

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险

宁增平¹ 肖青相^{1,2} 蓝小龙^{1,2} 刘意章¹ 肖唐付^{1,3*} 赵彦龙^{1,4} 吴世良⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 广州大学珠江三角洲水质安全与保护协同创新中心 广州 510006; 4. 珠江流域水环境监测中心 广州 510611)

摘要: 以都柳江沉积物为研究对象,通过系统采集表层沉积物样品,测定其重金属含量,查明了流域沉积物中重金属空间分布特征,结合主成分分析和相关性分析等统计学方法探讨了都柳江表层水系沉积物中重金属的来源,并利用地累积指数法、富集因子法和生态风险指数法评估了沉积物中重金属污染状况及其潜在生态风险。结果表明:① 都柳江表层沉积物中 Sb 含量极高,可达 7 080 mg·kg⁻¹,且从上游到下游呈现逐渐降低的趋势,As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 等含量变化不大;② 主成分分析提取的两个因子的累积贡献率达到 77.67%,表明沉积物中重金属来源主要包括:矿业活动和自然源等;③ 地累积指数和富集因子表明,都柳江水系沉积物中 Sb 污染最为严重,其次是 As 和 Cd,Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 的污染较轻,未受 Cr 污染;④ 各金属 Hakanson 潜在生态风险指数(E_r^i)依次为 Sb > Cd > As > Co > Ni > Pb > Cu > Zn > Cr,而重金属综合潜在生态风险指数(RI)结果表明,中度生态风险及以上等级的样品约占 58.1%,严重生态风险等级的样点主要集中在受锑矿采选冶活动影响和支流八洛河汇入后等周边采样点位;都柳江流域各重金属生态风险指数在综合指数中占主导地位的是 Sb,表明 Sb 在都柳江流域水系沉积物中具有极强的生态风险性。

关键词: 锑; 重金属; 沉积物; 空间分布特征; 生态风险; 都柳江

中图分类号: X52; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2784-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701138

Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River

NING Zeng-ping¹, XIAO Qing-xiang^{1,2}, LAN Xiao-long^{1,2}, LIU Yi-zhang¹, XIAO Tang-fu^{1,3*}, ZHAO Yan-long^{1,4}, WU Shi-liang⁴

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Innovation Center and Key Laboratory of Water Safety & Protection in the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China)

Abstract: In order to investigate the spatial distribution characteristics of Sb and selected heavy metals, and to discriminate their sources and potential ecological risks in surface sediments of the Duliujiang river, a total of 62 surface sediment samples were collected in this study. Total contents of Sb, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl, Zn and Fe in these samples were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and the inductive plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Principal component analysis (PCA) and Pearson correlation analysis were used to deduce the potential sources of these elements. Geo-accumulation index (I_{geo}), enrichment factor (EF) and Hakanson's potential ecological risk index (E_r^i and RI) were calculated to evaluate the pollution degree of heavy metals in sediments. The results indicated that the contents of heavy metals in sediments were impacted by human activities to different extents, and the Duliujiang River was significantly contaminated by Sb. The contents of Sb in sediments reached up to 7 080 mg·kg⁻¹, and gradually decreased from upstream to downstream, while the contents of As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl and Zn varied indistinctively. The PCA results showed that the cumulative proportion of the first two components accounted for 77.67% of the total variables, suggesting that two major sources of Sb and other heavy metals were mining/smelting industry and natural sources. The calculated I_{geo} and EFs also showed that the surface sediments of the Duliujiang River were majorly polluted by Sb, followed by As and Co, lightly contaminated with Co, Cu, Mo, Ni, Pb and Tl, and uncontaminated with Cr. The ecological hazards (E_r^i) for each metals in a descending order were Sb > Cd > As > Co > Ni > Pb > Cu > Zn > Cr. The comprehensive index of potential ecological risks (RI) for heavy metals indicated that 58.1% of the 62 sediments samples had more than moderate ecological risks, and the sites with high RIs were generally located around Sb mining area and the downstream of the Baluo River. In addition, the E_r^i of Sb was a predominant component of RI, indicating that the Duliujiang River is an area with extremely high potential ecological risk of Sb.

Key words: antimony (Sb); heavy metals; sediment; spatial distribution characteristics; ecological risk; the Duliujiang River

收稿日期: 2017-01-16; 修订日期: 2017-02-22

基金项目: 水利部公益性行业科研专项(201501011); 环境保护公益性行业科研专项(201509051); 国家自然科学基金项目(41103080); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2010]2235号)

作者简介: 宁增平(1980~),男,博士,副研究员,主要研究方向为毒害元素环境地球化学与生态修复技术, E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

水系沉积物是自然环境中重金属的重要储库之一,同时也是水环境中重金属等污染物的源和汇,被认为是水环境质量的重要指标。研究水系沉积物的质量可以阐释水环境中重金属的迁移、转化、循环和对水体污染的影响^[1,2]。重金属是典型的累积型污染物,其具有不可降解性、显著生物毒性和持久性特征,对水环境质量构成了潜在的生态风险^[3]。此外,由于水环境条件的变化,沉积物中的重金属会被释放进入水体中,造成水体的二次污染^[4]。

