

贺江水系沉积物重金属空间分布特征、来源及潜在生态风险

宁增平¹, 蓝小龙^{1,2}, 黄正玉^{1,2}, 陈海燕^{1,2}, 刘意章¹, 肖唐付^{1,3*}, 赵彦龙^{1,4} (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, 贵州 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, 广东 广州 510006; 4.珠江流域水环境监测中心, 广东 广州 510611)

摘要: 以珠江一级支流——贺江水系沉积物为研究对象, 通过系统采集表层沉积物样品, 利用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)和电感耦合光发射光谱仪(ICP-OES)测定 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V、Zn 和 Fe 等金属元素含量, 查明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探讨贺江流域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和潜在生态风险。结果表明: 贺江流域表层水系沉积物中重金属受到不同程度的人为活动影响, As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 的平均含量高于我国西南五省水系沉积物中的重金属的平均值, 而其它元素含量相对较低; 地累积指数法(I_{geo})和富集因子法(EF)污染评价结果表明, 贺江流域表层水系沉积物污染程度大小依次为 Sb > As > Cd > Pb > Zn > Tl > Cu > Mn > Co > V > Ni > Cr, 其中, 未受 Co、Cr、Ni 和 V 污染; 各金属 Hakanson 潜在生态风险指数 E_r^i 大小依次为 Sb > Tl > As > Cd > Pb > Cu > Co > Ni > Zn > V > Mn > Cr, 重金属综合潜在生态风险指数(RI)为 65.63 ~ 1142, 其中, As、Cd、Sb 和 Tl 的生态风险指数 E_r^i 之和占综合指数 RI 的平均百分比为 88.30%, 表明 As、Cd、Sb 和 Tl 等 4 种重金属具有极强的生态风险; 主成分分析提取的两个主成分的累积贡献率达到了 79.80%, 结合野外调查资料和 Pearson 相关性分析结果, 表明 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl、Zn 主要源于农业生产活动、城镇生活污水、鱼养殖业和矿业活动的贡献, 而 Fe、Co、Cr、Ni 和 V 则主要源于岩石自然风化的贡献。

关键词: 重金属; 沉积物; 来源; 空间分布特征; 生态风险; 贺江

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2017)08-3036-12

Spatial distribution characteristics, sources and potential ecological risk of heavy metals in sediments of the Hejiang River. NING Zeng-ping¹, LAN Xiao-long^{1,2}, HUANG Zheng-yu^{1,2}, CHEN Hai-yan^{1,2}, LIU Yi-zhang¹, XIAO Tang-fu^{1,3*}, ZHAO Yan-long^{1,4} (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). *China Environmental Science*, 2017,37(8): 3036-3047

Abstract: In order to investigate the spatial distribution characteristics of heavy metals, and to discriminate their sources and potential ecological risks in surface sediments of the Hejiang River, a sum of 41 surface sediment samples were collected. Total contents of As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn and Fe in these samples were measured by the 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 its potential emission sources of these elements. Geo-accumulation index (I_{geo}), enrichment factor (EF) and the Hakanson's potential ecological risk index (E_r^i and RI) were calculated to evaluate the pollution degree and ecological risk level of heavy metals in sediments, respectively. Results showed that the contents of heavy metals in sediments were impacted by human activities in different extent, only the average contents of As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Tl and Zn were higher than

收稿日期: 2017-01-22

基金项目: 水利部公益性行业科研专项经费项目(201501011); 环保部公益性行业科研专项经费项目(201509051); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2010]2235号).

* 责任作者, 研究员, xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

the background values. The calculated I_{geo} s and EFs also showed that the contaminated degree of heavy metals in a descending order were $\text{Sb} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Tl} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cr}$, besides, the Hejiang River was not contaminated by Co, Ni, V and Cr. The ecological risk indexes (E_r^i) for all selected metals in a descending order were $\text{Sb} > \text{Tl} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Cr}$. Compared with the assessment results of Geo-accumulation index (I_{geo}) and enrichment factor (EF), E_r^i can more scientifically reflect the aquatic environmental quality and ecological hazards of sediments. Moreover, the comprehensive indexes of potential ecological risks (RI) for heavy metals ranged from 65.63 to 1142, and the sum E_r^i value of As, Cd, Sb and Tl accounted for 88.30% of RI, suggesting that the Hejiang River occurred high potential ecological risk of As, Cd, Sb and Tl. The PCA results showed that the cumulative proportion of the first two components accounted for 79.80% of the total variables, suggesting that As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Tl and Zn were controlled by anthropogenic source including agricultural activities, urban wastewater, aquaculture and mining industry, and Fe, Co, Cr, Ni and V were mainly contributed by natural sources such as rock weathering.

Key words: heavy metals; sediment; source; spatial distribution characteristics; ecological risk; the Hejiang River

重金属是典型的累积型污染物,具有不可降解性、显著生物毒性和持久性特征^[1-2].重金属进入水环境后,通常与沉积物中 Fe、Mn(氢)氧化物、硫化物、有机物和黏土矿物等结合,快速沉降进入沉积物中^[3].然而,沉积物中的重金属并非永久稳定的,随着沉积物-水界面环境条件(如 pH、Eh)发生变化以及生物扰动或再悬浮等因素作用下,沉积物中的重金属会再次释放,使水体中重金属含量提升,水质恶化^[4].可见,水系沉积物是水环境中重金属的源和汇,是水环境质量的重要指标^[2,5].另外,相对于自然源,沉积物中人为源重金属具有更高的迁移性、生物可利用性和生物毒性^[6].因此,查明水系沉积物中重金属空间分布特征、辨识重金属来源和厘定重金属潜在生态风险,将有助于科学评估水环境质量和指导水环境保护.近年来,国内学者逐渐重视水环境中沉积物重金属来源以及生态风险的研究,对我国河流^[2,7-9]、湖泊^[5,10]、近海^[1,11]、河(海)口^[12]以及滩涂^[13]等水环境中的沉积物开展了相关研究,并获得了一批丰富的有价值的的数据,为查明我国水环境质量、评估水环境重金属生态风险及污染防控等提供了重要的数据积累.

