

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2024.277

引用格式:王超,李程,贾伯阳,等.农村-城市二元结构对典型山地河流沉积物重金属空间分布及来源影响研究[J].重庆大学学报,2025,48(12):33-48.



农村-城市二元结构对典型山地河流沉积物重金属空间分布及来源影响研究

王超^{1,2},李程^{1,2},贾伯阳^{1,2},焦洋^{1,2},陈彦霖^{1,2},潘成勇^{1,2},潘玉洁^{1,2}

(1. 重庆市三峡生态环境技术创新中心有限公司,重庆 401329; 2. 长江生态环保集团有限公司,武汉 430010)

摘要:人口聚集程度和产业类型会影响重金属元素在山地河流沉积物中的空间分布。在 2019 年 12 月采集位于重庆市长寿区典型山地河流——桃花溪城市段和农村段河底沉积物,并监测各点位沉积物样品中的重金属含量。结果表明,桃花溪城市段沉积物所监测 8 种重金属均值含量均高于农村段,Cd 和 Cu 含量在两者间存在显著差异,人类聚集会影响重金属在河流沉积物中的空间分布。在改进的地累积指数(I_m)评价体系中,流域内有 20.59% 的点位处于偏中度或中度污染,说明桃花溪沉积物重金属含量仅在部分点位存在富集。在潜在生态风险指数(RI)评价体系中,流域内有 67.65% 的点位具有中等或较高的潜在生态风险;在沉积物质量基准法(SQGs)评价体系中,所有监测点位沉积物重金属含量对生物的毒害性均处于中等风险,表明桃花溪沉积物重金属对地表水环境所带来的生态风险不容忽视。通过 PMF 模型解析表明,桃花溪沉积物中重金属的主要来源依次为:水产养殖源(38.79%)>自然源(20.40%)>人类活动复合源(20.35%)>工业源 II 型(16.69%)>工业源 I 型(3.78%)。

关键词:山地河流;重金属元素;生态风险;PMF 模型;来源解析

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2025)12-033-16

Effect of the rural-urban binary structure on the spatial distribution and sources of heavy metals in the sediments of a typical mountainous river

WANG Chao^{1,2}, LI Cheng^{1,2}, JIA Boyang^{1,2}, JIAO Yang^{1,2}, CHEN Yanlin^{1,2},
PAN Chengyong^{1,2}, PAN Yujie^{1,2}

(1. Chongqing Three Gorges Eco-Environment Technology Innovation Center Co., Ltd., Chongqing 401329, P. R. China; 2. Yangtze Ecology and Environment Co., Ltd., Wuhan 430010, P. R. China)

Abstract: The spatial distribution of heavy metals in the sediments of mountainous rivers is significantly influenced by population density and industrial structure. In December 2019, sediment samples were collected from the Taohuaxi River—a typical mountainous river spanning both urban and rural areas in Changshou District, Chongqing—to investigate heavy metal contamination. The concentrations of eight heavy metals were measured,

收稿日期:2024-05-27 网络出版日期:2024-12-05

基金项目:长江生态环保集团有限公司科研项目资助(HBZB2022095)。

Supported by Scientific and Research Project of Yangtze Ecology and Environment Co., Ltd.(HBZB2022095).

作者简介:王超(1987—),男,博士,主要从事元素地球化学循环方向研究,(E-mail)wangchao241221@163.com。

revealing that their average contents in the urban section were higher than those in the rural section, with cadmium (Cd) and copper (Cu) showing significant differences. Population density was found to be a key factor shaping the spatial distribution of heavy metals in river sediments. According to the improved geoaccumulation index (I_m), 20.59% of the monitored sites exhibited near moderate or moderate pollution, indicating localized enrichment of heavy metals along the river. Based on the potential ecological risk index (RI), 67.65% of sites presented medium or high potential ecological risks. The sediment quality guidelines (SQGs) assessment further indicated that heavy metals posed a moderate toxicological risk to aquatic organisms. Overall, the ecological risk of heavy metals in the sediments of the Taohuaxi River should not be overlooked. Positive matrix factorization (PMF) model analysis identified five major sources of heavy metals, with contributions in the order of aquaculture sources (38.79%) > natural sources (20.40%) > mixed anthropogenic sources (20.35%) > industrial sources type II (16.69%) > industrial sources type I (3.78%).

Keywords: mountainous river; heavy metals; ecological risk; PMF model; source apportionment

人类活动会导致重金属元素在河流沉积物中累积,长期影响地表水环境。除成土母质、地形、水利条件等自然因素外,人口聚集程度、产业类型及分布等人为因素是影响河流沉积物中重金属含量空间分布的重要因子^[1-5],这些人为因素不但影响重金属在不同区域沉积物中的富集程度^[1-3],也影响重金属污染类型^[4-5]。

西南地区水资源丰富,是中国乃至东南亚、南亚众多河流的发源地。河流起源于山脉,一般先流经人口稀少、面积广袤的林地、农村区域,然后流经人口聚集的乡镇、城市,汇入下一级干流。这种河流流经区域内的农村-城市二元结构对重金属在沉积物中的空间分布规律是否存在显著影响,鲜有学者进行深入研究。

位于重庆市长寿区的桃花溪是典型的山地河流,起源于明月山,先流经水产养殖、经济林种植等现代农业兴盛的农村地区,然后进入人口聚集、工业较为发达的城区,随后汇入长江干流。长寿区作为重庆主城区周边重要的工业基地,区域内土壤重金属污染状况严重^[6-7]。笔者通过对桃花溪干支流、城市段/农村段沉积物中重金属含量的监测,揭示人类活动对桃花溪流域沉积物重金属空间分布特征和污染程度的影响,并利用正定矩阵因子分解(PMF)解析重金属来源,以期对山地流域水环境和水生态改善提供理论依据。

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

桃花溪流域位于重庆市长寿区,属长江一级支流。桃花溪起源于石堰镇,流经8个乡镇/街道后,在凤城街道汇入长江。干流全长63.1 km,平均比降高达6.9%,由于桃花溪汇入长江处有一段落差160 m的瀑布,因此,大部分桃花溪河段河流比降较小。流域属亚热带湿润气候,多年平均气温17.68℃,多年平均降雨量为1 162.7 mm,约70%的降雨量集中于5—9月份的雨季,入江口断面处的多年平均流量5.3 m³/s。桃花溪中上游(0~42.7 km)流经农村或较大规模的集镇,下游(42.7~63.1 km)进入长寿城市区,是重庆地区长江沿岸典型的河流分布形式。

1.2 样品采集与分析

2019年12月沿桃花溪干流以及主要支流采集河底沉积物样品如表1所示。在同一点位,利用重力式抓斗采集多次并将其混合为1个样品,共采集34个沉积物样品。其中,干流沉积物样品20个(从上游至下游依次为G1~G20),支流沉积物样品14个(分布在14条支流,从上游至下游依次为Z1~Z14);其中,农村段沉积物样品22个(G1~G8,Z1~Z14),城市段沉积物样品12个(G9~G20)。样品过筛后冷冻保存,待后续实验室分析。

采用玻璃电极法测定沉积物pH值(CJ/T 221—2005);有机质(TOC)采用重铬酸钾滴管法(NY/T 1121.6—2006)测定;总镉(Cd)采用石墨炉原子吸收分光光度法(GB/T 17141—1997)测定;总砷(As)、总铜(Cu)、总铬(Cr)、总镍(Ni)、总铅(Pb)和总锌(Zn)采用王水提取-电感耦合等离子体质谱法(CJ/T 221—2005)测定,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn所用检测方法检测限分别为2.0、0.01、1.5、0.67、0.002、1.5、1.5、1.0 mg/kg。重金属含量测定中加标回收率在94%~116%之间,3组平行样品分析误差均小于15%。

表 1 采样点坐标
Table 1 Coordinates of sampling points

采样点位	东经/(°)	北纬/(°)	采样点位	东经/(°)	北纬/(°)
G1	107.150 797	30.081 023	G18	107.095 148	29.857 596
G2	107.142 513	30.071 733	G19	107.088 808	29.850 823
G3	107.119 232	30.032 033	G20	107.081 121	29.849 460
G4	107.082 966	29.976 082	Z1	107.161 352	30.092 889
G5	107.072 060	29.937 348	Z2	107.150 337	30.074 452
G6	107.052 885	29.905 534	Z3	107.138 723	30.042 122
G7	107.050 423	29.891 630	Z4	107.128 313	30.039 157
G8	107.057 748	29.882 342	Z5	107.129 486	30.032 622
G9	107.065 796	29.880 161	Z6	107.119 103	30.032 486
G10	107.076 904	29.879 250	Z7	107.108 796	30.002 436
G11	107.084 440	29.876 458	Z8	107.095 716	30.012 269
G12	107.078 774	29.872 239	Z9	107.079 645	29.977 147
G13	107.085 384	29.869 685	Z10	107.084 573	29.967 709
G14	107.084 425	29.866 141	Z11	107.083 305	29.955 410
G15	107.088 366	29.862 457	Z12	107.072 944	29.952 601
G16	107.089 702	29.864 589	Z13	107.056 377	29.912 098
G17	107.092 419	29.861 718	Z14	107.074 858	29.891 441

