

DOI: 10.5846/stxb201809282119

马明真, 高扬, 宋贤威, 贾珺杰, 陈世博, 郝卓, 温学发. 鄱阳湖地区多尺度流域水体重金属输送特征及其污染风险评价. 生态学报, 2019, 39(17):

Ma M Z, Gao Y, Song X W, Jia J J, Chen S B, Hao Z, Wen X F. Transport characteristics and risk assessment of heavy metals in multi-scale watersheds in the Poyang Lake area, China. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(17):

鄱阳湖地区多尺度流域水体重金属输送特征及其污染风险评价

马明真^{1,2}, 高扬^{1,2,*}, 宋贤威^{1,2}, 贾珺杰^{1,2}, 陈世博³, 郝卓^{1,2}, 温学发^{1,2}

1 中国科学院地理科学与资源研究所, 生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 北京师范大学, 环境学院 100875

摘要: 鄱阳湖流域的生态健康是维系长江下游区域生态安全的重要保障, 而流域内丰富的重金属矿排放的工业废水会对流域生态健康产生巨大威胁。本文通过对不同级别河流水体中 8 种重金属 (As、Cr、Fe、Mn、Mo、Pb、Se 和 V) 的浓度进行监测, 分析和探讨鄱阳湖流域河流重金属污染状况、来源及迁移输出特征, 评估通江河流重金属迁移运输对鄱阳湖流域生态健康的影响。研究表明: 鄱阳湖流域内梅罗综合污染指数平均值为 2.67, 属于中度污染, 丰水期污染情况较为严重, 污染指数在 4.14—4.74 之间, 处于重度污染水平, 水体主要污染元素是 V 和 Se, V 的最大浓度达 331.90 $\mu\text{g/L}$, 超过国家水质标准 (50 $\mu\text{g/L}$) 6.64 倍。重金属浓度和由季节差异造成的水文特征变化是控制流域重金属输出通量的主要原因, 而小流域的重金属输出通量对丰枯水期的响应更为敏感。香溪对架竹河、架竹河对赣江以及赣江对鄱阳湖的重金属输出通量分别为 7.30 kg/km^2 、4.06 kg/km^2 和 28.10 kg/km^2 。不同尺度流域对下游的重金属输出贡献率与径流量相关, 丰水期, 香溪流域对下游架竹河流域重金属输出的贡献率为 1.10%, 架竹河对赣江的贡献率为 0.02%, 而在枯水期, 上述贡献率分别为 1.61% 和 0.02%。主成分分析表明鄱阳湖流域水体溶解态重金属的主要污染来源为工业采矿, 因此, 在预防和治理鄱阳湖流域水体重金属污染问题时, 应重点控制工业污染源。

关键词: 鄱阳湖; 通江湖泊; 水体重金属; 污染评估; 迁移; 输出通量

Transport characteristics and risk assessment of heavy metals in multi-scale watersheds in the Poyang Lake area, China

MA Mingzhen^{1,2}, GAO Yang^{1,2,*}, SONG Xianwei^{1,2}, JIA Junjie^{1,2}, CHEN Shibo³, HAO Zhuo^{1,2}, WEN Xuefa^{1,2}

1 Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 School of environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: The ecological health of the Poyang Lake watershed is an important guarantee for maintaining ecological security in the downstream region of the Yangtze River, while the discharge of industrial wastewater from heavy metal minerals in the Poyang Lake watershed will pose a great threat to the ecological health. The aims of this study were to determine and discuss the pollutant source and transport characteristics of heavy metals in Poyang Lake by monitoring the concentration of eight elements (As, Cr, Fe, Mn, Mo, Pb, Se, and V) in rivers of different scales and evaluate the adverse effects of heavy

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41871080); 国家自然科学基金中英合作重大项目 (41571130043); 中国科学院青年创新促进会项目

收稿日期: 2018-09-28; **网络出版日期:** 2019-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: gaoyang@ igsrr.ac.cn

metals on the ecological health of the Poyang Lake watershed. The results showed that the average Nemero comprehensive pollution index in the Poyang Lake watershed was 2.67, belonging to moderate pollution, and that its pollution indexes were between 4.14 to 4.74 during the high flow period, belonging to severe pollution, which was more serious than during the low flow period. The main polluted elements for the Poyang Lake watershed were V and Se, wherein the maximum concentration of V was 331.90 $\mu\text{g/L}$, which was 6.64 times higher than the national water quality standard (50 $\mu\text{g/L}$). The concentrations of heavy metals and the changes in the hydrological characteristics due to seasonal differences were the main factors for controlling the transport flux of heavy metals from the watershed, while the response of transport flux from small scale watershed to the change of flow was more sensitive. The heavy metals transport fluxes from Xiang River to Jiazhu River, Jiazhu River to the Gan River, and the Gan River to the Poyang Lake were 7.30 kg/km^2 , 4.06 kg/km^2 , and 28.10 kg/km^2 , respectively. The output contribution rate of heavy metals downstream in watersheds of different scales was related to runoff. During the high flow period, the contribution rate of Xiang River watershed to the output of heavy metals in Jiazhu River watershed was 1.10%, and that of Jiazhu River watershed to the Gan River watershed was 0.02%. In contrast, during the low flow period, the contribution rate of Xiang River watershed to the output of heavy metals in Jiazhu River watershed and that of Jiazhu River watershed to the Gan River watershed were 1.61% and 0.02%, respectively. Principal component analysis indicated that the main source of dissolved heavy metals in Poyang Lake was industrial mining activities. Thus, the industrial pollution sources should be given priority when preventing and controlling heavy metals pollution of the water body in the Poyang Lake watershed.

Key Words: Poyang Lake watershed; river-communicating lake; heavy metals; risk assessment; transport; output flux

流域水体重金属污染由于有可能对人类健康和水生生态系统造成不可逆转的损害而受到全球的广泛关注^[1-3]。流域生态系统的重金属来源分为自然源和人为源^[4];自然源主要是岩石、土壤的风化侵蚀,人为源则是工农业生产及生活产生的污染物等^[3,5]。重金属可通过大气沉降、降雨对土壤的侵蚀冲刷作用产生的地表径流输入以及污染物直接排放等途径进入水体环境^[6-7],具有不可降解性、高毒性以及持久性等特点^[8-10],存在生物富集和放大效应^[11],并可通过食物链迁移进入人体。重金属在河流生态系统中的存在形态分为沉积态、悬浮态和溶解态,与前两者相比,溶解态重金属可直接被生物吸收利用,微量即可产生生物毒性效应^[12]。因此,研究流域水体溶解态重金属的来源、分布特征及污染状况对流域内生态系统及人类健康具有重要意义。