锑是一种“新兴”的全球性环境污染物^[5],是一种典型两性金属元素,具有亲硫性和亲铜性,其地球化学性质与 As 类似^[6]。锑及其化合物是典型的对生物体存在慢性毒性和潜在致癌性的危险物质,早在 20 世纪 70 年代,就被美国环保署和欧洲多国列为优先防治污染物,在巴塞尔公约中,锑被列为可越境迁移的环境污染物之一^[7]。自然环境中,含 Sb 矿物多达 120 多种。锑及锑化合物被广泛用于生产陶瓷、玻璃、电池、涂料、烟火材料和刹车片等,Sb 主要作为阻燃剂被用于各种材料中^[8]。我国是世界上最大的锑储量和锑生产国,锑环境污染问题尤为突出^[9,10]。近年来,随着含锑制品的大量生产和使用,大量的 Sb 被释放进入表生环境中,造成了土壤^[11]、水体^[12,13]、大气^[14]等表生环境介质 Sb 污染严重,并造成了 Sb 在植物体^[15]和鱼^[16]等动物体中不同程度的富集,最终将通过食物链对人体健康造成潜在风险。因此,Sb 的环境污染问题和生态风险等越来越受到关注。

都柳江是我国第三大水系——珠江源头重要支流,流域面积达 11 326 km²,全长 210 km。流域内人口超过 100 万,流域内地势陡峭,水土流失严重,石灰岩分布广泛,岩溶发育。都柳江流域内锑等有色金属矿产资源丰富,主要有独山半坡大型锑矿、巴年锑矿、维寨锑矿和榕江八蒙锑矿、兴华锑矿等。长期的采矿活动,造成流域水环境中 Sb 含量升高,水体中 Sb、As 等毒害元素浓度超标事件时有发生^[17]。近年来,研究者对流域水体和沉积物中 Sb 含量分布特征^[18,19]、微生物群落组成特征^[3]进行了一定的研究,但是对流域水环境中 Sb 和其它重金属的污染状况与来源等认识不清,且缺少科学的生态风险评估。

本研究系统采集了都柳江上游源头至汇入柳江 62 个点位水系沉积物,分析测定了沉积物中 Sb、As、Hg、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 重金属含量,查明了都柳江流域沉积物中重金属含量

空间分布特征,探讨了流域沉积物中重金属来源,评估了流域沉积物中重金属污染程度和潜在生态风险,以期都为柳江流域水环境重金属污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

样品于 2015 年 7 月采集,采用 GPS 定位采集都柳江上游至入柳江河口段共计 62 个点位的表层水系沉积物(图 1)。采样选点主要考虑了支流对干流的影响和城镇对都柳江的影响,采集了主要支流汇入口、存在矿山活动影响的前后点位、流经城镇入口和出口处等点位。表层沉积物样品用抓斗式沉积物采样器采集,用自封袋封装后置于冷藏柜中(-4℃)冷藏保存运回实验室。

1.2 样品处理与测试

沉积物样品自然风干后,剔除大块砾石、生物残渣等杂质,然后用木棍碾碎,混匀,用玛瑙研钵研磨过 200 目筛。沉积物经四酸法(HNO₃ + HF + HClO₄ + HCl)消解后,Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 等 11 种元素采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Agilent 7700x 型)测试,Fe 则采用电感耦合光发射光谱仪(ICP-OES,德国 Thermo Scientific iCAP6500)测试。

分析中用 3 个平行样和沉积物标准样品分别控制样品分析的精确性和准确性,重金属元素平行样的相对误差 < 10%,标准物质中重金属回收率在 95% ~ 110% 之间,仪器最低检出限 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 分别为 0.05、0.2、0.02、0.1、1.0、0.2、0.05、0.2、0.5、0.02 和 2.0 mg·kg⁻¹,实验空白样浓度均在仪器检测限以下。

1.3 评价方法

1.3.1 地累积指数法

地累积指数法是德国学者 Müller 于 1969 年提出,该方法通过利用土壤或沉积物中重金属含量与其地球化学背景值的关系,能够直观地反映外源性重金属在区域土壤或沉积物中的富集程度^[20],是目前国内外广泛应用于评估土壤和沉积物重金属污染程度的定量指标之一。其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [c_i / (1.5 \times B_i)]$$

式中 I_{geo} 为地累积指数, c_i 为沉积物中某一重金属的实测值, 1.5 为考虑到成岩作用可能引起的背景值的变动而设定的常数, B_i 为所测重金属地球化学背景值。参比值的选对地累积指数法的评价结果

