



贵州草海表层沉积物重金属污染特征与源解析

林绍霞, 柳小兰, 张转铃, 肖致强, 张清海

引用本文:

林绍霞, 柳小兰, 张转铃, 等. 贵州草海表层沉积物重金属污染特征与源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2): 390–399.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1078>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

夜郎湖表层沉积物重金属分布特征及生态风险评估

徐梦, 刘鸿雁, 罗凯, 崔俊丽, 刘艳萍, 李家飞

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1202–1209 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1179>

细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析

宁翠萍, 李国琛, 王颜红, 李波, 田莉, 王世成

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 487–495 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1222>

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

曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 滕浪, 吴康, 谢挺, 何腾兵

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 102–113 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0665>

基于PMF和Pb同位素的农田土壤中重金属分布及来源解析

陈锦芳, 方宏达, 巫晶晶, 林锦美, 蓝伟斌, 陈进生

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1026–1035 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1170>

汉江上游水体表层沉积物重金属污染特征评价

宋凤敏, 岳晓丽, 刘智峰, 葛红光, 李琛, 赵佐平

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1576–1584 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0143>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

林绍霞, 柳小兰, 张转铃, 等. 贵州草海表层沉积物重金属污染特征与源解析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 390–399.

LIN Shao-xia, LIU Xiao-lan, ZHANG Zhuan-ling, et al. Heavy metal pollution characteristics and source apportionment in overlying deposits of Caohai Lake, Guizhou Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 390–399.



开放科学 OSID

贵州草海表层沉积物重金属污染特征与源解析

林绍霞^{1,2}, 柳小兰², 张转铃³, 肖致强¹, 张清海⁴

(1. 贵州省分析测试研究院, 贵阳 550016; 2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550016; 3. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 4. 贵州医科大学食品科学学院, 贵阳 550025)

摘要:为探明草海沉积物中重金属的污染水平和来源,将沉积物重金属与贵州表生沉积物地球化学背景值进行比较,阐述重金属沉积特征,以生物效应浓度为参考,评价重金属对水生生物的危害性;利用主成分分析法(PCA)、正定矩阵因子分析法(PMF)两种模型解析重金属污染源。结果显示,沉积物中只有Cu、Cr平均含量未超过背景值,Cd、Zn、Hg、As、Pb相对背景值的超标率分别为100%、95.23%、92.86%、83.33%、66.67%,Cu、Cr的含量大多低于效应浓度低值(ERL),部分样本的Cd、Hg、Zn含量大于效应浓度中值(ERM)限值范围;两种模型均识别出4种污染源,分别为地表径流源占13.31%,人为活动源占45.13%,地质背景源占38.32%,大气沉降源占3.24%。研究表明,两种模型解析的污染源均可得到很好的表达,说明沉积物中重金属来源明确,在制定污染防治措施时应重视人为活动的影响。

关键词:贵州草海;正定矩阵因子分析模型(PMF);污染严重指数;源解析;重金属;沉积物

中图分类号:X524 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)02-0390-10 doi:10.11654/jaes.2020-1078

Heavy metal pollution characteristics and source apportionment in overlying deposits of Caohai Lake, Guizhou Province

LIN Shao-xia^{1,2}, LIU Xiao-lan², ZHANG Zhuan-ling³, XIAO Zhi-qiang¹, ZHANG Qing-hai⁴

(1.Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550016, China; 2.The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Science, Guiyang 550016, China; 3. School of Chemical & Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4.College of Food Science, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Caohai Lake is a typical and complete plateau degraded wetland ecosystem in China, with a high background of heavy metals caused by carbonate soil development. In order to explore the heavy metal pollution levels and sources in sediments of Caohai Lake, the heavy metals in deposits were compared with soil background values, and the heavy metal depositional characteristics were expounded. With reference to the biological effective concentrations, the hazards caused by heavy metals to aquatic organisms were evaluated; the heavy metal pollution sources were explained using principal component analysis (PCA) and positive definite matrix factor analysis (PMF) models. The results show that the average Cu and Cr contents in the deposits do not exceed the background values, and the ratios of Cd, Zn, Hg, As, and Pb contents exceeding background values are 100%, 95.23%, 92.86%, 83.33%, and 66.67%, respectively. Most of the Cu and Cr contents are lower than the effects range-low (ERL) value, while the levels of Cd, Hg, and Zn in some samples were greater than the limits of effects range-median (ERM). Both models have identified 4 pollution sources, where direct surface runoffs account for 13.31%, human activities for 45.13%, geological background sources for 38.32%, and atmospheric sedimentation sources for 3.24%. The pollution sources explained by both models can be well expressed, indicating that the heavy metal sources in the sediments are clear. High attention should be paid to the impacts of human activities when pollution prevention and control measures are formulated.

Keywords:Guizhou Caohai; positive matrix factorization; contaminant severity index; source apportionment; heavy metal; sediment

收稿日期:2020-09-15 录用日期:2020-11-02

作者简介:林绍霞(1983—),女,贵州贵阳人,硕士,副研究员,从事环境污染与防治研究。E-mail:linsx112233@sina.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21767006);贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2018]2349)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21767006); The Key Science and Technology Program of Guizhou Province, China ([2018]2349)

源解析是重金属污染防治的基础,也是保障环境安全的重要手段,及制定环境管理方案和污染防治措施的根本出发点。湖泊沉积物在湖泊生态环境体系中扮演着污染物终极受纳者的角色,是湖泊系统的重要组成部分^[1]。在特定环境下沉积物还可能会向水体释放污染物质,成为二次污染内源^[2]。在湖泊生态环境系统保护工作开展及政策措施制定过程中,准确判别沉积物中重金属的污染源,并进行定量化测定以确定污染物的相对贡献率尤其重要。

目前常用的源解析手段可分为受体模型、扩散模型、同位素示踪3种^[3],其中受体模型通过对受纳体系中样品化学组分的分析,以确定污染源对受体的贡献值,大部分受体模型可直接对研究对象的化学组分进行分析,无需事先获取详细的源成分谱,具有简便可靠等优点,是目前应用最为广泛的模型^[4]。较为广泛使用的受体模型主要有:化学质量平衡法(Chemical mass balance model, CMB)、因子分析法(Factor analysis, FA)、目标变换因子分析法(Target transformation factor analysis, TTFA)、UNMIX模型法、主成分分析法(Principal component analysis, PCA)、正定矩阵因子法(Positive matrix factorization, PMF)等。其中PCA法通过方差最大正交旋转,对高维变量数据进行最佳综合与简化,把复杂关系的变量归纳为较少的几个主成分,清晰地识别出主次成分顺序,从而识别重金属主要污染源^[1],但不具备污染源间实际贡献比率意义。PMF法是USEPA推荐使用的定量源解析模型,利用变量的权重系数来确定污染组分的误差,通过最小二乘法迭代运算计算出主要污染源及其贡献率。