重金属是河流输送的主要污染物质,同时河流运输也是流域重金属污染的重要迁移途径^[13-14]。水体重金属的运输是流体动力学、沉积物以及重金属之间复杂的动态耦合过程^[14],同时又受到重金属存在形态的影响。重金属随河流的迁移形式分为溶解态和悬浮态,大部分重金属以溶解态为主要迁移形式^[15]。流域水体溶解态重金属的迁移输出特征会对下游生态系统健康产生重要影响,但是目前相关研究较为缺乏。鄱阳湖流域位于长江中下游南岸,流域内大小河流众多,集水面积大于 10 km^2 的河流 3300 余条,另外,流域内矿产资源丰富^[16],长期开采与冶炼产生的矿区重金属废水排放不仅对当地生态环境产生不利影响,而且会随河流运输对下游各级流域以及鄱阳湖湖区生态系统造成污染。已有研究表明鄱阳湖沉积物 Cu、Zn 和 Pb 的枯水期均值分别是背景值的 8.68、4.67、9.28 倍^[17],而在鄱阳湖溶解态重金属的研究中发现由溶解态重金属引起的健康风险值超过了国际推荐值,且由 Cr 和 As 引起的健康风险最高^[18]。在鄱阳湖的河湖交错带,重金属 (Hg、Cu、Zn、Pb 和 Cd) 均有不同程度的污染,其中, Pb、Hg 污染最严重,水质标准为 IV 类以上^[16],在与鄱阳湖直接相连的乐安河以及赣江进行的重金属研究表明,矿山开采排放的污染废水是河流重金属污染的主要来源^[19-20],这些重金属污染废水通过河流的运输汇入鄱阳湖,对鄱阳湖流域的生态安全造成巨大威胁,据报道鄱阳湖流域的五大河流(赣江、信江、饶河、抚河、修水)每年向鄱阳湖输入 91.97 t 的 Cd、746.00 t 的 Pb 以及 860.83 t 的 Zn^[21]。

目前,针对鄱阳湖地区的重金属污染现状等问题已有大量研究^[22-23],但多集中在湖区水体及沉积物中重金属的分布特征方面^[18,24-25],基于不同流域尺度对水体溶解态重金属污染分布来源特征以及在不同等级河流之间的迁移贡献等问题的研究较少。本文选取鄱阳湖流域内从初级支流到最大干流再到湖区(香溪—架竹

河—赣江—鄱阳湖湖区)这一水系线路为研究对象,通过在丰水期和枯水期对各级河流对应流域及鄱阳湖湖区内水体中的溶解态重金属进行监测,分析和评价重金属分布特征、污染现状及来源,评估各级河流间重金属污染物运输转移通量,探讨流域水体重金属污染的迁移机制,为鄱阳湖流域生态系统的综合健康管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本文选取的研究区域包括鄱阳湖流域内的鄱阳湖湖区、其最大支流赣江的中下游、赣江的二级支流架竹河以及初级支流香溪四个部分(图1)。鄱阳湖流域位于长江中下游($115^{\circ}4'13''$ — $116^{\circ}24'6''$ E, $26^{\circ}44'48''$ — $29^{\circ}44'40''$ N),流域面积为 $16.70 \times 10^4 \text{ km}^2$,与江西省行政辖区基本重叠,由赣江、抚河、信江、饶河、修水五大河流及各级支流和鄱阳湖组成,气候类型属于亚热带季风气候,年均气温为 17.50°C ,多年平均降水量为 1635.90 mm ,年内降雨分布不均,流域内大多数地区4—6月降雨量占全年的45—50%^[26]。鄱阳湖地处江西省九江市和南昌市,属季节性洪泛湖泊,水域面积变化显著,枯水期水位仅为9 m,丰水期水位可达15 m^[27];赣江是鄱阳湖的第一大支流,自北向南流经江西省赣州、吉安、新余等44个县(市、区),流域面积为 81923 km^2 ,径流量约占鄱阳湖水系总径流量的46.6%^[20],本文选取赣江中下游作为研究整个流域向鄱阳湖的输出状况的代表性区域;架竹河为赣江的二级支流,位于吉安市泰和县境内,经仙槎河汇入赣江,全长20.98 km,流域面积为 121.61 km^2 ;香溪为架竹河流域的初级支流,位于泰和县中国科学院千烟洲试验站内,河流长度为2.08 km,流域面积为 0.98 km^2 。

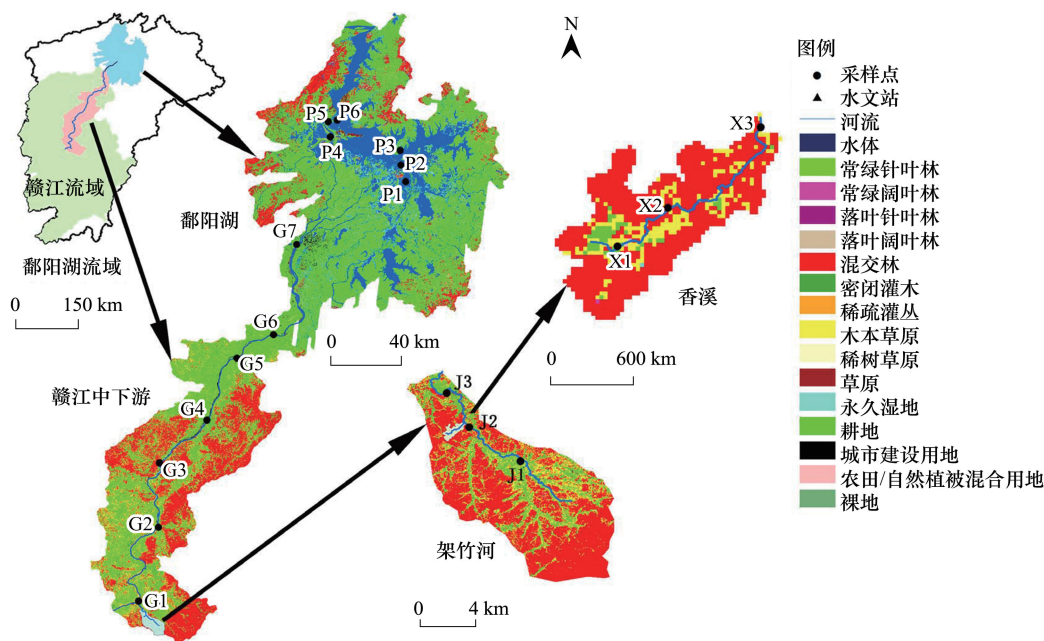


图1 流域采样点(香溪:X1—X3,架竹河:J1—J3,赣江中下游:G1—G7,鄱阳湖湖区:P1—P6)分布及土地利用方式

Fig.1 Distribution of sampling points (Xiang River: X1—X3, Jiazhuriver: J1—J3, Gan River: G1—G7, Poyang Lake: P1—P6) and land use patterns in the watershed

1.2 采样方法

根据各级流域的地理位置、水文特征、土地利用及采样条件等因素在四个研究区域内共布设19个采样点,其中鄱阳湖湖区的西北部和东南部分别布设3个采样点,沿赣江中下游布设7个采样点,在架竹河以及香溪按上、中、下游分别沿河布设3个采样点(图1),于2017年9月和2018年5月进行采样活动,根据采样时鄱

阳湖的水位特征,两次采样分别处于丰水期和枯水期。采样方法为人工采取河流及湖水表层 0—40 cm 的水样 100 mL 于聚乙烯塑料瓶中,两次共采集到 35 个样品(枯水期采样由于鄱阳湖湖区风浪过大,采样条件受限,东南部 P1—P3 采样点未能采集到水样)。样品采集后放置于培养箱中冷藏保存,并在一周内送至中科院地理所进行试验分析。在香流域和架竹河流域出水口处均设置有 ISOC6710 水沙自动采样装置实时监测获取水位及径流量数据,赣江流域径流量数据来自外洲水文控制站点的观测资料。