贺江(N23°20'~25°18',E111°08'~112°11')是珠江流域西江水系的一级支流,其上游富川江发源于富川瑶族自治县麦岭乡的茗山,向南流经广西富川县、钟山县、贺州市和广东省封开县,并于封开县江口镇汇入西江干流,全长 352km,集水面积 11536km²,多年平均流量 193.3m³/s,整个流域

地处北回归线以北,属亚热带季风气候,年平均气温 20℃,流域内修建有龟石水库(上游)、合面狮水库(中游)和江口电站(下游)等多座大中型水库^[14-15].贺江是贺州市的主要饮用水源,其水质安全对贺州市社会稳定和经济发展具有十分重要的意义.近年来,随着该区域经济和城镇化的飞速发展,工矿企业废水和城镇生活污水等人为源污染物被大量排放进入贺江流域水体,研究显示^[14,16],近年来贺江流域水体中重金属含量呈现升高的趋势,重金属直接或间接造成贺江流域水体污染事件时有发生.如 2013 年 7 月水体中重金属 Cd 和 Tl 含量超标,造成贺江中下游出现大量死鱼现象^[17].然而,目前针对贺江流域水系沉积物中重金属的空间分布特征的研究十分不足,重金属来源认识仍不清楚,尚缺少对流域水系沉积物重金属污染程度及生态风险评估的研究.虽然基于化学连续提取技术获得的重金属赋存形态能够提供包括重金属迁移性、生物可利用性和毒性等丰富的信息^[4],但是这些方法的实验流程复杂,且目前没有基于重金属赋存形态的污染水平和生态风险定量评估的统一规范^[10].因此,重金属总含量仍被广泛用于评估沉积物重金属污染水平和生态风险.

因此,本研究通过系统采集贺江上游源头至汇入西江河口等 41 个点位表层水系沉积物样品,分析测定了沉积物样品中 As、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn、Tl、V 和 Zn 等重金属含量,以期查明贺江流域表层水系沉积物中重金

属含量空间分布特征,探讨流域表层水系沉积物中重金属来源,评估流域表层水系沉积物中重金属污染程度和潜在生态风险,为贺江流域水环境重金属污染防治提供科学依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

样品于 2016 年 8 月采集,通过 GPS 定位,从

贺江上游至入西江河口段共采集 41 个点位的表层水系沉积物(图 1)。采样选点主要考虑了汇入支流、城镇人群生产生活和矿业活动等对贺江干流水体的影响,因此,在各主要支流汇入口、存在矿山活动影响的前后点位和流经城镇出入口处等点位进行严格布点监控。表层沉积物样品用抓斗式沉积物采样器采集,用自封袋封装后放置于冷藏箱中于 -4°C 冷藏保存运回实验室。

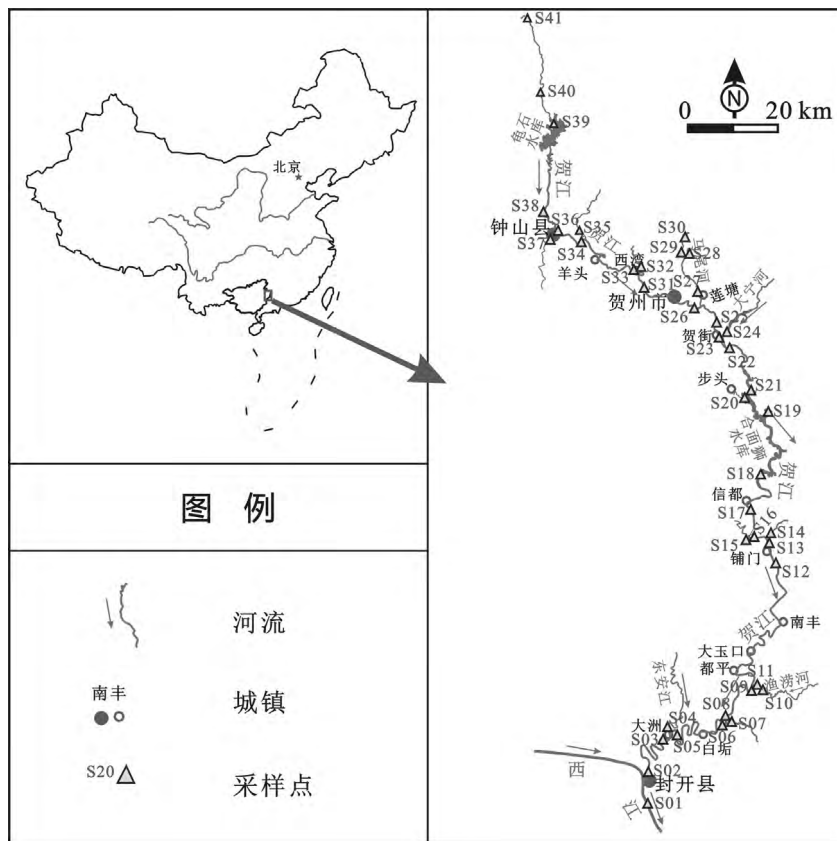


图 1 贺江流域采样点位示意

Fig.1 Study area and sampling locations

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($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$)消解后,As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等 12 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 型)测试。

样品预处理和测试过程中,分别设置不少于 3 个平行样和沉积物标准物质(GBW07305)分别控制整个过程的精确性和准确性,金属元素平行样的相对误差 $<10\%$,标准物质中重金属回收率为 $95\% \sim 110\%$,金属元素 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V、Zn 和 Fe 的仪器最低

检出限分别为 0.2、0.02、0.1、1、0.2、5、0.2、0.5、0.05、0.02、1、2mg/kg 和 0.01%, 实验空白样中各金属元素含量均在仪器检测限以下。