PMF法具有无需事先获取详细源成分谱的优点,可较好地处理缺失和不准确的数据,得到非负的因子贡献和因子成分谱。其最早于20世纪90年代被应用于大气颗粒物的源解析^[5],近年来被广泛应用于大气^[6]、水体^[7-10]和沉积物^[11]等受体的污染源鉴定和定量分析,但其常存在源谱相似、难以界定污染源类型的情况。现今,单个模型的解析手段已不再满足源解析的研究需要,为能很好地利用每个模型的优点,将多个模型联用得到不断尝试。以相互得出相似结论彼此佐证为出发点^[12-14],国内学者将PCA法与PMF法结合运用于湖泊沉积物重金属源解析得到了很好的印证^[15-17]。

贵州草海地处喀斯特岩溶地质背景下的云贵高原,碳酸盐岩发育土壤具有天生的重金属高背景特性,草海沉积物中重金属含量较高,且呈现聚集趋

势^[18]。以往研究认为草海湖泊重金属主要污染源是历史时期周边土法炼锌遗留的环境问题^[19-20];亦有认为是周边生活污水和城市污水的大量排放,同时也受降水等气候条件的影响^[21]。这些观点的判断依据是重金属空间分布特征、重金属间相关性等常规理论,尚未得到科学的验证。有研究发现,草海沉积物中各种重金属分布趋势各有差异^[22-23],从而认为草海湖泊沉积物重金属具有多源性特征。本文采用PMF模型结合PCA法对草海沉积物中重金属来源进行量的分析,以期进一步明确沉积物中重金属的源向性特征。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

草海流域位于贵州省威宁县西南部($104^{\circ}10' \sim 104^{\circ}20'E$, $26^{\circ}47' \sim 26^{\circ}52'N$),属长江水系,汇集着周围的雨水及几条发源于泉水的短河,水源补给主要来自大气降水,其次是地下水。流域总面积 96 km^2 ,平均海拔 $2\ 171.7\text{ m}$,现有水域面积 25 km^2 。草海流域西、东、南三面地势较高,自湖心向北逐渐降低,北面为湖泊泄水方向,是第四纪时燕山运动形成的,经过不断发育、演变而成为高原湖泊^[24]。流域地貌为高原丘陵盆地,越接近草海湖,周围地面起伏越小,地形越平缓开阔,沿草海湖向外的土地利用方式依次为沼泽地、水浇地、坡耕地、梯平地、林地、城镇用地。是一个典型且完整的高原退化湿地生态系统,其脆弱性、典型性、重要性、生物多样性等在我国为数不多的亚热带高原喀斯特湿地生态系统中都具有代表意义,同时又是国家一级保护动物黑颈鹤的主要越冬地,因此而备受关注。

1.2 样本采集与处理

采用随机样点布设原则,于2017年12月及2019年4月和7月从草海湖区使用彼得逊采泥器采集了84个表层沉积物样品(0~10 cm)(图1),样点尽量覆盖全湖且兼顾主要入湖河口区域,并用GPS进行定位。将采集的沉积物样品装入干净的可密封聚乙烯瓶中,于0~4 °C下保存,运回实验室进行预处理。离心去除沉积物间隙水,剔除样品中的植物残根、动物残肢等杂物,经冷冻干燥后,于玛瑙研钵中研磨后过100目(孔径0.149 mm)尼龙筛,筛下样装入干净的可密封聚乙烯袋中,保存于4 °C冰箱备用。

1.3 重金属检测方法

对所有的样品进行Zn、Pb、Cu、Cr、Cd、As、Hg 7种重金属检测。称取0.1 g样品置于聚四氟乙烯烧杯

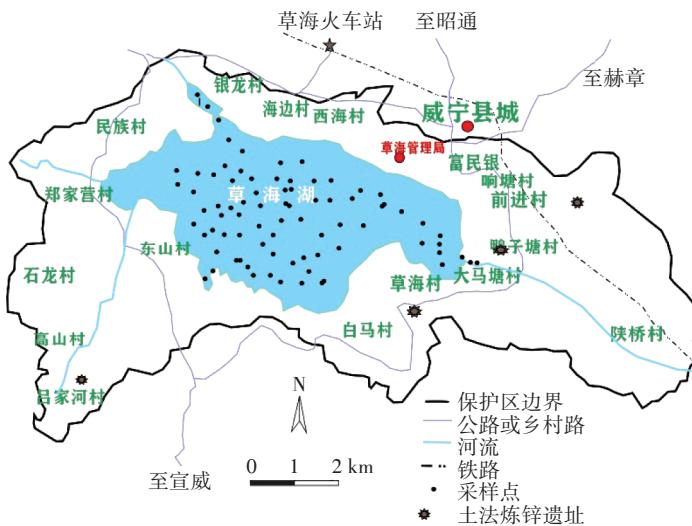


图1 草海沉积物采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites for the sediments in Caohai

中,再用移液管加入5 mL硝酸、5 mL氢氟酸和2 mL高氯酸,置于电热板上进行样品消解并赶酸,取下冷却至室温,加入3 mL硝酸继续溶解,冷却后转移至100 mL容量瓶中,用超纯水定容。Zn、Pb、Cu、Cr、Cd采用火焰原子吸收光谱仪(德国耶拿contrAA 300火焰原子吸收光谱仪)测定,Hg、As采用冷原子吸收光谱仪(北京海光AFS-230 E冷原子吸收光谱仪)测定。分析过程中平均每10个样品随机抽取1个样品作平行样(重复做3次实验),同时做空白实验,并以水系沉积物成分分析标准物质(GBW07366)进行质量控制。各重金属元素测定结果的相对标准偏差均小于5%,质控样品回收率均维持在88%~114%之间,符合国家规定的精密度要求。

1.4 重金属污染评价及源解析模型

1.4.1 污染程度评价

污染严重指数(CSI)用于评价草海沉积物中重金属的污染严重程度,其计算公式如下:

$$\text{CSI} = \sum_{i=1}^n W_i \left[\left(\frac{C_i}{ERL_i} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)^2 \right] \quad (1)$$

$$W_i = \frac{i\text{元素载荷值} \times \text{特征值}}{\sum_i^n (i\text{元素载荷值} \times \text{特征值})} \quad (2)$$