1.3 样品分析

实验测定的指标主要为水样 pH 和 8 种重金属离子(As、Cr、Fe、Mn、Mo、Pb、Se 和 V)。将水样通过水质检测仪(美国 6PFCE 型号)检测 pH 后经 0.45 μm 有机微孔滤膜(经过 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 8 h 处理)抽滤,然后通过电感耦合等离子体光谱仪(美国 Optima 5300DV 型号)测定上述重金属离子浓度。

1.4 数据分析

1.4.1 重金属污染评价方法

本研究采用国内外广泛使用的单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对流域水体中的重金属单一和综合污染水平进行评价,计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

$$P_n = \sqrt{\frac{\max(P_i)^2 + \text{ave}(P_i)^2}{2}} \quad (2)$$

式中, P_i 为水体中第 i 种重金属元素的单因子污染指数; C_i 表示第 i 种重金属元素的实测浓度; S_i 表示第 i 种重金属元素的评价标准; P_n 为流域水体重金属综合污染指数。

采用《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中Ⅲ类水的水质标准限值作为流域水体中的评价标准,同时参考其他类别水质标准限值,地表水环境质量标准基本项目中未涵盖的金属(V、Fe、Mn、Mo)参考集中式生活饮用水地表水源地标准限值(表 1)。单因子污染指数和内梅罗综合污染指数的评价标准见表 2^[12]。

表 1 地表水环境质量标准(GB3838—2002)水质标准限值

Table 1 Standard limit of surface water environment quality standard (GB3838—2002)

水质分类 Water quality classification		I	II	III	IV	V
水质标准限值 S_i Water quality standard limit/ ($\mu\text{g/L}$)	As	50	50	50	100	100
	Cr	10	50	50	50	100
	Se	10	10	10	20	20
	Pb	10	10	50	50	100
集中式生活饮用水地表水源地标准限值 Standard limits for surface water sources for centralized drinking water						
		V				
		Fe				
		Mn				
		Mo				

表 2 污染指数的评价标准

Table 2 Standards for pollution index

单因子污染指数 P_i Single factor pollution index	污染水平 Pollution level	内梅罗综合污染指数 P_n Nemero comprehensive pollution index	污染水平 Pollution level
$P_i \leq 1$	清洁	$P_n \leq 1$	无污染
$1 < P_i \leq 2$	轻度污染	$1 < P_n \leq 2$	轻度污染
$2 < P_i \leq 3$	中度污染	$2 < P_n \leq 3$	中度污染
$P_i > 3$	重度污染	$P_n > 3$	重度污染

1.4.2 重金属输出通量的计算方法

输出通量的计算公式:

$$F = \frac{C \times R}{S \times 10^6} \quad (4)$$

式中, F 为某一时间段内重金属污染物的输出通量(kg/km^2); C 为该时段内径流中重金属污染物的浓度($\mu\text{g}/\text{L}$); R 为该时段内径流量(m^3); S 为流域的集水面积(km^2)。

2 结果与分析

2.1 流域丰水—枯水期水体重金属含量分布特征

在丰水期采样阶段,香溪流域、架竹河流域、赣江流域中下游以及鄱阳湖湖区水体重金属 Se 和 V 均存在超过国家Ⅲ类水质标准的现象(图 2)。对于 Se 元素而言,采样点超标率为 26.32%,最大值出现在架竹河流域中游,为 $21.40 \mu\text{g}/\text{L}$;V 的采样点超标率为 84.21%,其中最大值出现在香溪上游,为 $312.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 。架竹河流域内的 Se 污染情况最为严重,最大值均超过国家Ⅴ类水质标准($20 \mu\text{g}/\text{L}$),而香溪、赣江中下游和鄱阳湖水体中 Se 污染情况相对较轻,可以满足国家Ⅳ类水质标准。

从分布特征来看,不同重金属的空间变异情况差别较大。As 元素在各区域内不同采样点之间变化较大,而四个区域间的浓度无明显差异。Cr、V 和 Pb 三种元素在香溪流域上游处的浓度值均处于较高水平,尤其是 Cr 和 V,明显高于四个研究区域内的其他采样点,说明香溪上游可能存在这三种重金属元素的共同污染来源。Fe 元素在赣江流域水体中的含量明显低于香溪和架竹河流域,同时也低于鄱阳湖地区,说明香溪和架竹河流域的 Fe 输出未对赣江流域造成影响,而鄱阳湖地区相对较高的 Fe 含量应该是来自于其他河流或者其他形式的输入。除架竹河流域的下游外,Mn 在四个研究区域的含量均处于较低水平,均值为 $0.90 \mu\text{g}/\text{L}$,而架竹河下游的 Mn 含量为 $12.50 \mu\text{g}/\text{L}$,超过其余点均值 13.89 倍,说明该点处可能有点源污染直接排放进入河流,但是排放量应该不大,未对下游赣江产生明显影响。相比于其他三个区域,香溪流域的 Mo 含量较低,上游采样点甚至未检测出浓度值,而架竹河、赣江流域和鄱阳湖地区的 Mo 含量则处于相对较高的水平,说明架竹河流域以及其下游地区的 Mo 元素不是来自于香溪。

在枯水期采样阶段,V 元素浓度值在四个区域均远超标准限值($50 \mu\text{g}/\text{L}$),采样点超标率为 100%,四个区域不同采样点处的浓度值相差不大,均值为 $310.36 \mu\text{g}/\text{L}$,超过标准值 6.21 倍。香溪流域、赣江流域中下游以及鄱阳湖湖区水体重金属 Se 存在超过国家Ⅲ类水质标准的现象,而架竹河中的 Se 浓度则符合该标准要求(图 3)。Se 元素的采样点超标率为 37.50%,其中最大值出现在鄱阳湖,为 $14.26 \mu\text{g}/\text{L}$,满足国家Ⅳ类水质标准。与丰水期相比,流域枯水期 Se 和 V 的最大污染浓度值稍低,但污染范围更广,尤其是 V 元素表现极其明显,枯水期全流域范围均出现了较高程度的污染。总体来看,根据现行国家水质标准中悲观评价原则,丰枯水期香溪、架竹河、赣江中下游和鄱阳湖水体水质均未达Ⅲ类水质标准要求。

从空间分布来看,枯水期 Cr 和 Mo 元素在赣江流域的浓度相比其他三个区域均处于较高水平,两种重金属的浓度最大值都出现在赣江采样点。枯水期采样阶段 As 的整体平均浓度为 $3.58 \mu\text{g}/\text{L}$,远低于丰水期平均浓度($16.61 \mu\text{g}/\text{L}$)。枯水期 Cr 元素在四个研究区域只有 5 个采样点检测出浓度值,检出率为 31.25%,其中香溪、架竹河和鄱阳湖地区均仅出现一个检测出浓度的样点,另外两个分布在赣江流域,这 5 个点的浓度均值为 $0.75 \mu\text{g}/\text{L}$,而在丰水期 Cr 元素的采样点检出率为 100%,平均浓度高达 $13.85 \mu\text{g}/\text{L}$,其原因可能是枯水期流域内 Cr 污染排放较少,也有可能是由于枯水期流域降雨减少,导致地表径流对污染物的携带作用减弱。Mn 元素在香溪中游出现了最大值,为 $6.53 \mu\text{g}/\text{L}$,从架竹河、赣江中下游到鄱阳湖 Mn 浓度逐渐降低。Mo 在香溪流域的上、中、下游均未检测出浓度值,在架竹河只有下游检测出浓度,赣江中下游和鄱阳湖地区大多数采样点检测出浓度值,但是数值都相对较小,明显低于丰水期浓度均值。枯水期采样阶段 Pb 的最大浓度出现在鄱阳湖湖区,为 $18.70 \mu\text{g}/\text{L}$,整体均值为 $6.16 \mu\text{g}/\text{L}$ 。流域丰枯水期的重金属浓度分布特征存在明显差