1.3 数据处理

用 Excel2010 和 Origin8.0 对重金属含量进行数据处理及作图;用 SPSS18.0 对重金属含量数据进行 Pearson 相关性分析(双侧检验)和主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 贺江流域表层水系沉积物中重金属含量分布特征

由表 1 可见,与我国西南五省水系沉积物中重金属平均含量^[18]相比,流域表层水系沉积物中 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 的平均含量相对较高,而 Co、Cr、Ni、V 和 Fe 含量都略低。与我国土壤质量二级标准值(GB15618-

2008)^[19]相比,贺江表层水系沉积物中仅 As、Cd、Mn 和 Sb 的平均值略高,其他金属元素平均含量均低,与国家土壤质量二级标准限值相比,As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 均有不同比例的样品超标,特别是样品的 As、Cd、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 含量超标率为 24.39%~65.85%,而所有采样点 Co、Cr 和 Ni 含量均低于国家土壤质量二级标准。贺江流域表层水系沉积物中仅 Fe 的变异系数较小(32.81%),表明流域沉积物中 Fe 的空间分布较均匀,离散程度较小;而 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 的变异系数(38.36%~209.88%)均大于 36%,根据 Wilding 对变异系数的分类^[20],属于高度变异。特别是 As、Cd、Cu、Pb、Sb 和 Zn 的变异系数接近或远超过 100%,远高于其他元素,说明这 6 个元素在各采样点间的差异极大,分布极为不均匀。

表 1 沉积物中重金属含量描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of Heavy metals in sediments

元素	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数 (%)	超标率 (%)	西南五省水系沉积物	国家土壤质量二级标准 ^a
	mg/kg	mg/kg	mg/kg				mg/kg	mg/kg
Fe ^b	1.06	5.25	3.11	1.02	32.81	-	3.85	-
As	4.1	463	83.1	102.5	123.38	65.85	15	25
Cd	0.03	8.51	1.42	1.85	130.21	63.41	0.26	0.5
Co	3.3	20.8	9.58	3.68	38.36	0	15	40
Cr	3	124	44.3	24.6	55.50	0	84	300
Cu	7.2	208	43.5	40.5	93.28	9.76	30	100
Mn	221	2730	975.8	645.1	66.11	39.02	910	910 ^c
Ni	1.4	45.9	21.70	11.19	51.57	0	36	90
Pb	17.7	400	78.48	75.83	96.62	29.27	30	80
Sb	0.57	167	13.50	28.33	209.88	24.39	1.38	10
Tl	0.26	2.17	0.97	0.40	41.31	43.90	0.62	1 ^d
V	13	134	65.4	27.4	41.84	2.44	108	130
Zn	42	943	187.5	193.2	103.01	24.39	87	250

注:a:国家土壤质量二级标准(GB15618-2008;水田,pH6.5~7.5)^[19];b: Fe元素含量单位为%;c: 参照西南五省水系沉积物中含量^[18];d:参照德国土壤安全阈值^[21]。

由表 2 可见,与珠江水系重要支流北江水系沉积物^[7,22]相比,贺江水系沉积物中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl 和 Zn 等重金属含量都相对较低;类似地,贺江水系沉积物中 As、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 等重金属含量相对于珠江水系上游重要支流-南盘江^[8]也都较低,但 Sb 含量略高于南盘江。而相对于都柳江^[9],贺江水系沉积物中 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Tl、

Zn 含量较高,但是 Co、Ni 和 Sb 含量较低,特别是 Sb 含量远低于都柳江,这主要是由于都柳江上游锑矿资源极为丰富,锑矿开发造成了更多的 Sb 在都柳江水系沉积物中蓄积。此外,相对于珠江下游干流沉积物^[23],贺江水系沉积物中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb 和 Zn 等含量明显偏低,表明贺江水系沉积物重金属污染程度明显低于珠江下游。

表2 珠江及其主要支流沉积物中重金属平均含量(mg/kg)

Table 2 Average concentrations of heavy metals in sediments of the Pearl River and its main tributary

河流	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn
北江 ^{[7,22]a}	98.97	23.48	-	130.99	204.90	-	29.37	266.78	-	1.70	-	848.54
南盘江 ^[8]	146.2	4.52	-	150	80	-	-	101	5.5	-	-	239
都柳江 ^[9]	30.61	0.42	17.91	38.6	22.65	-	33.36	27.21	468.66	0.56	-	93.4
贺江	83.1	1.42	9.58	44.3	43.5	975.8	21.7	78.48	13.5	0.97	65.4	187.5
珠江 ^[23]	119.5	10.6	18.18	86.62	80.2	1104.73	54.1	104.58	20.26	-	-	543.6

