

蔡於杞, 毛龙江, 邹春辉, 等. 盐城新洋港河表层沉积物重金属污染评价与源解析[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(5): 33-42.

CAI Yuqi, MAO Longjiang, ZOU Chunhui, et al. Pollution assessment and source tracking of heavy metals in surface sediments of Xinyang-gang River[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(5): 33-42.

盐城新洋港河表层沉积物重金属污染评价与源解析

蔡於杞¹, 毛龙江^{1*}, 邹春辉², 邓晓茜¹, 王婷¹, 周超凡³

(1 南京信息工程大学海洋科学学院, 南京 210044; 2 南京信息工程大学科学技术史研究院, 南京 210044;

3 江苏省环境监测中心, 南京 210019)

摘要:以盐城市新洋港河表层沉积物为研究对象, 运用富集系数法和潜在生态风险指数法对 6 种重金属进行污染评价, 结合多变量分析方法和正定矩阵因子分解模型 (PMF) 进行来源解析。研究表明, 新洋港河表层沉积物重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的平均浓度分别为 70.63、27.73、21.60、21.60、9.01、20.38 mg/kg, 其平均浓度顺序为 Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As, 多数表层沉积物样品中 6 种重金属数样点处于轻度—中度富集水平, 潜在生态风险指数评价结果表明研究区域整体处于轻度生态风险。重金属按照来源大致分为 3 类: ①第 1 类为 Cu、Zn 和 Pb, 主要来自工业废水、城市生活污水和城市交通 (贡献率占 44.60%); ②第 2 类为 Cr 和 Ni, 主要来自城市制造业 (贡献率占 34.50%); ③第 3 类为 As, 主要来源农业污染和养殖 (贡献率占 20.90%)。

关键词:重金属; 污染评价; 来源解析; 沉积物; 新洋港河

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.332

0 引言

近年来, 随着江苏沿海地区工农业活动的增加, 大量工业“三废”、农业和生活污水排放至水环境中, 随后湖泊、河流和海湾等生态环境系统中出现一系列环境污染问题, 如富营养化、有机污染物、重金属等^[1-2]。重金属作为最主要的污染物之一, 具有毒性强和危害大等特点, 且水体中的重金属易富集在水生生物体内, 并通过食物网进入人体, 对人类产生极大危害^[3]。以往研究表明, 中国近海沉积物重金属污染日益加剧^[4], 重金属会通过大气沉降和地表径流等途径排放至沿海地区, 随后被吸附到颗

粒物上并积聚在沉积物中^[5]。入海河流是陆源物质 (包含大量污染物) 输入到海洋近岸沉积物的主要途径^[6]。目前, 有关入海河流重金属污染物的时空分布及其危害特征已成为河-海生态环境的研究热点, 因此, 系统识别入海河流沉积物中重金属的污染分布、环境风险及其污染来源, 对预防和控制沿海沉积物重金属污染具有重要的环境意义。

盐城市作为江苏省重要的沿海城市之一, 在过去 30 年中经历了快速的经济增长。2015—2020 年, 工业生产消费量从 8.41×10^6 t 标准煤升至 12.47×10^6 t 标准煤, 增长 48.28% 的消费量, 城市化率由 60.10% 升至 64.11%^[7]。因此, 工业化与城市化的发展导致盐城沿海地区承受大量的工农业污染物和生活污水排放, 随后环境污染问题日益凸显, 如富营养化、有机污染物、重金属含量超标等^[8-9], 其中重金属污染问题是盐城市重要的生态环境问题之一。前人针对盐城市不同地区的重金属污染展开一系列研究并取得进展, 发现各地区已受到不同程度的污染, 这些研究往往集中在海岸带区域^[10-11], 而对入海河流的重金属污染关注较少。盐城市的新洋港河作为盐城市排水入海的主要通道之一, 研究其沉积物

收稿日期: 2021-12-30

资助项目: 国家自然科学基金 (41771218); 江苏省生态环境厅招标项目 (JSZC-320000-JSSJ-G2022-0007); 江苏省环境监测中心开放课题 (2119); 2020 年南京聚谱监测科技有限公司研发基金 (2020-06008)

作者简介: 蔡於杞 (1997—), 男, 在读硕士, 主要从事海洋沉积环境方面的研究工作. E-mail: caiyq1997@outlook.com

* 通讯作者: 毛龙江 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋沉积环境方面的研究工作. E-mail: mlj1214@163.com

中重金属生态风险及其来源有一定意义,可为分析快速城市化和沿海开发的背景下人类活动对江苏沿海生态环境的影响提供科学依据。因此,本研究对新洋港河流域进行了野外调查、表层沉积物取样和室内重金属浓度测试,基于富集系数法和潜在生态风险指数法对沉积物重金属的富集程度和生态风险进行评估,并结合多变量分析方法和PMF模型探究流域重金属的可能来源。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

盐城市位于江苏省中部(32°34′–34°28′ N、119°27′–120°54′ E),全市总土地面积为16 931 km²,是江苏省土地面积最大、海岸线最长的地级市^[12](图1)。盐城市地势平坦,大部分地区海拔不足5 m,为典型的平原地貌,地势总体上为东南部和西北部高、东北部和中部低洼。沿海地区拥有着全国最大的滩涂湿地,总面积达4 553 km²,占江苏省滩涂面积的70%^[12]。全市河网密集,沿岸有射阳河、黄沙港河、新洋港河、斗龙港河、王港河和东台河等多条入海河流。

新洋港河是里下河地区腹部排水入海的主要河道之一,承担着盐都、亭湖和射阳等多个市县的排洪任务。河流全长69.80 km,有串场河、通榆河和西潮河等支流汇入,流域面积2 478 km²,多年平均年入海径流量为2.10×10⁹ m³^[13]。河口区建有新洋港挡潮闸,闸身全长200.09 m,设计日均流量为485 m³/s,闸下航道面积为352 m²^[13]。流域两侧土地利用类型复杂,涵盖工业用地、居住用地和耕地