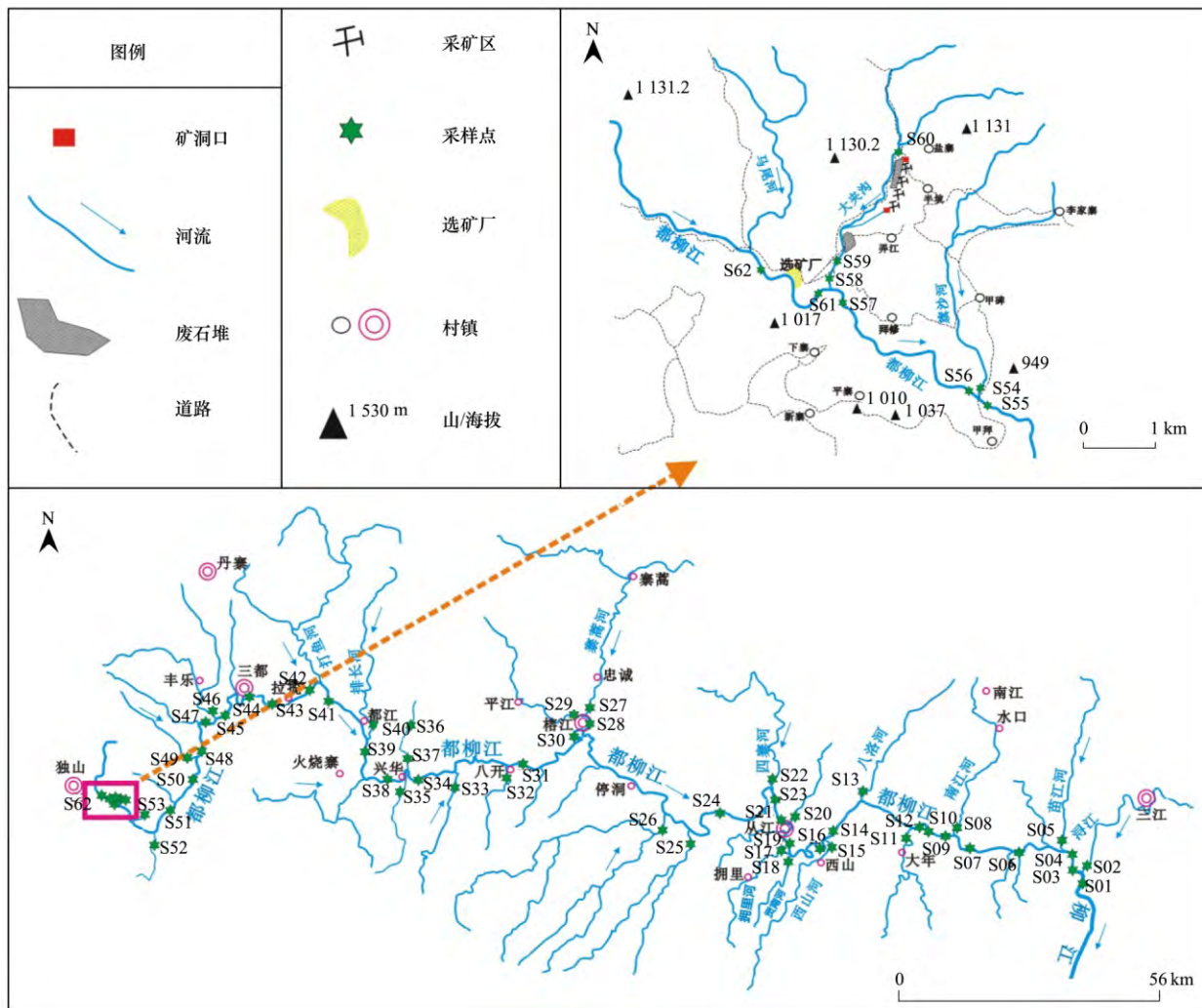


图 1 都柳江流域沉积物采样点位

Fig. 1 Study area and sediment sampling locations

影响较大. 本研究采用我国西南五省水系沉积物元素平均含量作为参比值, Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 含量分布为 1.38、15、0.26、

15、84、30、1.10、36、30、0.62 和 87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21]. 根据 I_{geo} 值 0~6 将污染程度划分为 7 级, 对应的污染程度为无污染至严重污染(表 1).

表 1 I_{geo} 等级划分与重金属污染程度 [22]

Table 1 The I_{geo} and contamination grades of heavy metals

项目	I_{geo}						
	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	5~6
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	轻度	偏中度	中度	偏重度	重度	严重

1.3.2 富集因子法

富集因子是定量评价沉积物污染程度和判别污染物来源的重要指标 [23,24], 它通过选择满足一定条件的元素作为参比元素(或称为标准化元素) 样品中污染物的含量与参比元素含量的比值与背景区中二者含量比值的比率即为富集因子. 这种污染评价方法能够与地累积指数法相互印证, 以证实两种评价的科学性和合理性. 富集因子

对沉积物重金属污染等级的划分法则列于表 2 中. 由于都柳江水系沉积物中 Fe 含量相对稳定 (0.7%~10.5%), 平均含量为 3.26%, 与我国西南五省沉积物中 Fe 平均含量相近 (3.82%) [21], 因此, 本研究中选择 Fe 元素作为参比元素. 所用背景值与地累积指数法所选背景值相同, 计算方法如下:

$$EF = (M/Fe)_{\text{sample}} / (M/Fe)_{\text{background}}$$

表 2 富集因子和污染等级^[25, 26]

富集因子	富集程度	污染等级
EF < 2	无或低富集	无或低
2 < EF < 5	中度富集	中度
5 < EF < 20	偏高富集	偏高
20 < EF < 40	高富集	高
EF > 40	极高富集	极高

1.3.3 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法是瑞典学者 Hakanson 于 1980 年提出的一种评价沉积物中重金属生态风险的方法^[27], 该方法同时考虑了沉积物中重金属含量、重金属类别、重金属毒性水平和水体对重金属污染的敏感性等 4 个影响因素, 被国内外学者广泛用于评价水体水系沉积物中重金属的潜在生态风险^[2, 28]. 相对于仅考虑沉积物中重金属含量的地累积指数法和富集因子法, 潜在生态风险指数法可能更能反映河流沉积物环境质量和生态风险. 潜在生态风险指数 RI 的计算方法如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i}$$

式中, RI 为沉积物中重金属的潜在生态风险指数; E_r^i 是单个重金属 i 的潜在生态风险系数; C_r^i 为重金属 i 的污染指数; C_i 为沉积物中重金属 i 的实测含量; C_n^i 为重金属 i 的参比值; 为便于比较, 本研究以我国西南五省沉积物重金属平均值作为参比值; T_r^i 是单一重金属 i 的毒性系数, 可以综合反映重金属的毒性、污染水平及生物对重金属污染敏感度等. 前人研究报道了 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的生物毒性系数分别为 10、30、5、2、5、5、5、1^[27, 29], 但 Sb 的生物毒性系数未见报道. 考虑到 Sb 的地球化学行为与 As 类似, 且 Sb 毒性低于 As, 但高于 Cu、Pb、Ni 等金属, 同时基于 As(毒性系数 10) 和 Cu、Pb、Ni(三者毒性系数均为 5) 的毒性系数, Sb 的毒性系数应当在 5~10 之间, 因此, 本文中设定 5 为 Sb 的毒性系数. 沉积物中重金属的生态风险指数(E_r^i 和 RI) 和单个重金属生态风险等级与综合风险等级列于表 3 中.