注:a:根据文献[7]和[22]中的数据计算得出。

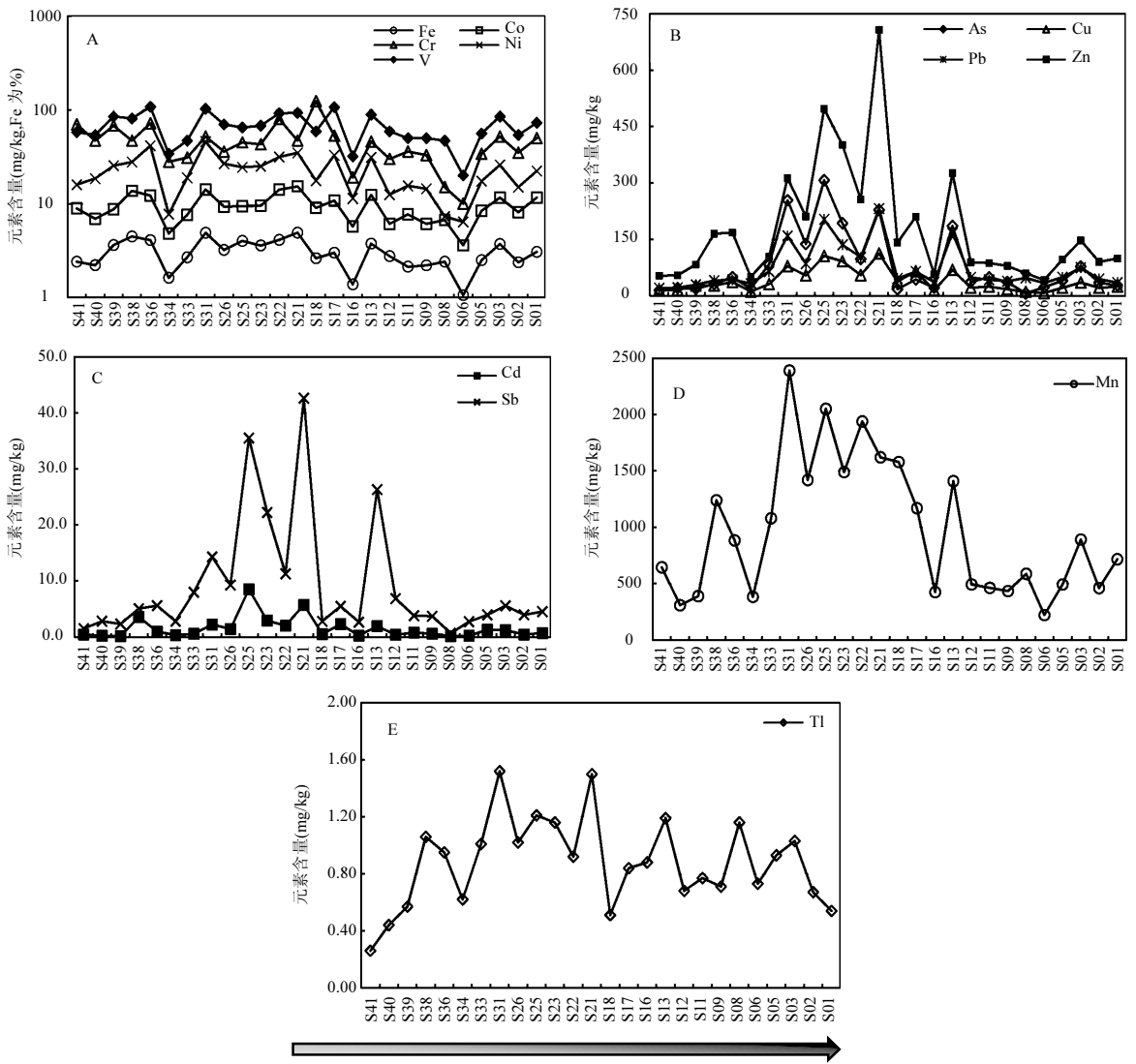


图2 贺江干流水系沉积物中重金属含量空间分布特征

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

图下方箭头代表贺江干流从上游至下游的采样点位

贺江干流表层水系沉积物中 Fe、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等

13 种金属元素含量空间变化趋势如图 2 所示.结果显示,贺江干流表层水系沉积物中重金属含量呈现不同的变化趋势.其中,Fe、Co、Cr、Ni 和 V 具有相似的变化趋势,表现为从上游到下游呈现上下小幅震荡波动的变化趋势(图 2A);而 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 则呈现流域上游和下游含量低,中游含量高的变化趋势(图 2B-E).As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等 9 种重金属主要在 S38、S31、S25、S21 和 S13 等点位呈现高含量.其中,S38 点位处于龟石水库下游,龟石水库水体受农业生产与生活污水影响较大,且水库内鱼养殖业活动密集,严重影响了龟石水库及其下游水体水质,造成 S38 与 S36 点位沉积物中重金属含量升高;S31 和 S25 分别位于支流白沙河、望高河和马尾河汇入口下游,由于白沙河、望高河和马尾河上游矿产资源丰富,长期的矿业开发活动造成了重金属在流域水体中富集,如在白沙河、望高河和马尾河汇入贺江前的 S35(As、Cd、Pb 和 Sb 含量分别为 105.5、0.91、80.5 和 167mg/kg)、S32(As、Cd、Pb 和 Sb 含量分别为 233、1.32、105 和 12.5mg/kg)和 S27(As、Cd、Pb 和 Sb 含量分别为 463、6.72、400 和 70.5mg/kg)点位沉积物中重金属含量明显偏高,已有研究也证实马尾河水系沉积物中不同程度的富集重金属^[16],因此,三条支流的汇入造成汇入口下游贺江水系沉积物中重金属含量明显升高;S21 位于合面狮水库库区,野外采样勘查过程中发现,合面狮水库鱼养殖业活动强度大,这可能造成了

重金属在合面狮水库 S21 点位沉积物中不同程度的富集,随后的 S18 和 S17 点位沉积物中重金属含量逐渐降低,这与前人研究结果^[16]一致;S13 位于铺门镇,一方面由于该镇耕地众多,农业活动密集,另一方面该镇锑矿、铁矿等矿产资源丰富,矿业开发活跃,这些活动产生的各类污水排放进入贺江,造成了 S13 点位沉积物富集重金属.

2.2 贺江流域表层水系沉积物中重金属污染程度评价

2.2.1 地累积指数法

采用德国学者 Müller 提出的地累积指数法评估沉积物重金属污染程度^[24].该方法通过利用土壤或沉积物中重金属元素 i 的含量与其地球化学背景值的关系,能够直观的反映外源性重金属在区域土壤或沉积物中的富集程度^[23],其计算公式如下:

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

式中: I_{geo} 为地累积指数, c_i 为沉积物中重金属 i 的含量实测值,1.5 为考虑到成岩作用可能引起背景值变动而设定的常数, B_i 为重金属元素 i 的地球化学背景值(即参比值).参比值的选取对地累积指数法的评价结果影响较大.考虑到贺江位于我国西南地区,因此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,Fe、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 含量分布为 3.85%、15、0.26、15、84、30、910、36、30、1.38、0.62、108 和 87mg/kg^[18].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 3).