1.3 数据处理

利用内梅罗指数法改进的地累积指数(I_m),用于判断沉积物中重金属的污染程度^[8],计算公式为

$$I_m = \log_2 \left[\left(0.5 \times \left(\text{ave} \left(\frac{C_i}{k \times B_i} \right)^2 + \max \left(\frac{C_i}{k \times B_i} \right)^2 \right) \right)^{0.5} \right], \tag{1}$$

式中: C_i 为第*i*种重金属含量实测含量,mg/kg; k 为克服流域内不同成土母质空间变异性而取的修正系数,一般取 1.5; B_i 为第*i*种重金属背景值^[8],选取重庆市都市圈土壤为背景值,As、Cd、Cu、Hg、Ni 和 Pb 背景值分别为 5.82、0.133、23.83、0.053、30.65、25.48 mg/kg^[9]。 $\text{ave} \left(\frac{C_i}{k \times B_i} \right)$ 和 $\max \left(\frac{C_i}{k \times B_i} \right)$ 分别为所测重金属污染指数平均值和最大值。评价等级共分无污染($I_{\text{geo}}/I_m \leq 0$)、轻度污染(0~1)、偏中度污染(1~2)、中度污染(2~3)、中强度污染(3~4)、强度污染(4~5)和极强度污染(≥ 5)这 7 个等级^[10]。

潜在生态危害指数(RI),用于判断沉积物中重金属的潜在生态风险^[11]。

$$RI = \sum_{i=1}^n \left(T_i \times \frac{C_i}{B_i} \right), \tag{2}$$

式中: T_i 为第*i*种重金属的毒性系数,As、Cd、Cu、Hg、Ni、Pb 分别为 10、30、5、40、5、5^[11]; C_i 为第*i*种重金属含量实测含量,mg/kg; B_i 为第*i*种重金属背景值,mg/kg。评价等级共分低风险($RI < 150$)、中等风险(150~300)、较高风险(300~600)和高风险(≥ 600)4 个等级^[11]。

基于沉积物质量基准(SQGs)所计算的沉积物中重金属生物毒害效应系数(ERMQ)^[12],也用于评价沉积物中重金属的潜在生态风险。

$$ERMQ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right), \tag{3}$$

式中: C_i 为第*i*种重金属含量实测含量,mg/kg;ERM_{*i*}为第*i*种重金属生物毒害效应中值,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 分别为 70、9.6、370、270、0.71、52、218、470 mg/kg^[13]。当沉积物中任意重金属含量高于 ERM 时,出

现生物毒害现象的概率高于75%^[13]。评价等级共分低风险(ERM_Q<0.1)、中等风险(0.1~0.5)、较高风险(0.5~1.5)和高风险(≥1.5)这4个等级^[12]。

PMF模型是由Paatero提出的一种改进的因子分析方法^[14],被广泛应用于污染源解析研究^[15-17]。该模型将样品浓度数据矩阵分解成2个因子矩阵及1个残差矩阵,并在求解过程中对因子载荷和得分做非负约束时引入不确定性估计。计算公式为

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ki} \cdot f_{kj} + e_{ij}, \quad (4)$$

式中: x_{ij} 为第*i*个样品中第*j*个元素的浓度; g_{ki} 为源*k*对第*i*个样品的贡献; f_{kj} 为源*k*中第*j*个元素的浓度; e_{ij} 为残差矩阵。PMF法基于最小二乘法进行限定和迭代计算,以使目标函数*Q*最小来获得最优的矩阵*G*和*F*。目标函数*Q*为

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2, \quad (5)$$

式中, u_{ij} 为第*i*个样品中第*j*个元素浓度的不确定性大小。浓度不确定性采用如下公式计算。

当样品浓度 $x_{ij} \leq \text{MDL}$ 时,

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times \text{MDL}; \quad (6)$$

当样品浓度 $x_{ij} > \text{MDL}$ 时,

$$u_{ij} = \sqrt{(\text{RSD} \times x_{ij})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}. \quad (7)$$

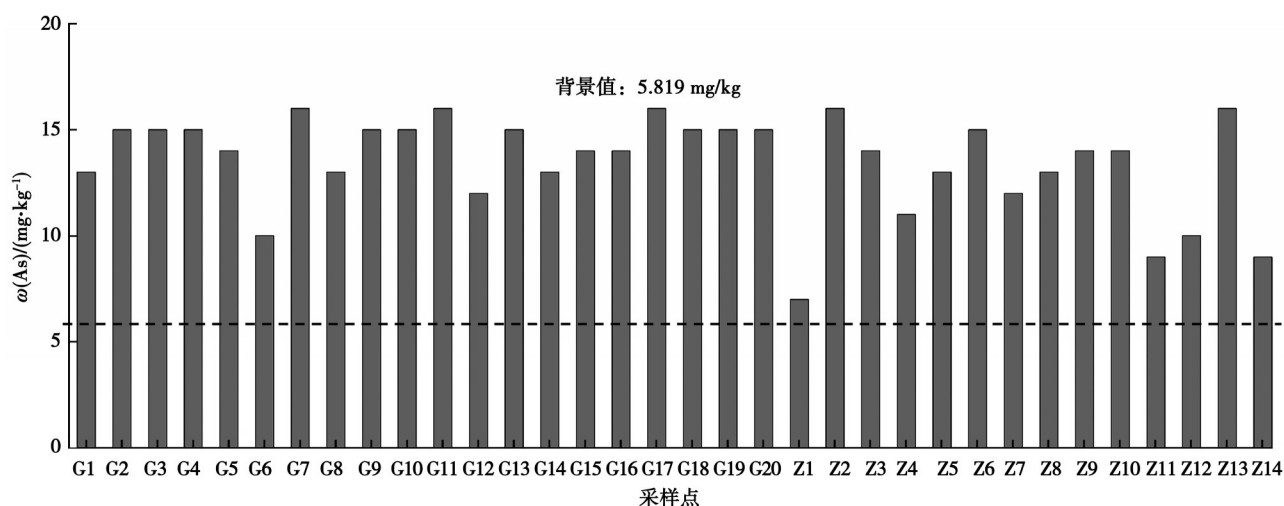
式中:MDL(method detection limit)为浓度检出限;RSD(relative standard deviation)为重金属浓度的相对标准偏差,这里取0.15。

此外,采用自举法(bootstrapping, BS)、扰动法(displacement, DISP)和自举-扰动法(bootstrapping with displacement, BS-DISP)3种误差估计方法讨论PMF解析的不确定性^[18]。其中,BS法通过重采样方式扰动原始数据集而生成多组新数据集并运行PMF;DISP法进行位移误差估计,将拟合矩阵的每个参数中的拟合值依次扰动(置换)后重复拟合模型以获得矩阵中每个参数的不确定性;BS-DISP方法是BS和DISP方法的组合,综合来自重采样、因子分解和置换过程中的所有结果的集合,估计不确定性,来分析PMF应用于重金属源解析时产生的不确定性。

2 结果与讨论

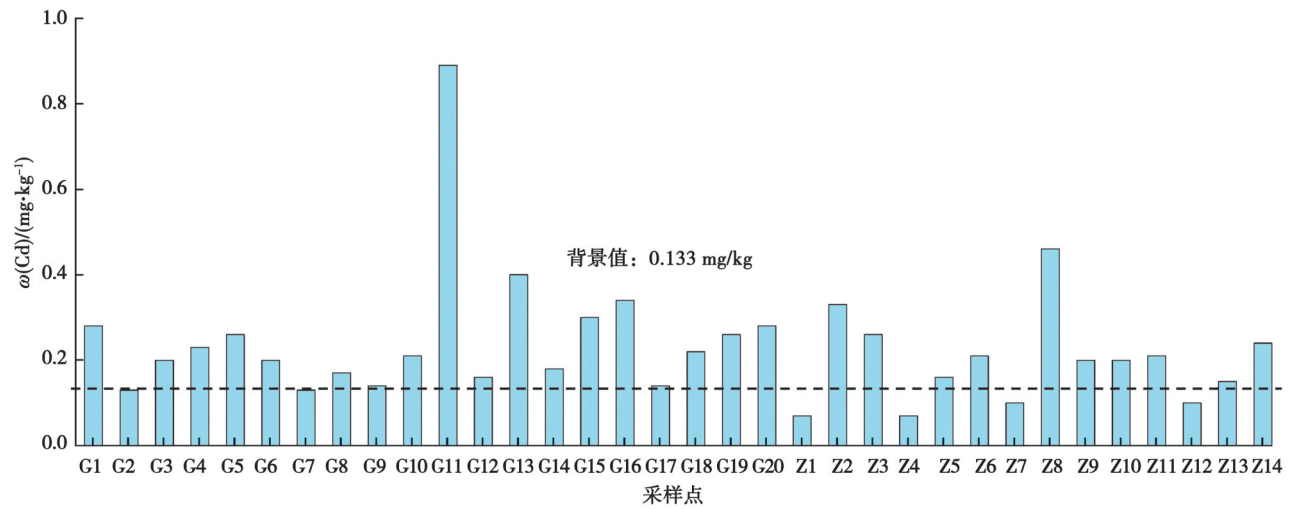
2.1 桃花溪流域沉积物重金属空间分布

如图1所示,桃花溪流域沉积物中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn均值分别为 13.50 ± 2.30 、 0.232 ± 0.146 、