表 3 生态风险评价指数与分级标准

E_r^i	单项污染物生态风险等级	RI	综合潜在生态风险等级
$E_r^i < 40$	低	RI < 150	低
$40 \leq E_r^i < 80$	中	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$	较重	$300 \leq RI < 600$	重
$160 \leq E_r^i < 320$	重	$600 \leq RI$	严重
$320 \leq E_r^i$	严重	/	/

2 结果与讨论

2.1 都柳江水系沉积物中锑等重金属含量分布特征

都柳江水系沉积物中 Sb 等重金属含量描述性统计结果列于表 4 中, 结果表明, 都柳江水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl、Zn 和 Fe 等金属元素平均含量分别为: 468.6、30.6、0.42、17.9、38.6、22.7、1.78、33.4、27.2、0.56、93.4 和 $3.26 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与我国西南五省水系沉积物中重金属平均含量相比, 都柳江水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Mo 和 Zn 的平均含量相对较高, 而 Cr、Cu、Ni、Pb、Tl 和 Fe 平均含量都略低. 与我国土壤质量二级标准值相比, 都柳江水系沉积物中仅 Sb 和 As 的平均值较高, 其它金属元素平均含量均低; 同时计算都柳江流域水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的超标率(表 4)发现, Sb、As、Cd、Co、Ni 和 Zn 含量超标的样品百分比分别为 66.13%、22.58%、11.29%、4.84%、4.84% 和 3.23%. 特别地, 都柳江水系沉积物中 Sb 含量高出我国西南五省水系沉积物中 Sb 平均含量值($1.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和我国土壤质量二级标准中的限值($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 2~3 个数量级, Sb 含量最大值达到 $7080 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这表明都柳江流域的高锑地质背景和活跃的 Sb 矿业活动等造成了大量 Sb 进入都柳江水环境中, 并在流域沉积物中累积. 根据 Wilding 对变异系数的分类^[30], 都柳江流域水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl、Zn 和 Fe 的变异系数(53.8%~305.9%) 均远大于 36%, 属于高度变异. 特别是 Sb 的变异系数远高于其它元素, 说明 Sb 元素分布极为不均匀, 可能流域内局部存在高 Sb 矿化或人为活动影响.

都柳江流域水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 含量空间变化趋势如图 2 所示. 结果显示, 都柳江流域上游水体流经独山县某大型锑矿采选厂后, 沉积物中 Sb 含量迅速从 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (S62 点位) 增加到 $6870 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (S57 点位), 其后, 尽管由于部分富含 Sb 的支流水体(三都县某无名小溪流 S42 点位和兴华镇高排河 S34 点位) 和矿山排水(如巴年锑矿废水, S51 点位) 汇入, 导致水系沉积物中 Sb 含量发生波动, 但从上游到下游大体呈现逐渐降低的变化趋势, 最后汇入柳江, 沉积物中 Sb 含量降低至 $6.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (S01 点位). 另外, As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 等则呈现相似的变化趋势, 它们在都柳江流域中的变

表 4 沉积物中重金属含量描述性统计

Table 4 Descriptive statistics of heavy metals in sediments

元素	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	平均 /mg·kg ⁻¹	标准差	变异系数 /%	超标率 /%	西南五省 水系沉积物 /mg·kg ⁻¹	国家土壤质量 二级标准 /mg·kg ⁻¹
Sb	1.21	7 080	468.66	1 433	305.9	66.13	1.38	10
As	1.9	189	30.61	38.87	127.0	22.58	15	30
Cd	0.05	6.43	0.42	0.82	192.8	11.29	0.26	0.6
Co	1.7	191.5	17.91	31.82	177.7	4.84	15	40
Cr	7	92	38.6	20.75	53.8	0.00	84	250
Cu	3.0	89.4	22.65	15.32	67.6	0.00	30	100
Mo	0.20	17.50	1.78	3.07	172.7	—	1.10	—
Ni	4.1	356	33.36	59.51	178.4	4.84	36	60
Pb	5.4	156	27.21	20.66	75.9	0.00	30	350
Tl	0.07	3.14	0.56	0.55	98.5	—	0.62	—
Zn	14	513	93.4	76.49	81.9	3.23	87	300
Fe	0.70	10.50	3.26	1.90	58.3	—	3.85	—