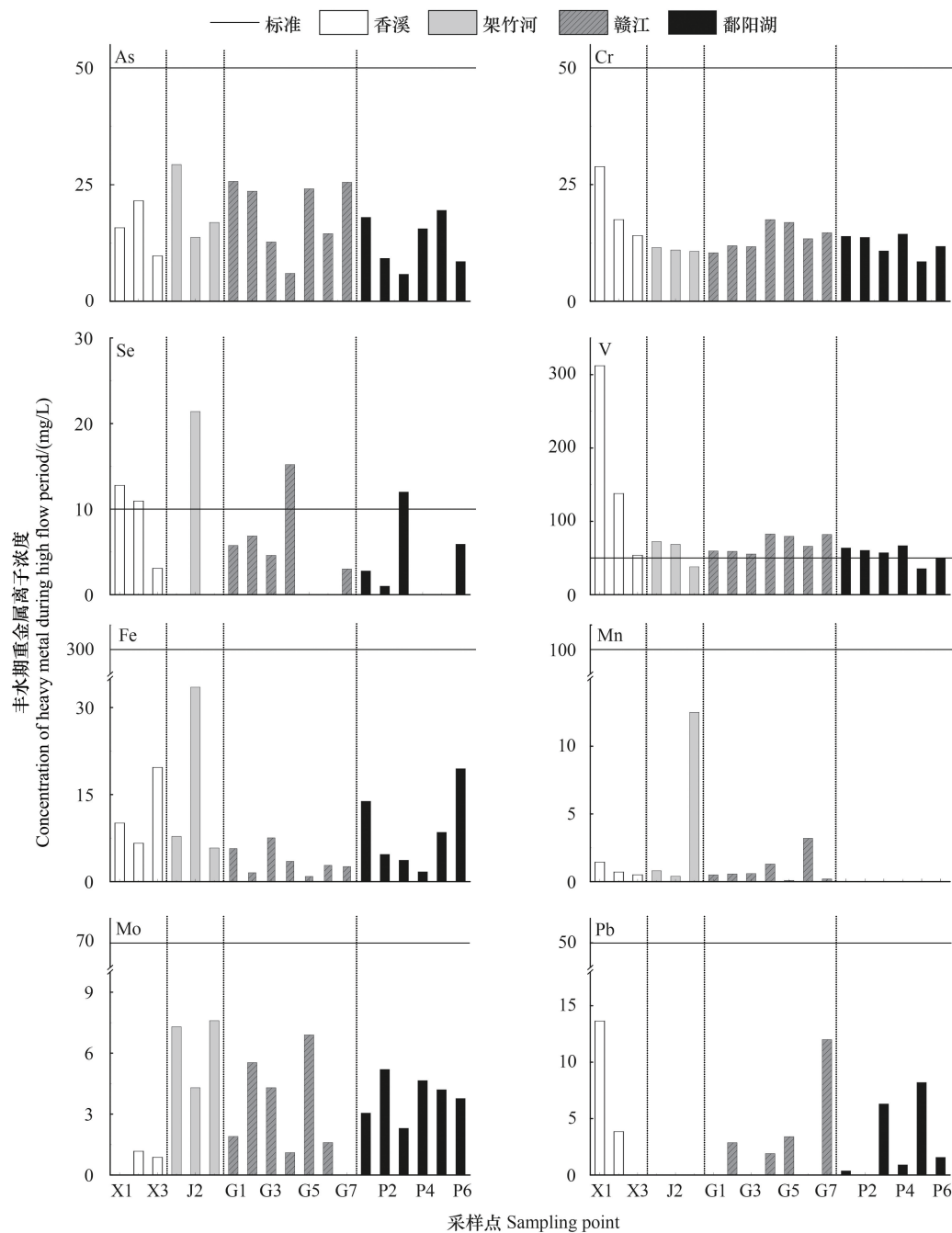


图2 流域丰水期水体重金属浓度分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of heavy metal concentrations in watershed during high flow period

异,As、Cr、Mo 在枯水期的检出率分别为 62.50%、31.25% 和 56.25%,在丰水期却分别高达 100%、100% 和 89.47%。

2.2 重金属污染评价

2.2.1 单因子污染评价

对丰水期和枯水期采集到的香溪、架竹河、赣江流域中下游和鄱阳湖湖区的样品中的 8 种重金属分别进行单因子污染指数计算,得到图 4 中的结果,可以看出四个区域均存在较为严重的 V 污染,污染指数最大值均超过 6,属于重度污染,从平均值来看,香溪、架竹河和赣江中下游的 V 单因子污染指数平均值均超过 3,同样处于重度污染水平,鄱阳湖湖区的平均值为 2.85,处于中度污染水平。Se 元素的污染指数也处于较高水

