

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性

蓝小龙^{1,2}, 宁增平^{1*}, 肖青相^{1,2}, 黄正玉^{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. 广州大学环境科学与工程学院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006; 4. 珠江流域水环境监测中心, 广州 510611)

摘要: 系统采集广西龙江 33 个表层沉积物样品, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 分析测定沉积物样品中重金属含量及其潜在生物可利用态含量, 结合富集因子(EF) 污染评价方法、Pearson 相关性分析与主成分(PCA) 分析等统计方法, 查明了龙江表层沉积物中重金属(As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl) 的污染现状、可能来源及其生物有效性. 结果表明, 龙江表层沉积物中存在不同程度的重金属(As、Cd、Pb、Sb 和 Zn) 污染现象, 它们的最大值分别可达 67.0、7.42、227、229 和 807 mg·kg⁻¹. 而 Tl 含量较低, 变化范围较小. 重金属污染区域主要集中在干流龙江河中下游、支流大环江下游以及东小江. 重金属污染程度大小依次为 Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl. As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 主要来源于有色金属开采和冶炼工业、城市生活污水以及农业活动等人为源, 而 Tl 主要来源于矿物、岩石自然风化等自然源. 沉积物中重金属的生物有效性主要受到来源控制. 重金属高生物有效性区域主要集中在人为污染强烈的区域(干流中下游和大环江下游), 其中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的平均生物可利用态比例分别达到 26%、51%、49%、38% 和 47%. 龙江沉积物中重金属的高富集系数以及高生物有效性极可能对龙江生态系统造成极高的潜在危害.

关键词: 重金属; 空间分布; 来源; 生物有效性; 龙江

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0748-10 DOI: 10.13227/j.hjx.201705288

Spatial Distribution , Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River , Southern China

LAN Xiao-long^{1,2}, NING Zeng-ping^{1*}, XIAO Qing-xiang^{1,2}, HUANG Zheng-yu^{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 , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China; 3. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta , Ministry of Education , School of Environmental Science and Engineering , Guangzhou University , Guangzhou 510006 , China; 4. Water Resources Protection Bureau of Pearl River Water Resources Commission , Guangzhou 510611 , China)

Abstract: In order to evaluate the pollution status , possible sources , and bioavailability of heavy metals (As , Cd , Pb , Sb , Zn , and Tl) , 33 surface sediments were collected from Longjiang River , Southern China. The total concentrations and potential bioavailable concentrations of the heavy metals were analyzed using ICP-MS. Enrichment factors (EFs) , Pearson correlation analysis , and principal component analysis (PCA) were used to further assess their pollution degree and potential sources. Results showed that the surface sediments of Longjiang River have been suffering heavy metal (As , Cd , Pb , Sb , and Zn) pollution to different degrees. The maximum concentrations of As , Cd , Pb , Sb , and Zn were 67.0 , 7.42 , 227 , 229 , and 807 mg·kg⁻¹ , respectively , while the Tl concentration were very low , with little variation. Moreover , the polluted sites were mostly located in the mid-lower of the main stem and in tributaries (Dongxiaojiang and downstream of Dahuanjiang) , and the pollution degree of the heavy metals , in a descending order , were Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl. Pearson correlation analysis and PCA indicated that As , Cd , Pb , Sb , and Zn predominantly originated from anthropogenic inputs , including nonferrous metal mining and smelting , municipal sewage , and agricultural activities , and Tl mostly derived from natural rock weathering. The bioavailability of heavy metals in the sediments tended to be controlled by their sources. The percentages of bioavailable heavy metals (As , Cd , Pb , Sb , and Zn) in the highly anthropogenic impacted areas (the mid-lower of the main stem and downstream of Dongxiaojiang tributary) were also high , with the average percentages of bioavailable As , Cd , Pb , Sb , and Zn of 26% , 51% , 49% , 38% , and 47% , respectively. High EF values and high bioavailable percentages of heavy metals easily and greatly cause high ecological risk of Longjiang River.

Key words: heavy metals; spatial distribution; sources; bioavailability; Longjiang River

收稿日期: 2017-05-29; 修订日期: 2017-08-28

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: 蓝小龙(1990~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为毒害元素水环境地球化学, E-mail: lanxiaolong@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者 E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn

重金属在表生环境中不易降解,但易在生物体中累积,造成生物体发生各种毒害反应^[1]. 因此,重金属在表生环境中的来源、迁移、转化、累积及归宿等科学问题一直被学术界关注^[2~6]. 河流是地表环境中重金属累积和扩散的重要场所之一. 近年来,矿产资源的开发利用导致大量重金属进入河流环境中,最终在沉积物中蓄积. 然而,当河流水环境的物理化学条件发生改变时,在水系沉积物中蓄积的重金属有可能再次被释放到水体中,造成水体的二次污染^[7]. 可见,水系沉积物既是表生环境介质中重金属重要的“汇”,又是重要的“源”^[8].

广西龙江是珠江上游的重要支流,其干流有84%河段流经被誉为“有色金属之乡”的河池市境内. 龙江是河池市和柳州市重要的居民饮用和农业灌溉水源地,其水体水质好坏将直接影响到流域内数百万居民饮水安全. 近年来,流域内快速增长的有色金属开采与冶炼等工业活动已对龙江水环境造成了严重的重金属污染问题. 尤其是2012年1月龙江河发生突发性Cd污染事件,约21 t的Cd被排放到龙江河中^[9],对流域水体水质安全构成了极大的威胁.