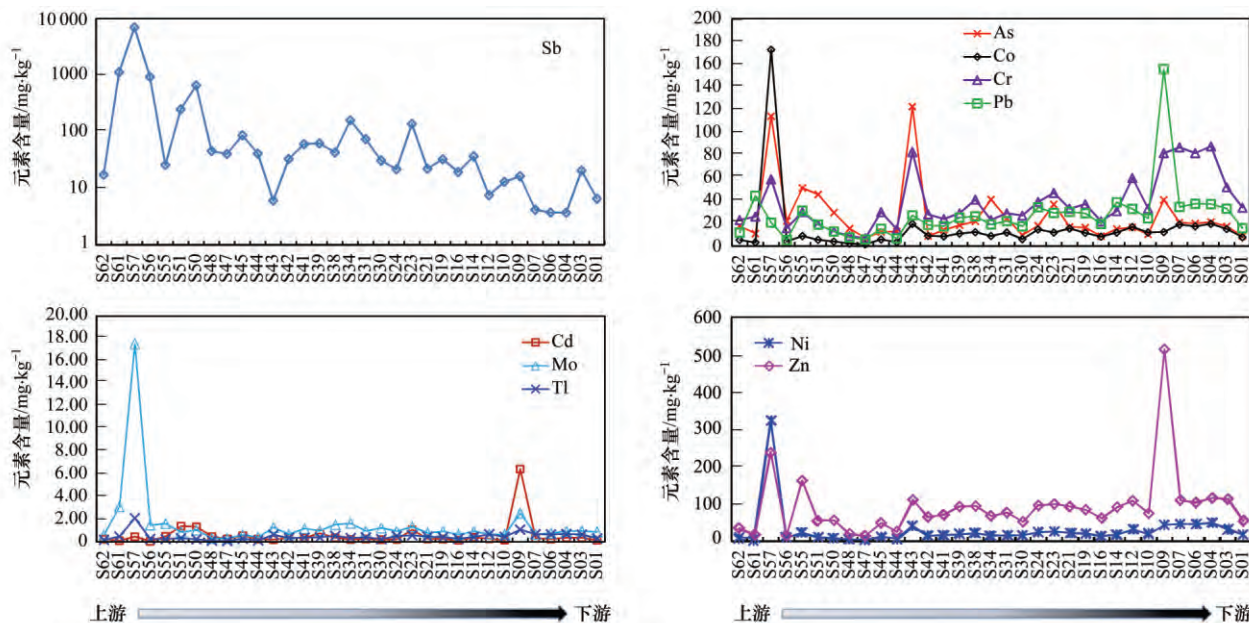


图 2 都柳江干流水系沉积物中重金属含量空间分布特征

Fig. 2 Spatial distribution characteristics of heavy metals in sediments of the mainstream of the Duliujiang River

化波动不明显,仅仅在独山某大型锑矿山采选厂废水(S57 点位)、支流旗沙河(S55 点位)和支流八洛河(S09 点位)汇入后,水体中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 含量呈现不同程度的升高。

2.2 都柳江水系沉积物中锑等重金属来源分析

对都柳江水系沉积物中 Sb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl、Zn 和 Fe 等 12 种金属元素进行主成分分析,提取前 2 个主成分,其解释了总方差的 77.67%,表明这 2 个主成分(特征值: 6.672 + 2.649 = 9.321 变量)完全可以代表原始数据的绝大部分信息。另外,沉积物中金属元素的含量主要取决于沉积物母质含量和流域人为活动的影响,其影

响程度受输入水体金属元素的数量决定。不同金属元素间相关性分析也能在一定程度上反映元素的矿物来源、存在形式和污染状况等。都柳江水系沉积物中重金属含量的相关性矩阵分析见表 5。

第一主成分的贡献率为 55.60%,特征表现为因子变量在 Sb、As、Co、Cu、Mo、Ni、Tl 和 Fe 等元素的含量上有较高的载荷。同时,从 Pearson 相关性分析也能够看出(表 5)除 As 外,这几种元素间具有较强的相关性(相关系数 $r > 0.5$,显著水平 $P < 0.01$) 相关系数范围为 0.584(Sb 与 Cu 和 Sb 与 Fe) ~ 0.959(Sb 与 Mo),而 As 仅与 Sb、Mo 和 Fe 等存在极显著相关性,相关系数分别为 0.511、0.562

和 0.660 ($P < 0.01$)。这表明这几种元素可能具有相同的来源。本研究中, Sb、Co、Cu、Mo、Ni 和 Tl 等重金属元素高含量点位主要集中在都柳江上游独山某大型锑矿厂废水排入点附近(S57 和 S61)、巴年废弃锑矿废水排入口(S51) 等周边点位。这主要是由于这些点位存在较活跃的 Sb 等有色金属矿业活动, 释放了大量 Sb 等重金属进入周边水体中。因此, 从 Sb、As、Co、Cu、Mo、Ni、Tl 和 Fe 对第一主成分的贡献表明第一主成分主要代表了矿业活动废水排放等人为活动对流域沉积物的污染。第二主成分的贡献率为 22.07%, 主要表现在 Pb、Zn、Cd 和 Cr 上具有较高的载荷。Pearson 相关性分析显示 Pb、Zn、Cd 之间均存在显著正相关关系, 相关系数分别为 0.807(Pb 与 Zn)、0.776(Pb 与 Cd)、

0.732(Zn 与 Cd)。同时, 都柳江流域表层水系沉积物中 Pb、Zn、Cd 的平均含量低于或与我国西南五省水系沉积物中 Pb($30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、Zn($87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与 Cd($0.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 平均含量也较相近, 分别为 27.21、93.4 和 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外, 尽管 Cr 与 Pb、Zn、Cd 不存在显著相关性, 但是都柳江流域水系沉积物中 Cr 含量($7 \sim 92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值 $38.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 基本上均低于我国西南五省水系沉积物中 Cr 的平均含量($84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因此, 第二主成分主要反映了自然源对沉积物的影响。图 3 为两个主成分载荷的二维图, 其中各金属元素间的离散程度较直观地反映了都柳江流域水系沉积物中重金属的来源, 即矿业活动和自然成因。

