Cd 和 As 主要受到矿业活动、工业活动和农业活动的影响,Pb 主要来源于交通污染和矿业活动,Cr 主要为自然源,而 Cu 和 Zn 来源比较复杂且受到 4 种来源的综合影响。

2.4 讨论

因为本次研究所收集数据主要集中在人类活动强烈的地区,如北江、珠江三角洲、贺江流域等,均是工矿业活动较为发达,甚至出现过 Cd 污染事件^[1,48],一定程度上可能导致样本数据相对珠江沉积物中重金属含量均值(表 3)偏高。另外,地累积指数和潜在生态风险指数评价均受到所采用的环境背景值的影响^[49]。本次研究以中国南方水系沉积物重金属含量均值作为参考值,但研究表明云南、贵州和广西均广泛存在 Cd 的高背景值地区^[50-52],如宋波等^[32]的研究认为,西江流域土壤中 Cd 的背景值为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于广西土壤背景值($0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和中国南方水系沉积物 Cd 含量均值($0.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),表明部分地区 Cd 的污染程度和生态风险有所放大。但整体上,珠江流域沉积物中 Cd 含量较高及其污染严重的事实是不容忽视的^[9]。大量研究表明,珠江流域尤其是北江、珠江三角洲等地区,沉积物中 Cd 的污染状况和生态风险不容乐观^[10,53],与本次研究的结果一致。珠江流域沉积物中 Cd、As、Zn 和 Cu 等的污染需要引起相应重视,尤其是 Cd 和 As,其来源主要为工矿活动和农业生产活动,在水环境的科学管理过程中,需要精准识别污染区域和污染源,并从源头加强监测和管理。

3 结论

(1)珠江流域沉积物中 As、Cd、Pb、Cr、Cu 和 Zn

平均含量分别为 49.29、2.76、63.97、67.44、48.72 和 186.60 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中 As 和 Cd 的均值超过了农用地土壤风险筛选值。各重金属变异程度依次为: $\text{Cd} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 。其中 As、Cd、Pb 和 Zn 变异程度较高,其均值超过了中国南方水系沉积物均值;而 Cu 和 Cr 变异程度相对较低,其均值接近中国南方水系沉积物均值。

(2)珠江流域沉积物中重金属均存在不同程度的污染,但 Cd 和 As 污染最为严重,其中 Cd 主要为偏中度-中度污染,As 主要为轻度-偏中度污染,其余重金属主要为轻度-无污染。沉积物重金属单因子危害指数排序为: $\text{Cd} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$ 。Cd 在整个珠江流域内都表现出较为严重的危害程度,贡献了生态风险指数的 70.73%~93.73%;As 在西江、南北盘江和珠江三角洲危害程度均为中等;其他重金属 Pb、Cr、Cu 和 Zn 危害程度均为轻微。

(3)珠江流域沉积物重金属来源解析结果表明,沉积物中重金属主要来源为矿业活动和农业活动的复合污染源、燃煤和工业活动污染源、大气沉降和交通污染源以及自然源,贡献率分别为 21%、17%、35%和 27%,其中前三者均属于人为来源,贡献率累计可达 73%。Cd 和 As 主要来源于矿业活动、工业活动和农业活动的影响,Pb 主要来源于交通污染和矿业活动,Cr 主要为自然源,而 Cu 和 Zn 来源比较复杂且受到 4 种来源的综合影响。

参考文献

- [1] 宁增平,蓝小龙,黄正玉,等.贺江水系沉积物重金属空间分布特征、来源及潜在生态风险[J].中国环境科学,2017,37(8):3036-3047.
- [2] 散剑娣,蔡德所,靖志浩,等.龙江河沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J].人民长江,2021,52(11):34-41.
- [3] 黄志伟,李文静,李伟杰,等.东江流域土壤重金属污染特征及潜在风险评价[J].农业环境科学学报,2022,41(3):504-515.
- [4] 尚婷,朱赖民,高志友,等.南海表层沉积物铅的环境质量状况及其来源的铅同位素示踪[J].地质论评,2008,54(1):71-81.
- [5] SHEN F, MAO L J, SUN R X, et al. Contamination evaluation and source identification of heavy metals in the sediments from the Lishui River Watershed, southern China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(3): 336.
- [6] SALAM M A, PAUL S C, SHAARI F I, et al. Geostatistical distribution and contamination status of heavy metals in the sediment of Perak River, Malaysia [J]. Hydrology, 2019, 6(2): 30.
- [7] 周笑白,梅鹏蔚,彭露露,等.渤海湾表层沉积物重金属含量及潜在生态风险评价[J].生态环境学报,2015,24(3):452-456.
- [8] 靖娟利,徐勇,王永锋,等.1960—2019年珠江流域多尺度旱涝特征研究[J].农业现代化研究,2021,42(3):557-569.
- [9] 韦彬,侯青叶,唐志敏,等.珠江水系沉积物重金属元素背景值估算及污染特征分析[J].现代地质,2019,33(2):293-304.
- [10] 许振成,杨晓云,温勇,等.北江中上游底泥重金属污染及其潜在生态危害评价[J].环境科学,2009,30(11):3262-3268.
- [11] 胡金妹,罗莹华,周淑婷,等.韶关北江河沉积物重金属污染调查与评价[J].安徽农学通报,2014,20(22):86-89.
- [12] 李红玉,赵彦龙,梁永津,等.北江干流沉积物重金属污染生态风险评价[J].广东微量元素科学,2014,21(7):1-5.
- [13] 马海涛,任重,王丽,等.大燕河沉积物重金属污染特征及生态风险分析[J].人民珠江,2014,35(5):56-59.
- [14] 罗锋,华松林,王兴,等.东莞水库底泥重金属污染及潜在生态风险评价[J].环境科学与技术,2018,41(2):183-188,196.
- [15] 王艳捷,宋乾武,陈洪伟,等.东江下游水环境重金属污染特征及现状评价[J].水资源保护,2012,28(5):34-37,47.
- [16] 梁永津,党永锋,赵彦龙,等.贺江水系沉积物重金属污染特征及生态风险评价[C]//《环境工程》编委会.《环境工程》2018年全国学术年会论文集(下册).北京:《工业建筑》杂志社,2018:168-174,181.
- [17] 阳金希,张彦峰,祝凌燕.中国七大水系沉积物中典型重金属生态风险评估[J].环境科学研究,2017,30(3):423-432.
- [18] 刘孝严,樊亚男,刘鹏,等.基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征[J].环境科学,2022,43(11):5169-5179.
- [19] 庞阔,李敏,刘璐,等.基于蒙特卡洛模拟与PMF模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析[J].环境科学,2022,43(8):4008-4017.
- [20] 张诗晓,张浚茂,张文康,等.泛珠江流域土地利用时空变化特征及驱动因子[J].应用生态学报,2020,31(2):573-580.
- [21] 赵良杰,杨杨,曹建文,等.珠江流域地下水资源评价及问题分析[J].中国地质,2021,48(4):1020-1031.
- [22] 刘巍,杨建军,汪君,等.准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析[J].环境科学,2016,37(5):1938-1945.
- [23] 程志中,谢学锦,潘含江,等.中国南方地区水系沉积物中元素丰度[J].地学前缘,2011,18(5):289-295.
- [24] 许艳,王秋璐,曾容,等.渤海湾表层沉积物重金属污染状况及年际变化分析[J].中国环境科学,2022,42(9):4255-4263.
- [25] 赵玉庭,董晓晓,王立明,等.海洋沉积物重金属生态风险评价方法比较及实例验证:以莱州湾为例[J].海洋通报,2019,38(3):353-360.