尽管前人已经对龙江水体和沉积物的重金属污染状况^[9~11]、生物群落与多样性^[12]等方面开展了研究,但针对龙江重金属的来源、迁移、转化及归宿等的环境地球化学过程规律的系统研究仍缺乏清晰的认识. 因此,本文以龙江表层沉积物为研究对象,通过查明重金属的空间分布特征,探讨重金属的潜在来源,确定重金属的生物有效性,以期为龙江重金属的污染防治提供科学参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

龙江位于云贵高原东南麓,起源于贵州省东南部,流经广西南丹县、河池市、宜州市和柳州市,全长约367 km,最终在宜州市凤山镇与柳江汇合^[13](图1). 龙江属于降雨补给型河流,流域面积达16 878 km²,多年平均年径流量132 亿 m³,是西江柳江水系第一大支流^[13]. 龙江有三条较大支流:大环江、小环江和东小江,它们多年平均年径流量分别为:21.6、23.14和7.62 亿 m³^[13]. 龙江处在南岭东西向成矿带与丹池北西向成矿带叠加部位,具有良好的成矿地质条件,流域内矿产资源丰富,主要有煤矿、有色金属矿和稀有金属矿,其中有色金属总储量达1.3 亿 t^[13].

1.2 样品采集与测试

采样位置如图1所示. 采样时间为2015年7月,共采集了33个表层沉积物样品(其中干流18个;支流东小江5个、小环江6个和大环江4个). 表层沉积物样品选取在河流回水湾处用抓斗式沉积物采样器抓取3次,将3次所采集样品混合作为一个样点样品(沉积物厚度约10~20 cm),样品装入自封袋后冷藏保存后运回实验室.

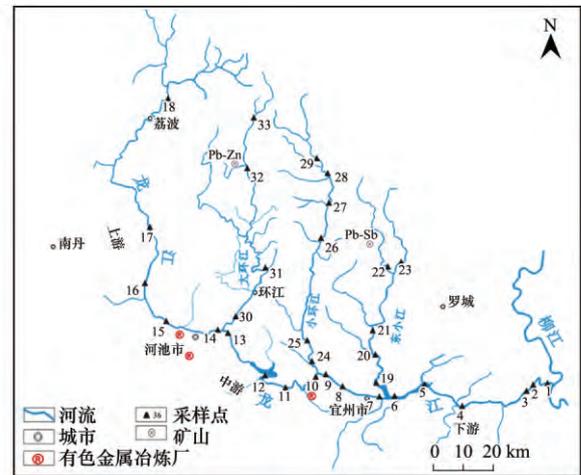


图1 龙江流域采样点位示意

Fig. 1 Sketch map of the study area and sampling locations

沉积物样品总体表现为泥质黏土,存在少许颗粒较大的砾石以及生物残体等. 样品在自然风干后剔除大颗粒物砾石和动植物残体,混匀,用玛瑙研钵研磨过筛至 ≤ 200 目. 用四酸消解方法($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$)消解后,重金属元素(As、Cd、Pb、Sb、Zn和Tl)和主量元素(Ti)分别采用ICP-MS (Agilent 7700x, USA)和ICP-OES (Thermo Scientific iCAP6500, Germany)测试. 所有测试数据的误差在95%置信水平上. As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl和Ti的检测限分别为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.005%. 实验空白均在仪器检测限以下. 标准物质(GBM398-4c、GBM908-10和MRGeo08)回收率在95%~110%之间.

1.3 生物可利用态提取实验

相对于沉积物中重金属总量,生物可利用部分的重金属含量更能反映其生物有效性. 重金属的生物可利用性受元素的赋存形态控制^[14]. 目前,已有众多关于沉积物中的重金属潜在生物可利用态的提取方法,常采用的萃取剂主要有强有机络合剂、无机盐类、无机弱酸、无机强酸等^[15]. 其中, $0.75 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 被认为能够有效地提取沉积物

中生物可利用态部分的重金属含量^[14]。生物可提取态重金属提取实验的简要流程如下: 准确称取 50 mg ± 0.05 mg 样品于 50 mL 离心管中, 加入 50 mL 0.75 mol·L⁻¹ 的硝酸, 静置 0.5 h 后, 密封并振荡 16 h。然后离心(4 000 r·min⁻¹, 10 min), 取上清液用 0.45 μm 孔径的醋酸纤维滤头过滤至 15 mL 离心管中, 冷藏备用^[14]。最后, 用 ICP-MS(Agilent 7700x, USA) 测试 As、Cd、Pb、Sb、Tl 和 Zn 重金属含量。本次研究中重金属残余态的含量采用重金属总含量减去其潜在生物可利用态含量得出。

1.4 富集系数

富集系数(EF) 被广泛运用于评价沉积物或土壤中重金属的污染程度的研究^[3, 16-18]。一般用于重金属标准化的元素有: Al、Fe、Mn、Sc、Ti 和 Zr 等^[3, 17, 19, 20]。本文选取 Ti 作为标准化元素, 因为 Ti 属于惰性元素, 在次生环境中通常不活跃。富集系数的计算公式如下:

$$EF = [(C_n/C_{Ti})_{\text{样品}}] / [BE_n/BE_{Ti}]_{\text{背景}}$$

式中, C_n 和 C_{Ti} 分别为样品中重金属 n 与 Ti 的含量, BE_n 和 BE_{Ti} 分别为参照背景值中重金属 n 和 Ti

的含量值。本研究采用我国广西土壤重金属平均背景含量作为参照背景值^[21]。龙江表层沉积物中重金属的污染等级划分参照 Sutherland 提出的划分标准(表 1)^[18]。

1.5 数据处理

所有数据利用 Excel 软件进行分析处理。此外, 使用软件 SPSS 18.1 对表层沉积物中重金属的含量进行 Pearson 相关性分析和主成分分析(PCA)。

表 1 富集因子和污染等级^[18]

富集系数	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	显著富集	偏高
20 < EF < 40	强富集	高
EF > 40	极强富集	极高

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中重金属含量特征

由表 2 可见, 表层沉积物中有害元素 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的含量变化范围均较大, 说明存在