表 3 I_{geo} 等级划分与重金属污染程度^[24]
Table 3 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

图 3 为 Fe、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等 13 种金属元素的平均地累积指数值 I_{geo} .参照表 3 中 I_{geo} 等级与重金属污染程度划分法则,贺江流域表层水系沉积物重金属地累积指数最高可达 6.33,污染等级可

达极严重污染,主要表现为 As、Cd、Pb 和 Sb 等 4 个重金属的污染.其次,Cu、Mn、Tl 和 Zn 仅个别点位表现出中度以上污染程度.此外,Fe、Cr、Co、Ni 和 V 的地累积指数均<0,表明在贺江流域沉积物中不存在 Fe、Cr、Co、Ni 和 V 污染.本

研究结果与前人对马尾河及其汇入贺江后下游流域共 10 个水系沉积物点位的地累积指数评价结果^[16]相似.总之,按地累积指数平均值排序,贺江流域表层水系沉积物中各重金属污染等级大小顺序依次为 $Sb > As > Cd > Pb > Zn > Tl > Cu > Mn > Co > V > Ni > Cr$.

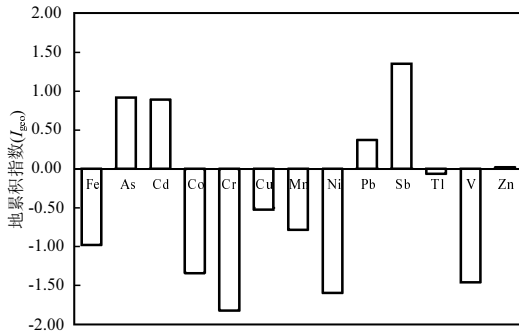


图3 贺江水系沉积物重金属元素的平均地累积指数 (I_{geo})

Fig.3 Plot of the average values of I_{geo} of heavy metals in sediments of the Hejiang River

2.2.2 富集因子法 富集因子是定量评价沉积物污染程度的重要指标^[25-27].由于贺江水系沉积物中 Fe 含量相对稳定(1.06~5.25%),平均含量为 3.11%,与我国西南五省沉积物中 Fe 平均含量相近(3.85%)^[18],因此,本研究中选择 Fe 元素作为参比元素.本研究中所用的背景区重金属元素含量值采用我国西南五省水系沉积物元素平均含量,计算方法如下:

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

富集因子对沉积物重金属污染等级的划分法则列于表 4 中.

表 4 富集因子和污染等级^[28-29]

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

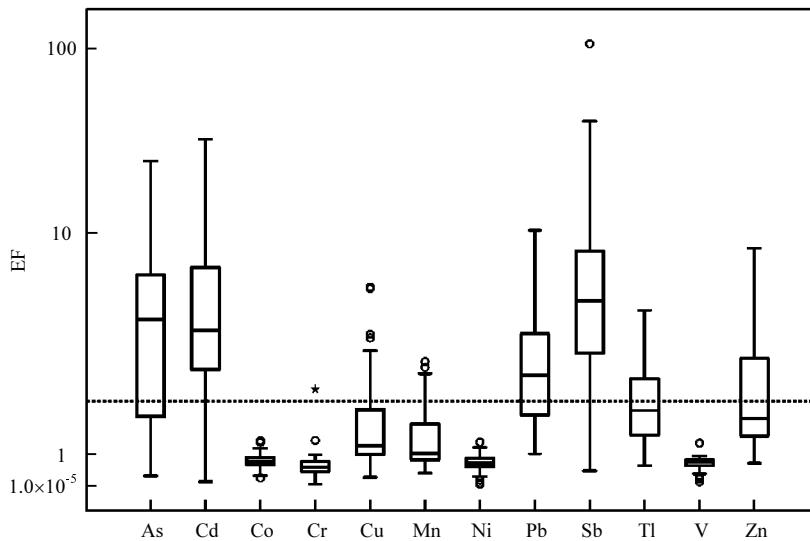


图 4 贺江水系沉积物中重金属富集因子箱状图

Fig.4 Whisker-box plots for the EFs of heavy metals in the sediments of the Hejiang River

从图 4 中可见,贺江流域表层水系沉积物主要表现为重金属 Sb、As、Cd 和 Pb 显著富集,平均富集因子分别为 9.94(0.52~106.1)、5.99(0.34~

23.8)、5.82(0.14~31.4)和 3.02(1.02~10.3);其次为 Zn、Tl、Cu 和 Mn,富集因子分别为 2.40(0.76~8.35)、2.04(0.70~4.28)、1.64(0.30~5.42)和 1.26

(0.45~2.67),均属于中度或低于中度富集水平,属于中等污染或低于中等污染等级;而 Co、V、Ni 和 Cr 的富集因子仅个别点位(S21 点 Cr 富集因子为 2.16)富集因子略高于 2 外,其余点位均低于 2,表明 Co、Cr、Ni 和 V 在贺江流域沉积物中无富集,属于无污染或低污染等级。可见,富集因子法对贺江水系沉积物重金属污染评估结果与地累积指数法所得的结果一致。

2.3 贺江流域表层水系沉积物中重金属的生态风险

采用 1980 年瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态风险指数法评价贺江流域表层水系沉积物中的重金属生态风险^[31],该方法综合考虑了沉积物中污染物类别、含量、毒性水平和水体对重金属污染的敏感性等四个影响因素,因此,该方法不仅能够反映沉积物中污染物的污染程度,还可以反映沉积物中污染物对环境的潜在生态风险程度,被广泛用于评价水体水系沉积物中污染物的潜在生态风险^[6,10,32],计算公式如下:

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

式中:RI 为沉积物中重金属的综合潜在生态风险指数; 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。前人研究报道了 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、V、Tl 和 Sb 的生物毒性系数分别为 10、30、5、2、5、1、5、5、1、2、40 和 7^[9,31,33-34]。

