

滇池西白沙小流域沉积物重金属污染及来源研究

谢云,王延华,杨浩

(南京师范大学地理科学学院,江苏南京210023)

[摘要] 以滇池西白沙小流域为研究对象,研究沉积物中重金属Cu、Zn、Pb、Cd和Cr的污染状况和来源,结果表明:0~31 cm沉积柱对应沉积年代为1881~2011年,平均沉积速率约为0.20 cm/a。总体来说20世纪60年代之前各重金属在沉积物中的含量较低且较稳定,之后呈现上升趋势。随时间推移,越接近沉积物表层重金属环境风险越大。潜在生态危害指数法评价显示,Cu、Zn、Pb、Cd和Cr单一元素危害程度分别为:中等危害、中等危害、轻微危害、极强危害和轻微危害,危害指数RI整体表现为上升趋势,生态风险主要来自Cd元素。从不同重金属非稳定态含量来看,各重金属对环境产生生态危害风险大小顺序为Cd>Zn>Cu>Cr>Pb。小流域沉积物中Pb与Cu、Zn与Cr在0.05水平达到显著相关,相关系数分别为0.45和0.38。提取重金属污染来源的三个主成分,结合西白沙小流域所处的云南地区工矿业发展情况分析,该区域重金属污染主要来源为:钢铁化工废水排放贡献率为27.06%,矿业开采加工和交通运输降尘的贡献率为25.03%,矿业开采加工废水的贡献率为21.94%,其他来源占25.97%。

[关键词] 滇池,西白沙,沉积物,重金属

[中图分类号] X53 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2017)04-0120-09

Pollution and Sources Study of Heavy Metals in Sediments of Xi Baisha Small Watershed in Dianchi

Xie Yun, Wang Yanhua, Yang Hao

(School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Taking Xi Baisha small watershed in Dianchi as the study object, heavy metals of Cu, Pb, Cd, Zn and Cr pollution status and source in sediments were studied, and the results showed that: 0-31 cm samples time was 1881-2011 in the deposition, the average sedimentation rate was about 0.20 cm/a. The contents of heavy metals in sediments were generally lower and more stable before 1960, and then showed upward trends. As time went on, the closer to the surface of the sediments was, the greater the environmental risk of heavy metals was. The potential ecological hazard index method showed that the damage degree of single elements in Cu, Zn, Pb, Cd and Cr were moderate, moderate, minor, extreme and minor, and the hazard index RI showed an upward trend as a whole. The ecological risk of pollution mainly came from Cd elements. From the unstable content of different heavy metals, the heavy metals had great ecological harm to the environment. The order of risk was Cd>Zn>Cu>Cr>Pb. Pb and Cu, Zn and Cr in the sediments of the small watershed were significantly correlated at 0.05 level, and the correlation coefficients were 0.45 and 0.38. The extraction of three principal components of heavy metal pollution sources, analysed with industrial development in Yunnan area, the main sources of heavy metal pollution were: chemical wastewater emission of iron and steel accounted for 27.06%; mining processing and transportation of dust contribution rate was 25.03%, the contribution rate of mining processing wastewater was 21.94%, other sources accounted for 25.97%.

Key words: Dianchi, Xi Baisha, sediment, heavy metal

随着社会经济的发展,点源和面源污染造成湖泊沉积物中污染物增加日趋突出,沉积物已成为流域污染物重要的归趋方向和蓄积库^[1]。由于人类活动,大量重金属汇集进入水体,重金属在水体中具有较高的稳定性和难降解性,会在沉积物中长期积累并储存下来,成为水体的污染内源,在一系列物理、化学、生物

收稿日期:2017-08-20.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41030751)、国家自然科学基金面上项目(41673108)。

通讯联系人:谢云,讲师,研究方向:生态环境修复。E-mail: xieyun@njnu.edu.cn

等的作用下,持续危害水体生态环境,并通过食物链危害人类健康. 湖泊重金属污染已经成为严重的环境问题之一^[2-4].