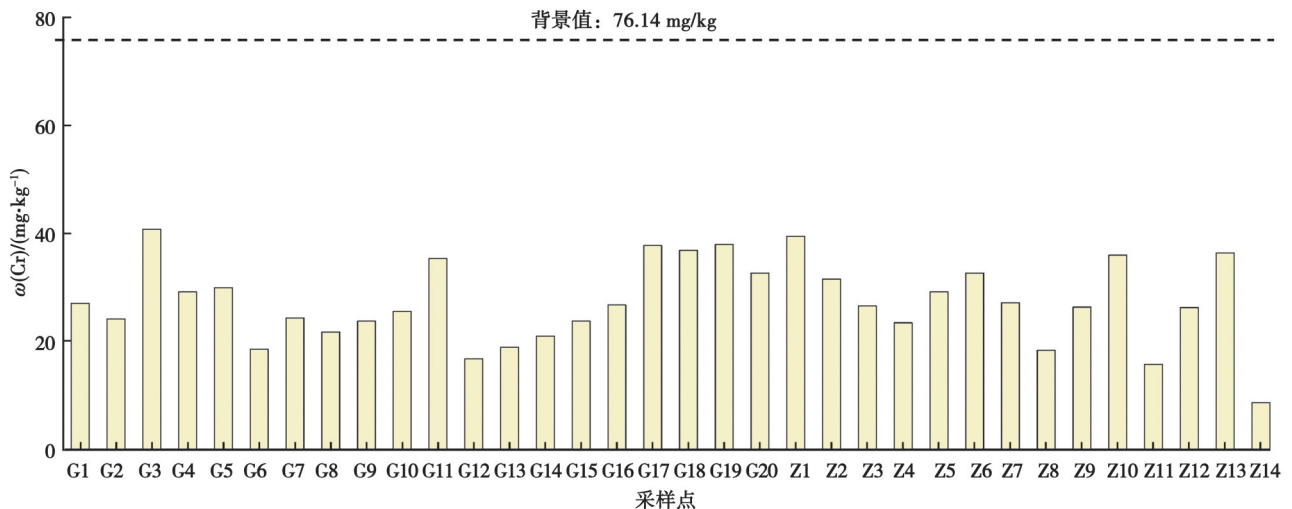


(a) 沉积物As含量空间分布

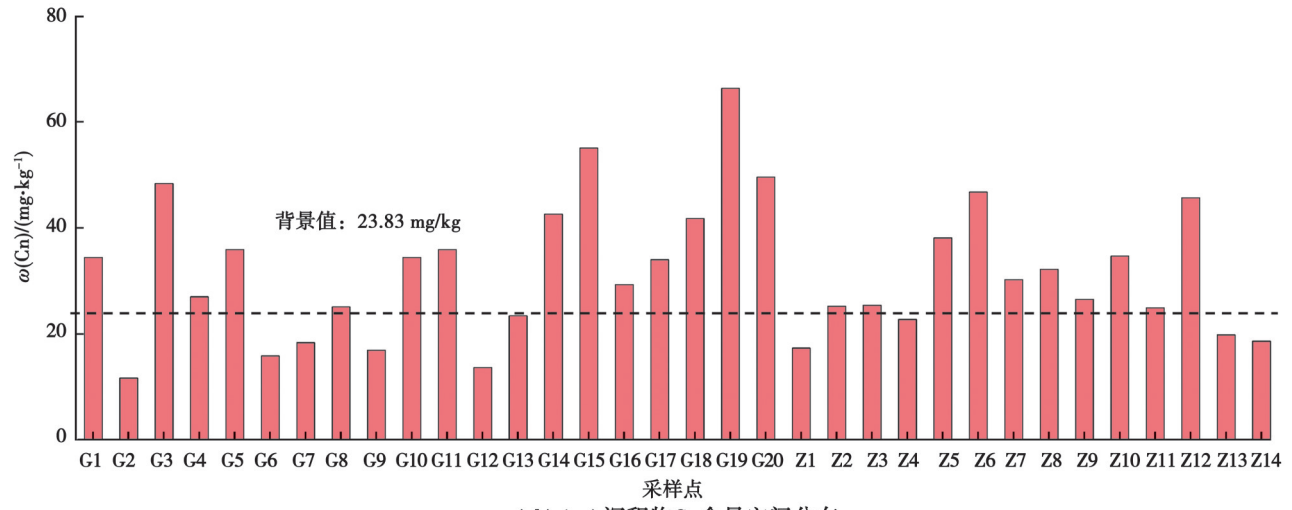
27.31±7.60、31.40±12.77、0.137±0.112、19.57±5.00、12.18±2.21、115.81±99.76 mg/kg, 其中 As、Cd、Cu、Hg 和 Zn 高于重庆市都市圈环境背景值。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 空间变异系数分别为 17.03%、62.86%、27.84%、40.67%、81.25%、25.52%、18.15% 和 86.14%, 变异系数大于 20% 的 Cd、Cu、Hg、Ni 和 Zn 可能受到了人为活动的影响^[19]。



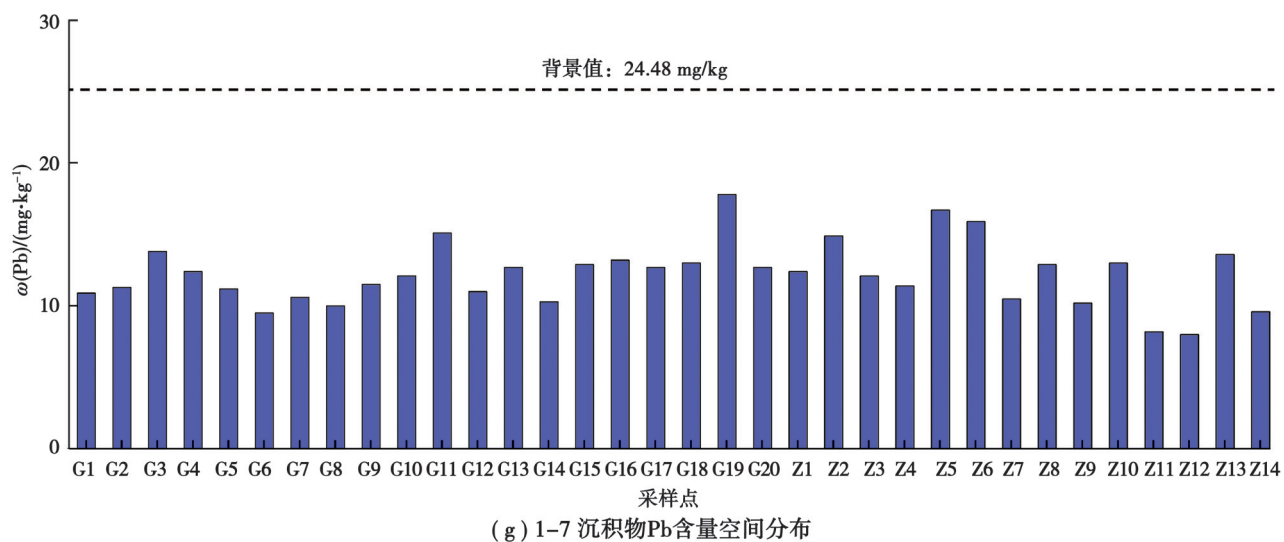
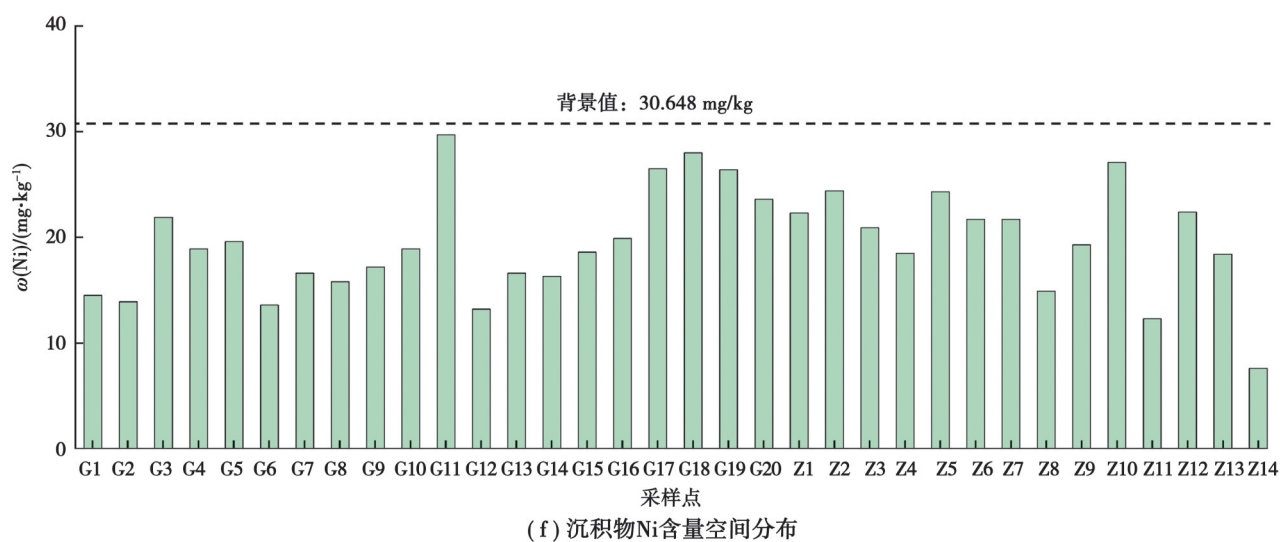
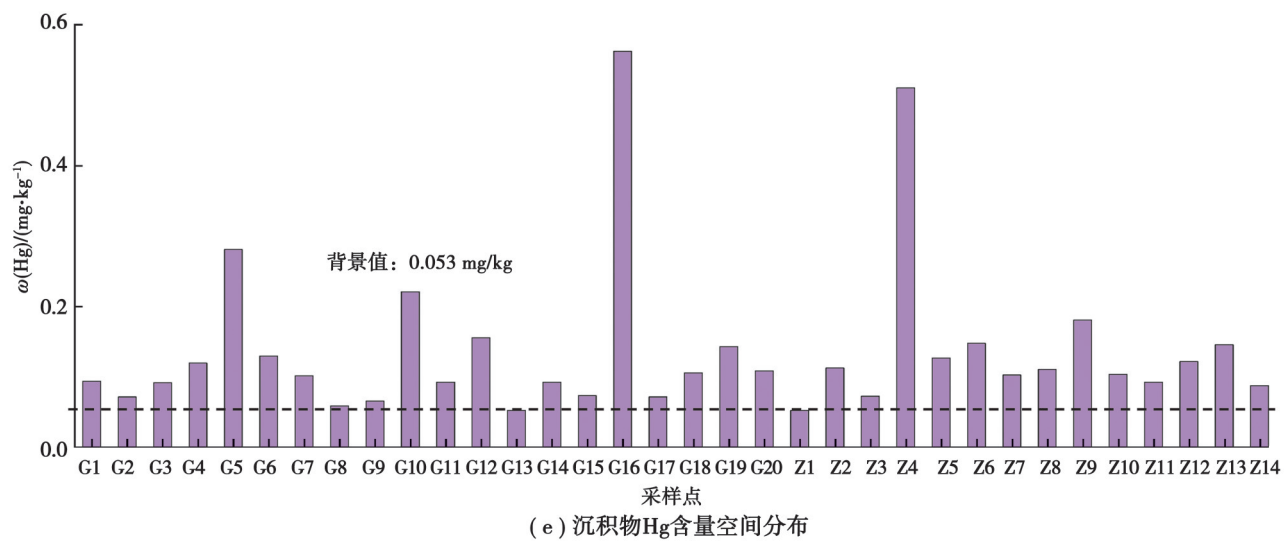
(b) 沉积物Cd含量空间分布