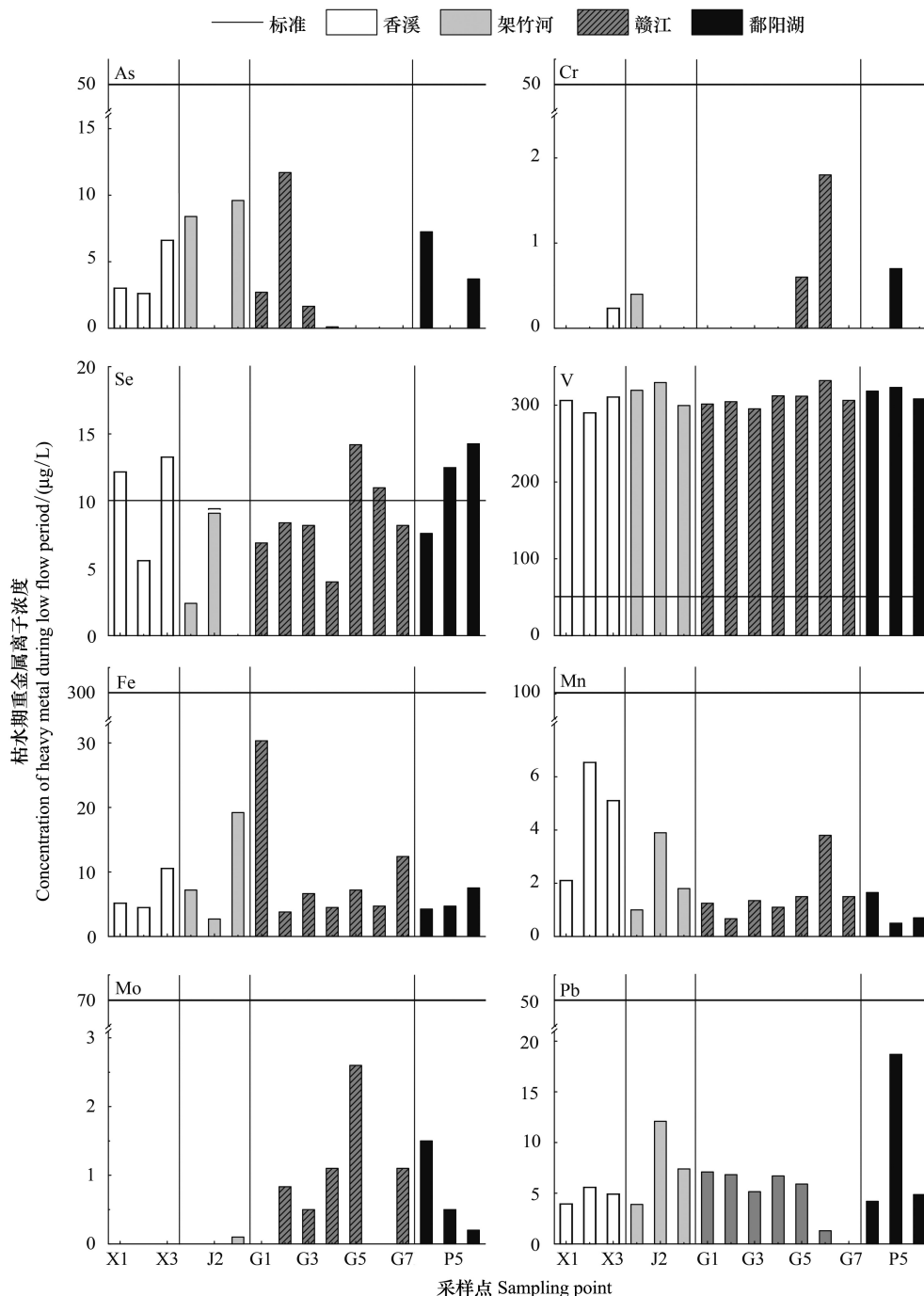


图3 流域枯水期水体重金属浓度分布特征

Fig.3 Distribution characteristics of heavy metal concentrations in watershed during low flow period

平,从平均值来看,四个区域的Se平均污染指数都小于1,但是架竹河流域的Se污染指数最大值超过2,处于中度污染水平,香溪、赣江中下游和鄱阳湖湖区的最大值超过1,属于轻度污染。As、Cr、Fe、Mn、Mo和Pb六种重金属的单因子污染指数的平均值和最大值在整个研究范围内均小于1,处于清洁水平。从空间分布来看,香溪、架竹河、赣江流域中下游和鄱阳湖湖区的各重金属污染情况较为一致,说明研究区域内重金属污染物质随河流的运输和转移能力较强,且各级流域水体对上述重金属的净化缓冲作用较弱。

2.2.2 综合污染评价

对香溪、架竹河、赣江流域中下游和鄱阳湖湖区丰枯水期的重金属浓度分别进行内梅罗综合污染指数计

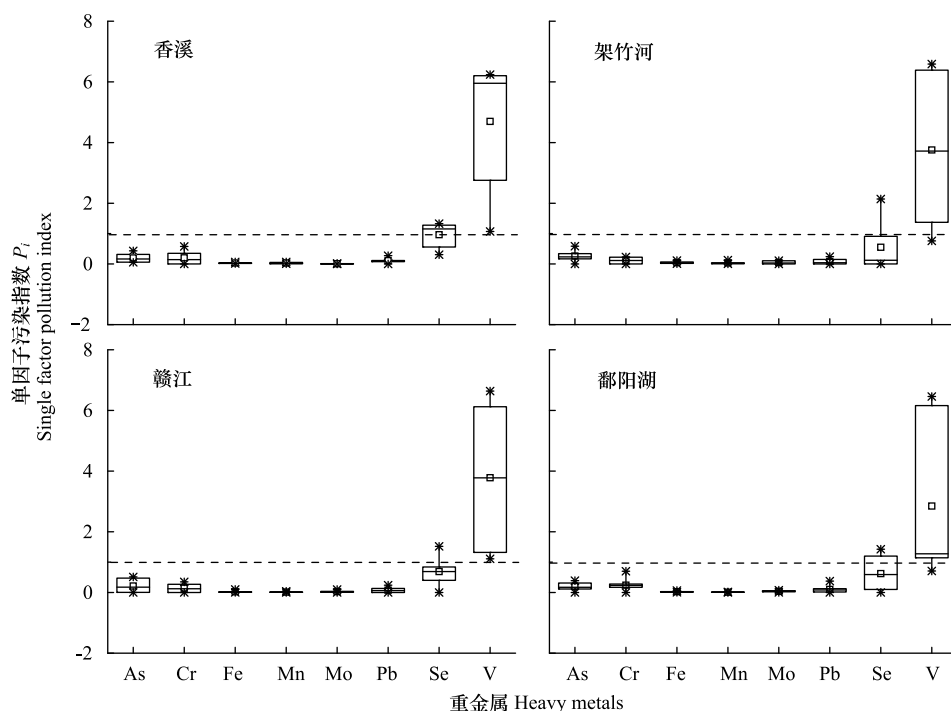


图4 水体重金属单因子污染指数

Fig.4 Single factor pollution index of heavy metals in water

图中虚线为标准值,箱式图的箱体范围为25%—75%,*为最大值和最小值,—为中位数,□为平均值

算,得到图5所示结果。可以发现,除香溪上游采样点之外,其余所有采样点位的综合污染指数均是枯水期远高于丰水期,其原因主要是,枯水期V污染在各点均处于极高水平,从而导致整个研究区域内的枯水期综合污染水平较高,而在香溪流域上游,由于其丰水期水体V污染同样较为严重,所以丰水期和枯水期的综合污染指数相差不大。在丰水期采样阶段,香溪流域上游的综合污染指数超过4,属于重度污染,而中游和下游的污染情况分别属于轻度污染和无污染,流域综合污染指数平均值为2.42,处于中度污染水平;架竹河流域平均综合污染指数为1.05,属于轻度污染;赣江中下游平均综合污染指数为1.01,处于轻度污染水平;鄱阳湖湖区综合污染指数未出现污染情况,平均值为0.91。综上所述,丰水期综合污染情况为香溪流域>架竹河流域>赣江流域中下游>鄱阳湖湖区。枯水期四个区域的综合污染指数均超过4,平均值为4.44,处于重度污染水平,区域间差别较小,平均综合污染情况为鄱阳湖湖区(4.53)>架竹河流域(4.51)>赣江流域中下游(4.42)>香溪流域(4.32)。总体来看,四个研究区域丰枯水期的平均综合污染指数为2.67,属于中度污染。