表 5 重金属含量 Pearson 相关性分析¹⁾

Table 5 Pearson correlation coefficients of heavy metals in sediments

	Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Tl	Zn	Fe
Sb	1											
As	0.511 **	1										
Cd	-0.012	0.032	1									
Co	0.920 **	0.461 **	0.008	1								
Cr	0.181	0.226 **	0.257 *	0.333 **	1							
Cu	0.584 **	0.258 *	0.099	0.761 **	0.658 **	1						
Mo	0.959 **	0.562 **	0.063	0.925 **	0.269 *	0.647 **	1					
Ni	0.914 **	0.468	0.053	0.995	0.385	0.771	0.927	1				
Pb	-0.122	0.006	0.776 **	-0.032	0.501 **	0.348 **	-0.005	0.006	1			
Tl	0.881 **	0.420 **	0.139	0.857 **	0.489 **	0.734 **	0.860 **	0.866 **	0.128	1		
Zn	0.300 **	0.212 *	0.732 **	0.420 **	0.554 **	0.689 **	0.421 **	0.451 **	0.807 **	0.486 **	1	
Fe	0.584 **	0.660 **	0.033	0.684 **	0.495 **	0.673 **	0.666 **	0.695 **	0.164	0.637 **	0.494 **	1

1) ** 表示双侧检验在 0.01 水平下相关性显著; * 表示双侧检验在 0.05 水平下相关性显著; 样品量 $n = 62$

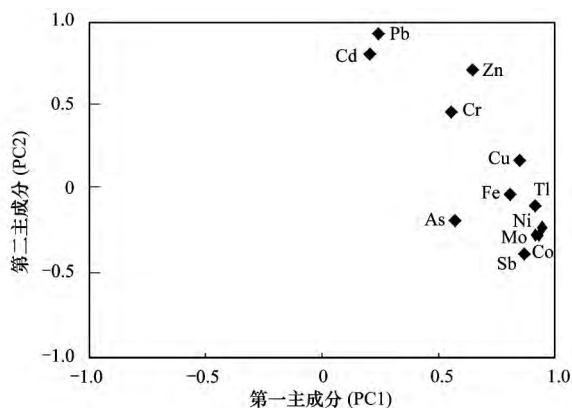


图 3 主成分分析二维载荷图

Fig. 3 Plot of loading of the first two principal components

2.3 都柳江水系沉积物中锑等重金属污染

2.3.1 地累积指数法

根据地累积指数法计算得到的 Sb、As、Cd、

Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl 和 Zn 平均地累积指数值见图 4, 分别为 3.89 (-0.77 ~ 11.74)、-0.25 (-3.57 ~ 3.07)、-0.53 (-2.96 ~ 4.04)、-1.00 (-3.73 ~ 3.09)、-1.92 (-4.17 ~ -0.45)、-1.30 (-3.91 ~ 0.99)、-0.66 (-3.04 ~ 3.41)、-1.38 (-3.72 ~ 2.72)、-0.99 (-3.06 ~ 1.79)、-1.10 (-3.73 ~ 1.76)、-0.84 (-3.22 ~ 1.97)。都柳江流域沉积物中主要表现为 Sb、As 和 Cd 等 3 个重金属元素的污染, 特别是 Sb, 分别有 10% (6 个点位)、19% (12 个点位)、13% (8 个点位) 和 27% (17 个点位) 的采样点位的地累积指数污染程度表现为中度、偏重、重度、严重及极严重污染; 而 As 则有 19 个点位污染程度高于轻度污染, 分别有 15% (9 个点位)、6% (4 个点位)、8% (5 个点位) 和 2% (1 个点位) 的点位表现为轻度、偏中度、中

度和中度污染,其余点位无污染;Cd则有13个采样点表现为轻度到偏中度污染,其余点位无污染.此外,Cr的地累积指数均<0,表明在都柳江流域沉积物中不存在Cr污染;而Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl和Zn在大多数点位(>84%)中地累积指数均<0,仅个别点位的 I_{geo} 值达到3~4之间,而这些 I_{geo} 的最大值主要集中在S57和S09点位.

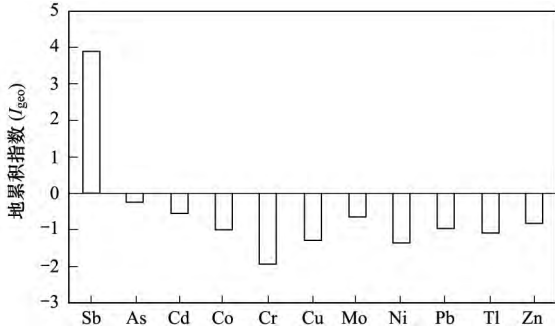


图4 都柳江水系沉积物重金属元素的平均地累积指数(I_{geo})
Fig. 4 Plot of the average values of I_{geo} of heavy metals in sediments of the Duliujiang River

2.3.2 富集因子法

图5为都柳江水系沉积物中重金属富集因子箱状图.结果显示,都柳江流域主要表现为重金属Sb显著富集,部分点位出现As和Cd的富集;但是对于重金属Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl和Zn,绝大部分点位的富集因子都在2以下,而富集因子大于2的点位主要为S57、S58、S59和S09等;另外,Cr的富集因子均低于2.这些信息表明,都柳江水系沉积物受Sb严重污染,其次受到As和Cd的污染;另外,少数点位受到Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl和Zn的污染,但未受Cr污染.可见,都柳江水系沉积物重金属富集因子显示的信息与地累积指数法所得的结果相似.如图6所示,都柳江水系沉积物中Sb的地累积指数与富集因子间存在显著正相关关系($r = 0.972$),也证实了两者的相似性.