- [26] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. PMF 模型解析土壤重金属来源的不确定性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 716-725.
- [27] 柴磊, 王新, 马良, 等. 基于 PMF 模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, 40(9): 3919-3929.
- [28] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [29] 比拉力·依明, 阿不都艾尼·阿不里, 师庆东, 等. 基于 PMF 模型的准东煤矿周围土壤重金属污染及来源解析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(9): 185-192.
- [30] WANG Y Z, DUAN X J, WANG L. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution: case study in Jiangsu Province[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 134953.
- [31] 刘庆, 王静, 史衍玺, 等. 浙江省慈溪市农田土壤重金属污染初步研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 639-644.
- [32] 宋波, 杨子杰, 张云霞, 等. 广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1888-1900.
- [33] 朱爱萍, 陈建耀, 江涛, 等. 北江流域横石河-翁江沿岸土壤重金属污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 506-515.
- [34] 高磊, 陈建耀, 柯志庭, 等. 东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3079-3087.
- [35] 宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 等. 都柳江水系沉积物镉等重金属空间分布特征及生态风险[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2784-2792.
- [36] 李旗, 白凯华, 姜大伟, 等. 漓江上游青狮潭灌区干支渠沉积物重金属分布规律及来源解析[J]. 中国农村水利水电, 2022(7): 16-24.
- [37] 蓝小龙, 宁增平, 肖青相, 等. 广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 748-757.
- [38] 李杰, 王英辉, 刘枝刚, 等. 漓江桂林市市区段沉积物重金属环境地球化学特征[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 456-463.
- [39] XU L, DAI H P, SKUZA L, et al. Integrated survey on the heavy metal distribution, sources and risk assessment of soil in a commonly developed industrial area[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 236: 113462.
- [40] 朱青青, 王中良. 中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 305-313.
- [41] 钟晓宇, 吴天生, 李杰, 等. 柳江流域沉积物重金属生态风险评估及来源分析[J]. 物探与化探, 2020, 44(1): 191-198.
- [42] 李勇, 周永章, 窦磊, 等. 基于多元统计和傅立叶和谱分析的土壤重金属的来源解析及其风险评估[J]. 地学前缘, 2010, 17(4): 253-261.
- [43] 王增辉. 鲁西南平原区大气干湿沉降元素输入通量及来源浅析: 以巨野县为例[J]. 物探与化探, 2020, 44(4): 839-846.
- [44] 王学松, 秦勇. 徐州市表层土壤中重金属元素的富集特征与来源识别[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(1): 84-88.
- [45] 邵莉, 肖化云, 吴代赦, 等. 交通源重金属污染研究进展[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 445-459.
- [46] 成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 等. 浙中典型硫铁矿农区农田土壤重金属含量特征及健康风险[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 442-453.
- [47] 马舒欣, 乔永民, 唐梦瑶, 等. 广州市主要湖泊沉积物重金属污染与生态风险评估[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 600-607.
- [48] 汤新武, 蔡德所, 姚文婷, 等. 贺江中下游硅藻群落特征及其与重金属的关系[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2014, 36(6): 28-32.
- [49] 李星谕, 李朋, 苏业旺, 等. 汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评估[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 859-866.
- [50] 夏学齐, 季峻峰, 杨忠芳, 等. 母岩类型对土壤和沉积物镉背景的控制: 以贵州为例[J]. 地学前缘, 2022, 29(4): 438-447.
- [51] CHEN H Y, TENG Y G, LU S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 512/513: 143-153.
- [52] 谢学锦, 程志中, 张立生, 等. 中国西南地区 76 种元素地球化学图集[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [53] 谢文平, 王少冰, 朱新平, 等. 珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1808-1815.