等,河流环境受人类活动影响较大。

1.2 样品采集

2020年11月,在河道受自然扰动和人类活动干扰较小处,使用聚乙烯勺采集河流表层(0~5 cm)沉积物样品,使用手持式GPS记录现场经纬度数据,将样品装入聚乙烯自封袋密封保存,登记编号后带回实验室保存以备后续测试。采样区域从盐城亭湖区泾口村沿着新洋港河主干流到入海口,共30个样点(图1)。采样点XY-01–XY-12位于I区(城镇和工业区),周边分布化工企业和制造工业;采样点XY-13–XY-30位于II区(农业和养殖区),其中,XY-13–XY-25分布在农业种植区,XY-26–XY-30所在区域分布一些养殖区。将带回实验室的样品进行风干后,置于玛瑙研钵中研磨,并过100目筛,过筛后的样品用于重金属元素浓度测定和后续评价。

1.3 研究方法

1.3.1 重金属浓度测定

本研究对采集的沉积物样品进行6种重金属Cr、Ni、Cu、Zn、As和Pb的浓度测试,具体实验步骤如下:①将带回实验室的样品进行风干后,置于玛瑙研钵中研磨,并过100目筛;②称取过筛的沉积物样品40 mg于消解仪配套的聚四氟乙烯溶样弹中,加入0.5 mL浓HNO₃与1.0 mL HF,密封后加热赶酸,得到消解液;③稀释消解液,待测液置于–4 °C低温保存,等待上机测试^[14]。所有待测液均以雾化形式送入电感耦合等离子体光谱仪(Agilent 7700x ICP-MS)进行元素浓度测试,XY-01、XY-11、XY-23测平行样,所测重金属元素相对标准偏差(RSD) < 10%,并采用国家标准物质GBW07401

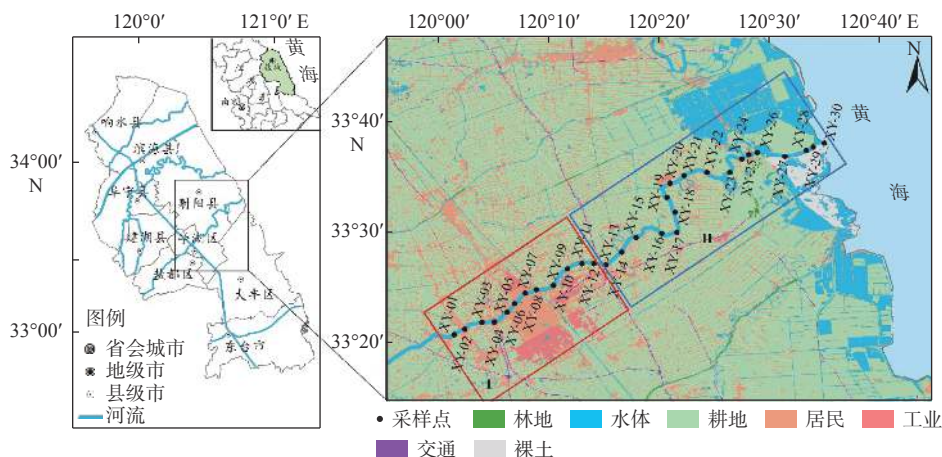


图1 新洋港河表层沉积物采样站点

Fig.1 The stations of surface sediments in Xinyanggang River

(GSS-1)、GBW07388(GSS-32)、GBW07389(GSS-33)进行测试结果精度的验证,效果良好。数据测试由南京聚谱检测科技有限公司完成。

1.3.2 重金属污染评价

(1) 富集系数法

富集系数是可以用来评价重金属元素富集程度、判断其来源的一项重要指标^[15]。采用黄海沉积物重金属的背景值作为参考值,元素 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的背景值分别为 33.23、26.00、15.92、60.00、5.78、14.54^[16-17]。计算公式如下:

$$EF = \frac{C_n/C_{ref}}{B_n/B_{ref}} \quad (1)$$

式中: C_n 、 C_{ref} 分别为沉积物中重金属浓度及参比元素浓度;

B_n 、 B_{ref} 分别为重金属背景值和参比元素背景值。

Li 元素作为参比元素,以江苏省土壤元素地球化学基准值作为背景值^[18]。按照富集系数的值的大小,可将富集程度分为^[15]: $EF < 1$ 时为清洁, $1 < EF < 3$ 为轻度, $3 < EF < 5$ 为中度, $1 < EF < 3$ 为显著富集。

(2) 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法是 HAKANSON^[19] 提出的一种反映重金属污染程度的方法,既可以反映单种重金属的污染风险程度,也能反映出多种重金属的综合污染风险程度。计算公式如下:

$$C_f^i = \frac{C_i}{C_i^n} \quad (2)$$

$$E_r^i = T_r^i C_f^i \quad (3)$$

$$RI = \sum_i^n E_r^i \quad (4)$$

式中: C_f^i 为单因子污染指数;

C_i 和 C_i^n 分别为重金属 i 的实测浓度和背景值;

E_r^i 为重金属 i 的潜在生态风险指数;

T_r^i 为重金属 i 的毒性系数;

RI 为多种重金属的综合潜在生态风险指数。

元素 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的毒性系数分别为 2、5、5、1、10、5^[16]。潜在风险评价标准可分为: $E_r^i < 45$ 和 $RI < 95$ 时为轻度潜在生态风险, $40 < E_r^i < 80$ 和 $95 < RI < 190$ 为中度潜在生态风险, $80 < E_r^i < 160$ 和 $190 < RI < 380$ 为高潜在生态风险, $170 < E_r^i < 320$ 和 $RI \geq 380$ 为很高潜在生态风险, $E_r^i \geq 380$ 为极高潜在生态风险。