滇池流域是以滇池为中心,以滇池各水系覆盖范围的相对独立的自然生态系统,由于特殊的地理位置和较为封闭的生态运行系统,滇池流域同时具有高生态价值和高脆弱性的特点^[5-6]. 随着社会发展,流域环境因人类工农生产、城市生活大量的影响,污染和生态退化加剧,目前流域面临水资源短缺、水土流失以及环境污染等生态环境问题,严重阻碍流域社会经济发展. 从区域可持续发展角度出发,研究沉积物中重金属的含量和分布情况,是评定区域生态环境状况的基础工作,尤其在人类活动剧烈的区域,对重金属来源的识别是污染源控制及生态环境治理的关键环节.

1 研究区域和研究方法

1.1 研究区域概况和样品采集

西白沙水库位于滇池北部($102^{\circ}67'E$, $24^{\circ}12'N$)昆明市五华区. 小流域径流面积 11.5 km^2 ,总库容 275 万 m^3 ,是昆明主城区盘龙江以西主要的防洪、排污河道新河流域上段流经的重要水库. 水库始建于1957年11月,1958年3月竣工,用以拦蓄西白沙河水灌溉农田^[7]. 所在地区属于亚热带半湿润季风高原气候,年平均气温 $13.5\sim 15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,年平均降水量约为 $1\ 000.5\text{ mm}$,年日照时 $2\ 327.5\text{ h}$,年蒸发量 $1\ 856.4\text{ mm}$,最大风速 40 m/s ,多西南风.

2011年8月开展采样工作. 选取人类干扰和自然扰动小的位置,采集集水区沉积柱4个. 采集方法是使用奥地利生产的聚丙烯筒式沉积物取样器(内径约 6 cm ,长 60 cm),采集后置于采样器同口径的PVC管(长 60 cm)中,两端用橡皮塞密封,运输过程中避免扰动,实验室中置于超低温冰箱中冰冻保存,其温度设置为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷冻时间为 48 h . 之后剥去冻裂的聚丙烯外壳,柱心部分以 0.8 cm 间距截分后冷冻干燥备用. 研究区域和样点采集见图1.

1.2 样品测试与分析

1.2.1 重金属含量及形态分析

5种重金属铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)和锌(Zn)含量采用原子吸收分光光度法(GB/T 17138-1997,GB/T 17140-1997)测定,试验中使用的试剂均为优级纯,分析仪器为Perkin Elmer公司生产的AA800型原子吸收光谱仪. 重金属形态分析采用Rauret等人在欧共体BCR三步法的基础上提出的四步连续提取法,该方法将元素形态分为4种:乙酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态. 因为残渣态量大,故只做前三步,用总的含量减去可交换态、还原态和可氧化态,使得残渣态总量^[8].

1.2.2 ^{210}Pb 比活度分析和定年

将分割后的沉积物样品冷冻干燥、研磨并过 0.15 mm 筛;取样品 10.0 g 装满同一规格的塑料容器中封闭 20 d ,使 ^{226}Ra 和 ^{210}Pb 处于永久衰变平衡体系,然后利用高纯锗 γ 谱仪(GWL-120-15,USA)进行放射性核素的测量. 样品测量时间 $\geq 40\ 000\text{ s}$ (实时). 样品的 ^{210}Pb 总含量根据 46.5 keV 谱峰面积求算, ^{226}Ra 含量根据 ^{214}Pb 的谱峰面积(351.9 keV)求算,半衰期极短的 ^{214}Pb 是 ^{222}Rn 的衰变产物. 样品的 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 含量是 ^{210}Pb 的总含量与 ^{226}Ra 含量的差值.

大气中的 ^{210}Pb 通过干、湿沉降进入水体并蓄积在沉积物中. 沉积物中蓄积的这部分 ^{210}Pb 因不与其母体 ^{226}Ra 共存和平衡,统称为过剩 ^{210}Pb (用 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 表示). 通过沉积物中不同层节样品的 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度分析,