(c) 沉积物Cr含量空间分布



(d) 1-4 沉积物Cu含量空间分布



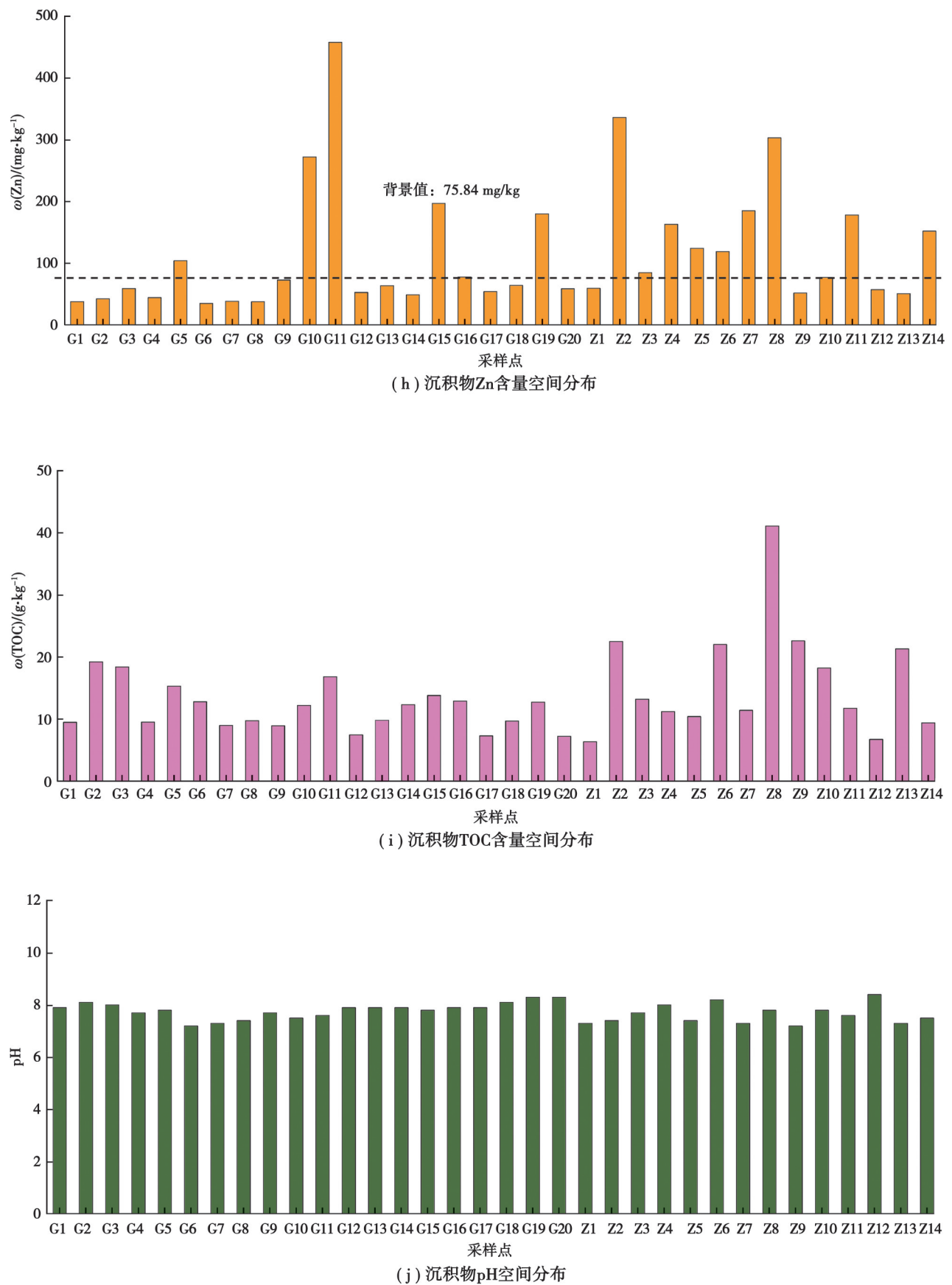


图 1 沉积物中重金属元素的空间分布
Fig.1 Spatial distribution of the concentrations of various heavy metals in sediments

如表2所示,干流沉积物中As、Cd、Cr、Cu和Pb均值含量高于支流,Hg、Ni和Zn均值含量低于支流,但除As外,剩余重金属含量在干支流沉积物间并无显著性差异。如表3所示,城市段沉积物中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn均值含量均高于农村段,其中Cd和Cu含量在农村段和城市段沉积物间存在显著差异,说明人口聚集和工业化会增加地表水沉积物中部分重金属的含量^[20]。

表2 干支流沉积物重金属浓度

Table 2 Heavy metals concentrations in sediments of main and tributary streams

河道分类	As/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Hg/(mg·kg ⁻¹)	Ni/(mg·kg ⁻¹)
干流	14.30±1.49a	0.26±0.17a	27.59±7.15a	32.59±14.72a	0.13±0.11a	19.49±5.00a
支流	12.36±2.79b	0.20±0.11a	26.92±8.47a	29.15±9.37a	0.14±0.11a	19.70±5.18a
河道分类	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)	TOC/(g·kg ⁻¹)	<i>I_m</i>	RI	ERMQ
干流	12.24±1.91a	99.84±105.15a	11.72±3.57a	0.67±0.56a	198.31±98.31a	0.16±0.05a
支流	12.10±2.66a	138.63±90.27a	16.29±9.24a	0.56±0.63a	186.25±80.68a	0.17±0.06a

注:数据用均数±标准误表示,干流 $n=20$,支流 $n=14$;不同小写字母(a和b)表示干支流沉积物数据存在显著差异($P<0.05$),小写字母相同时则表示干支流沉积物数据不存在显著差异。