2.4 都柳江水系沉积物中锑等重金属的生态风险

重金属综合潜在生态风险指数值(RI)能够综合反映沉积物中重金属的污染水平及潜在生态危害性.本研究基于Hakanson提出的生态风险指数法^[26],对都柳江流域62个采样点沉积物中的重金属生态风险进行评价,由于缺少Mo和Tl的毒害系数且前文分析中已经表明流域沉积物中Mo和Tl污染程度极低,因此本研究中未计算Mo和Tl的生态风险指数.都柳江重金属潜在生态风险指数计算结果列于表6中.结果表明,都柳江水系沉积物中潜在生态风险指数 E_r^i 最高的为Sb,其 E_r^i 平均值为

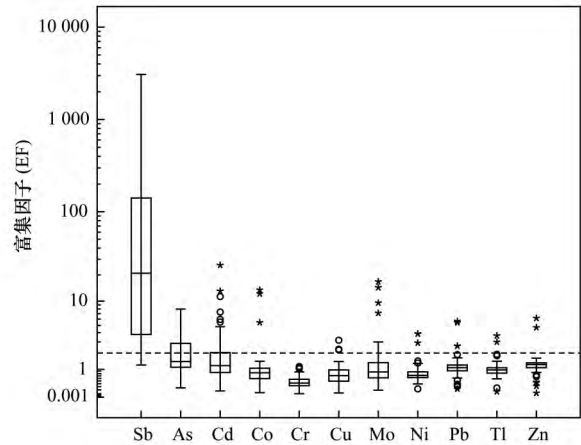


图5 都柳江水系沉积物中重金属富集因子箱状图
Fig. 5 Whisker-box plots for the EFs of heavy metals in the sediments of the Duliujiang River

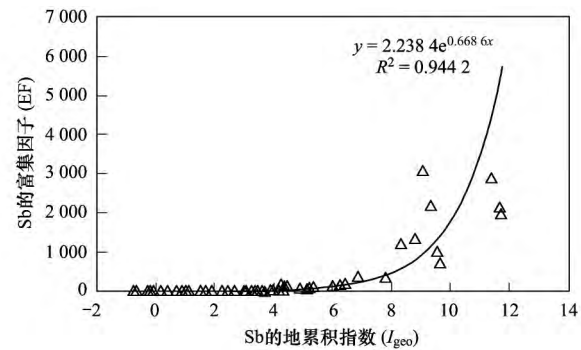


图6 都柳江水系沉积物中Sb的地累积指数与富集因子相关性
Fig. 6 Plot of the correlation between EFs and $I_{geo,S}$ of Sb in sediments of the Duliujiang River

2377.26(范围为6.14~35913)远高于严重生态风险等级的限值(≥ 320),属于极严重生态风险等级.其次为Cd和As, E_r^i 平均值分别为49.02和20.41,且分别有29%(18个点位)和11%(7个点位)的点位 E_r^i 值高于40(分别为40.38~741.92和48.87~126.00).除了W09点位($E_r^i = 741.92$) E_r^i 高于320,其余均<160,属于存在中等至偏重生态风险等级.另外,Co和Ni仅仅在两个点位(S59和S57) E_r^i 略高于40,属于中等生态风险等级,其它点位Co和Ni的 E_r^i 值均<40;而Cr、Cu、Pb和Zn所有点位的 E_r^i 值均低于40,都为低生态风险等级.各金属潜在生态风险指数高低顺序依次为Sb>Cd>As>Co>Ni>Pb>Cu>Zn>Cr.

根据综合潜在生态风险指数(RI)值,表明本研究中所有采样点位中,低级生态风险的样点占41.9%,中等生态风险的样点24.2%,重度生态风险的样点占9.7%,严重生态风险的样点占24.2%.其中,严重生态风险等级的样点主要集中在独山某

表 6 都柳江水系沉积物中重金属潜在生态风险评价结果

Table 6 Potential ecological risk assessment results of heavy metals in sediments of the Duliujiang River

项目	重金属潜在生态风险指数(E_i^p)									综合指数 RI
	Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
范围	6.14~35.913	1.27~126	5.77~741.9	0.57~63.8	0.17~2.19	0.50~14.90	0.57~49.44	0.90~26.00	0.16~5.90	26.63~36.188
平均值	2377.26	20.41	49.02	5.97	0.92	3.78	4.63	4.54	1.07	2467.59

大型锑矿(S61, S56~S59)、巴年锑矿(S50~S53)、兴华锑矿(S34~S37)和支流八洛河汇入后(S09)等周边采样点位。总体而言,都柳江流域各重金属生态风险指数在综合指数中占主导地位的是Sb,表明Sb是都柳江流域水系沉积物中具有极强的生态风险性。

3 结论

(1) 都柳江水系沉积物中重金属不同程度地受到人为活动的影响,主要表现为受Sb污染严重,并且从上游到下游,沉积物中Sb含量大体表现为逐渐下降的趋势。

(2) 主成分分析和Pearson相关性分析表明,沉积物中12种金属元素的全部信息可以由两个主成分反映,第一主成分支配着Sb、As、Co、Cu、Mo、Ni、Tl和Fe的来源,代表了矿业活动影响;而第二主成分控制着Pb、Zn、Cd和Cr的来源,主要反映了岩石矿物的自然风化等自然源对沉积物的影响。

(3) 地累积指数和富集因子法表明,都柳江水系沉积物受Sb严重污染,其次受到As和Cd的污染;另外,少数点位受到Co、Cu、Mo、Ni、Pb、Tl和Zn的污染,但未受Cr污染。

(4) 重金属的潜在生态风险指数表明,各金属潜在生态风险指数高低顺序依次为Sb>Cd>As>Co>Ni>Pb>Cu>Zn>Cr。重金属综合潜在生态风险指数(RI)结果表明,中度生态风险及以上等级的样品约占58.1%,且都柳江流域各重金属生态风险指数在综合指数中占主导地位的是Sb,表明Sb是都柳江流域水系沉积物中具有极强的生态风险性。

参考文献:

[1] Bermejo J C S, Beltrán R, Ariza J L G. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain) [J]. *Environment International*, 2003, **29**(1): 69-77.