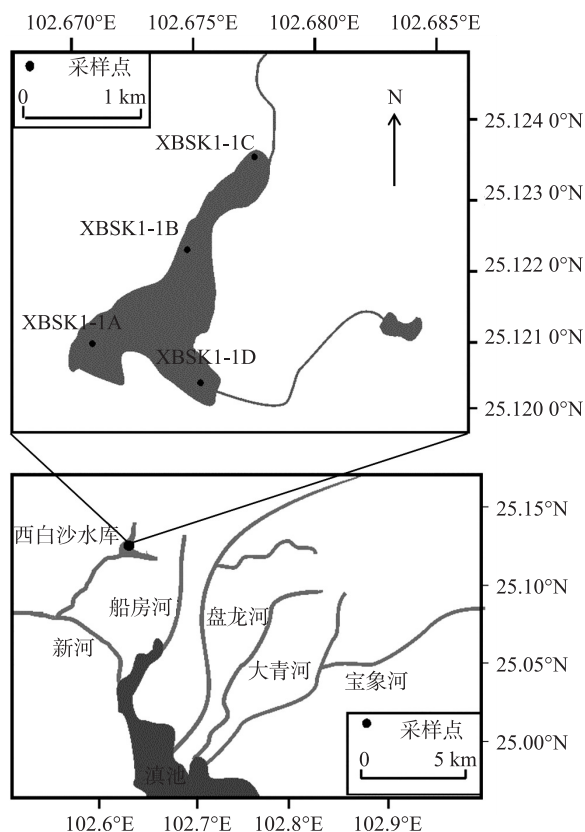


图1 西白沙采样点分布图

Fig. 1 Sampling points in watershed

便可计算沉积速率或某一层节的沉积年龄^[9-10]. 在该研究中,水库受人类活动干扰强度大,沉积速率存在多变性,故采用 CRS(稳恒沉积通量)计年模式来计算水库沉积柱芯的年代序列:

$$Tx = \lambda^{-1} \ln(A_0/A_x),$$

式中, T 为沉积物某一层所对应的沉积年代; A_0 为沉积柱芯 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 总的累计输入量 (Bq/cm^2); x 为沉积物深度; A_x 为沉积物柱芯 x 深度以下各层沉积物中 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 的累计输入量; λ 为 ^{210}Pb 放射性衰变常数, $\lambda = 0.031\ 14/\text{a}$.

1.3 数据统计分析

本次研究采用 SPSS18.0 分析软件对涉及的相关性、主成分进行分析. 利用 EXCEL2007 软件进行图表分析.

2 结果

西白沙小流域面积较小,采样期间由于连续干旱,处于枯水期,湖库面积仅 $0.5\ \text{km}^2$ 左右. 同时,在对 4 个沉积柱样进行理化指标检测和分析中发现,各沉积柱沉积特征相似,为此选取其中一个代表性的样点 (XBSK1-1D) 进行深入探讨.

2.1 沉积年代和沉积速率

采用稳恒放射性通量模式,确定本研究流域沉积物深度 $0\sim 31\ \text{cm}$ 样品对应沉积年代为 1881-2011 年,跨度约为 130 年,见图 2.

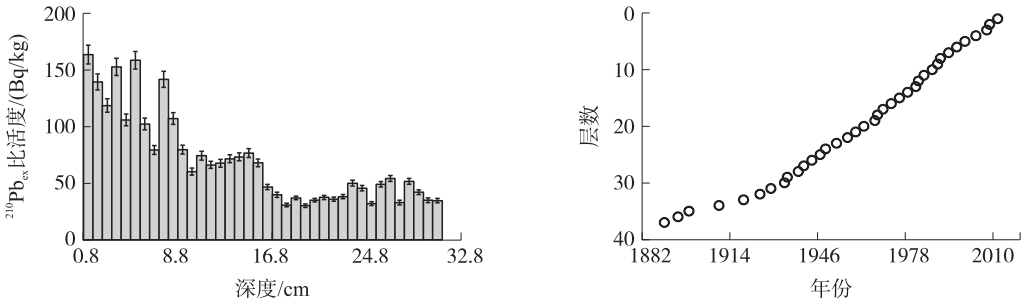


图 2 沉积柱样 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 含量的剖面变化特征和年代分布

Fig. 2 Trends of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and sediment deposition by the CRS model in the profile samples from deposition column

利用 CRS 模式计算沉积物的沉积速率,得到 $0\sim 31\ \text{cm}$ 沉积物的沉积速率在 $0.02\sim 0.49\ \text{cm}/\text{a}$ 之间变化,平均沉积速率约为 $0.20\ \text{cm}/\text{a}$,整体上,沉积速率随时间变化呈指数增加. 沉积速率随年代变化见图 3. 1881-1940 年,沉积速率稳定在较低水平,这期间的平均速率为 $0.05\ \text{cm}/\text{a}$. 以后随着流域人口增加,垦荒等活动增加,流域水土流失加剧,沉积速率缓慢增大,到 1963 年,达到 $0.25\ \text{cm}/\text{a}$,增长了约 5 倍,最后在 1963-1967 年经历了短暂的回落后,又开始增加,到 1983 年,沉积速率达到 $0.41\ \text{cm}/\text{a}$,至 2000 年,沉积速率呈现在高位剧烈波动.