3 讨论

3.1 流域重金属输出通量及对鄱阳湖湖区的贡献评估

流域重金属输出通量主要取决于流域出水口处的重金属浓度与输出径流量^[28],根据表3,丰水期香溪、架竹河和赣江流域8种重金属的月输出总量分别为3.56 kg/km²、2.61 kg/km²和20.56 kg/km²,枯水期为11.05 kg/km²、5.51 kg/km²和35.63 kg/km²,分别是丰水期的3.10倍、2.11倍和1.73倍,可以看出,枯水期经河流运输转移的重金属通量显著高于丰水期,且流域越小,其重金属输出通量对丰枯水期的响应越为敏感。丰水期,香溪流域对下游架竹河流域重金属输出的贡献率为1.10%,架竹河对赣江的贡献率为0.02%;枯水期,上述贡献率分别为1.61%和0.02%,而香溪流域与架竹河流域和架竹河流域与赣江流域的丰水期输出径流量的比值分别为0.99%和0.03%,枯水期为1.51%和0.02%,可以看出,不同尺度流域对下游的重金属输出贡献率与径流量相关。鄱阳湖蓄水量与星子站水位相关^[29],根据湖区丰枯水期星子站的平均水位,以及本次采样的

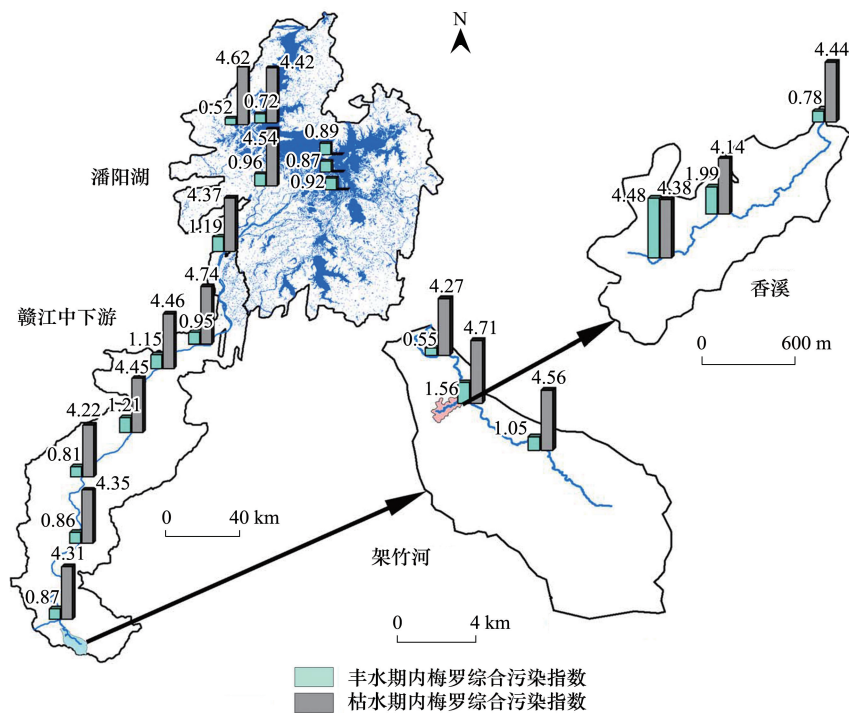


图 5 水体重金属内梅罗综合污染指数
Fig.5 Nemero comprehensive pollution index of heavy metals in water

重金属浓度进行湖水中 8 种重金属储量估算,丰水期为 1693.15 t,枯水期为 715.80 t,而丰枯水期赣江对鄱阳湖的重金属月输入量分别为 1684.34 t 和 2919.26 t,由此可以推测通过径流输入到鄱阳湖的重金属大部分随水体输送到长江中下游,或以沉积物的形态封存至湖泊底部,在进一步的研究中需考虑鄱阳湖对长江的重金属输出监测以及对鄱阳湖沉积物中重金属含量变化的研究,以确定重金属污染的转移路径。

表 3 重金属月输出通量(kg/km²)
Table 3 Monthly output flux of heavy metals

		径流量/ m ³	As	Cr	Fe	Mn	Mo	Pb	Se	V
丰水期	香溪	3.43×10 ⁴	0.34	0.49	0.69	0.02	0.03	0.00	0.11	1.88
High flow period	架竹河	3.47×10 ⁶	0.48	0.31	0.17	0.36	0.22	0.00	0.00	1.08
	赣江	1.20×10 ¹⁰	3.74	2.16	0.38	0.03	0.00	1.76	0.44	12.05
枯水期	香溪	3.00×10 ⁴	0.42	0.02	0.10	0.07	0.00	0.20	0.53	9.70
Low flow period	架竹河	1.98×10 ⁶	0.16	0.00	0.31	0.03	0.00	0.12	0.00	4.89
	赣江	8.23×10 ⁹	0.00	0.18	0.47	0.38	0.00	0.13	1.11	33.36

3.2 流域重金属分布污染特征及主成分分析

流域水体溶解态重金属分布特征受到地理环境、水文特征、季节变化以及人类活动等多方面的影响^[30-31]。在本研究中,Mo 元素在四个区域的浓度值差别较大,架竹河、赣江和鄱阳湖地区沿河流流向呈降低趋势,且三者浓度远高于架竹河下游支流香溪流域。水体中的 Mo 来源主要包括岩石风化和采矿活动^[32],尤其是钨矿开采,研究表明,钨矿中普遍含有 Mo^[33],且水体溶解态 Mo 具有易迁移性^[34],架竹河上游的小龙钨矿开采活动频繁,推测是导致架竹河、赣江流域以及鄱阳湖湖区较高 Mo 含量的主要原因。由季节性差异导致的流域水文特征的改变也是影响水体重金属含量分布的重要原因^[9,12],本文研究区域内 As、Cr、Mo 和 V 在丰水期和枯水期的平均浓度具有极显著差异($P<0.01$),Pb 的丰枯水期浓度有显著性差异($P<0.05$)。Pb 和 V 的丰水期浓度显著小于枯水期,重金属浓度的季节变异可能主要受降雨稀释作用的影响^[35-36],鄱阳湖流域

丰水期降雨量丰沛,水体径流量大,对 Pb 和 V 的稀释作用明显。除降雨作用外,重金属浓度还受其他多种因素控制,比如人类活动等^[5],As、Cr、Mo 的丰水期浓度显著大于枯水期,说明在丰水期采样阶段可能有大量含有这三种金属元素的人类生活污水或工业废水排入。

香溪、架竹河、赣江流域中下游和鄱阳湖湖区水体主要污染元素是 V,过量钒不仅会对植物和生态系统产生危害,还会严重影响人类肾、脾、肠道健康^[37-38],应着重考虑治理。江英辉等^[39]在 2014 年对赣江流域进行的采样分析发现赣江水体 V 浓度仅为 0.50 $\mu\text{g/L}$,本文的研究结果将近其 400 倍,根据江西省国土资源厅矿业权公告,2016 年和 2017 年江西省新审批登记的钒矿探矿权大量增加(2011—2015 年仅为 2 个,2016—2017 年高达 29 个),钒矿石冶炼和开采会导致空气中的 V 浓度大幅升高^[40],因此有理由推测大量的钒矿勘探开采活动产生了大气高浓度 V 污染,经干湿沉降作用进入到流域水体中,最终导致了香溪、架竹河、赣江流域以及鄱阳湖湖区水体的重度 V 污染现象。