式中: W_i 为重金属权重,可以通过因子分析的载荷与特征值计算; C_i 为元素*i*的实测值;生态毒性效应阈值ERL(效应浓度低值)和ERM(效应浓度中值)为重金属基准值^[25],本研究采用美国国家海洋大气管理局(NOAA)数据,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb和Zn的ERL为8.2、1.2、81、34、0.15、46.7、150 mg·kg⁻¹,ERM为70、

9.6、370、270、0.71、218、410 mg·kg⁻¹。CSI<0.5,无污染;0.5≤CSI<1,轻微污染;1≤CSI<1.5,低污染;1.5≤CSI<2,低-中污染;2≤CSI<2.5,中污染;2.5≤CSI<3,中高污染;3≤CSI<3.5,高污染;4≤CSI<5,严重;CSI≥5,较严重^[26]。

1.4.2 源解析模型

重金属源解析采用PMF法与PCA法,在PCA法判定了污染源类别及主次关系后,采用PMF模型在定性基础上进行定量解析。采用美国环境保护署开发的PMF 5.0软件进行数据分析,PMF将浓度矩阵(X)分解为因子矩阵(G)、源成分谱矩阵(F)和残差矩阵(E),其基本公式为:

$$X=GF+E \quad (3)$$

其中浓度矩阵 X 为*n*个样品的*m*种化合物的浓度组成($n\times m$),成分谱矩阵 F 描述*p*污染源对*m*个化合物的贡献($p\times m$),因子贡献矩阵 G 描述了*p*污染源对*n*个采样点的贡献($n\times p$)。PMF模型考虑了检测变量的不确定性,由于本研究各样品浓度均大于检出限,故其不确定度按式(4)计算:

$$Unc = \sqrt{([\sigma] \times c)^2 + 0.5MDL} \quad (4)$$

式中:Unc为不确定度; σ 为标准偏差; c 为重金属实测含量;MDL为检出限。

7种重金属检出限及不确定度见表1。

1.5 数据处理

利用Surfer12软件绘制采样点分布图,进行反距离加权插值分析得到重金属含量空间插值图;使用SPSS 16.0对草海表层沉积物中重金属含量进行分析

表1 重金属不确定度和检出限

Table 1 Uncertain value and detection limit of heavy metals

项目 Items	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
检出限/(mg·kg ⁻¹)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.002	0.002
不确定度	10	10	10	10	10	10	10

处理;Pearson相关性分析和主成分分析(PCA);沉积物重金属来源解析由USEPA PMF5.0完成。

2 结果与讨论

2.1 草海沉积物重金属含量及分布特征

2.1.1 沉积物重金属含量特征

草海84个沉积物样本的重金属含量分析结果见表2。以何邵麟^[27]1998年报道的贵州表生沉积物地球化学背景值为参考,草海沉积物7种重金属中,除Cu、Cr外,其余5种重金属平均含量都超过贵州表生沉积物背景值,其中Cd超标率为100%,是背景值的3.06~101.23倍;Zn超标率为95.23%,最大值为背景值的6.32倍;Hg超标率为92.86%,最大值为背景值的25.6倍;As超标率为83.33%,最大值为背景值的3.15倍;Pb超标率为66.67%,最大值为背景值的3.65倍;Cu与Cr为草海沉积物中污染程度较轻的重金属,超标率分别为10.71%和17.86%,其中最大值分别是背景值的1.59倍和1.20倍。与贵州表生沉积物地球化学背景值相比,草海沉积物中重金属具有普遍偏高的特征,几种重金属均呈现不同程度的超标现象,重金属富集强度依次为Cd>Zn>Hg>As>Pb>Cr>Cu。与贵州省内的红枫湖沉积物重金属平均值相比,草海沉积物中Zn含量偏高,重金属在沉积物中含量高于周边土壤中含量,说明草海流域内重金属表现为在湖泊沉积物中蓄积的趋势,这主要受区域内地形地貌的影响。

沉积物质量基准是一项基于生物有效性的评价指标,重金属含量达到效应浓度低值ERL时,10%左

右生物受到不利影响,达到效应浓度中值ERM时,50%左右生物受到不利影响^[25]。从草海沉积物中重金属对生物的危害性来分析(图2),部分供试样本的重金属Cd、Hg、Zn含量大于ERM水平,其余4种重金属含量均未超过EMR水平。同时,大部分样本的Cr、Cu含量未超过ERL水平,分别占82.14%和92.86%,不会对底栖生物产生不利影响。总体来看,沉积物中重金属含量水平虽然超过贵州表生沉积物背景值,但从生物效应浓度上分析,沉积物中重金属对底栖生物的不利影响偶有发生,草海湖泊面临着Cd、Hg、Zn造成的毒害风险。

2.1.2 沉积物重金属空间分布特征

变异系数从侧面反映了沉积物中重金属元素的区域空间变异性,如表2所示,供试样本中除Cu外,其余6种重金属的变异系数都>40%,表现为强变异特性,说明草海沉积物重金属的分布差异较大,受外源输入影响较大。对草海沉积物中重金属进行反距离加权插值,分析其空间分布特征(图3),结果显示,As、Cu、Pb的分布表现为边缘浓度高于中心,农业生产集中的东南部总体较高。Cr分布呈现自南向北递减的趋势,Cd、Hg、Zn则在湖中心水位较深区域出现高浓度分布,草海流域处于黔北Zn矿化带,且流域内丰富的矿产伴生Hg、Cd^[29],这几种重金属在草海湖泊水能作用下表现出一致性分布。草海沉积物中部分重金属浓度分布与入湖水源相关:一方面表现为东部以大东河为主的人湖河流,亦是保护区内水系分布较丰富水源,其汇集了流域内大量农田排水、地表径流、居民生活排污等。另一方面表现为污染物的河水搬运作用,Cd、Hg、Zn在湖域中心出现部分高浓度分布,意味着污染物进入湖区后又在势能作用下产生搬运作用,使污染物在水淹较深的区域出现高浓度沉积。沉积物中重金属分布特征属于雨水冲刷型堆积模式,表现为受水流冲刷作用的影响,入湖口处沉积