表3 农村段和城市段沉积物重金属浓度

Table 3 Heavy metals concentrations in sediments of rural and urban sections

流经区域类型	As/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Hg/(mg·kg ⁻¹)	Ni/(mg·kg ⁻¹)
农村段	12.91±2.56a	0.20±0.09a	26.92±7.71a	28.39±10.23a	0.13±0.10a	18.66±4.65a
城市段	14.58±1.16a	0.29±0.20b	28.03±7.69a	36.92±15.43b	0.15±0.14a	21.24±5.38a
流经区域类型	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)	TOC/(g·kg ⁻¹)	<i>I_m</i>	RI	ERMQ
农村段	11.78±2.28a	106.31±84.49a	15.06±7.84a	0.53±0.55a	180.55±73.04a	0.16±0.03a
城市段	12.92±1.95a	133.23±125.37a	10.92±3.00a	0.80±0.64a	217.40±115.57a	0.18±0.05b

注:数据用均数±标准误表示,农村段 $n=22$,支流 $n=12$;不同小写字母(a和b)表示农村段和城市段沉积物数据存在显著差异($P<0.05$),小写字母相同时则表示干支流沉积物数据不存在显著差异。

2.2 桃花溪流域沉积物重金属污染程度

如图2所示,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn地累积指数(I_{geo})均值分别为0.60、0.02、-2.13、-0.30、0.53、-1.28、-1.67和-0.37。其中As的 I_{geo} 处于无污染和轻度污染的点位分别占比为97.06%和2.94%;Cd的 I_{geo} 处于无污染、轻度污染、偏中度污染和中度污染的点位分别占比为38.24%、52.94%、5.88%和2.94%;Cu的 I_{geo} 处于无污染和轻度污染的点位分别占比为67.65%和32.35%;Hg的 I_{geo} 处于无污染、轻度污染、偏中度污染和中度污染的点位分别占比为23.54%、61.76%、8.82%和5.88%;Zn的 I_{geo} 处于无污染、轻度污染、偏中度污染和中度污染的点位分别占比为64.71%、23.53%、8.82%和2.94%;所有点位Cr、Ni和Pb的 I_{geo} 均处于无污染。因此,基于 I_{geo} 分析,总体而言桃花溪沉积物重金属污染程度较轻,仅有个别点位中的部分重金属(G11的Cd和Hg、G16和Z4的Hg)处于偏中度污染水平,污染程度较为严重。

改进地累积指数(I_m)能够综合评判各种重金属叠加的污染程度,并可以明确重金属污染严重的河段。依据 I_m ,桃花溪沉积物重金属处于无污染、轻度污染、偏中度污染和中度污染的点位分别占比为2.94%、

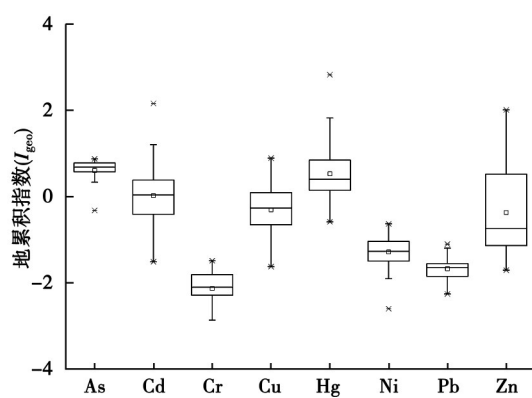


图2 地累积指数

Fig.2 The geoaccumulation index

76.47%、14.71%和5.88%,达到偏中度污染及以上的点位有G5、G10、G11、G16、Z2、Z4和Z8,其中G16和Z4点位达到了中度污染水平,与 I_{geo} 的分析结果一致。如图3所示,处于较低污染水平的点位以As型污染为主,而处于较高污染水平的点位以Cd、Hg和Zn型污染为主。

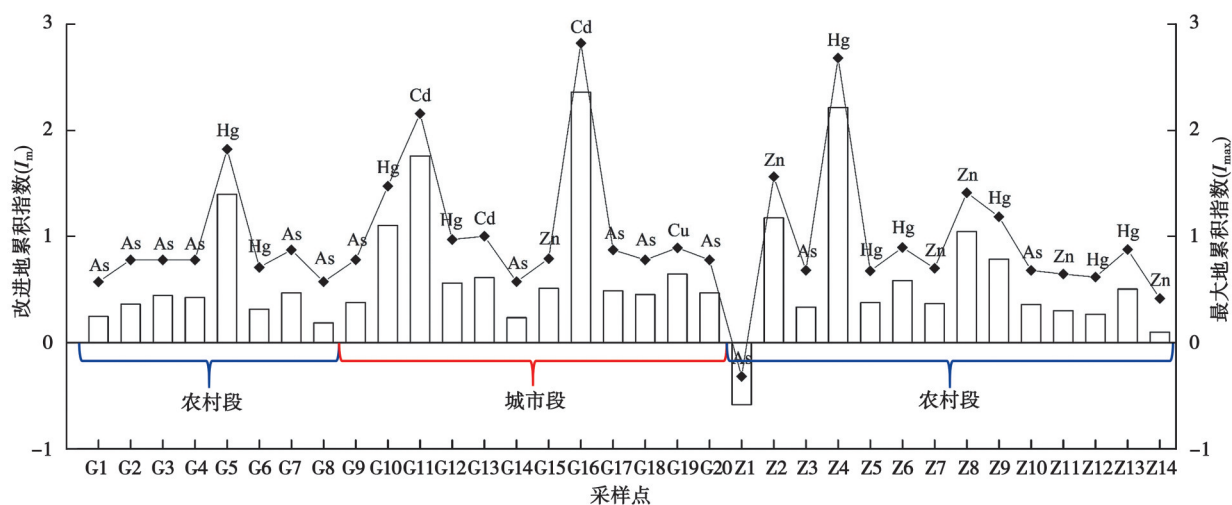


图3 沉积物中重金属的改进地累积指数(I_m)

Fig.3 Modified geoaccumulation index of heavy metals in sediments (I_m)

干流沉积物 I_m 均值(0.67 ± 0.56)略高于支流(0.56 ± 0.63),城市段沉积物 I_m 均值(0.80 ± 0.64)远高于农村段(0.53 ± 0.55),但干支流间、城市段与农村段间 I_m 均不具有显著性差异(见表2和表3)。这可能是由于重金属元素不易迁移的特性以及桃花溪干流河流比降较小(除部分河段有跌水外),人类活动仅就近污染了部分河段,总体而言城市段沉积物重金属污染程度并未显著高于农村段。

潜在生态危害指数(RI)能够综合多种重金属结合的潜在生态风险。依据RI,桃花溪沉积物重金属处于低风险、中等风险和较高风险的点位分别占比为32.35%、55.88%和11.76%,无高风险点位。

与 I_m 相似,干流RI均值(198.31 ± 98.31)略高于支流(186.25 ± 80.68),城市段沉积物RI均值(217.40 ± 115.57)远高于农村段(180.55 ± 73.04),但干支流间、城市段与农村段间RI均不具有显著性差异(见表2和表3)。

背景值选取会对利用 I_m 和RI评价沉积物重金属污染程度的方法产生极大影响。选取陈高武等^[9]所得到的重庆都市圈土壤作为背景值,他们的研究中重庆都市圈包含了重庆主城九区以及附近的长寿区、江津区北部,涵盖了整个桃花溪流域,本研究中所采集的桃花溪所有沉积物的Cr、Ni和Pb含量均远低于重庆都市圈土壤背景值(见图1)。为保证研究结果的可靠性,故又选取三峡库区^[21]、长寿城区^[7]、扬子准台地水系、低山丘陵水系和秦岭水系^[22]5个参考区域的土壤/沉积物作为背景值进行对比,其中长寿城区涵盖了桃花溪流域下游,秦岭水系位于桃花溪流域附近,剩余3个参考区域均覆盖了整个桃花溪流域。与重庆都市圈相比,三峡库区Ni和Pb,长寿城区Cr和Ni,以及秦岭水系Cr、Ni和Pb土壤/沉积物背景值更接近此次监测的桃花溪沉积物(见表4)。

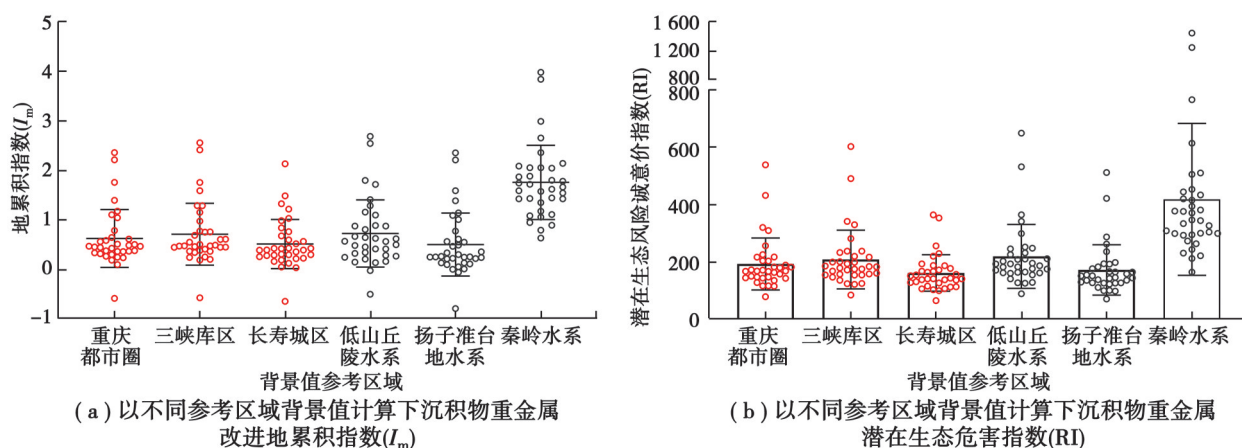
如图4所示,以重庆都市圈、三峡库区、长寿城区、扬子准台地水系、低山丘陵水系和秦岭水系土壤/沉积物为背景值 I_m 均值分别为 0.63 ± 0.59 、 0.71 ± 0.62 、 0.51 ± 0.50 、 0.73 ± 0.68 、 0.50 ± 0.64 和 1.76 ± 0.75 ,RI均值分别为 193.56 ± 90.37 、 208.97 ± 102.19 、 162.17 ± 63.52 、 219.94 ± 111.15 、 172.94 ± 87.69 和 418.45 ± 264.38 。