Hakanson 提出的 RI 生态风险分级标准是基于 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 和多氯联苯(PCBs)等 8 个参数的毒性系数权重总和(133)估算得到,对应的 RI 限值为 150^[31]。本研究中,Hg 和 PCBs 被排除,但引入了 Tl、Sb、V、Co、Ni 和 Mn 等 6 个元素,12 个参数毒性系数权重总和为 113。因此,如果仍采用原先的分级标准,极可能低估流域沉积物中重金属的生态风险。本研究对综合生态风险指数 RI 分级标准进行修正如下:RI = 150 × (113/133) ≈ 127.4 (取整 130),以此类推^[12]。沉

积物中单个重金属的生态风险指数 E_r^i 和修正的综合 RI 风险等级列于表 5 中。

表 5 生态风险评价指数与分级标准

Table 5 Ecological risk index and grades of risk intensity

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 < 130	低
$40 \leq E_r^i < 80$	中	$130 \leq RI < 260$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$	较重	$260 \leq RI < 520$	重
$160 \leq E_r^i < 320$	重	$520 \leq RI$	严重
$320 \leq E_r^i$	严重	/	/

贺江流域表层水系沉积物中重金属潜在生态风险指数计算结果列于表 6 中。结果显示,贺江流域表层水系沉积物中各个重金属的潜在生态风险指数 E_r^i 绝大多数都低于 80,属于中等风险等级,特别是 Cu、Co、Ni、Zn、V、Mn 和 Cr 的风险指数 E_r^i 都远低于 40。贺江流域表层水系沉积物中单个重金属平均潜在生态风险指数 E_r^i 依次为 Sb > Tl > As > Cd > Pb > Cu > Co > Ni > Zn > V > Mn > Cr。这与贺江流域水系沉积物中重金属含量和基于重金属含量的地累积指数与富集因子法等污染程度评估法得到的污染等级的高低排序大体一致,但部分元素存在差异。例如,Tl 的地累积指数和富集因子法的评价结果为低污染,但生态风险指数评估得出 Tl 为较高潜在生态风险,这是因为两种方法评估结果的侧重点不同:前者可直观的给出重金属污染等级,但未考虑重金属的生物毒性;后者则弥补了这方面的不足,体现了重金属污染对生物体的毒害性和相对贡献比例,是前者的有效补充^[11]。因此,在实际评估河流重金属污染级别和潜在生态风险等级时,必须将这几种评价方法有机结合,才能全面科学地评估重金属污染水平^[32]。

根据综合潜在生态风险指数(RI)值(表 6),41 个采样点位的重金属生态风险综合指数为 65.63~1142(平均值为 273.43)。其中,低生态风险(RI < 130)的样点占 43.9%(18 个点位),中等生态风险($130 \leq RI < 260$)的样点 24.3%(10 个点位),重度生态风险($260 \leq RI < 520$)的样点占 19.5%(8 个点位),严重生态风险的样点占 12.2%(5 个点位)。在

As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等 12 个重金属中,As、Cd、Sb 和 Tl 对贺江流域水系沉积物重金属综合生态风险指数的贡献率最高,这 4 个元素的风险指数总和占综

合指数 **RI** 的平均百分比为 88.30%,表明 As、Cd、Sb 和 Tl 等 4 种重金属是贺江流域表层水系沉积物中主要的污染物,具有极强的生态风险性,需要引起重视。

表 6 贺江流域表层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 Hejiang River

项目	重金属潜在生态风险指数(E_i^p)												综合指数 RI
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn	
平均值	55.39	54.77	3.19	1.05	7.24	1.07	3.01	13.08	68.47	62.77	1.21	2.16	273.43
贡献率 ^a	20.3%	20.0%	1.17%	0.39%	2.65%	0.39%	1.10%	4.78%	25.0%	23.0%	0.44%	0.79%	100%
最小值	2.73	1.15	1.10	0.07	1.20	0.24	0.19	2.95	2.89	16.8	0.24	0.48	65.63
最大值	308.7	327.3	6.93	2.95	34.7	3.00	6.38	66.7	847.1	140.0	2.48	10.8	1142

注:a:单元素潜在生态风险指数值占综合生态风险指数值的百分比。

2.4 贺江流域表层水系沉积物中重金属来源分析

沉积物中金属元素的含量主要取决于沉积物母质来源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类别决定.不同金属元素间含量相关性分析能了解元素之间的空间变化趋势,能在一定程度上反应元素的矿物来源、存在形式和污染状况等^[35-36].贺江流域表层水系沉

积物中重金属含量的相关性矩阵分析见表 7.结果显示,As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 等元素两两之间呈显著性正相关,相关系数为 0.39 (Sb vs. Cd, $P<0.05$)~ 0.97(Pb vs. Zn, $P<0.01$),表明这 8 个元素可能有相似的来源;Cr、Co、Ni 和 V 等元素两两之间呈现显著正相关,相关系数为 0.62(Cr vs. Co, $P<0.01$)~0.93(Ni vs. V, $P<0.01$),表明这些元素间可能有相似的来源。

表 7 沉积物中重金属元素间的 Pearson 相关系数

Table 7 Pearson correlation coefficients between heavy metals in sediments

元素	Fe	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn
Fe	1												
As	0.61**	1											
Cd	0.61**	0.83**	1										
Co	0.73**	0.20	0.28	1									
Cr	0.49**	0.14	0.17	0.62**	1								
Cu	0.65**	0.93**	0.84**	0.30	0.26	1							
Mn	0.71**	0.87**	0.75**	0.37*	0.35*	0.85**	1						
Ni	0.74**	0.37*	0.33*	0.83**	0.65**	0.38*	0.50**	1					
Pb	0.61**	0.95**	0.84**	0.21	0.13	0.96**	0.82**	0.28	1				
Sb	0.45**	0.49**	0.39*	0.17	0.27	0.50**	0.44**	0.37*	0.49**	1			
Tl	0.49**	0.57**	0.45**	0.05	-0.33*	0.54**	0.55**	0.03	0.62**	0.32*	1		
V	0.73**	0.17	0.21	0.87**	0.69**	0.24	0.33*	0.93**	0.13	0.31*	-0.06	1	
Zn	0.65**	0.93**	0.88**	0.27	0.20	0.97**	0.83**	0.34*	0.97**	0.50**	0.57**	0.20	1

注:**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=41.