表 2 龙江表层沉积物重金属含量范围与平均值/mg·kg⁻¹

地点	项目	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl
干流	范围	15.7 ~ 45.2	0.38 ~ 7.42	20.9 ~ 192	2.65 ~ 23.7	60 ~ 558	0.28 ~ 1.36
	平均值	27.4	3.40	76.7	11.4	262	0.78
	标准差	8.2	2.06	48.0	6.6	52	0.29
	变异系数/%	29.8	60.5	62.5	58.4	51.9	37.2
东小江	范围	15.3 ~ 40.3	0.04 ~ 0.44	29.5 ~ 41.0	2.15 ~ 77.8	46 ~ 170	0.91 ~ 1.43
	平均值	29.2	0.26	36.6	36.2	121	1.10
	标准差	10.4	0.17	4.7	27.4	46	0.20
	变异系数/%	30.5	63.3	12.8	75.6	38.4	18.6
小环江	范围	12.7 ~ 23.9	0.18 ~ 0.64	20.0 ~ 43.6	2.26 ~ 6.21	72 ~ 129	0.39 ~ 1.31
	平均值	17.1	0.31	30.7	1.95	101	0.71
	标准差	4.6	0.18	9.0	1.75	27	0.32
	变异系数/%	26.9	59.4	29.3	44.3	26.5	45.5
大环江	范围	14.2 ~ 67.0	0.12 ~ 2.15	24.4 ~ 227	1.55 ~ 229	107 ~ 807	0.30 ~ 0.80
	平均值	31.2	0.71	84.2	59.1	301	0.49
	标准差	24.9	0.97	96.0	113	339	0.22
	变异系数/%	79.8	138	114	192	113	44.5
龙江	平均值	25.9	2.00	61.5	19.3	211	0.78
	标准差	11.5	2.13	50.4	40.6	163	0.31
	变异系数/%	36.2	110	73.5	121	65.3	39.9
广西土壤背景值 ^[21]	平均值	20.5	0.267	24.0	2.93	75.6	0.782
珠江 ^[23]	平均值	—	1.72	102.6	—	383.4	—
长江 ^[24, 25]	平均值	25.4	2.46	60	0.5 ~ 2.7	174	—
黄河 ^[26]	平均值	13.68	—	26.39	—	89.8	—
珠江入海口 ^[27]	平均值	17.42	0.19	40.51	—	109.09	—
三峡水库 ^[28]	平均值	14.3	0.87	48.08	—	161.3	—
Gardon 河(法国) ^[29]	平均值	33.6	0.47	66.1	8.7	146	1.0
Tubarão 河(巴西) ^[30]	平均值	5.35	—	13.9	0.13	56.5	0.21

额外人为源或地质源重金属输入. 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 的平均含量均高于广西土壤地球化学背景值^[21], 其中, Cd 的平均含量高出背景值约 7.5 倍, Sb 高出背景值约 6.6 倍, 其次 As、Pb、Zn 分别高出背景值 1.3、2.2、2.8 倍; 而 Tl 则与背景值相当. 此外, 龙江表层沉积物中除了 As 和 Tl 含量变异系数略低外, Cd、Pb、Sb 和 Zn 的变异系数均远大于 36%, 分别为 110%、73%、121% 和 65.3%, 据 Wilding 对变异系数的分类法则^[22], 均属于高度变异, 表明这些元素在龙江沉积物中分布极不均匀, 可能受到区域高地球化学背景或人为活动的影响.

相比国内其他河流, 龙江表层沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 平均含量均要低于珠江平均值^[23]; 与长江相比, As、Cd、Pb 和 Zn 的平均含量相当, 但 Sb 含量要高出一个数量级以上^[24, 25]; 与黄河相比, As、Pb 和 Zn 平均含量均相对较高^[26]; 此外, As、Cd、Pb 和 Zn 平均含量均高于珠江入海口和三峡水库^[27, 28]. 总体而言, 由于龙江受周边重金属地质背景和活跃的有色金属矿业活动直接或间接影响, 造成大量重金属在龙江沉积物中富集. 因此, 相对于长江和黄河, 龙江重金属含量相对偏高; 而与珠江相比, 由于珠江也受到更为强烈和多元的矿业等人为活动的影响, 造成重金属在珠江沉积物中富集程度比龙江更显著. 此外, 与世界其他河流相比, 龙江表层沉积物中 As、Pb 和 Tl 平均含量要低于受到金属采矿活动影响的法国 Gardon 河, 但 Cd、Sb 和 Zn 平均含量相对较高^[29]; 与长期受煤矿开采影响的巴西 Tubarão 河口相比, 龙江 As、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的平均含量均较高^[30].

2.2 表层沉积物中重金属的空间变化特征

由图 2 可见, As 和 Tl 在干流和东小江、小环江、大环江等三条支流表层沉积物中平均含量相当, 接近背景值; 而 Cd、Pb、Sb 和 Zn 的平均含量均相差较大. 其中, 干流中 Cd 平均含量最高, 达 $3.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其次为支流大环江, 小环江和东小江则相对降低; Pb 和 Zn 的平均含量大小则依次为大环江 > 干流 > 东小江 > 小环江; Sb 的平均含量大小则依次为大环江 > 东小江 > 干流 > 小环江.