1.3.3 多变量分析

运用 IBM SPSS Statistics 25 进行 Pearson 相关系数计算、主成分分析和聚类分析,并使用 KMO 值和巴特力球形检验进行验证。

1.3.4 PMF 模型

采用 PMF 模型对新洋港河表层沉积物重金属样品($n=30$)进行来源解析。PMF 是 PAATERO 等^[20-21]提出的一种因子分析方法,具体计算过程如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (g_{ik} f_{kj} + e_{ij}) \quad (5)$$

式中: x_{ij} 为重金属元素 j 在样品 i 中的浓度值;

g_{ik} 为第 k 个污染源对样品 i 的贡献;

f_{kj} 为第 k 个污染源中元素 j 的浓度值;

e_{ij} 为样品 i 中元素 j 的残差。

通过最小化目标函数 Q 的 PMF 模型得到最优成分谱和源贡献,计算公式如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

式中: u_{ij} 为样品 i 中元素 j 浓度的不确定度,采用以下公式计算^[22]:

$$u_{ij} = \sqrt{(c \times EF)^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (7)$$

式中: c 为重金属浓度;

EF 和 MDL 分别为误差分数和方法检出限。重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的检出限(10^{-9})分别为 0.010 7、0.003 0、0.005 5、0.149 5、0.002 5、0.001 3,所有重金属的误差分数为 10%。

2 结果与讨论

2.1 沉积物重金属浓度变化

新洋港河表层沉积物中重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的浓度(mg/kg)分别为 50.42~92.12、21.88~40.67、13.34~35.54、47.06~323.66、5.35~13.14、14.52~46.34 mg/kg;平均浓度大小依次为 Zn(77.61) > Cr(70.63) > Ni(27.73) > Cu(21.60) > Pb(20.38) > As(9.01),分别是各自背景值的 1.29、2.12、1.07、1.36、1.40 和 1.56 倍(表 1)。Cr、Ni、Zn、As 和 Pb 的最高浓度点均出现在 XY-23 采样点,其浓度分别为各自背景值的 2.77、1.56、5.39、2.27 和 3.19 倍;Cu 的最高浓度点在 XY-02 采样点,为其背景值的 2.23 倍(图 2)。与江苏沿岸其他入海河流沉积物重

表 1 新洋港河与江苏其他入海河流表层沉积物重金属浓度对比

Table 1 Comparison of heavy metal contents in surface sediments of Xinyanggang River and other rivers in Jiangsu Province

| 研究区域 | 参数 | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb | 数据来源 |
|--------|---------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| 新洋港河 | 浓度最小值/(mg/kg) | 50.52 | 21.88 | 13.34 | 47.06 | 5.35 | 14.52 | 本研究 |
| | 浓度最大值/(mg/kg) | 92.12 | 40.67 | 35.54 | 323.66 | 13.14 | 46.34 | |
| | 浓度平均值/(mg/kg) | 70.63 | 27.73 | 21.60 | 77.61 | 9.01 | 20.38 | |
| | 标准偏差 | 10.39 | 4.41 | 5.93 | 50.55 | 1.72 | 6.54 | |
| | 变异系数/% | 14.71 | 15.90 | 27.45 | 65.13 | 19.09 | 32.09 | |
| 灌河入海河段 | | 75.40 | / | 31.10 | 127.00 | 16.60 | 27.00 | 文献[23] |
| 射阳河流域 | | 41.47 | 62.34 | 66.91 | 799.85 | / | 46.25 | 文献[24] |
| 韩口河 | | 22.76 | 13.25 | 9.67 | 35.29 | / | 8.87 | 文献[25] |
| 龙王河 | 平均浓度/(mg/kg) | 26.28 | 16.50 | 13.79 | 44.83 | / | 11.28 | |
| 兴庄河 | | 35.39 | 23.59 | 16.06 | 49.44 | / | 15.13 | |
| 沙王河 | | 45.81 | 30.83 | 27.20 | 262.71 | / | 23.44 | |
| 青口河 | | 29.14 | 19.85 | 16.66 | 62.19 | / | 15.26 | |
| 临洪河 | | 44.56 | 29.16 | 23.28 | 78.65 | / | 19.08 | |