为了进一步分析贺江流域表层水系沉积物中 Fe、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、

Sb、Tl、V 和 Zn 等 13 中金属元素的污染来源,采用因子分析方法进行源解析.KMO 和 Bartlett

球形度检验结果表明,标准化后的重金属含量数据适宜做因子分析.因子分析结果见表 8.提取出前 2 个主成分,其解释了变量总方差的 79.80%,表明这 2 个主成分(特征值:7.31+3.07=10.38 变量)完全可以代表 13 个金属元素的绝大部分信息.

表 8 贺江流域表层水系沉积物中重金属主成分分析结果

Table 8 Principal component analysis of heavy metals in sediments of the Hejiang River

项目	第一主成分	第二主成分	项目	第一主成分	第二主成分
Fe	0.86	0.31	Pb	0.89	-0.40
As	0.89	-0.35	Sb	0.58	-0.00
Cd	0.84	-0.26	Tl	0.54	-0.50
Co	0.55	0.72	V	0.52	0.82
Cr	0.42	0.71	Zn	0.92	-0.33
Cu	0.92	-0.27	特征值	7.31	3.07
Mn	0.90	-0.13	贡献率	56.23	23.57
Ni	0.64	0.70	累积贡献率	56.23	79.80

第一主成分的贡献率为 56.23%,特征表现为因子变量在 Fe、As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 等元素上有较高的载荷,分别为 0.86、0.89、0.84、0.92、0.90、0.89、0.58、0.54 和 0.92(表 8),表明这些元素可能具有相同的来源.其中,Pb、Zn、Cu、As 和 Cd 普遍存在于化肥和农药中^[37-39],且 Cd 被认为是使用农药和化肥等农业活动的标志元素^[38].从 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 等元素的空间分布来看,这几种重金属含量最高值均出现在贺江中游(贺州市区至南丰镇),该河段内周边人口密集,城镇化强度高,农田分布于两岸,矿产资源丰富,特别是马尾河流域,Pb、Zn、As 和 Sb 等有色金属矿产资源丰富,采矿业发达^[14,16].因此,贺江流域内除了农业活动对重金属的贡献外,流域内城镇生活污水排放、活跃的矿业活动也是流域沉积物中重金属的重要来源.已有研究也证实支流马尾河受矿业活动影响显著,造成大量重金属在马尾河及其汇入贺江后下游水体中蓄积^[14,16].特别地,2013 年 7 月贺江突发的 Cd 和 Tl 污染事件,造成了大量 Cd 和 Tl 在流域沉积物中蓄积^[40].另外,野外调查过程中发现,

贺江流域鱼养殖业发达,网箱密布,极可能是贺江流域水系沉积物中重金属的重要贡献源^[41].可见,第一主成分主要代表了农业生产活动、城镇生活污水、鱼养殖业和矿业活动等的复合污染.

第二主成分的贡献率为 23.57%,主要表现在 Co、Cr、Ni 和 V 上具有较高的载荷,分别为 0.72、0.71、0.70 和 0.82.这 4 种元素在贺江流域表层水系沉积物中的平均含量均低于我国西南五省水系沉积物中重金属含量值^[18]和我国土壤环境质量二级标准的相关限值^[19],表明这 4 种元素主要受岩石风化等自然源的贡献.需要注意的是,尽管 Fe 在第一主成分上具有较高的载荷,但流域沉积物中 Fe 的平均含量低于我国西南五省水系沉积物中 Fe 的平均值,且其在流域中的变化特征与 Cr、Co、Ni 和 V 大体一致,因此,Fe 可能也主要源于岩石风化等贡献.这与王少鹏等人研究结果一致^[16].图 5 为前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贺江流域水系沉积物中重金属的来源.

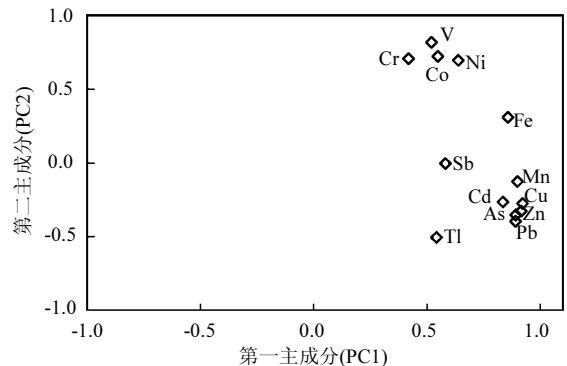


图 5 主成分分析二维载荷

Fig.5 Plot of loading of the first two principal components

3 结论

3.1 贺江流域表层水系沉积物中重金属不同程度的受到人为活动的影响,流域表层水系沉积物中 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 的平均含量背景值高,而 Co、Cr、Ni、V 和 Fe 含量则比背景值低.但与我国土壤质量二级标准值相比,仅 As、Cd、Mn 和 Sb 的平均值略高,其它金属元

素平均含量均低。贺江干流中 As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl、V 和 Zn 等呈现流域上游和下游含量低,中游含量高的变化趋势。

3.2 地累积指数法和富集因子法评估贺江流域表层水系沉积物重金属污染程度表明,两种方法的评价结果一致,贺江流域表层水系沉积物中 Sb、As、Cd 和 Pb 污染最重,其次是 Zn、Tl、Cu 和 Mn,而 Co、V、Ni 和 Cr 不存在污染。