龙江干流及其支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属的空间变化特征如图 3 所示. 除了 Tl 的含量较低且变化范围小之外, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的含量从上游到下游大体上呈现出升高→降低→再升高→降低的变化趋势. 具体表现

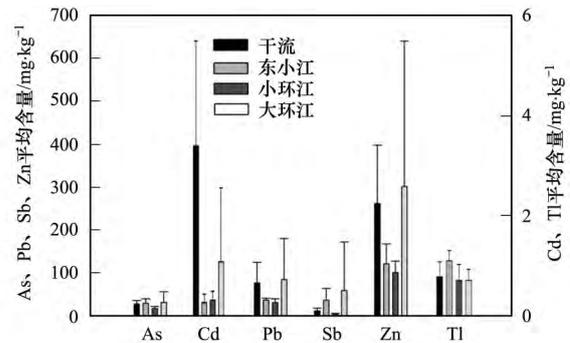


图 2 干流和支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属平均含量

Fig. 2 Average concentrations of heavy metals in the surface sediments of the main stream and tributaries (Dongxiaojiang River, Xiaohuanjiang River and Dahuanjiang River) of Longjiang River

为: 首先在中游 14 号点位(流经河池市区后)与 13 号点位(大环江汇入后)处沉积物中重金属含量显著升高, 随后逐渐降低; 其次, 在下游的 4 号点位(流经宜州市后)与 5 号点位(东小江汇入后)处重金属含量再次明显上升(图 3), 随后又逐渐降低.

东小江中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 含量变化范围较大(图 3). 其中 As、Pb、Sb 和 Zn 的含量变化趋势大体相似, 主要表现为在 22 和 21 号点位含量明显增加, 分别达到 40.3 、 77.8 、 41.0 和 $170 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随后逐步降低. 此外, Cd 和 Tl 含量变化较小, 基本与背景值水平相当.

小环江中, As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 等 6 种重金属含量均较低, 变化范围较小(图 3). 但在大环江中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 均大体呈现出从上游到下游上升的趋势(图 3), 并在汇入干流前(30 号点位)达到最大值, 分别为 67.0 、 3.30 、 227 、 229 和 $807 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 其中, As、Pb、Sb 和 Zn 的含量为流域最高值. 另外, 大环江中 Tl 含量较低, 与背景值相当.

2.3 表层沉积物中重金属污染评价

龙江表层沉积物中重金属富集系数如图 4 所示. 一般地, 当沉积物中重金属的 $EF < 2$ 时, 那么其含量的差异性可被认为是由于样品中天然矿物组成差异造成的; 反之, 则可被视为受到人为源输入影响, 并呈现不同水平的污染等级^[31]. 本研究采集的 33 个样品中, As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的 EF 值分别有 39.5%、72.7%、69.7%、69.7%、71.8% 和 12.1% 的点位样品中 EF 值大于 2, 说明龙江表层沉积物中重金属(除了 Tl 之外)受到了显著的人为源输入. 其中, As 有 40% 的采样点位 $EF > 2$, 达

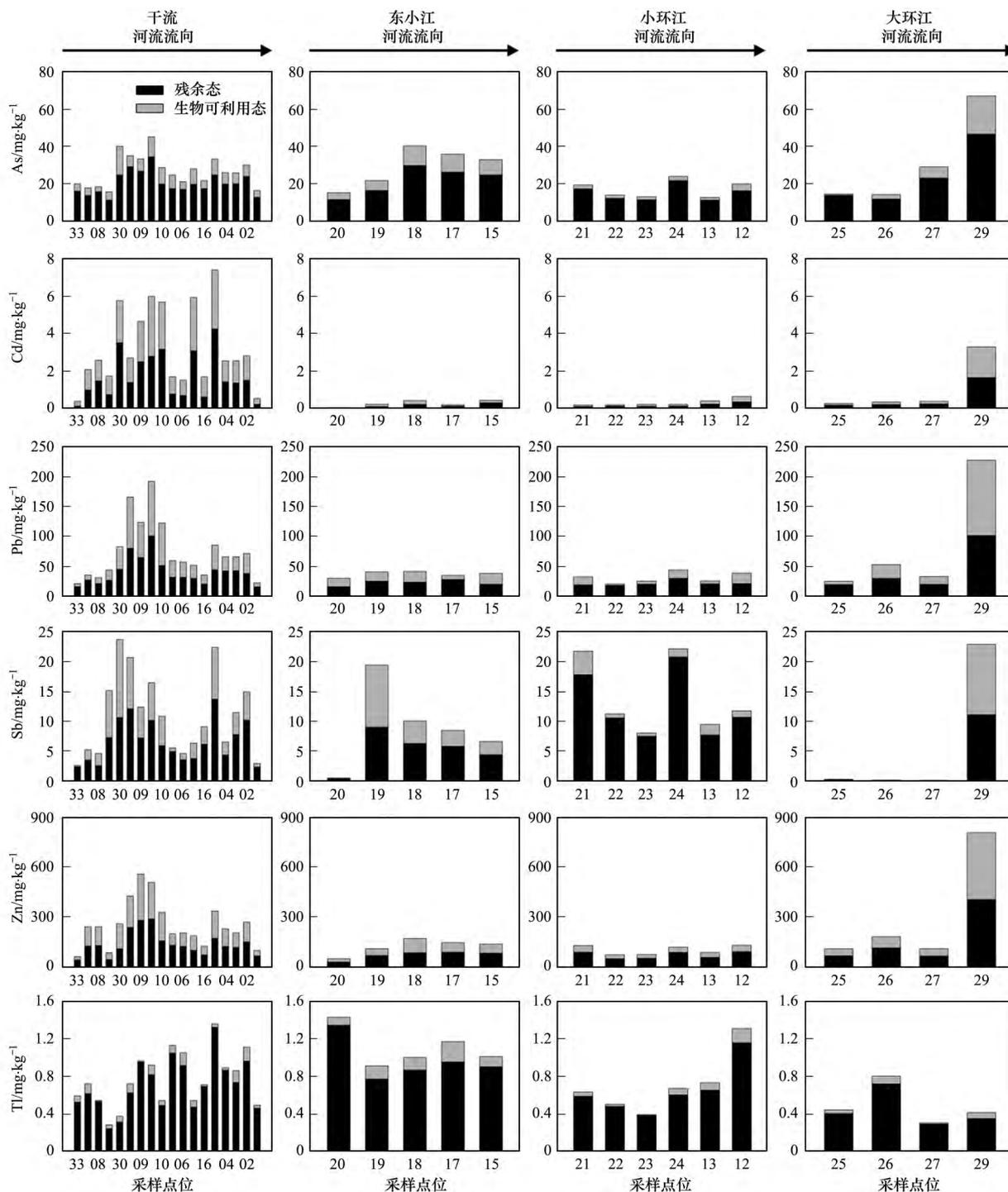


图3 龙江干流和支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属总含量和生物可利用态部分的变化特征

Fig. 3 Spatial distribution of total concentrations and bioavailable concentrations of heavy metals in the surface sediments of the main stream and tributaries of Longjiang River