重庆都市圈、三峡库区、长寿城区、扬子准台地水系、低山丘陵水系这5个参考区域土壤/沉积物背景值间虽然存在较大的差异,但依据上述5个参考区域背景值所计算得到的 I_m 和RI处于相近的重金属污染水平,大部分点位沉积物 I_m 位于0~1之间,重金属富集程度处于轻度污染;RI处于100~200之间,潜在生态危害等级处于低或中等风险。除As外,秦岭水系沉积物背景值其他重金属元素远低于其他参考区域背景值,其中Cr、Ni

和Pb含量与本研究桃花溪流域沉积物更为接近,因此,依据秦岭水系沉积物为背景值所计算的 I_m 和RI远高于其他5个参考区域:大部分点位沉积物 I_m 位于1~2之间,重金属富集程度处于中等污染;RI处于200~500之间,潜在生态危害等级处于中等或较高风险,这与现场调研时对桃花溪水生态系统污染状况的基本判断存在偏差。

表4 不同参考区域重金属背景值

参考区域	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
重庆都市圈 ^[9]	5.819	0.133	76.14	23.83	0.053	30.648	25.48	75.837
三峡库区 ^[21]	5.835	0.134	78.03	25.00	0.046	29.470	23.88	69.880
长寿城区 ^[7]	6.130	0.100	49.34	19.80	0.100	29.530	31.08	85.030
扬子准台地水系 ^[22]	7.000	0.175	68.00	24.00	0.053	30.000	25.00	77.000
低山丘陵水系 ^[22]	7.000	0.130	62.00	21.00	0.042	25.000	25.00	70.000
秦岭水系 ^[22]	9.000	0.110	57.00	21.00	0.017	25.000	21.00	64.000

图4 以不同参考区域背景值计算下沉积物重金属改进地累积指数(I_m)和潜在生态危害指数(RI)Fig. 4 The modified geoaccumulation index (I_m) and the potential ecological risk assessment index (RI) of heavy metals in sediments calculated with different reference area background values

因此,依据涵盖有桃花溪流域的重庆都市圈、三峡库区、长寿城区、扬子准台地水系和低山丘陵水系作为背景值计算得到的 I_m 和RI差异较小,均可作为背景值参考区域。其中,长寿城区土壤背景值与本研究采集的桃花溪沉积物金属含量最为接近,也计算得到了最小的 I_m 和RI,造成采集沉积物样品Cr、Ni和Pb含量远小于重庆都市圈、长寿城区土壤等区域背景值的原因可能是,沉积物长期被水流冲洗对应重金属元素流失所致^[22]。

沉积物中重金属所造成的生态风险应与重金属的绝对含量,以及重金属含量与可能造成生态风险的沉积物重金属基准值的相对关系有关,而不应由重金属含量与周围环境背景值间的相对含量来决定。基于沉积物质量基准(SQGs)计算的ERMQ,能够排除不合理的背景值选择对沉积物中重金属生态风险判断所造成的干扰。桃花溪流域沉积物ERMQ均值为 0.160 ± 0.044 ,所有点位均在0.1~0.3之间,属于中等风险(见图5)。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn对ERMQ的贡献率分别为15.86%、1.88%、5.97%、9.18%、14.70%、30.14%、4.54%和17.71%,其中As、Hg、Ni和Zn对ERMQ的贡献较大,与 I_m 和RI的分析存在一定的差异。

当重金属浓度低于重金属生物毒害效应低值(ERL)时,该金属出现生物毒害效应的概率低于10%;当高

于效应范围中值(ERM)时,出现生物毒害效应的概率高于 75%。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的 ERL 分别为 8.2、1.2、80、34、0.15、21、47、150,所有点位沉积物 Cd、Cr 和 Pb 含量均小于 ERL,说明这 3 种重金属造成水生生态风险的可能性较小。沉积物中 As、Cu、Hg、Ni 和 Zn 含量在 ERL 和 ERM 之间的点位占比分别为 97.06%、44.12%、17.65%、38.24%、29.41%,这些重金属可能在部分点位对造成水生生态风险的可能性较高。所有点位所监测 8 种重金属含量均低于 ERM。

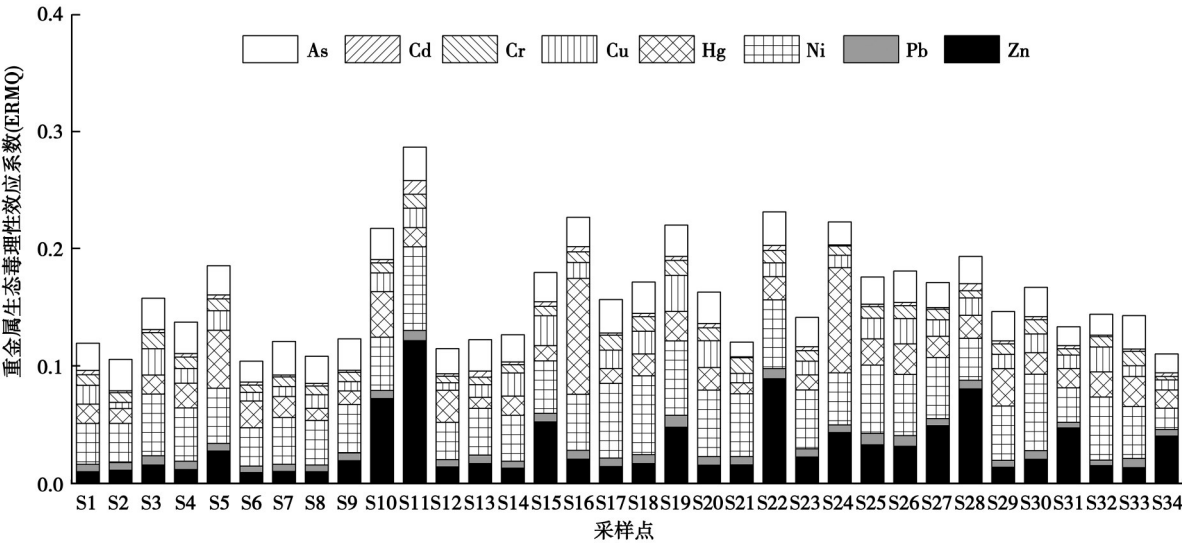
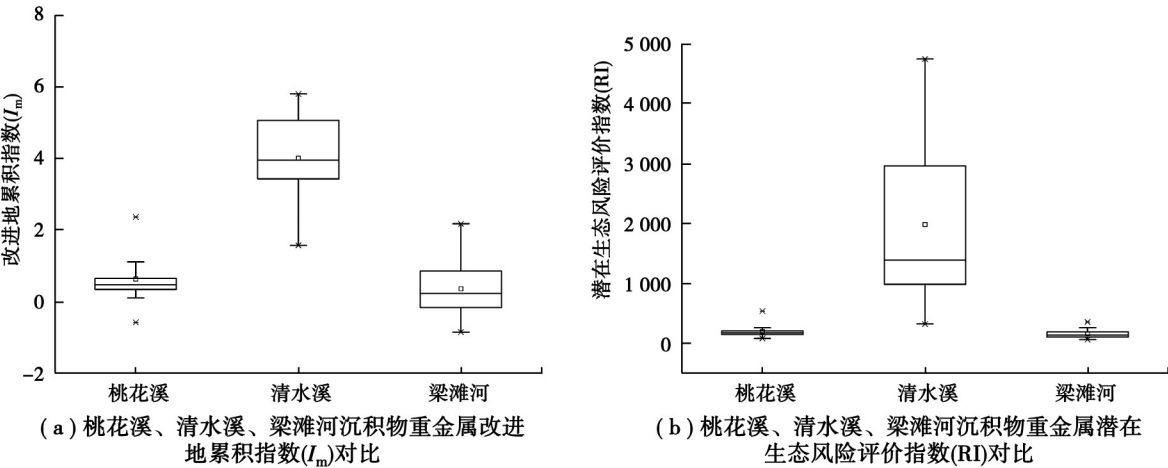
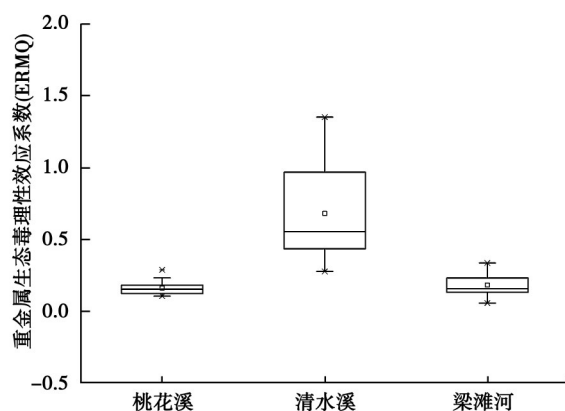