Pearson 相关性分析常用于不同重金属的同源性分析^[30,41]。本文所选研究区域的 pH 和重金属浓度相关性分析矩阵如表 4 所示。可以看出,As、Cr 的浓度与水体 pH 呈显著正相关($P<0.05$),说明这两种元素在水体中的释放溶解状态主要受 pH 控制。As、Cr、Mo 两两之间均存在极显著正相关关系($P<0.01$),V 与 Pb、Se 之间分别存在极显著($P<0.01$)和显著($P<0.05$)的正相关关系,说明这些重金属元素具有相似的污染来源或迁移转化过程^[18]。V 与 As、Cr、Mo 之间以及 Mo 与 Pb、Se 之间均存在极显著的负相关关系($P<0.01$),说明这些元素在水体迁移转化过程中可能存在相互作用,如对水体悬浮物吸附位点的竞争作用等。

表 4 各重金属浓度相关性矩阵

Table 4 Correlation matrix of heavy metal concentrations

相关系数 Correlation coefficient	pH	As	Cr	Fe	Mn	Mo	Pb	Se	V
pH	1								
As	0.35 *	1							
Cr	0.39 *	0.68 **	1						
Fe	0.24	-0.06	-0.01	1					
Mn	0.01	-0.14	-0.15	-0.11	1				
Mo	0.20	0.59 **	0.44 **	-0.04	0.10	1			
Pb	0.14	-0.20	-0.15	-0.10	-0.06	-0.44 **	1		
Se	0.23	-0.38 *	-0.11	0.24	-0.06	-0.36 *	0.25	1	
V	0.08	-0.61 **	-0.64 **	0.03	0.12	-0.64 **	0.52 **	0.41 *	1

* 表示 $P<0.05$; ** 表示 $P<0.01$

流域重金属主要来源于岩石风化和人类活动,主成分分析可以在相关性分析的基础上有效辨别水体重金属的污染来源^[42]。主成分分析结果表明,研究区水体中 8 种重金属 72.86% 的变异信息可由前 3 个特征值大于 1 的主成分反映(表 5)。主成分 1 解释了 42.11% 的方差变异,其中 As、Cr、Mo 占有较高的正载荷(均大于 0.70)(图 5),相关性分析也表明三种元素之间存在极显著正相关关系,说明主成分 1 是控制水体 As、Cr、Mo 的主要因素,根据前文分析,鄱阳湖流域内大部分地区的 Mo 来源为钨矿开采,而钨矿开采同样会伴生大量 As、Cr 等重金属元素^[43],因此,可以推测主成分 1 表示溶解态重金属以钨矿开采为代表的工业来源。主成分 2 解释了 16.34% 的方差变异,其中 Pb 占有较高的正载荷(0.48),研究表明农业化肥中含有较高的 Pb^[44],施肥后土壤中的重金属元素会随降雨径流的冲刷作用进入流域水体,因此主成分 2 代表了溶解态重金属的农业来源。主成分 3 解释了 14.40% 的方差变异,Fe 在该主成分上占有较高载荷(0.87),本研究区域内的 Fe 含量处于较低水平,远小于我国集中式生活饮用水地表水源地标准限值,已有研究表明水体较低的 Fe 元素应该来自于自然风化来源^[45],因此主成分 3 代表了溶解态重金属的自然来源。Mn、V、Se 在三种主成分上的载荷均小于 0.40,说明其来源较为复杂,可能是由三种主成分的复合来源或其他污染来源控制。另外,主成分 1 的方差百分比远高于其余两个主成分,说明该主成分,即工业污染源,对水体中重金属的组成和分布具有主要控制

作用,所以,在考虑治理鄱阳湖流域水体重金属污染问题时,应重点控制工业污染来源。

表 5 水体重金属主成分分析特征值及其累积贡献率

主成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalue			提取载荷平方和 Extraction sums of squared loading			旋转载荷平方和 Rotated sums of squared loading		
	总计	方差百分比	累积 %	总计	方差百分比	累积 %	总计	方差百分比	累积 %
1	3.37	42.11	42.11	3.37	42.11	42.11	3.36	41.94	41.94
2	1.31	16.34	58.46	1.31	16.34	58.46	1.27	15.91	57.85
3	1.15	14.40	72.86	1.15	14.40	72.86	1.20	15.00	72.86
4	0.74	9.29	82.15						
5	0.60	7.54	89.68						
6	0.40	4.94	94.62						
7	0.27	3.34	97.96						
8	0.16	2.04	100.00						

4 结论

本文研究发现香溪、架竹河、赣江流域中下游和鄱阳湖湖区水体水质均未达国家地表水Ⅲ类水质标准要求,存在重金属污染现象。枯水期污染情况较为严重,均处于重度污染水平,丰水期处于无污染和重度污染之间,水体主要污染元素是 V 和 Se。鄱阳湖流域内的钒矿勘探开采活动应该是导致香溪、架竹河、赣江流域中下游以及鄱阳湖湖区水体的重度 V 污染的主要原因。流域丰水期降雨对 Pb 和 V 的稀释作用明显,As、Cr、Mo 的季节性变异则可能受其他因素控制(人类生活或工业废水等)。香溪对架竹河、架竹河对赣江以及赣江对鄱阳湖的重金属输出通量分别为 7.30 kg/km²、4.06 kg/km²和 28.10 kg/km²,流域尺度越小,其重金属输出通量对丰枯水期的响应越为敏感。不同尺度流域对下游的重金属输出贡献率与径流量相关,丰水期,香溪流域对下游架竹河流域重金属输出的贡献率为 1.10%,架竹河对赣江的贡献率为 0.02%;枯水期,上述贡献率分别为 1.61%和 0.02%。主成分分析显示鄱阳湖流域水体溶解态重金属的主要污染来源为工业采矿,因此在预防和治理鄱阳湖流域水体重金属污染问题时,应重点控制工业污染来源。

参考文献 (References):

[1] Chowdhury S, Mazumder M A J, Al-Attas O, Husain T. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 2016, 569-570: 476-488.

[2] Brady J P, Ayoko G A, Martens W N, Goonetilleke A. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1): 248-255.

[3] Qu L Y, Huang H, Xia F, Liu Y Y, Dahlgren R A, Zhang M H, Mei K. Risk analysis of heavy metal concentration in surface waters across the rural-urban interface of the Wen-Rui Tang River, China. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 639-649.

[4] Reza R, Singh G. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2010, 7(4): 785-792.