到中度-偏高污染等级; Cd 分别有 55% 和 18% 的样品 $2 < EF < 20$ 和 $EF > 20$, 达到中度-偏高污染等级和高污染等级; Pb 分别有 67% 和 3% 的样品 $2 < EF < 20$ 和 $20 < EF < 40$, 达到中度-偏高污染等级和高污染等级; Sb 则有 61% 和 9% 的样品 $EF > 2$ 和 $EF > 20$, 达到中度-偏高污染等级和高-极高污染等级;

Zn 分别有 79% 和 3% 的样品 $EF > 2$ 和 $20 < EF < 40$, 达到中度-偏高污染和高污染等级; Tl 仅有一个点位 EF 值达到 7.5, 其余点位均 ≤ 2 , 表明流域沉积物中 Tl 污染较低或无污染. 总体而言, 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的污染程度大小顺序依次为: $Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl$. 空间

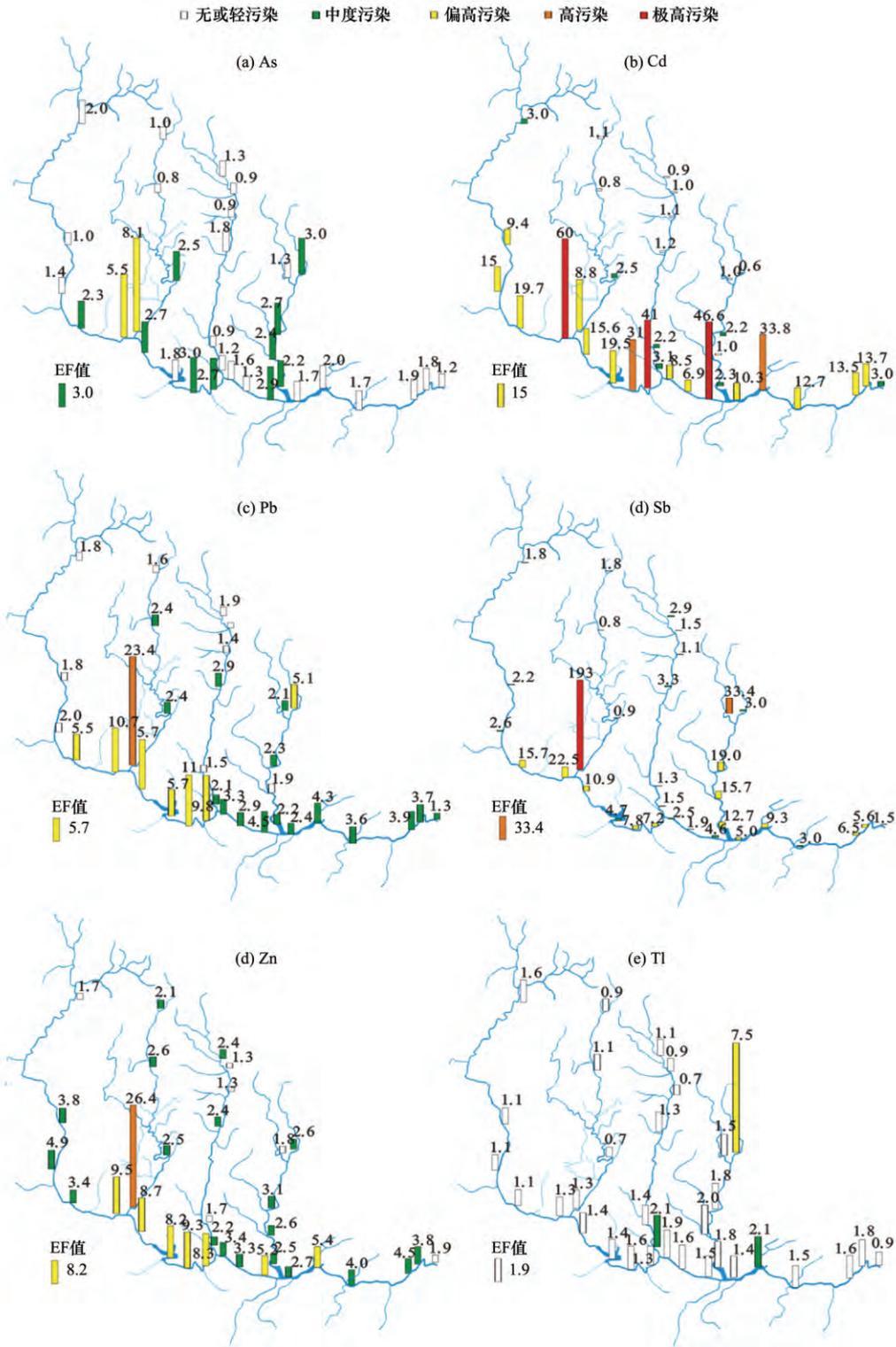


图4 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的 EF 值柱状分布

Fig. 4 Histogram distribution diagram of heavy metal (As, Cd, Pb, Sb, Zn and Tl) EF values in the surface sediments of Longjiang River

上, As、Cd、Pb、Sb、Zn 更倾向于在干流中下游和大环江下游河段富集; 另外, 东小江中 As 和 Sb 也相对较富集.