表2 草海沉积物重金属描述性统计

Table 2 Descriptive statistics of heavy metals in sediments of Caohai

项目 Items	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
本研究	最小值	11.25	0.95	11.21	6.75	0.01	12.90	47.79
	最大值	46.87	31.38	95.08	46.94	2.56	107.24	568.20
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	21.81	9.74	49.81	19.75	0.46	41.27	307.00
	变异系数 CV/%	47.28	60.09	43.71	33.06	66.97	45.93	40.26
	红枫湖 ^[28] /(mg·kg ⁻¹)	34.90	10.50	—	90.00	0.59	43.50	125.00
	草海土壤 ^[29] /(mg·kg ⁻¹)	19.39	2.71	91.67	39.87	0.13	62.71	234.75
	贵州表生沉积物背景值/(mg·kg ⁻¹)	14.89	0.31	79.42	29.43	0.10	29.39	89.94
	超标率/%	83.33	100	17.86	10.71	92.86	66.67	95.23

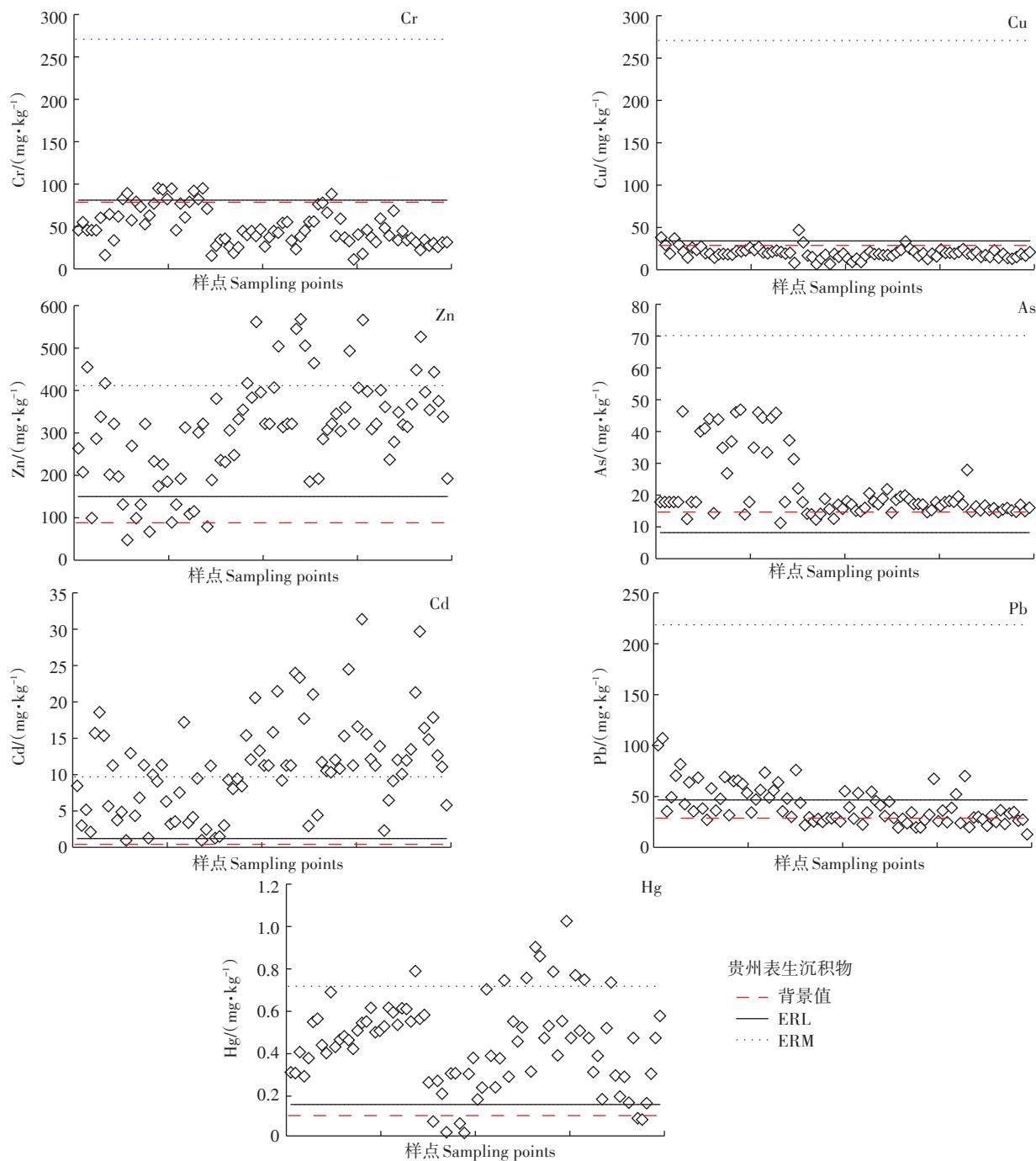


图2 草海沉积物重金属含量分布

Figure 2 Distribution of heavy metal content in Caohai sediments

物中不易沉积,导致重金属含量反而低^[30]。重金属的河流入湖携带与势能扩散作用也存在特例性,如As、Cu、Pb的分布与这种作用具有不一致性,3种元素空间分布图显示具有一种陆源扩散现象,这种陆源输入主要与历史时期土法炼锌造成局部土壤重金属大量累积有关。

2.2 草海沉积物污染评价

利用PCA法计算重金属权重系数见表3,因子1

的贡献率最高,因此选择因子1的载荷特征值计算重金属权重系数,用于区域重金属污染严重程度评价。对供试样本各重金属污染严重指数计算(表3),Cd的CSI最大值为2.56,对生物危害达到中高度危害级别,Zn的CSI最大值为0.68,局部区域Zn已经对生物产生轻微污染,此外,Cr、Cu、As、Pb、Hg的CSI最大值均<0.5,为无污染级别。当考虑7种重金属复合污染对生物的危害程度时(图4),沉积物出现对生物具有污