3.3 重金属的潜在生态风险指数表明,各重金属的潜在生态风险指数高低顺序依次为 Sb > Tl > As > Cd > Pb > Cu > Co > Ni > Zn > V > Mn > Cr。另外,重金属综合潜在生态风险指数(RI)结果表明,As、Cd、Sb 和 Tl 等 4 种重金属是贺江流域表层水系沉积物生态风险最高的重金属。

3.4 主成分分析和 Pearson 相关性分析表明,As、Cd、Cu、Mn、Pb、Sb、Tl 和 Zn 等元素源于矿业活动、鱼养殖业、农业活动与城镇生活污水排放等人为源的贡献;Fe、Co、Cr、Ni 和 V 等元素则主要源于岩石自然风化等自然源贡献。

参考文献:

- 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.
- 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.
- El Bilali L, Rasmussen P E, Hall G E M, et al. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments [J]. Applied Geochemistry, 2002,17(9):1171-1181.
- Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, et al. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation [J]. Science of the Total Environment, 2001,266(1-3):195-202.
- 郑 煌,杨 丹,邢新丽,等.洪湖沉积柱中重金属的历史分布特征及来源 [J]. 中国环境科学, 2016,36(7):2139-2145.
- Lin Q, Liu E, Zhang E, et al. Spatial distribution, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Erhai Lake, a large eutrophic plateau lake in southwest China [J]. CATENA, 2016,145:193-203.
- 许振成,杨晓云,温 勇,等.北江中上游底泥重金属污染及其潜在生态危害评价 [J]. 环境科学, 2009,30(11):3262-3268.
- 熊 燕,宁增平,刘意章,等.南盘江流域(云南段)水系沉积物中重金属含量分布特征及其污染状况评价 [J]. 地球与环境, 2017,45(2):171-178.
- 宁增平,肖青相,蓝小龙,等.都柳江水系沉积物镉等重金属空间分布特征及生态风险 [J]. 环境科学, 2017,38(7):http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1895.X.20170307.1513.034.html.
- 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.
- 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等.九龙江近岸表层沉积物重金属污染评价及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(4):1218-1225.
- 王 帅,胡恭任,于瑞莲,等.九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源 [J]. 环境科学研究, 2014,27(10):1110-1118.
- 姚荣江,杨劲松,谢文萍,等.苏北滨海滩涂区土壤重金属含量及其时空变异研究 [J]. 中国环境科学, 2016,36(6):1810-1820.
- Wang S, Wang Y, Zhang R, et al. Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the Hejiang River, located in a typical mining region of Southern China [J]. Science of the Total Environment, 2015,532:645-654.
- 苟 婷,许振成,李 杰,等.珠江流域西江支流贺江浮游藻类群落特征及水质分析 [J]. 湖泊科学, 2015,27(3):412-420.
- Wang S, Wang Y, Zhang R, et al. Spatial Variation and Source Analysis of Heavy Metals in Surface Sediments of the Hejiang River, China [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014,522-524:71-74.
- 姚文婷,蔡德所,林金城,等.贺江重金属污染对硅藻群落组成的影响 [J]. 环境科学与技术, 2015,38(3):21-25.
- 迟清华,鄢明才.应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 2007: 92-93.
- GB15618-2008 土壤环境质量标准 [S].
- Wilding L. Spatial variability: Its documentation, accommodation and implication to soil surveys [M]. In Soil spatial variability, Nielsen D.R, Bouma J (Eds). Pudoc: Wageningen; 1985:166-194.
- Peter A L J, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns [J]. Environment International, 2005, 31(4):493-501.
- 高 博,孙 可,任明忠,等.北江表层沉积物中铊污染的生态风险 [J]. 生态环境学报, 2008,17(2):528-532.
- 谢文平,王少冰,朱新平,等.珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价 [J]. 环境科学, 2012,33(6):1808-1815.
- Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geojournal, 1969,2(3):108-118.
- Müller G. Die Schwermetallbelastung Der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse [J]. Chemiker-Zeitung, 1981,6: 157-164.
- Liu Y, Xiao T, Ning Z, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability [J]. Applied Geochemistry, 2013,37:149-156.
- 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.

- [28] Hillman A L, Abbott M B, Yu J, et al. Environmental Legacy of Copper Metallurgy and Mongol Silver Smelting Recorded in Yunnan Lake Sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(6):3349-3357.
- [29] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6):611-627.
- [30] Loska K, Wiechula D, Korus I. Metal contamination of farming soils affected by industry [J]. *Environment International*, 2004, 30(2):159-165.
- [31] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [32] Rezaee Ebrahim Saraee 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):545-554.
- [33] 王晨,曾祥英,于志强,等.湘江衡阳段沉积物中铊等重金属的污染特征及其生态风险评估 [J]. *生态毒理学报*, 2013,8(1):16-22.
- [34] 徐争启,倪师军,庾先国,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.
- [35] 毛志刚,谷孝鸿,陆小明,等.太湖懂不不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2014,35(1):186-193.
- [36] 何海星,于瑞莲,胡恭任,等.厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及源解析 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(34):1045-1051.
- [37] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C. The effect of long term phosphoric fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1999,54(3):267-277.
- [38] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju country (Eastern China) using multivariate and geostatistical approach [J]. *Journal of Soils and Sediments*. 2015,15(1):163-178.
- [39] Smedley P, Kinniburgh D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 2002,17:517-568.
- [40] 汤新武,蔡德所,姚文婷,等.贺江中下游硅藻群落特征及其与重金属的关系 [J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2014,36(6):28-32.
- [41] Qi S, Leipe T, Rueckert P, et al. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China [J]. *Journal of Marine Systems*, 2010(82):S28-S42.

致谢: 样品处理与分析测试过程中得到中国科学院地球化学研究所陶发祥研究员、凌宏文高级工程师和杨菲高级工程师的帮助,在此表示感谢。

作者简介: 宁增平(1980-),男,江西吉安人,副研究员,博士,主要研究方向为毒害元素环境地球化学与生态修复技术.发表论文 50 余篇。