2.4 重金属来源分析

龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和

Ti 等元素间 Pearson 相关性分析结果列于表 3 中. 结果显示, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 之间呈现显著正相关, 说明它们之间具有同源性特征. Tl 与其他重金属之间均不存在显著相关关系, 但与 Ti 之间呈显著正相关关系, 表明 Tl 和 Ti 之间具有同源性.

表3 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和 Ti 含量 Pearson 相关性系数矩阵¹⁾

Table 3 Pearson coefficient matrix of elements (As, Cd, Pb, Sb, Zn, Tl and Ti) in the surface sediments of Longjiang River

	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl	Ti
As	1						
Cd	0.507**	1					
Pb	0.795**	0.626**	1				
Sb	0.725**	0.121	0.592**	1			
Zn	0.801**	0.637**	0.936**	0.638**	1		
Tl	0.063	0.030	0.001	-0.104	0.019	1	
Ti	-0.149	-0.091	-0.087	-0.217	0.037	0.388*	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 $n = 33$

PCA 分析已被广泛运用于探讨沉积物中重金属的来源^[32]. 基于特征值为 1 旋转得到的 PCA 分析结果列于表 4 中. 提取出前 2 个主成分 PC1 和 PC2, 两个主成分的方差分别占据总方差的 50.7% 和 20.65%, 累计方差达到 72.35%. 其中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 在第一主成分中具有较高的载荷; Tl 和 Ti 在第二主成分中具有较高的载荷.

表4 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和 Ti 含量主成分分析(PCA)

Table 4 Principal component analysis (PCA) of heavy metal (As, Cd, Pb, Sb, Zn, Tl and Ti) concentrations in the surface sediments of Longjiang River

元素	成分	
	PC1	PC2
As	0.910	-0.066
Cd	0.678	0.091
Pb	0.945	-0.012
Sb	0.714	-0.297
Zn	0.959	0.065
Tl	0.054	0.811
Ti	-0.085	0.826

Pearson 相关性分析和 PCA 分析结果表明, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 在第一主成分中具有较高载荷, 并且它们之间具有同源性特征. 同时, 高富集系数的 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 点位主要集中在有色金属

表5 龙江表层沉积物重金属生物可利用态含量及其百分比的范围与平均值

Table 5 Ranges and average values of heavy metal bioavailability contents and their percentages in the surface sediments of Longjiang River

类型	项目	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl
含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	范围	0.65 ~ 15.5	0.07 ~ 4.26	2.29 ~ 126	0.12 ~ 118	20.1 ~ 403	0.01 ~ 0.22
	平均值	5.94	1.03	27.3	8.32	94.0	0.08
比例/%	范围	4.5 ~ 38.6	30.9 ~ 61.1	1.5 ~ 55.5	6.0 ~ 55.0	26.3 ~ 58	1.3 ~ 18.5
	平均值	21.2	45.3	38.7	28.9	41.5	9.7

造成重金属生物可利用态比例差异的原因主要包括元素本身的地球化学性质、来源和沉积物理化

采矿和冶炼工业等人为活动密集的干流中下游、支流(大环江下游和东小江)等河段, 表明龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 主要来源不仅包括有色金属采冶活动, 还有可能受城市生活废水排放和农业活动等影响. 因此第一主成分可以被解释为人为源. Tl 和 Ti 在第二主成分中具有较高的载荷, 并且它们之间也具有同源性特征. 龙江表层沉积物中 Ti 的含量在 0.11% ~ 0.41% 之间, 平均值为 0.30%, 接近广西土壤背景值(平均值为 0.45%)^[21]. 同时, Tl 在流域内表层沉积物中含量较低, 变化范围较小(0.28 ~ 1.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 接近背景值(0.782 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[21], 说明 Tl 与 Ti 类似, 主要来源于矿物、岩石自然风化等. 因此第二主成分可以被解释为自然源.

2.5 重金属的生物有效性

龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的潜在生物可利用态含量及百分比的空间变化特征如图 3 所示, 其变化范围值和平均值如表 5 所示. 大体上, 不同重金属和不同点位之间的重金属生物可利用率差异均比较大. 在干流中下游河段区域(从上游到下游: 15 ~ 5 号点位)和支流大环江下游(30 号点位) As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 相对富集程度较高的区域, 它们的平均生物可利用率分别达到 26%、51%、49%、38% 和 47%.

性质差异等^[15]. 图 5 为龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的 EF 值与元素潜在生物可利用率

间的散点图. 结果显示, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的 EF 值与元素潜在生物可利用率间均呈显著正相关关系. 进一步说明龙江沉积物中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 受人为活动影响显著; 与之相反, Tl 的 EF 值与元素潜在生物可利用率间相关性不显著, 表明 Tl 主要源于自然源的贡献. 已有研究证实受到人为活动影响的重金属污染土壤或沉积物中, 重金属生物可利用率更高^[33~35]. 图 4 中显示重金属高 EF 值点位主要分布在受人为活动如有色金属冶炼、城市污水排放、农业活动等影响强烈的区

域, 而这些点位重金属的生物可利用性比率也相对较高(图 3). 因此, 造成龙江表层沉积物中重金属高生物有效性的主要原因很可能是受人为来源的影响显著所致.

需要注意的是, As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 是龙江沉积物中污染程度和生物有效性最高的重金属, 同时, 由于 As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 对人体和其他生物具有高毒性^[35~36], 因此, As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 很可能更容易在龙江水生生物体内富集, 进而通过食物链传递, 最终在人体内蓄积.