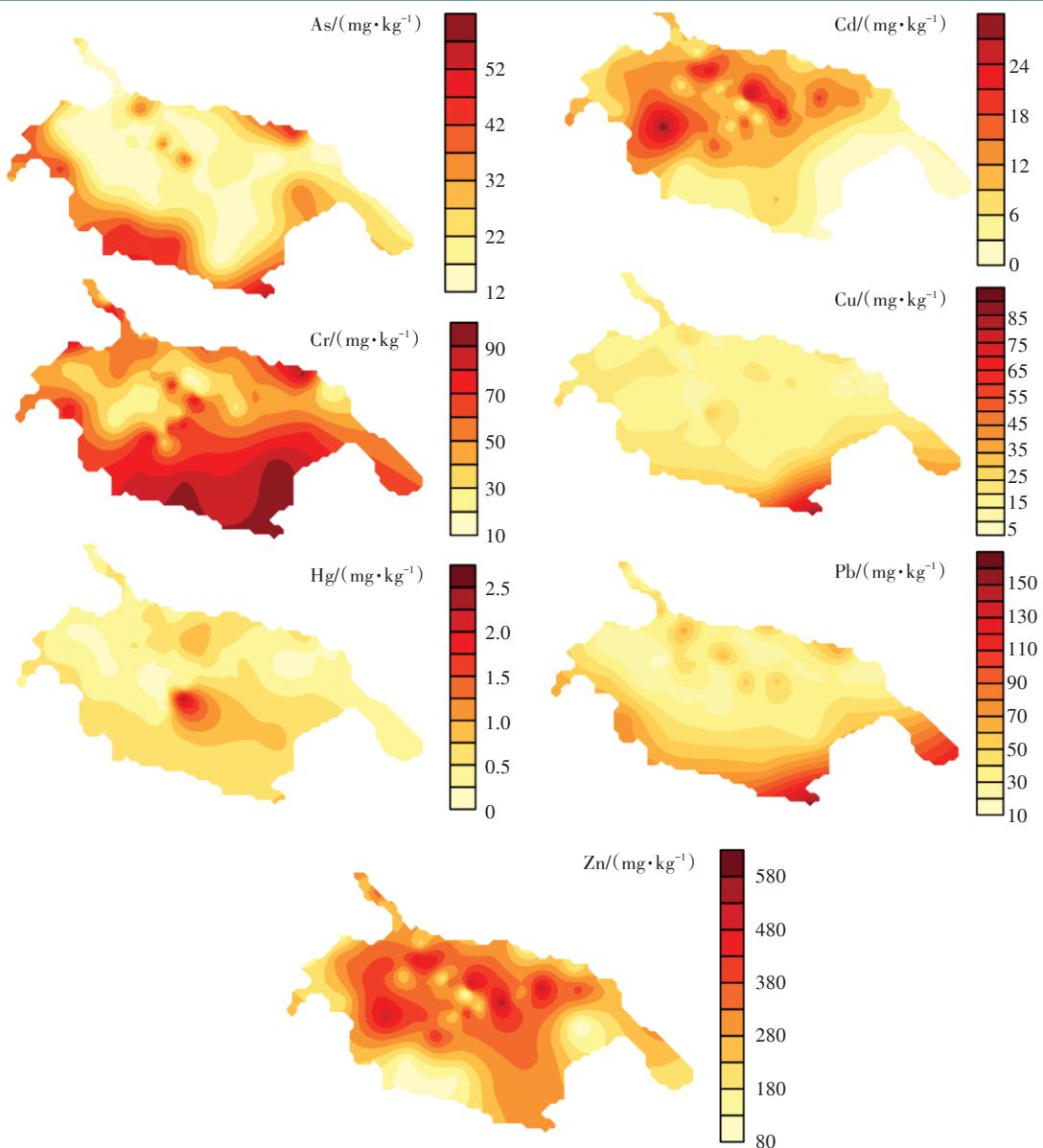


图3 草海沉积物中7种重金属的空间分布

Figure 3 Spatial distribution of the 7 kinds of heavy metal in sediments of Caohai

染危害的级别($CSI > 1$),其中局部区域为高危害程度($CSI = 3.9$),但总体看,大部分样本的 CSI 集中在1~3之间(图5),即呈现为中等污染水平,高污染程度($CSI > 3$)的样本数仅占5.95%。

2.3 重金属源解析及相对贡献率

2.3.1 基于PCA的源解析

应用 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 和 Bartlett 球形度检验来确定数据 PCA 的适用性,结果显示,KMO 值为 0.788,一般认为 $KMO > 0.7$ 即适合进行因子分析,Bartlett 球形度检验统计量的观测值为 365.057,自由度为 21,概率 $P < 0.001$,小于显著性水平 0.05,表明各重金属元素之间相关性较强,适合做因子分析。PCA

初始解中提出 7 个全部因子,变量得到 100% 解释,通过最大方差旋转后提取出 4 个特征值大于 0.5 的因子(表 4),累积贡献率为 91.54%。

F1 贡献率为 44.31%,远高于其他因子,是草海沉积物重金属来源的重要因素,As、Pb、Cr 具有较高的载荷量。Cr 为公认的非废气排放,草海沉积物 Cr 平均值低于贵州表生沉积物背景值。这 3 种元素在草海湖泊中的空间分布呈现从南至北递减趋势,结合草海地区矿产资源分布特征发现,草海南部发育有重要的铅锌矿,是威宁铅锌矿和赤铁矿的主要分布区域之一^[31],矿产资源开采后的尾矿、废渣等在降水、径流等作用下,进入草海沉积物,并呈梯度规律分布,因此将

表3 重金属权重系数及污染严重指数

Table 3 The weight coefficient and CSI of heavy metals

项目 Items	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
载荷值	0.738	0.791	0.953	0.856	0.878	0.842	0.352
特征值	3.101						
权重	0.136	0.146	0.176	0.158	0.162	0.156	0.065
CSI	最小值	0.05	0.07	0.10	0.19	0.15	0.08
	最大值	0.14	0.18	0.68	0.45	2.56	0.27
	平均值	0.10	0.11	0.36	0.27	0.75	0.15

F1解析为地表径流源。

F2包括Zn、Cd,贡献率为24.62%。从Zn、Cd在沉积物中空间分布特征看,两者分布趋势具有一致性。草海周边历史时期出现的土法炼锌工业,在矿源开采、选矿、冶炼过程中,对植被的破坏、土层的搬运,使大量富含Zn、Cd的土层暴露,随大雨冲刷和自然搬运过程顺势沉积到草海沉积物积淀。朱玉珍等^[32]研究发现,草海沉积物中Zn、Cd的沉积历史与周边土法炼锌历史一致,且与沉积物有机质含量具有明显相关性,印证了沉积物中Zn、Cd来源与采矿、农业生产活动相关。有研究认为,Zn、Cd与农业生产活动中化肥、农药施用有关^[33],Cd是磷肥原料磷矿的重要伴生