图 5 沉积物中重金属的生态风险
Fig.5 Ecological risks of heavy metals in sediment

与重庆市内其他流域河流重金属污染程度进行比较,桃花溪、清水溪^[5]、梁滩河^[4]沉积物重金属 I_m 均值分别为 0.63 ± 0.59 、 4.00 ± 1.33 和 0.35 ± 0.74 , RI 分别为 193.56 ± 90.37 、 1984.54 ± 1515.92 和 158.66 ± 79.19 , ERMQ 均值分别为 0.16 ± 0.04 、 0.68 ± 0.36 和 0.18 ± 0.07 (见图 6),桃花溪 I_m 、RI 和 ERMQ 显著低于清水溪流域,与梁滩河间并无显著性差异。重庆作为传统的工业城市,其大气沉降、土壤、沉积物等环境中的重金属污染较为严重,特别是主城区。因此,位于主城区、开发较早的清水溪沉积物重金属污染严重;梁滩河虽然也位于主城区,但由于中梁山阻隔发展较慢,现状中林地、农田仍占据较大比重,仅河口北碚老城区和中游大学城—西永片区(2000 年后)人口较为稠密;桃花溪位于工业较为发达的长寿区,流域内人口密度与梁滩河流域相近。因此,沉积物污染程度也与其处于同一水平。





(c) 桃花溪、清水溪、梁滩河沉积物重金属生态毒理性效应系数(ERMQ)对比

图6 桃花溪、清水溪、梁滩河沉积物重金属污染程度对比

Fig.6 Comparison of heavy metals pollution levels in sediments of Taohua, Qingshui and Liangtan rivers

2.3 桃花河流域沉积物重金属来源解析

采用PMF模型对桃花溪沉积物重金属($n=34$)进行来源解析,各元素的信噪比均在4.9以上,符合模型计算要求。将数据导入EPA PMF 5.0软件后,然后设置3~6个因子数进行多次运算。随着因子数的增加, $Q_{\text{rob}}/Q_{\text{exp}}$ (Q_{rob} 为PMF模型在Robust模式下得到的目标函数 Q 的最优解, Q_{exp} 为目标函数 Q 的真值)出现快速下降处,即为最佳因子数^[23]。当因子数由4个增加到5个时, $Q_{\text{rob}}/Q_{\text{exp}}$ 由1.82快速下降到1.10,在3到6个因子数的转变过程中降幅最大,因此,最终确定最佳因子数为5个,也就是表明研究区沉积物重金属的主要来源有5个,并且所有元素残差处于-3~3之间,不存在其他来源。

从表5中可知,除As和Pb元素的拟合曲线 R^2 为0.554 5和0.650 4外,其余元素拟合曲线 R^2 均大于0.85,表明PMF软件整体解析效果较好,所选取的因子个数能够较好地解释实测数据信息。DISP和BS-DISP验证中 Q 下降的百分比(dQ)均小于0.1%,说明 Q 的变化不显著,但存在较小程度的因子互换现象,可能对源解析产生一定的干扰。BS验证中,因子1、2、3、4和5的因子匹配分别达到了84.18%、98.90%、93.59%、99.00%、97.90%,匹配程度较高。

表5 元素观测值和模型预测值拟合结果

Table 5 Results of fitting observed values and model predictions for elements

拟合参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
斜率	0.81	0.69	0.78	0.99	0.99	0.80	0.84	1.02
截距	2.30	0.06	5.31	0.24	0.00	3.60	1.78	-1.89
R^2	0.554 5	0.908 5	0.866 3	0.997 3	0.999 2	0.856 7	0.650 4	0.998 3

PMF软件分析所得结果如图7和图8所示。Cd是因子1的特征污染物,因子1对Cd的贡献率达到了67.6%(见图7)。研究表明,肥料、塑料薄膜、淤泥灌溉等农业种植^[24],以及造纸、印染、化工和电力等工业废水均有可能是Cd的来源^[25],来源较为复杂。因子1的贡献峰值分布在渡舟街道(G11)、石堰镇(Z2)和葛兰镇(Z8)(见图8),有人口聚集区,也有粮食作物种植区。因此,因子1的构成可能代表了人类活动复合源,由于构成复杂,因子1在BS验证中的匹配度也较低。

Zn是因子2的特征污染物,因子2对Zn的贡献率达到了64.0%,对Cu的贡献率也达到了18.2%(见图8)。有研究表明,饲料中的Cu可以促进动物生长、提高饲料的利用率,而高Zn对疾病控制和动物发育有较好作用,因此动物饲料中含有大量Zn和Cu^[26],且桃花河流域中存在的大量水产养殖区域,易造成Cu和Zn污染。

因子2贡献峰值分布与因子1相似,主要在渡舟街道(G11)、石堰镇(Z2)和葛兰镇(Z8),采样点附近有规模化水产养殖。因此,因子2的构成可能代表了水产养殖型污染源。

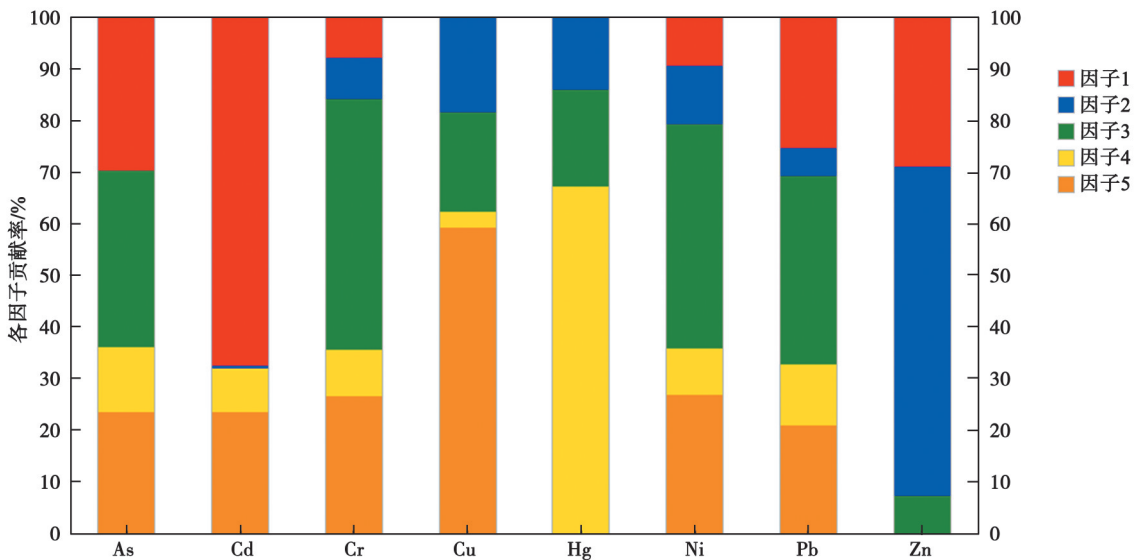


图 7 沉积物重金属因子指纹
Fig.7 Factor fingerprint of heavy metals in sediments

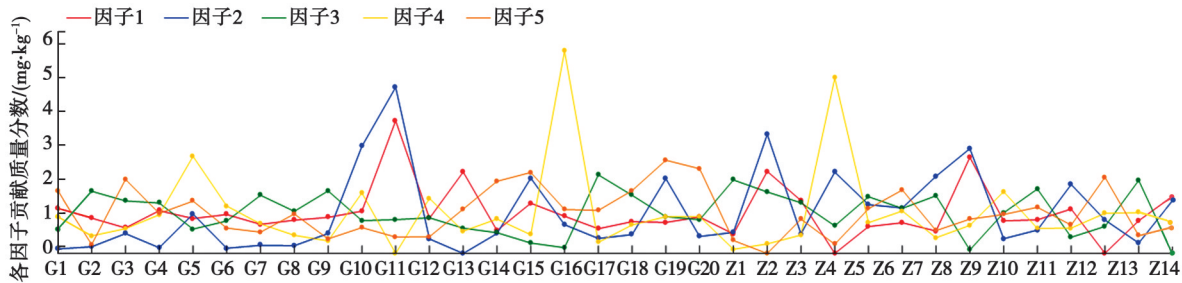


图 8 因子空间分布
Fig.8 Factor spatial distribution

As、Cr和Pb是因子3的特征污染物,因子3对As、Cr和Pb的贡献率分别为34.0%、48.8%和36.6%(见图7)。一般而言,自然母质是土壤中As和Cr的主要来源,受人为影响较小^[27];而Pb常作为交通运输源的标志污染元素^[28]。本研究测得桃花溪沉积物样品中As、Cr和Pb含量均低于背景值(见图1),说明这3种重金属元素受人类活动影响较小,因子2对流域内各点位的贡献率也较为平均(见图8)。因此,因子2的构成可能代表了自然源。