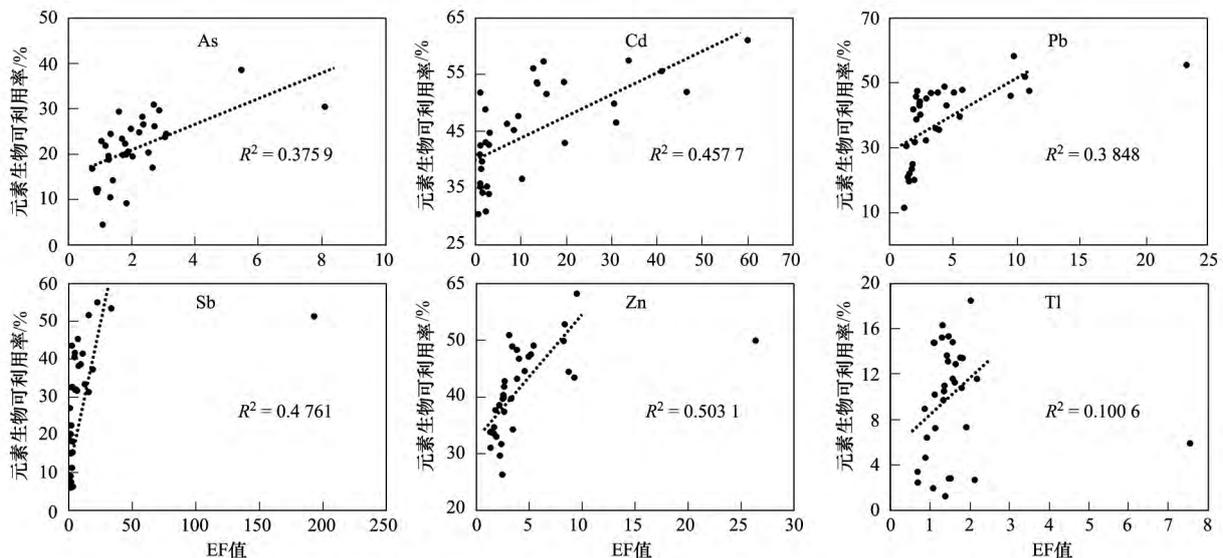


图 5 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl EF 值与元素潜在生物可利用率散点图

Fig. 5 Scatter diagram between EF values and the bioavailable concentration of As, Cd, Pb, Sb, Zn and Tl in the surface sediments of Longjiang River

3 结论

(1) 龙江表层沉积物中遭受到不同程度的重金属(As、Cd、Pb、Sb 和 Zn) 的污染, 污染区域主要在干流中下游和支流东小江和大环江下游. 而 Tl 则在流域内含量变化不大, 相对接近背景值.

(2) 富集因子分析表明, 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 分别有 39.5%、72.7%、69.7%、69.7%、71.8% 和 12.1% 样品中 EF 值大于 2, 达到中度污染水平以上. 6 种重金属的平均污染程度大小顺序为: Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl.

(3) 沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 主要来源于有色金属开采和冶炼等工业、城市生活污水排放以及农业活动等; 而 Tl 则主要来自矿物、岩石自然风化.

(4) 龙江表层沉积物中重金属的生物有效性主要受来源控制. 受到重金属污染严重区域(干流中

下游和大环江下游) 中重金属的生物有效性更高, 尤其是 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn, 很容易被水生生物体吸收富集, 并对人体健康构成潜在威胁. 亟需对龙江水环境污染问题引起重视, 采取科学有效的方法防治流域水质恶化, 保障流域居民饮水安全.

参考文献:

- [1] Long E R. Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1992, 24(1): 38-45.
- [2] Birch G, Taylor S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson Estuary, Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 227(2-3): 123-138.
- [3] 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.
- [4] 胥焘, 王飞, 郭强, 等. 三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1502-1508.
Xu T, Wang F, Guo Q, et al. Transfer characteristic and source