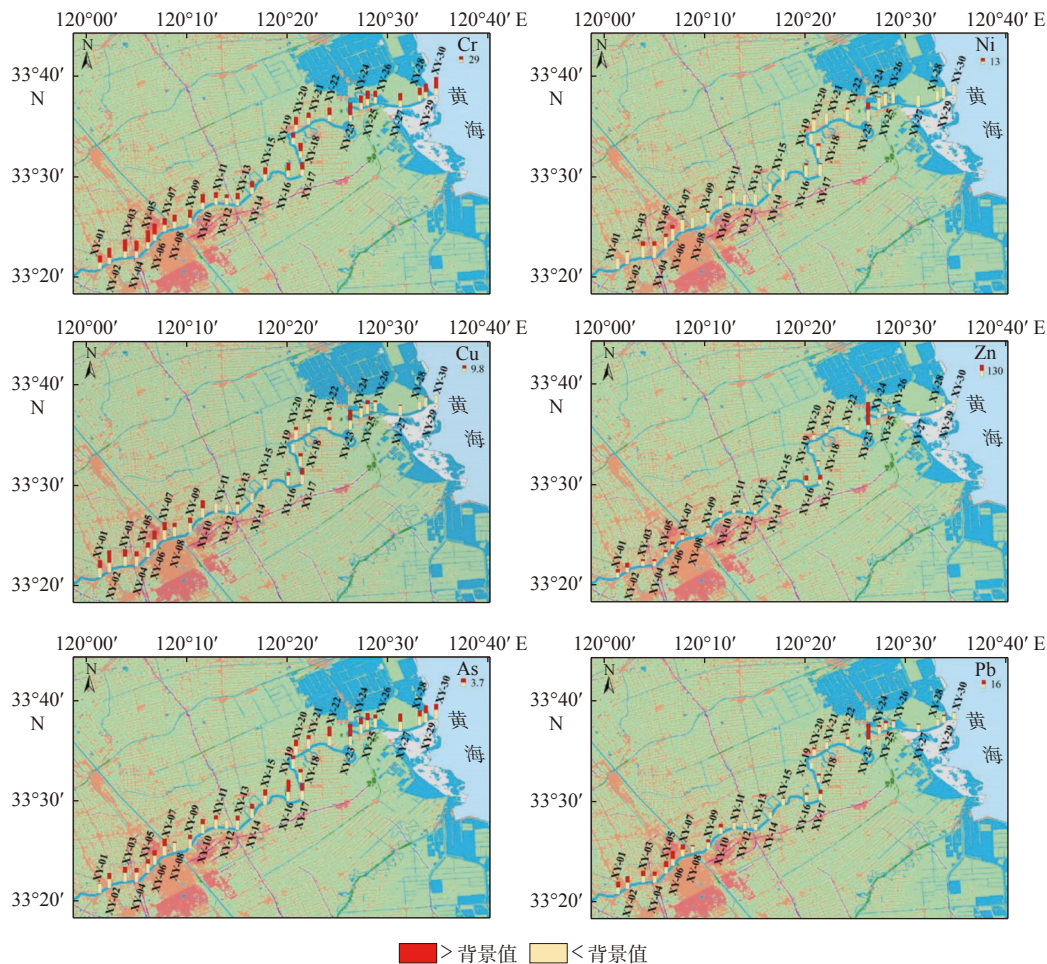


图 2 新洋港河表层沉积物重金属随采样点位置变化浓度

Fig.2 Variation of heavy metal concentrations in surface sediments of Xinyanggang River with the location of sampling sites

金属浓度相比, Cr 的浓度相对较高, 仅低于灌河入海河段; Cu 和 Zn 的浓度低于灌河、射阳河、沙王河和临洪河; Ni 浓度低于射阳河流域、沙王河和临洪

河, Pb 的浓度低于灌河入海河段、射阳河流域和沙王河(表 1)。由此可见, 新洋港河表层沉积物受到一定程度的重金属污染。

从空间分布来看, 新洋港河表层沉积物重金属分布存在一定的差异性(图 2)。Cr 在研究区域内分布广泛, 浓度变化呈现出由高到低再高的趋势; Ni、Cu、Zn 和 Pb 高浓度主要集中在 XY-01—XY-12 采样点; As 高浓度主要集中在 XY-13—XY-30 采样点。

变异系数可以反映出重金属浓度空间分布的离散程度。由表 1 可知, Zn 的变异系数为 65.13%, 属于高度变异, 表明 Zn 的浓度分布极不均匀、离散性较大, 且存在高值区, 说明受到外来因素影响较大; Pb、Cu、As、Ni 和 Cr 的变异系数分别为 32.09%、27.45%、19.09%、15.90% 和 14.71%, 为中等变异, 离散程度较小。6 种重金属元素的空间离散程度大小为 Zn > Pb > Cu > As > Ni > Cr。

2.2 重金属污染评价

2.2.1 富集系数

区域内 6 种重金属呈现出不同的富集程度, Cr、

Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 的富集系数平均值分别为 2.41、1.20、1.52、1.42、1.77 和 1.56, 其顺序从大到小分别为 Cr > As > Pb > Cu > Zn > Ni; 最大值分别为 3.80、1.38、2.68、4.76、2.37 和 2.81, Cr 和 Zn 在部分站点已达到中度富集水平, 分别位于 XY-30 和 XY-23 采样点(图 3)。6 种重金属元素的富集系数均 > 1, 总体呈现出轻度—中度的富集水平。前人研究发现盐城市河流水体近岸存在工厂排放重金属污染物超标现象, 因此表明新洋港河表层沉积物重金属污染可能受到人为因素影响, 且易在沉积物中富集^[26-27]。

2.2.2 潜在生态风险指数

Cr、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 的生态风险指数(E_i^r)平均值分别为 4.25、5.33、6.78、1.29、15.59、和 7.01, 范围分别为 3.03~5.54、4.21~7.82、4.18~11.16、0.78~5.39、9.26~22.72 和 4.99~15.93。生态风险指数平均值的大小顺序为 As > Pb > Cu > Ni > Cr > Zn。整体来看, 6 种重金属元素均为轻度生态