矿^[34],因此F2解析为采矿业和农业活动等人为源。

F3中Cu具有较高载荷矩阵,贡献率为14.12%,Cu在草海沉积物中未超过土壤背景值,不存在外源输入特征。Cu主要来自区域岩石风化、剥离,与区域地质背景相关,因此F3亦属于贵州岩溶地质背景来源的自然源。

F4中Hg具有较高的载荷矩阵,贡献率为8.46%,Hg是一种大气迁移元素,贵州位于扬子准台地中西部,是我国最重要的Hg矿成矿区。此外距离草海保护区数十千米的赫章、威宁土法炼锌区域,Hg作为Zn矿石的一种伴生元素,伴随开采过程而暴露于大气环境,在大气沉降作用下沉积于草海,因此将F4解析为大气沉降源。

2.3.2 基于PMF的源解析

采用EPA PMF5.0进行重金属源解析,7种重金属均归于“strong”类(S/N>9),总变量自动设为“weak”。因沉积物中重金属来源属于未知源成分谱的解析方法,因子数设置不当将会造成严重误差,因此需要通过多调试,最终实现Q值最小化,以得到最优解析结果,确定最终因子数及其相对贡献率。本研究中,设定因子数为2~7个,采用Robust模式,经多次运行测试,最终确定4个因子,运行20次迭代计算,总

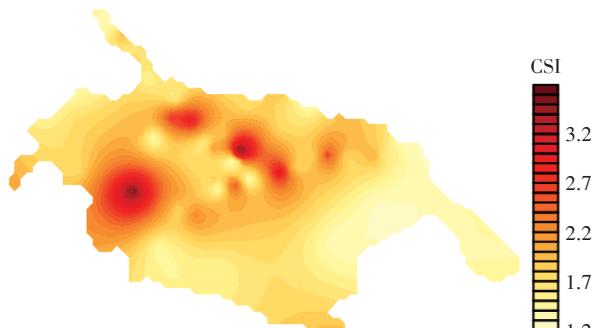


图4 沉积物重金属复合污染严重度分布

Figure 4 Distribution of heavy metal combined pollution severity in sediments

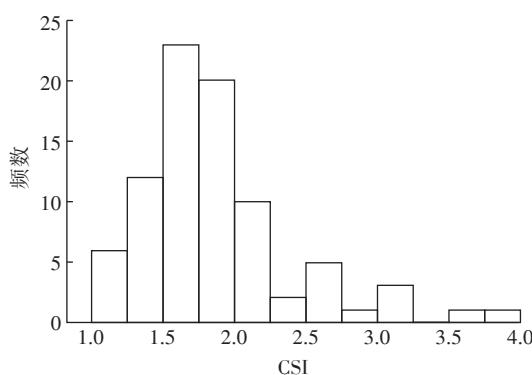


图5 沉积物重金属CSI频数分布

Figure 5 Frequency distribution of heavy metal CSI in sediments

表4 沉积物重金属的主成分分析结果

Table 4 Result of sediment heavy metal load matrix on PCA model

主成分因子 PCA Factor	F1	F2	F3	F4
As	0.872	-0.261	0.185	—
Pb	0.819	0.225	0.343	-0.115
Cr	0.745	-0.497	0.101	0.137
Zn	-0.122	0.963	0.152	—
Cd	-0.103	0.902	-0.289	0.183
Cu	0.368	—	0.908	—
Hg	—	0.112	—	0.983
特征值	3.101	1.723	0.988	0.595
贡献率/%	44.31	24.62	14.12	8.49

变量预测值与观测值之间具有良好的相关性($R^2=0.96$), Q 值为10.6,所有元素的残差值均在-3~3之间,表明沉积物中重金属被PMF很好地分配。PMF解析出的4个因子(污染源)对草海沉积物重金属的相对贡献率分别为13.31%、45.13%、38.30%、3.24%,各元素在污染源中的浓度及相对贡献率如表5所示。从重金属源成分谱可见,沉积物中As、Pb、Cu、Hg在4个因子中均有分布,说明这几种元素具有多源性特征。

因子1中As、Pb、Cr具有较高的贡献率,分别为54.4%、42.5%和55.5%,因子1与PCA法解析的F1对应。从草海沉积物中Cr含量特征分析,在大部分采样点中Cr低于背景值,说明因子1中具有与区域背景相关的特征,元素空间分布特征分析,对因子1具有较高贡献率的3个元素都呈现东南向西北逐渐减少的趋势,这与区域地貌地势一致,可见因子1具有一定地势特征,因此可将因子1解析为在势能、重力作用下的地表径流作用。

元素Zn、Cd对因子2的贡献率分别为56.7%和83.6%,为因子2的主导元素,矿石开采、冶炼被认为是重金属污染的主要污染源,与主成分分析中F2成因相似。Zn是草海南部土法炼锌过程中尾矿裸露,Cd是铅锌矿的伴生矿,亦是化肥原料的主要伴生矿,随着农业生产活动进入土壤,经过水力搬运、势能沉降等进入草海,因此因子2解释为人为活动源。

Cu对4个因子均有相应贡献率,其中对因子3的贡献率最大为58.1%,高于其他元素,说明因子3的主导元素为Cu。草海沉积物中Cu平均值低于背景值,且沉积物样本中超标率仅为8.30%,说明沉积物中Cu与地质背景有关。从Cu在草海沉积物中空间分布特征来看,Cu高含量现象主要出现在东南部区域,这一区域主要为石炭系下泥质灰岩、泥灰岩矿床,夹杂间断无烟煤层,页岩中含菱铁矿结核^[35]。岩石中伴生

Cu风化、出露进入土壤/沉积物,因此因子3为地质背景影响下的自然源。

因子4中Hg的贡献率为82.1%,且其他元素对因子4均有一定的贡献率。贵州西部煤矿资源具有高As、高Hg特征^[36],而草海周边农村居民以燃煤为主,煤矿中的重金属随着燃煤烟尘进入大气,在大气沉降作用下迁移至草海。Hg可以气态形式进入大气,进而在环境中进行长距离输送^[37],相较于其他元素其大气沉降的作用更为明显,据张转铃等^[38]对草海周边大气沉降重金属监测发现,这7种元素在大气干湿沉降中都有检出。因此因子4与F4一致,可解释为大气沉降源。