- identification of soil heavy metals from Water-Level-Fluctuating zone along Xiangxi River , Three-Gorges Reservoir Area [J]. *Environmental Science* ,2014 ,**35**(4) : 1502-1508.
- [5] 简敏菲,李玲玉,徐鹏飞,等. 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[J]. *环境科学* ,2014 ,**35**(5) : 1759-1765.
- Jian M F , Li L Y , Xu P F , *et al.* Spatiotemporal variation characteristics of heavy metals pollution in the water , soil and sediments environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland [J]. *Environmental Science* ,2014 ,**35**(5) : 1759-1765.
- [6] 毛志刚,谷孝鸿,陆小明,等. 太湖东部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估[J]. *环境科学* ,2014 ,**35**(1) : 186-193.
- Mao Z G , Gu X H , Lu X M , *et al.* Pollution distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments from the different eastern dredging regions of Lake Taihu [J]. *Environmental Science* ,2014 ,**35**(1) : 186-193.
- [7] 刘爱菊,孔繁翔,王栋. 太湖底泥疏浚的水环境质量风险性分析[J]. *环境科学* ,2006 ,**27**(10) : 1946-1952.
- Liu A J , Kong F X , Wang D. Water quality risk assessment for sediment dredging operations , Wulihu in Taihu Lake [J]. *Environmental Science* ,2006 ,**27**(10) : 1946-1952.
- [8] 齐鹏,余树全,张超,等. 城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估: 以永康市为例[J]. *环境科学* ,2015 ,**36**(12) : 4486-4493.
- Qi P , Yu S Q , Zhang C , *et al.* Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in urban surface water sediments from Yongkang [J]. *Environmental Science* ,2015 ,**36**(12) : 4486-4493.
- [9] 张晓健,陈超,米子龙,等. 饮用水应急除镉净水技术与广西龙江河突发环境事件应急处置[J]. *给水排水* ,2013 ,**39**(1) : 24-32.
- Zhang X J , Chen C , Mi Z L , *et al.* Emergent cadmium removal technology for drinking water and measures for environmental accident in Guangxi Longjianghe River [J]. *Water & Wastewater Engineering* ,2013 ,**39**(1) : 24-32.
- [10] 钟格梅,唐振柱,赵鹏,等. 龙江河镉污染事件卫生应急处置效果分析[J]. *环境与健康杂志* ,2013 ,**30**(3) : 258-260.
- [11] 朱飞,李彦旭,许振成,等. 龙江河水体与沉积物镉污染特征与潜在生态风险评估[J]. *环境污染与防治* ,2013 ,**35**(11) : 56-61 ,65.
- Zhu F , Li Y X , Xu Z C , *et al.* Evaluation of the cadmium contamination and its potential ecological risk of the sediments in Longjiang River [J]. *Environmental Pollution & Control* ,2013 ,**35**(11) : 56-61 ,65.
- [12] 易燃,蔡德所,张永祥,等. 龙江底栖硅藻群落特征及与环境因子的关系[J]. *环境科学与技术* ,2015 ,**38**(4) : 40-46 ,78.
- Yi R , Cai D S , Zhang Y X , *et al.* Benthic diatom assemblages distribution in Longjiang River , in relation to environmental factors [J]. *Environmental Science & Technology* ,2015 ,**38**(4) : 40-46 ,78.
- [13] 《中国河湖大典》编纂委员会. 中国河湖大典: 珠江卷[M]. 北京: 中国水利水电出版社,2013.
- Editorial Committee of Encyclopedia of Rivers and Lakes in China. *Encyclopedia of Rivers and Lakes in China: Section of Zhujiang River Basin* [M]. Beijing: China Water & Power Press ,2013.
- [14] Brady J P , Kinaev I , Goonetilleke A , *et al.* Comparison of partial extraction reagents for assessing potential bioavailability of heavy metals in sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin* ,2016 ,**106**(1-2) : 329-334.
- [15] Sahuquillo A , Rigol A , Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* ,2003 ,**22**(3) : 152-159.
- [16] Horowitz A J , Elrick K A , Callender E. The effect of mining on the sediment - trace element geochemistry of cores from the Cheyenne River arm of Lake Oahe , South Dakota , U. S. A. [J]. *Chemical Geology* ,1988 ,**67**(1-2) : 17-33.
- [17] Schropp S J , Lewis F G , Windom H L , *et al.* Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element [J]. *Estuaries* ,1990 ,**13**(3) : 227-235.
- [18] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream , Oahu , Hawaii [J]. *Environmental Geology* ,2000 ,**39**(6) : 611-627.
- [19] White K D , Tittlebaum M E. Metal distribution and contamination in sediments [J]. *Journal of Environmental Engineering* ,1985 ,**111**(2) : 161-175.
- [20] Loska K , Cebula J , Pelczar J , *et al.* Use of enrichment , and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd , Cu , and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland [J]. *Water , Air , and Soil Pollution* ,1997 ,**93**(1-4) : 347-365.
- [21] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1990.
- [22] Wilding L. Spatial variability: its documentation , accommodation and implication to soil surveys [A]. In: Nielsen D R , Bouma J (Eds.). *Soil Spatial Variability* [M]. Wageningen: Pudoc ,1985. 166-194.
- [23] Niu H Y , Deng W J , Wu Q H , *et al.* Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China [J]. *Journal of Environmental Sciences* ,2009 ,**21**(8) : 1053-1058.
- [24] Wang L , Wang Y P , Zhang W Z , *et al.* Multivariate statistical techniques for evaluating and identifying the environmental significance of heavy metal contamination in sediments of the Yangtze River , China [J]. *Environmental Earth Sciences* ,2014 ,**71**(3) : 1183-1193.
- [25] 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.
- [26] Liu C B , Xu J , Liu C G , *et al.* Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River , China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* ,2009 ,**82**(1) : 26-30.
- [27] Zhang L , Wang L , Yin K D , *et al.* Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and adjacent waters , China [J]. *Estuarine , Coastal and Shelf Science* ,2013 ,**133**: 182-192.
- [28] Wei X , Han L F , Gao B , *et al.* Distribution , bioavailability , and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment [J].

- Ecological Indicators ,2016 ,**61**: 667-675.
- [29] Resongles E , Casiot C , Freydier R , *et al.* Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb , Zn , Cd , Tl , Hg) and metalloid (As , Sb) enrichment in sediments of the Gardon River , Southern France [J]. Science of the Total Environment , 2014 ,**481**: 509-521.
- [30] Rodriguez-Iruretagoiena A , de Vallejuelo S F O , de Diego A , *et al.* The mobilization of hazardous elements after a tropical storm event in a polluted estuary [J]. Science of the Total Environment , 2016 ,**565**: 721-729.
- [31] N'guessan Y M , Probst J L , Bur T , *et al.* Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region , S-W France) : where do they come from? [J]. Science of the Total Environment , 2009 ,**407**(8) : 2939-2952.
- [32] Zhang Z Y , Li J Y , Mamat Z , *et al.* Sources identification and pollution evaluation of heavy metals in the surface sediments of Bortala River , Northwest China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety , 2016 ,**126**: 94-101.
- [33] Acosta J A , Gabarrón M , Faz A , *et al.* Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas [J]. Chemosphere , 2015 ,**134**: 328-337.
- [34] Lopes G , Costa E T S , Penido E S , *et al.* Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais , Brazil [J]. Environmental Science and Pollution Research , 2015 ,**22**(17) : 13442-13452
- [35] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry , bioavailability , and risks of metals [M]. New York: Springer-Verlag , 1986. 23-32.
- [36] Clemens S. Toxic metal accumulation , responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants [J]. Biochimie , 2006 ,**88** (11) : 1707-1719.