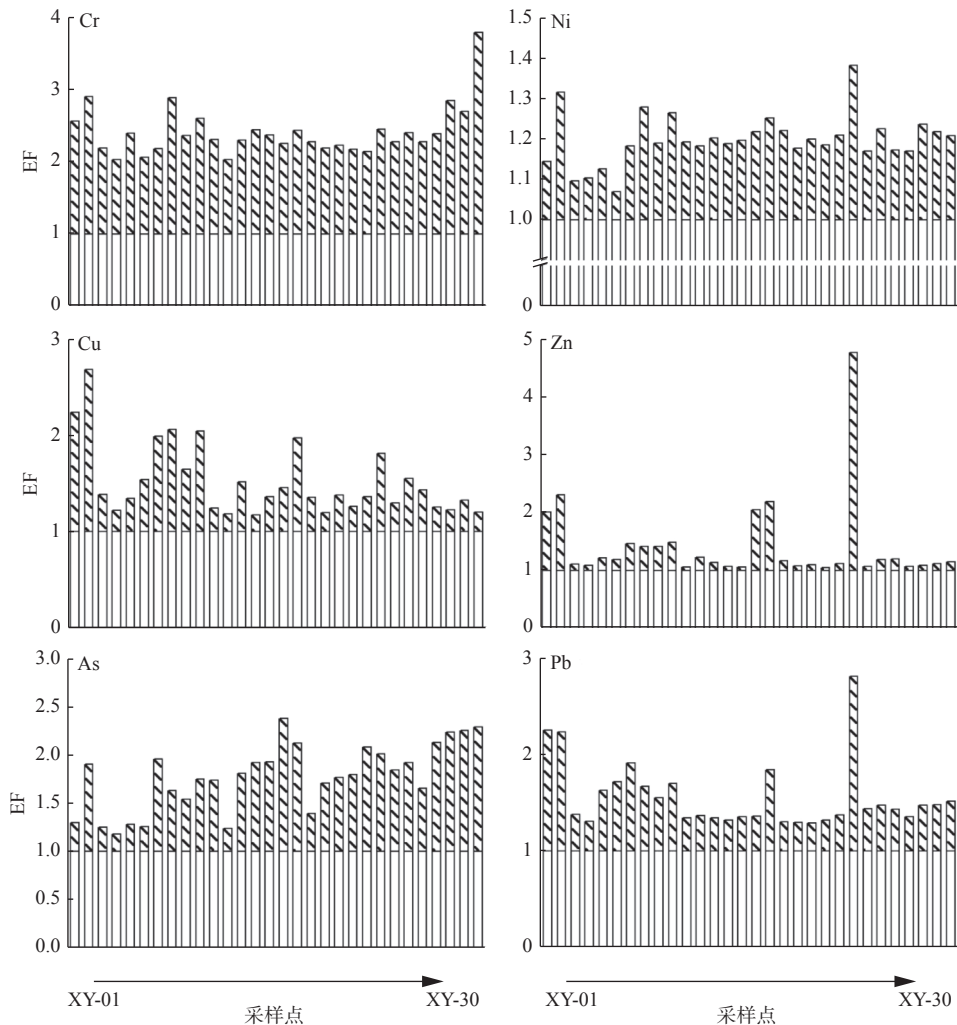


图 3 新洋港河表层沉积物重金属富集系数

Fig.3 Heavy metal enrichment coefficient of surface sediments in Xinyanggang River

风险。综合潜在风险指数 RI 平均值为 40.26, 范围在 26.46~68.58, 说明在整体上研究区沉积物重金属处于轻度生态风险水平(图 4), 这与前人研究结果一致^[27]。

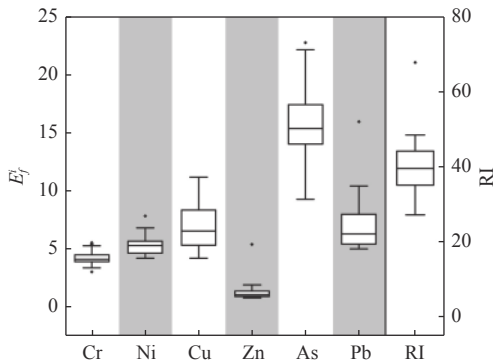


图 4 新洋港河表层沉积物重金属潜在生态风险指数
Fig.4 Potential ecological risk index of heavy metals in the surface sediments of Xinyanggang River

2.3 多变量分析与来源分析

2.3.1 多变量分析

在相关性分析中, Pb-Cu、Pb-Zn 间的相关系数分别为 0.82、0.89, 为显著极强正相关($p < 0.01$), 因此可初步推测 Pb、Zn 和 Cu 为同一来源; Cr-Ni、Cr-Pb、Ni-Cu、Ni-Zn、Ni-Pb、Cu-Zn 的相关系数在 0.60~0.80, 属于显著强相关; 而 Cr-Cu、Cr-Zn、Ni-As、Zn-As 的相关系数介于 0.40~0.60, 属于中等程度相关(表 2)。

表 2 新洋港河表层沉积物重金属变量之间的 Pearson 相关矩阵

Table 2 The Pearson correlation matrix between heavy metal variables in surface sediments of Xinyanggang River

| | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
|----|--------|--------|--------|--------|-------|----|
| Cr | 1 | | | | | |
| Ni | 0.73** | 1 | | | | |
| Cu | 0.56** | 0.65** | 1 | | | |
| Zn | 0.51** | 0.68** | 0.63** | 1 | | |
| As | 0.38* | 0.48** | 0.22 | 0.50** | 1 | |
| Pb | 0.68** | 0.79** | 0.82** | 0.89** | 0.37* | 1 |

注:**表示在0.01水平(双尾)上显著相关,*表示在0.05水平(双尾)上显著相关。

经因子分析, KMO 和 Bartlett 值分别为 0.73 和 137.25, 显著性水平为 0.001, 表明数据结果可信。3 个主成分的特征值分别为 2.55、1.64、1.25, 分别解释总变量的 42.51%、27.28%、20.27%, 累积解释方差占总解释方差的 90.60%(表 3), 可以基本反映出新洋港河表层沉积物重金属来源情况。结合重金

属变量载荷矩阵和载荷因子图可知(表 3, 图 5a), 第一主成分包括 Cu、Zn 和 Pb, 第二主成分包括 Cr 和 Ni, 第三主成分为 As。聚类分析采用最远邻元素方法, 测量区间选择 Pearson 相关性, 结果如图 5b 所示。基于各重金属元素之间的相关性, 可将 6 种重金属分为 3 类: 第 1 类为 Zn、Pb 和 Cu 3 种重金属, 第 2 类为 Cr 和 Ni, 而 As 单独成为第 3 类。综上所述, 多变量分析的结果具有高度一致性, 表明因子分类结果准确可靠。

表 3 新洋港河表层沉积物重金属变量载荷矩阵
Table 3 Variable loading matrix of heavy metals in surface sediments of Xinyanggang River

| 重金属元素 | PC1 | PC2 | PC3 |
|--------|-------|-------|-------|
| Cr | 0.30 | 0.91 | 0.18 |
| Ni | 0.55 | 0.66 | 0.32 |
| Cu | 0.82 | 0.39 | -0.06 |
| Zn | 0.84 | 0.15 | 0.42 |
| As | 0.15 | 0.20 | 0.95 |
| Pb | 0.87 | 0.42 | 0.19 |
| 特征值 | 2.55 | 1.64 | 1.25 |
| 变量解释/% | 42.51 | 27.28 | 20.27 |
| 累积/% | 42.51 | 69.79 | 90.60 |