2.4 解析结果比较

对草海沉积物中重金属来源采用两种方式解析的结果见表6。两种方法解析得出污染源一致,污染源中载荷较高的元素分布一致,结果能相互印证,可见,草海沉积物中这几种元素的污染源相对明显。PCA解析结果虽与污染源的贡献大小相关,但是并不成比例,得出的累积贡献率小于100%,载荷值出现负值。PMF模型可依据数据的“不确定性”给予数据相应的权重,并在最终结果中包含相应的信息;在对缺失或是低于检出限的数据做出类似替代时,可赋予其更大的不确定性以减少这些数据对源解析结果的干扰,可对源成分谱作非负约束,从而得到更好的解释结果。

表6 两种模型解析污染源贡献率比较

Table 6 Source apportionment and contribution rates of PCA and PMF models

模型 Models	地表径流源 Surface runoff	人为活动源 Human activity	地质背景源 Geologic background	大气沉降源 Atmospheric deposition	累积 Accumulate
PCA/%	44.31	24.62	14.12	8.49	91.54
PMF/%	13.31	45.13	38.32	3.24	100

表5 基于PMF重金属源解析结果

Table 5 Results of heavy metal source appointment base on PMF model

元素 Elements	源成分谱 Source component spectrum/(mg·kg ⁻¹)				源贡献率 Source contribution/%			
	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子3 Factor3	因子4 Factor4	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子3 Factor3	因子4 Factor4
As	13.968	4.162	6.220	1.322	54.4	16.2	24.2	5.2
Pb	17.120	13.112	8.948	1.061	42.5	32.6	22.2	2.6
Cr	28.911	—	20.236	2.974	55.5	—	38.8	5.7
Zn	—	192.290	139.170	7.897	—	56.7	41.0	2.3
Cd	0.425	10.872	1.692	—	3.3	83.6	—	13.0
Cu	5.037	1.266	11.825	2.222	24.8	6.2	58.1	10.9
Hg	0.026	0.020	0.048	0.438	5.0	3.8	9.1	82.1

3 结论

(1)以贵州表生沉积物地球化学背景值为参考,草海沉积物中重金属富集强度依次为Cd>Zn>Hg>As>Pb>Cr>Cu,所调查样本中Cd含量均高于背景值,大部分样本中Cr、Cu低于背景值,且与贵州省内红枫湖沉积物含量相当(除Zn外),然而却高于该地区土壤中含量,说明重金属呈现在沉积物中累积的趋势。

(2)从沉积物中重金属生物效应浓度水平分析,草海沉积重金属对生物的威胁急迫性依次为Cd>Hg>Zn>Pb>As>Cu>Cr,Cd、Hg、Zn为草海水生生物的重要限制性元素,在部分样本中含量已超过EMR限值范围,制定水生生态系统保护措施中,应将这3种元素作为重点监管因子。

(3)沉积物中重金属分布具有明显的区域性特征,其中As、Cr、Pb空间分布特征呈东南向西北递减趋势,Cd、Hg、Zn表现为水位较深的区域偏高,水域边缘稍低的现象。重金属一方面受区域高背景值影响,另一方面在水环境中受外力搬运作用呈不均匀分布。

(4)采用PCA法和PMF法分别对重金属进行源解析,两种方法解析相互印证,结果大致相同,表明沉积物中重金属来源相对明确,两种方式解析均可得到很好的表达,PCA能解释污染源91.54%的贡献率,PMF能解释100%的贡献率,鉴于PMF对数据的约束性和预测结果与实测值的相似性,PMF解析的污染源更为合理可靠。

参考文献:

- [1] Hou D, O' Connor D, Nathanail P, et al. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review[J]. *Environ Pollut*, 2017, 231: 1188–1200.
- [2] Xu X R, Huang R L, Liu J G, et al. Fractionation and release of Cd, Cu, Pb, Mn, and Zn from historically contaminated river sediment in southern China: Effect of time and pH[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(2): 464–473.
- [3] 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 Jiao, TENG Yan-guo, WU Jin, 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.
- [4] Singh N, Murari V, Kumar M, et al. Fine particulates over south asia: Review and meta-analysis of PM_{2.5} source apportionment through receptor model[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 121–136.
- [5] Paatero P, Tapper U. Positive Matrix Factorization: A nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111–126.
- [6] Tan J, Duan J, Ma Y, et al. Long-term trends of chemical characteristics and sources of fine particle in foshan city, Pearl River Delta: 2008—2014[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 519–528.
- [7] Rodenburg L A, Du S, Xiao B, et al. Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the New York/New Jersey Harbor[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6), 792–798.
- [8] Comero S, Vaccaro S, Locoro G, et al. Characterization of the Danube River sediments using the PMF multivariate approach[J]. *Chemosphere*, 2014, 95(1): 329–335.
- [9] Liu R X, Tan R J, Li B, et al. Overview of POPs and heavy metals in Liao River basin[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9): 5007–5017.
- [10] Lang Y H, Li G L, Wang X M, et al. Combination of UNMIX and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1/2): 129–134.
- [11] Chen H Y, Teng Y G, Wang J S. Source apportionment for sediment PAHs from the Daliao River (China) using an extended fit measurement mode of chemical mass balance model[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 88: 148–154.
- [12] Shi G L, Liu J Y, Wang H T, et al. Source apportionment for fine particulate matter in a chinese city using an improved gas-constrained method and comparison with multiple receptor models[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 1058–1067.
- [13] Jain S, Sharma S K, Mandal T K, et al. Source apportionment of PM₁₀ in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF[J]. *Particuology*, 2018, 37: 107–118.
- [14] Keerthi K, Selvaraju N, Varghese L A. Use of combined receptor modeling technique for prediction of possible sources of particulate pollution in Kozhikode, India[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 17(5): 1–14.
- [15] 陈书琴, 夏建东, 周葆华, 等. 正定矩阵因子法解析破罡湖底泥重金属源研究[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(12): 184–189. CHEN Shu-qin, XIA Jian-dong, ZHOU Bao-hua, et al. Application of positive matrix factorization on source apportionment of heavy metals in sediments of Pogang Lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(12): 184–189.
- [16] 夏建东, 朱韻洁, 高亚萍, 等. 基于双模型的星云湖沉积物重金属溯源及风险评价[J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2103–2109. XIA Jian-dong, ZHU Yun-jie, GAO Ya-ping, et al. Risk assessment and pollution source analysis based on double models for heavy metal pollution in Xingyun Lake sediment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(9): 2103–2109.
- [17] 匡荟芬, 胡春华, 吴桂林, 等. 结合主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分解法(PMF)的鄱阳湖丰水期表层沉积物重金属源解析[J]. 湖泊科学, 2020, 32(4): 964–976. KUANG Hui-fen, HU Chun-hua, WU Gen-lin, et al. Combination of PCA and PMF to apportion the sources of heavy metals in surface sediments from Lake Poyang during the wet season[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(4): 964–976.