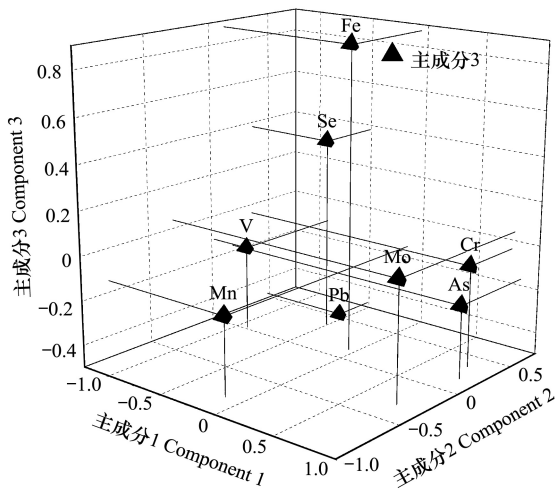


图 6 水体重金属元素主成分旋转载荷
Fig. 6 Component rotational loadings of principal component analysis in water

- [5] Mendiguchía C, Moreno C, García-Vargas M. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1509-1517.
- [6] Weerasundara L, Magana-Arachchi D N, Ziyath A M, Goonetilleke A, Vithanage M. Health risk assessment of heavy metals in atmospheric deposition in a congested city environment in a developing country: Kandy City, Sri Lanka. *Journal of Environmental Management*, 2018, 220: 198-206.
- [7] Othman F, Chowdhury M S U, Jaafar W Z W, Faresh E M M, Shirazi S M. Assessing risk and sources of heavy metals in a tropical river basin: a case study of the Selangor River, Malaysia. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2018, 27(4): 1659-1671.
- [8] Dević G, Sakan S, Đorđević D. Assessment of the environmental significance of nutrients and heavy metal pollution in the river network of Serbia. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(1): 282-297.
- [9] Lu H W, Yu S. Spatio-temporal variational characteristics analysis of heavy metals pollution in water of the typical northern rivers, China. *Journal of Hydrology*, 2018, 559: 787-793.
- [10] Singh U K, Kumar B. Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India. *Chemosphere*, 2017, 174: 183-199.
- [11] Duodu G O, Goonetilleke A, Ayoko G A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 1077-1091.
- [12] 吴蕾, 刘桂建, 周春财, 刘荣琼. 巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价. *环境科学*, 2018, 39(2): 738-747.
- [13] Ciazela J, Siepak M, Wojtowicz P. Tracking heavy metal contamination in a complex river-oxbow lake system: Middle Odra Valley, Germany/Poland. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 996-1006.
- [14] Wang Y, Liu R H, Zhang Y Q, Cui X Q, Tang A K, Zhang L J. Transport of heavy metals in the Huanghe River estuary, China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(4): 288.
- [15] 夏南, 薛桂澄, 傅杨荣, 柳长柱, 马荣林. 海南岛主要河流水体中重金属元素迁移富集特征. *地下水*, 2012, 34(6): 208-210.
- [16] 张建, 黄小兰, 张婷, 郭秋平. 鄱阳湖河湖交错带重金属污染对微生物群落与多样性的影响. *湖泊科学*, 2018, 30(3): 640-649.
- [17] 杨期勇, 曾明, 谢琪, 程鹏飞, 邱秀文, 黄亮, 赵军凯. 鄱阳湖北部湖区沉积物重金属分布及其潜在生态风险评价. *生态环境学报*, 2018, 27(3): 556-564.
- [18] 张大文, 张莉, 何俊海, 罗林广, 魏益华. 鄱阳湖溶解态重金属空间分布格局及风险评估. *生态学报*, 2015, 35(24): 8028-8035.
- [19] 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲. 鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征. *环境科学*, 2014, 35(5): 1759-1765.
- [20] 李传琼, 王鹏, 陈波, 李燕. 鄱阳湖流域赣江水系溶解态金属元素空间分布特征及污染来源. *湖泊科学*, 2018, 30(1): 139-149.
- [21] 区铭亮, 周文斌, 胡春华. 鄱阳湖水系重金属出入湖通量估算. *广东农业科学*, 2012, 39(4): 114-117.
- [22] Dai L J, Wang L Q, Li L F, Liang T, Zhang Y Y, Ma C X, Xing B S. Multivariate geostatistical analysis and source identification of heavy metals in the sediment of Poyang Lake in China. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1433-1444.
- [23] Zhang H, Jiang Y H, Ding M J, Xie Z L. Level, source identification, and risk analysis of heavy metal in surface sediments from river-lake ecosystems in the Poyang Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(27): 21902-21916.
- [24] Xie Z L, Jiang Y H, Zhang H Z, Wang D, Qi S H, Du Z B, Zhang H. Assessing heavy metal contamination and ecological risk in Poyang Lake area, China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(7): 549.
- [25] 张莉, 袁丽娟, 张大文, 罗林广, 魏益华. 鄱阳湖丰水期悬浮颗粒物重金属的空间分布格局. *环境化学*, 2017, 36(10): 2219-2226.
- [26] 刘剑宇, 张强, 邓晓宇, 慈晖, 陈晓宏. 气候变化和人类活动对鄱阳湖流域径流过程影响的定量分析. *湖泊科学*, 2016, 28(2): 432-443.
- [27] 《江西省自然地理志》编纂委员会. 江西省志, 3, 江西省自然地理志. 北京: 方志出版社, 2003.
- [28] 李鸣. 鄱阳湖重金属污染特征研究及环境容量估算[D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- [29] 唐国华. 鄱阳湖湿地演变、保护及管理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.
- [30] Xia F, Qu L Y, Wang T, Luo L L, Chen H, Dahlgren R A, Zhang M H, Mei K, Huang H. Distribution and source analysis of heavy metal pollutants in sediments of a rapid developing urban river system. *Chemosphere*, 2018, 207: 218-228.
- [31] 毕斌. 洞庭湖水环境中重金属污染特征、赋存形态及其源解析[D]. 临汾: 山西师范大学, 2017.
- [32] Bauer S, Conrad S, Ingri J. Geochemistry of tungsten and molybdenum during freshwater transport and estuarine mixing. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 36-48.
- [33] 陈思佳. 不同钼含量白钨矿的矿物学研究及其地质意义[D]. 福州: 福州大学, 2016.
- [34] 于常武. 碱性钼尾矿及其影响水体中重金属迁移转化规律研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [35] Zhang L X, Zhao B, Xu G, Guan Y T. Characterizing fluvial heavy metal pollutions under different rainfall conditions: Implication for aquatic environment protection. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 1495-1506.

- [36] 王漫漫, 陆昊, 李慧明, 钱新. 太湖流域典型河流重金属污染和生态风险评估. 环境化学, 2016, 35(10): 2025-2035.
- [37] Ahmed M J, Banoo S. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples. Talanta, 1999, 48(5): 1085-1094.
- [38] 常丹, 何忠庠, 袁为. 攀枝花矿区重金属元素钒污染研究现状. 黑龙江冶金, 2015, 35(4): 18-19, 23-23.
- [39] 江英辉, 谢正磊, 张华, 张禾子, 吴玉立, 熊恬苇. 赣江流域土地利用结构及社会经济对河流可溶性重金属含量的影响. 环境科学学报, 2017, 37(7): 2531-2542.
- [40] Hope B K. An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium. Biogeochemistry, 1997, 37(1): 1-13.
- [41] 张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽. 柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价. 环境科学, 2018, 39(4): 1598-1607.
- [42] 田渭花, 王蕾, 关建玲, 王舒婷, 张宇. 渭河陕西段水体重金属污染现状及其来源探析. 环境工程技术学报, 2017, 7(6): 684-690.
- [43] 王兆茹, 宋秋华. 某钨矿废水重金属分布特征及污染状况. 江西理工大学学报, 2008, 29(5): 27-29.
- [44] Micó C, Recatalá L, Peris M, Sánchez J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. Chemosphere, 2006, 65(5): 863-872.
- [45] 刘静, 马克明, 曲来叶. 湛江红树林湿地水体重金属污染评价及来源分析. 水生态学杂志, 2018, 39(1): 23-31.