注: PC 为各个主成分。

第一主成分元素(因子 1)的变异系数都较高, 高于其他重金属, 说明这些元素受人类活动影响最大。Cu、Zn 和 Pb 之间的相关性极强, 说明它们具有相似来源。研究发现, 新洋港河沿岸分布着较多机械、金属和化工等工厂, 其排放的废水含较多的 Cu、Zn 和 Pb^[8,27-28]。新洋港河流经盐城市区, 受城市交通污染和城市污水影响, 而且城市排污水管大多是镀锌材料^[29]。据此推测第一主成分元素代表工业、交通活动源和生活污水源。Cr 和 Ni 在第二主成分元素上(因子 2)具有较高的载荷, 可以与因子 1 区分开, 说明 Cr 和 Ni 具有相近的来源。根据污染性评价结果, Cr 在研究区域内表现出较强的人为富集, Ni 的平均富集系数约为 1, 表现为轻度富集水平。研究发现, Cr 和 Ni 多来自于制造等工业的排放, 而新洋港河周边分布着冶炼加工、机械制造等工业^[8,27]。因此, 可以推测第二主成分元素 Cr 和 Ni 来源可以认为是制造业源。第三主成分元素(因子 3)的主要载荷元素为 As。新洋港河流经大片农业耕地, 且存在大量养殖活动^[27], 农业活动中农药和化肥使用过多的现象及养殖过程中使用含 As 饲料都会造成 As 含量增加^[30]。因此, 因子 3 可以认为是农业和养殖源, 其对沉积物污染贡献率达

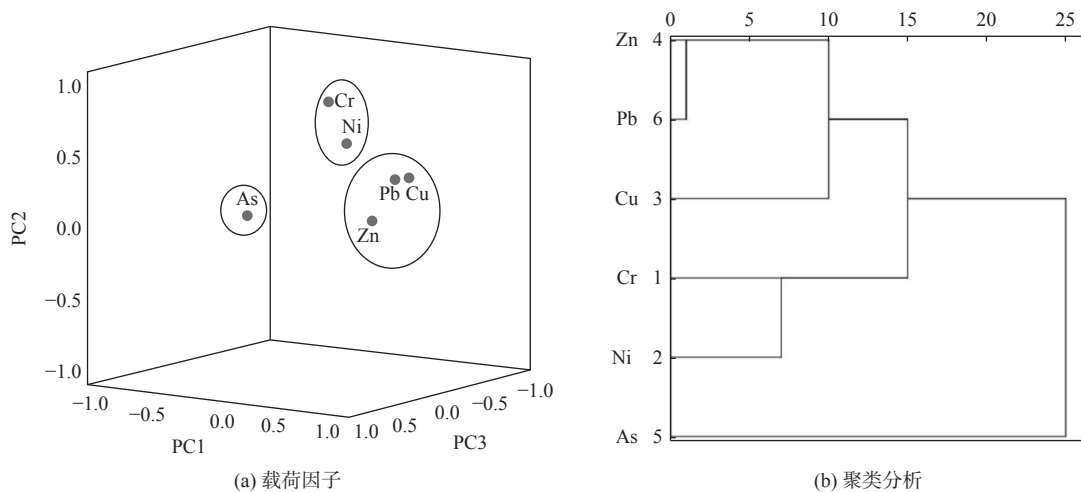


图 5 沉积物重金属主成分载荷因子和聚类分析树状图

Fig.5 Principal component loading factor and cluster analysis tree diagram of heavy metals in sediments

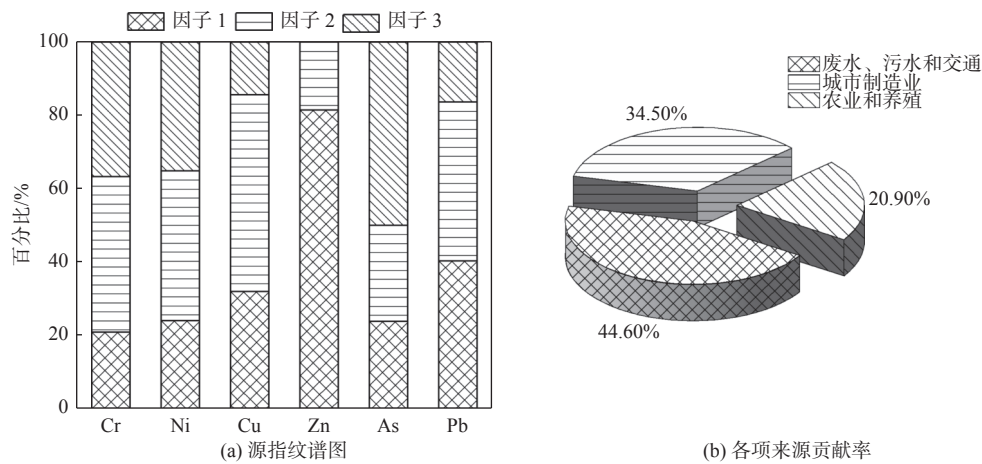


图 6 PMF 模型解析出的新洋港河表层沉积物重金属的源指纹谱及其贡献率

Fig.6 Source fingerprint spectrum and contribution rate of heavy metals in surface sediments of Xinyanggang River analyzed by PMF model