- [18] 张珍明, 林绍霞, 张清海, 等. 草海湖湿地重金属分布特征及污染负荷[J]. 水土保持研究, 2014, 21(2): 279–284. ZHANG Zhen-ming, LIN Shao-xia, ZHANG Qing-hai, et al. Distribution pattern of the heavy metals and its pollution load in Caohai wetland[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2014, 21(2): 279–284.
- [19] 宋以龙, 曾艳, 杨海全, 等. 贵州草海沉积物重金属时空分布特征与生态风险评价[J]. 生态学杂志, 2016, 35(7): 1849–1856. SONG Yi-long, ZENG Yan, YANG Hai-quan, et al. Spatiotemporal distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of lake Caohai, Guizhou, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2016, 35(7): 1849–1856.
- [20] 张转玲, 谭红, 何锦林, 等. 贵州草海表层沉积物重金属污染特征及来源分析[J]. 生态环境学报, 2018, 27(12): 2314–2320. ZHANG Zuan-ling, TAN Hong, HE Jin-lin, et al. Distribution characteristics and source identification of heavy metals in surface sediments of Caohai Lake in Guizhou[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(12): 2314–2320.
- [21] 陈方银, 梁正其, 何天容, 等. 贵州草海湿地大型底栖动物群落结构及水质生物学评价[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(18): 4447–4451. CHEN Fang-yin, LIANG Zheng-qi, HE Tian-rong, et al. Community structure of macrozoobenthos and biological water quality assessment in Caohai wetlands in Guizhou[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2015, 54(18): 4447–4451.
- [22] 林绍霞, 张清海, 郭媛, 等. 贵州草海沉积物重金属污染特征及潜在生态风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2236–2241. LIN Shao-xia, ZHANG Qing-hai, GUO Yuan, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Caohai in Guizhou Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2236–2241.
- [23] 张清海, 林昌虎, 谭红, 等. 草海典型高原湿地表层沉积物重金属的积累、分布与污染评价[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1055–1061. ZHANG Qing-hai, LIN Chang-hu, TAN Hong, et al. Accumulation, distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediment of Caohai plateau wetland, Guizhou Province[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1055–1061.
- [24] 林树基, 周启永. 贵州新生界研究的新进展[J]. 贵州地质, 1987(4): 29–37. LIN Shu-ji, ZHOU Qi-yang. New progress of neozoic study in Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1987(4): 29–37.
- [25] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater systems[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 1996, 31: 253–278.
- [26] Amirhossein P, Gholamreza N B, Mojtaba A, et al. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study[J]. *Ecological Indicators*, 2015, 58: 365–373.
- [27] 何邵麟. 贵州表生沉积物地球化学背景特征[J]. 贵州地质, 1998, 15(2): 149–156. HE Shao-lin. Geochemical background of supergene sediments in Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1998, 15(2): 149–156.
- [28] 田林锋, 胡继伟, 秦樊鑫, 等. 红枫湖沉积物重金属元素地球化学特征及风险评价[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1590–1598. TIAN Lin-feng, HU Ji-wei, QIN Fan-xin, et al. Geochemical characteristics and risk assessment of heavy metals in sediments from Hongfeng lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(9): 1590–1598.
- [29] 王志杰, 柳书俊, 郑杰, 等. 草海流域土壤重金属污染及其生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2019, 28(12): 2438–2446. WANG Zhi-jie, LIU Shu-jun, ZHENG Jie, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in soils of Caohai watershed[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(12): 2438–2446.
- [30] 余辉, 张文斌, 余建平. 洪泽湖表层沉积物重金属分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 437–444. YU Hui, ZHANG Wen-bin, YU Jian-ping. Distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Hongze Lake[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 437–444.
- [31] 王东. 威宁小寨-耿家屯地区铅锌矿成矿规律及成矿预测[D]. 贵阳: 贵州大学, 2009: 46–47. WANG Dong. Pb-Zn deposit metallogenetic regularities and metallogenetic prediction in the areas of Xiaosai-Geng Jiatun in Weining County[D]. Guiyang: Guizhou University, 2009. 46–47.
- [32] 朱玉珍, 何天容, 高钊, 等. 贵州草海沉积物重金属分布及其对底栖动物群落的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6): 1859–1866. ZHU Yu-zhen, HE Tian-rong, GAO Zhao, et al. Distribution of heavy metals in sediments and its impact on zoobenthos community of Lake Caohai in Guizhou[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(6): 1859–1866.
- [33] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 430–437. HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, et al. Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jialong river basin based on positive matrix factorization[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 430–437.
- [34] 黄青青, 刘星, 张倩, 等. 磷肥中镉的环境风险及生物有效性分析[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(2): 156–161. HUANG Qing-qing, LIU Xing, ZHANG Qian, et al. Evaluating the environmental risk and the bioavailability of Cd in phosphorus fertilizers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(2): 156–161.
- [35] 曹星星. 基于水化学与稳定同位素的岩溶湿地流域地球化学过程研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016: 17–18. CAO Xing-xing. Study on geochemical process of karst wetland basin based on changes of water chemistry and stable isotope[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016: 17–18.
- [36] 曹星星, 吴攀, 周少奇, 等. 高砷煤矿酸性废水影响的水库流域水体和沉积物汞污染特征[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(5): 1793–1802. CAO Xing-xing, WU Pan, ZHOU Shao-qi, et al. Severely mercury contaminated reservoir water body and high-As coal mine area with acid mine drainage[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2019, 19(5): 1793–1802.
- [37] 朱佳雷, 王体健, 王婷婷, 等. 中国地区大气汞沉降速度研究[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(5): 862–873. ZHU Jia-lei, WANG Ti-jian, WANG Ting-ting, et al. Study on dry deposition velocity of atmospheric mercury over China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(5): 862–873.
- [38] 张转玲, 林绍霞, 谢双, 等. 利用苔藓植物监测分析贵州草海的重金属大气沉降特征[J]. 广西植物, 2020, 40(11): 1540–1550. ZHANG Zuan-ling, LIN Shao-xia, XIE Shuang, et al. Monitoring and analysis of heavy metal atmospheric deposition of Caohai Lake in Guizhou by bryophytes[J]. *Guizhou Botany*, 2020, 40(11): 1540–1550.