Hg是因子4的特征污染物,因子4对Hg的贡献率达到了67.1%(见图7)。人为来源多以元素汞蒸汽的形式向大气排放的,主要来自燃料燃烧、采矿、冶炼、垃圾焚烧等途径,涉及工、冶金、电子、轻工、医药、医疗器械等多个行业^[29]。因子4贡献较大的点位主要位于长寿城区(G16)、葛兰镇(Z4)和新市街道(G5)(见图8),采样点附近存在大量工业企业。因此,因子4的构成可能代表了工业源I型。

Cu是因子5的特征污染物,因子5对Cu的贡献率达到了59.2%(见图7)。因子5贡献较大的点位主要位于城市段(G13~G20)(见图8)。铜污染主要源于铜锌矿的开采和冶炼、金属加工、机械制造、钢铁生产、塑料电镀铜化合物生产等工业源^[30]。因此,因子5的构成可能代表了与Hg污染类型不同的工业源II型。

3 结 论

1)桃花溪流域中城市段沉积物中的As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn均值含量均高于农村段,其中Cd和Cu含量在两者间存在显著差异,人类聚集会对重金属在河流沉积物中的空间分布产生一定影响。

2)选择不同参考区域土壤/沉积物做背景值会对 I_m 和RI产生一定影响,但这次研究所选重庆都市圈等5个包含桃花溪流域的参考区域做背景值所得到的桃花溪沉积物重金属污染程度基本一致。 I_m 评价体系中,流域内有20.59%的点位处于偏中度或中度污染,说明桃花溪沉积物重金属含量仅在部分点位存在一定富集。RI评价体系中,流域内有67.65%的点位具有中等或较高的潜在生态风险;在ERMQ评价体系中,所有监测点位沉积物重金属含量对生物的毒害性均处于中等风险,表明大部分甚至所有监测点位沉积物重金属对地表水生态存在一定威胁。

3)PMF模型解析出了5个污染源,分别是以Cd为主要荷载元素的人类活动复合源;以Zn为主要荷载元素的水产养殖源;以As、Cr和Pb为主要荷载的自然源;以Hg为主要荷载元素的工业源I型和以Cu为主要荷载元素的工业源II型。5种污染源对桃花溪沉积物重金属的贡献分别为20.35%、38.79%、20.40%、3.78%和16.69%。

参考文献

- [1] 胡长通, 杨涛, 万旭昊, 等. 西安市河流沉积物重金属分布特征及其与土地利用类型关系[J]. 干旱区研究, 2022, 39(4): 1270-1281.
- Hu C T, Yang T, Wan X H, et al. Distribution characteristics of heavy metals in river sediments and their relationship with land use types in Xi'an City[J]. Arid Zone Research, 2022, 39(4): 1270-1281. (in Chinese)
- [2] 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)
- [3] 丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 等. 开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(11): 6095-6105.
- Ding Y P, Lu X H, Wang X J, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of heavy metals in main rivers sediments and ecological risk assessment in Kaifeng City[J]. Environmental Science, 2023, 44(11): 6095-6105. (in Chinese)
- [4] 王超, 贾伯阳, 潘成勇, 等. 梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例[J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4018-4031.
- Wang C, Jia B Y, Pan C Y, et al. Retention effect of heavy metals in rivers of a typical mountainous city by cascade weirs: a case study of Liangtan River in Chongqing[J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4018-4031. (in Chinese)
- [5] 王超, 贾伯阳, 黄焱, 等. 典型山地城市河流沉积物重金属生态风险评价及来源解析[J]. 长江流域资源与环境, 2022, 31(11): 2526-2535.
- Wang C, Jia B Y, Huang Y, et al. Ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in river sediments of a typical mountainous city[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2022, 31(11): 2526-2535. (in Chinese)
- [6] 许书军, 魏世强, 谢德体. 三峡库区耕地重金属分布特征初步研究[J]. 水土保持学报, 2003, 17(4): 64-66, 89.
- Xu S J, Wei S Q, Xie D T. Characteristics of heavy metals distribution in cultivated soil in three gorge reservoir area(TGRA) [J]. Journal of Soil Water Conservation, 2003, 17(4): 64-66, 89. (in Chinese)
- [7] 龚晓波, 廖阮颖子, 孟标, 等. 长寿地区土壤重金属元素污染特征及评价[J]. 四川地质学报, 2014, 34(4): 620-624.
- Gong X B, Liao R, Meng B, et al. Assessment of heavy metal pollution of soil in the Changshou Region[J]. Acta Geologica Sichuan, 2014, 34(4): 620-624. (in Chinese)
- [8] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geo Journal, 1969, 2(3): 109-118.
- [9] 陈高武. 重庆都市圈土壤重金属元素迁移富集及生态效应研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- Chen G W. A study on migration and enrichment of heavy metals in soil and their ecological effects in Chongqing metropolitan area [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008. (in Chinese)
- [10] Bhuiyan M A H, Parvez L, Islam M A, et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 384-392.
- [11] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.

- [12] Long E R, MacDonald D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1998, 4(5): 1019-1039.
- [13] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [14] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, 5(2): 111-126.
- [15] 李悦昭, 陈海洋, 孙文超. “河—湖”沉积物重金属环境特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2646-2652.
Li Y Z, Chen H Y, Sun W C. Environmental characteristics and source apportionment of heavy metals in the sediments of a river-lake system[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2646-2652. (in Chinese)
- [16] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. 基于PMF模型及地统计法的乐安河中上游地区土壤重金属来源解析[J]. 环境科学研究, 2019, 32(6): 984-992.
Li J, Teng Y G, Wu J, et al. Source apportionment of soil heavy metal in the middle and upper reaches of Le'an River based on PMF model and geostatistics[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(6): 984-992. (in Chinese)
- [17] 朱恺晟, 全浩玉, 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 K Y, Tong H Y, Zhang D H, 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. (in Chinese)
- [18] Paatero P, Eberly S, Brown S G, et al. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, 7(3): 781-797.
- [19] Wang L F, Yang L Y, Kong L H, et al. Spatial distribution, source identification and pollution assessment of metal content in the surface sediments of Nansi Lake, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 140: 87-95.
- [20] 伍娟丽, 王永刚, 王旭, 等. 通州区河流沉积物重金属污染评价[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(1): 71-78.
Wu J L, Wang Y G, Wang X, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface sediment of rivers in Tongzhou district[J]. Journal of Hydroecology, 2020, 41(1): 71-78. (in Chinese)
- [21] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(4): 848-852.
Tang J, Zhong Y P, Wang L. Background value of soil heavy metal in the Three Gorges Reservoir District[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2008, 16(4): 848-852. (in Chinese)
- [22] 史长义, 梁萌, 冯斌. 中国水系沉积物39种元素系列背景值[J]. 地球科学, 2016, 41(2): 234-251.
Shi C Y, Liang M, Feng B. Average background values of 39 chemical elements in stream sediments of China[J]. Earth Science, 2016, 41(2): 234-251. (in Chinese)
- [23] 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.
Li J, Teng Y G, Wu J, et al. Uncertainty analysis of soil heavy metal source apportionment by PMF model[J]. China Environmental Science, 2020, 40(2): 716-725. (in Chinese)
- [24] 曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 等. 贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 102-113.
Zeng Q Q, Fu T L, Zou H Q, et al. Spatial distribution characteristics and sources of heavy metals in soil in a pepper growing area of county in Guizhou Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(1): 102-113. (in Chinese)
- [25] Chen X D, Lu X W. Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in topsoil from an area in Xi'an City, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 151: 153-160.
- [26] Chen T, Liu X M, Zhu M Z, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 151(1): 67-78.
- [27] 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评估[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2884-2892.
Zhou Y, Chen Q, Deng S P, et al. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb-Zn mine in south Western China[J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2884-2892. (in Chinese)

- [28] Milenkovic B, Stajic J M, Gulan L, et al. Radioactivity levels and heavy metals in the urban soil of Central Serbia[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(21): 16732-16741.
- [29] 毛晓红. 水系沉积物和焦化区土壤中汞的形态分析及分布规律研究[D]. 太原: 山西大学, 2008.
Mao X H. Studies on the speciation and distribution of trace mercury in the sediment and soil[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2008. (in Chinese)
- [30] 庞文品, 秦樊鑫, 吕亚超, 等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. *应用生态学报*, 2016, 27(5): 1468-1478.
Pang W P, Qin F X, Lyu Y C, et al. Chemical speciations of heavy metals and their risk assessment in agricultural soils in a coal mining area from Xingren County, Guizhou Province, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(5): 1468-1478. (in Chinese)

(编辑 郑 洁)