到 20.90%(图 6b)。根据多变量分析结果,盐城市新洋港河重金属污染来源大致可以分为 3 个来源:工业、交通活动与生活污水复合源、制造业源、农业与养殖源。

2.3.2 结合 PMF 模型的重金属来源解析

因子分析可以对污染来源进行定性描述,但不能定量确定各种来源对每种污染物的贡献。在此基础上,采用 PMF 模型对流域重金属进行进一步的来源解析(图 6)。根据因子分析结果,选择 3 个因子解释污染源类别,计算过程中,各重金属元素的信噪比(S/N)均 >4.70,符合模型的计算要求^[22]。迭代运行次数设置为 32 次,观测浓度与预测浓度的相关性(R^2)均 >0.52,较为良好^[31],显示此模型计算结果可靠。PMF 模型解析出的每个金属的源成分谱图和 3 个因子的贡献率显示在图 6 中。3 个因子贡献率分别为 44.60%、34.50%、22.90%(图 6b)。

因子 1 中 Zn 占有较大的载荷,贡献率达到 81.5%,其次是 Pb 和 Cu,贡献率分别为 40.40% 和 32.00%。Cu 主要来自于工业生产、化工冶金所产生的废弃物^[8];Zn 多由汽车组件材料和城市污水管材料磨损释放,通过大气沉降和地表径流的形式进入沉积物^[32];Pb 则多来自于汽油,汽油中的 Pb 常通过催化排放到大气中^[29]。据盐城市统计年鉴显示,2016—2019 年,盐城市全社会民用汽车数量从 75 万辆增长至 105 万辆^[7],快速的机动车数量增长伴随着尾气排放的大幅增多。此外,据中国海洋生态环境公报公布数据,2020 年江苏省排放污水量已达 6 070 万 t^[33]。因此,可以确定因子 1 为工业废弃物和城市生活污水、交通尾气排放源。

因子 2 中 Cr 和 Ni 的贡献率分别为 42.40% 和 40.90%(图 6a)。相关资料表明,Cr 及其化合物常用于冶金、电镀、汽车零部件制造等工业生产过程^[34],

Ni也常出现在合金制造过程中^[35]。因此,可以推测第2类重金属Cr和Ni可能与制造工业有关。汽车产业和钢铁产业是盐城市四大主导产业之一,全市汽车制造企业有162个,金属制品制造企业在全市有168个;2016—2019年全市生产的汽车达166万辆,生产成品钢材达1511万t^[7]。以上工业制品的制造和使用过程中产生的废水均会产生大量Cr和Ni的聚集。因此,因子2可以归结为城市制造业源。

因子3的主要载荷元素为As,贡献率为49.90%(图6a)。已有研究表明,As是农业农药和化肥的重要组分^[30]。盐城市是全国农业大市,据盐城市农业农村局信息简报,2019年盐城市全市化肥使用量达48.65万t^[36],总农作物播种面积达13711.4km²^[7]。在农业生产过程中使用含As农药、化肥的残留物通过流水侵蚀进入到河流,富集在沉积物中。此外,养殖过程中采用的含As饲料也会导致动物的排泄物中含有较多的As,若不经妥善处理排入河流,也会使得河流沉积物中As浓度增加^[37]。根据As浓度的变化和评价结果,农业区和养殖区样品(XY-13—XY-30)显示出明显的高值,反映出As的富集与农业活动和养殖关系密切。因此,因子3可以作为农业和养殖源。

多变量分析和PMF模型的综合结果都表明,工农业活动、养殖活动、交通排放与生活污水是新洋港河表层沉积物重金属污染的主要来源。通过采样现场调研,发现研究区I区主要为住宅地,人类活动密集和交通运输频繁造成城市生活污水和交通面源污染交织叠加。此外,I区内有亭湖经济开发区,且河流沿岸存在大量工厂,如机械制造业、化工冶金企业等,工业产生的污染物大量排入新洋港河,造成沉积物中重金属污染。研究区II区的土地利用类型主要是养殖和农业用地,养殖活动和农业活动频繁,其产生的废水也会造成环境重金属含量的增加。本研究中多变量分析和PMF模型的综合结果与研究区域的实际情况比较一致,表明两者分析方法可以较好结合应用于揭示多种污染源对河流沉积物中重金属的来源贡献。

3 结论

(1)新洋港河表层沉积物重金属平均浓度顺序为Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As。变异系数结果显示,Zn为高度变异,表明Zn的浓度分布极不均匀、离

散性较大,且存在高值区,说明受到外来因素影响较大;Pb、Cu、As、Ni和Cr为中等变异,离散程度较小。6种重金属元素的空间离散程度大小为Zn>Pb>Cu>As>Ni>Cr。

(2)富集系数法评价结果表明,6种重金属在大多数采样点表现为轻度富集,Cr于XY-30和Zn于XY-23样点为中度富集; E_i^f 和RI的结果显示,新洋港河总体上呈现轻度生态风险的状态。

(3)多变量分析和PMF模型源解析的结果表明,新洋港河表层沉积物6种重金属Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb的来源可分为3类:第1类重金属包括Cu、Zn和Pb,因子1对其贡献最高,可能来源于工业废水、城市生活污水和城市交通,其对沉积物污染贡献率为44.60%;第2类重金属为Cr和Ni,多源于因子2,为城市制造业,其对沉积物污染贡献率为34.50%;第3类重金属为As,因子3对As的贡献最高,可能来源于农业污染和养殖活动,其对沉积物污染贡献率为20.90%。

参考文献:

- [1] MAJID A, FAMIL H, SATTAR M, et al. Assessment of heavy metal pollution in coastal sediments of the western Caspian Sea[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(8): 500.
- [2] 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]. *Science of the Total Environment*, 2019(689): 557-570.
- [3] KHAN M H R, LIU J G, LIU S F, et al. Anthropogenic effect on heavy metal contents in surface sediments of the Bengal Basin river system, Bangladesh[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(6): 19688-19702.
- [4] ZHU A M, LIU J H, QIAO S Q, et al. Distribution and assessment of heavy metals in surface sediments from the Bohai Sea of China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020(153): 110901.
- [5] SUN X S, FAN D J, LIU M, et al. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2018(241): 938-949.
- [6] 冯晓博,肖凯,李海龙,等. 广东海陵岛北部海域表层沉积物重金属分布特征与污染评价[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(4): 507-514.
- [7] 盐城市统计局. 盐城统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2015-2021.
- [8] 郑江鹏,矫新明,方南娟,等. 江苏近岸海域沉积物重金属来源及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(4): 1514-1522.
- [9] LIU N, ZHANG D L, CEN K, et al. Influence of anthropogenic activities on the temporal and spatial variation of polycyclic aro-