[2] 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清. 艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 490-496.

Zhang Z Y, Jilili A, Jiang F Q. Sources, pollution status and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of Aibi lake, Northwest China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 490-496.

[3] Sun W M, Xiao E Z, Dong Y R, *et al.* Profiling microbial community in a watershed heavily contaminated by an active antimony (Sb) mine in Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 297-308.

[4] 王岚,王亚平,许春雪,等. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2599-2606.

Wang L, Wang Y P, Xu C X, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2599-2606.

[5] Shotykh W, Krachler M, Chen B. Antimony: global environmental contaminant [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, **7**(12): 1135-1136.

[6] Wu J D. Antimony vein deposits of China [J]. *Ore Geology Reviews*, 1993, **8**(3-4): 213-232.

[7] Keith L, Telliard W. ES&T special report: priority pollutants: I—a perspective view [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, **13**(4): 416-423.

[8] 宁增平,肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(2): 176-182.

Ning Z P, Xiao T F. Supergene geochemical behavior and environmental risk of antimony [J]. *Earth and Environment*, 2007, **35**(2): 176-182.

[9] He M C, Wang X Q, Wu F C, *et al.* Antimony pollution in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **421-422**: 41-50.

[10] Tian H Z, Zhao D, Cheng K, *et al.* Anthropogenic atmospheric emissions of antimony and its spatial distribution characteristics in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(7): 3973-3980.

[11] He M C. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, **29**(3): 209-219.

[12] 李玲,张国平,刘虹,等. 广西大厂多金属矿区河流中Sb和As的迁移及环境影响[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(6): 682-687.

Li L, Zhang G P, Liu H, *et al.* Antimony and arsenic migration and environmental impacts on river draining in the Dachang multi-metalliferous mine area in Guangxi, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(6): 682-687.

[13] Wang X Q, He M C, Xi J H, *et al.* Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China [J]. *Microchemical Journal*, 2011, **97**(1): 4-11.

[14] Tian H Z, Gao J J, Lu L, *et al.* Temporal trends and spatial variation characteristics of hazardous air pollutant emission inventory from municipal solid waste incineration in China [J].

- Environmental Science & Technology, 2012, **46**(18): 10364–10371.
- [15] Ning Z P, Xiao T F, Xiao E Z. Antimony in the soil-plant system in an Sb mining/smeltering area of southwest China [J]. International Journal of Phytoremediation, 2015, **17**(11): 1081–1089.
- [16] Fu Z Y, Wu F C, Amarasinghwardena D, et al. Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16): 3403–3410.
- [17] 张晓健, 陈超, 李勇. 贵州省都柳江砷污染事件的应急水技术与实施要点 [J]. 给水排水, 2008, **34**(6): 14–18.
Zhang X J, Chen C, Li Y. A new approach of emergency treatment of drinking water and its application in an arsenic pollution accident in Duliu Creek, Guizhou Province [J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, **34**(6): 14–18.
- [18] 宁增平, 肖唐付, 杨菲, 等. 锑矿区水体水环境锑污染及硫同位素示踪研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, **30**(2): 135–141.
Ning Z P, Xiao T F, Yang F, et al. Antimony pollution and sulfur isotope study in the waters of an antimony mine area [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, **30**(2): 135–141.
- [19] 卢莎莎, 顾尚义, 韩露, 等. 都柳江水体-沉积物间锑的迁移转化规律 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2013, **30**(3): 131–136.
Lu S S, Gu S Y, Han L, et al. Antimony mobility in water-sediment of Duliuijiang River [J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2013, **30**(3): 131–136.
- [20] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geojournal, 1969, **2**(3): 108–118.
- [21] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2007. 92–93.
- [22] Müller G. Die Schwermetallbelastung der sedimenten des neckars und seiner nebenflusse [J]. Chemiker-Zeitung, 1981, **6**: 157–164.
- [23] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentration in soil in the three gorges region: geogenic source and potential bioavailability [J]. Applied Geochemistry, 2013, **37**: 149–156.
- [24] Chen J B, Gaillardet J, Bouchez J, et al. Anthropophile elements in river sediments: overview from the Seine River, France [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2014, **15**(11): 4526–4546.
- [25] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. Environmental Geology, 2000, **39**(6): 611–627.
- [26] Loska K, Wiechuła D, Korus I. Metal contamination of farming soils affected by industry [J]. Environment International, 2004, **30**(2): 159–165.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975–1001.
- [28] Rezaee E S K, Abdi M R, Naghavi K, et al. Distribution of heavy metals in surface sediments from the South China Sea ecosystem, Malaysia [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, **183**(1–4): 545–554.
- [29] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算 [J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 112–115.
Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(2): 112–115.
- [30] Wilding L. Spatial variability: its documentation, accommodation, and implication to soil surveys [A]. In: Nielsen D R, Bouma J (Eds.). Soil Spatial Variability [M]. Pudoc: Wageningen, 1985. 166–194.