- matic hydrocarbons in the sediments of Jiangsu coastal zone, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2018(170): 11-20.
- [10] 袁红明, 赵广明, 李雪, 等. 江苏盐城大丰滨海湿地表层沉积物重金属空间分布特征及潜在生态风险评价[J]. *海洋地质前沿*, 2018, 34(9): 51-59.
- [11] 赵雪琴, 赵善道, 左平, 等. 江苏盐城原生湿地表层沉积物中的重金属污染评价[J]. *环境保护科学*, 2010, 36(1): 64-68.
- [12] 盐城市地方志办公室. 盐城年鉴[M]. 北京: 方志出版社, 2020.
- [13] 李明亮, 杨畅, 项明, 等. 新洋港河口悬沙特征与再悬浮过程[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2014, 50(5): 666-678.
- [14] JIANG S Y, ZHAO H X, CHEN Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 224(3): 584-604.
- [15] MÜLLER G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veraänderungen seit 1971[J]. *Umschau*, 1979, 79(24): 778-783.
- [16] 吕利云, 董树刚, 刘阳, 等. 南黄海近岸海域表层沉积物重金属分布特征及污染评价[J]. *海洋湖沼通报*, 2013, 35(4): 101-110.
- [17] LU S Y, ZHU M Y. The background value of chemical elements in the Huanghai Sea sediment[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1987, 6(4): 558-567.
- [18] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值[J]. *中国地质*, 2011, 38(5): 1363-1378.
- [19] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [20] 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.
- [21] PAATERO P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37(1): 23-35.
- [22] 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.
- [23] 宋晓娟, 贺心然, 陈斌林, 等. 灌河口海域表层沉积物中重金属的污染变化及潜在生态危害[J]. *海洋科学*, 2013, 37(5): 25-32.
- [24] 吴姗姗. 射阳河流域沉积物重金属环境地球化学研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2017.
- [25] DENG X Q, WU Y L, LIANG Y, et al. Source apportionment of heavy metals in sediments of the urban rivers flowing into Haizhou Bay, Eastern China; using multivariate statistical analyses and Pb-Sr isotope fingerprints[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(27): 36354-36366.
- [26] 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.
- [27] 曹郁, 赵文伟, 伍婧怡, 等. 盐城新洋港河流表层沉积物重金属污染评价[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2020, 15(3): 39-46.
- [28] 卢霞, 范礼强, 包诗玉, 等. 海州湾连岛周边海域沉积物重金属污染评价[J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(4): 570-575.
- [29] LV J S, LIU Y, ZHANG Z L, et al. Distinguishing anthropogenic and natural sources of trace elements in soils undergoing recent 10-year rapid urbanization: a case of Donggang, Eastern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14): 10539-10550.
- [30] 孟昆, 徐敏, 徐文健, 等. 海州湾北部沉积物重金属来源解析及污染评价[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2018, 41(2): 99-106.
- [31] XIA F, ZHANG C, QU L Y, et al. A comprehensive analysis and source apportionment of metals in riverine sediments of a rural-urban watershed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020(381): 121230.
- [32] LV J S, LIU Y, ZHANG Z L, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(261): 387-397.
- [33] 中国海洋生态环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2021.
- [34] 代静, 赵玉强, 李欣, 等. 小清河济南段表层沉积物重金属和营养盐污染现状评价与来源分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1795-1807.
- [35] 滕彦国, 倪师军, 林学钰, 等. 城市环境地球化学研究综述[J]. *地质论评*, 2005, 51(1): 64-76.
- [36] 盐城市农业农村局办公室. 盐城农业农村信息[EB/OL]. [2020-04-09]. http://snw.yancheng.gov.cn/art/2020/4/9/art_915_33526_12.html.
- [37] 许东升, 黄淑玲, 李琦. 安徽省泗县池塘底泥As含量分布特征及污染评价[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(2): 1233-1237.

Pollution assessment and source tracking of heavy metals in surface sediments of Xinyanggang River

CAI Yuqi¹, MAO Longjiang^{1*}, ZOU Chunhui², DENG Xiaoqian¹, WANG Ting¹, ZHOU Chaofan³

(1 School of Marine Sciences, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China;

2 Institute of the History of Science and Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China;

3 Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing 210019, China)

Abstract: The ecological risk of six heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb) in the surface sediments collected from the Xinyanggang River in Yancheng, Jiangsu, East China was evaluated using the enrichment coefficient method and potential ecological risk indexing, combined with multivariate analysis method and positive matrix factorization model (PMF) for source analysis. Results show that: (1) The average concentrations of the heavy metals were Cr (70.63 mg/kg), Ni (27.73 mg/kg), Cu (21.60 mg/kg), Zn (21.60 mg/kg), As (9.01 mg/kg), and Pb (20.38 mg/kg). The average levels of metals are in the order of Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As. Six heavy metals in most of the samples were at the levels of low and moderate enrichment. The potential ecological risk index indicated low ecological risk in the whole study area. The sources of heavy metals were divided into three categories. Cu, Zn, and Pb were derived from industrial wastewater, urban domestic sewage, and urban traffic (44.60%); Cr and Ni mainly came from the emission of urban manufacturing operations (34.50%); and As was mainly from agriculture and breeding pollution (20.90%).

Key words: heavy metals; pollution evaluation; source analysis; sediment; Xinyanggang River