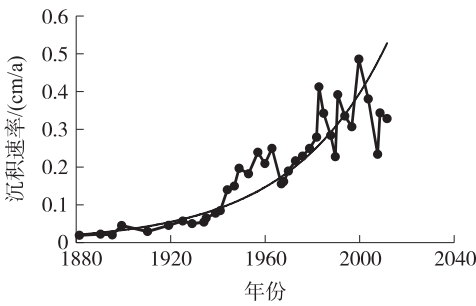


图 3 1881-2011 年西白沙沉积物沉积速率分布

Fig. 3 Fluctuation of sediment accumulation rates during 1881-2011

2.2 重金属总量年代分布

利用原子吸收光谱,检测西白沙小流域沉积柱分层样品中 5 种重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Cr 的含量,将每种重金属含量对年代作图,结果如图 4 所示. 对比该区域重金属元素土壤背景值,在所研究时间范围内 (1881-2011 年),沉积柱中的 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Cr 都呈现富集状态. 这与研究者王心宇^[11]、焦伟^[12]以及滑丽萍^[13]得到的结果是相似的. 在较早时间段内,都处于较稳定的、较低含量的状态,约在 1960 年之后,5 种金属元素都出现了较高速的富集. 各重金属富集状况存在差异,其中 Cu、Zn 和 Pb 在 1970-1980 年期间出现峰值,Cd 和 Cr 一直处于上升状态. 各重金属的含量的变化与当地社会、经济、人口等的变化和发展有紧密的联系.

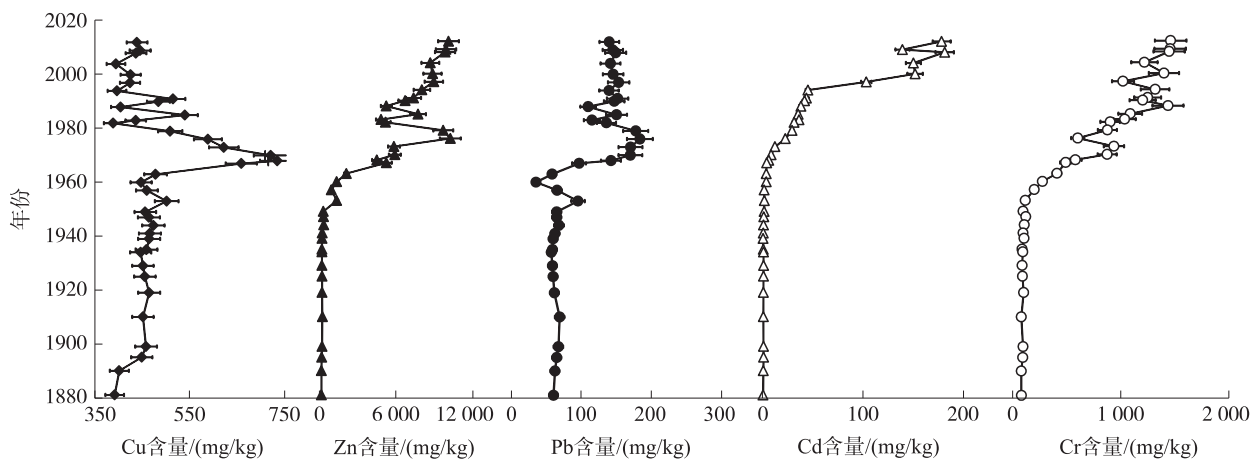


图 4 西白沙小流域沉积物中重金属含量年代分布

Fig. 4 The content of five heavy metals in different years of the sedimentary layers

2.3 重金属形态年代分布

利用 BCR 多级提取法定义重金属的 4 种形态:乙酸可提取态(碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化结合态)、可氧化态(有机物硫化物结合态)和残渣态(矿物晶格态). 图 5 是沉积物中 5 种重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Cr 的 4 种形态的含量在研究时间区间(1881–2011 年)的分布情况.

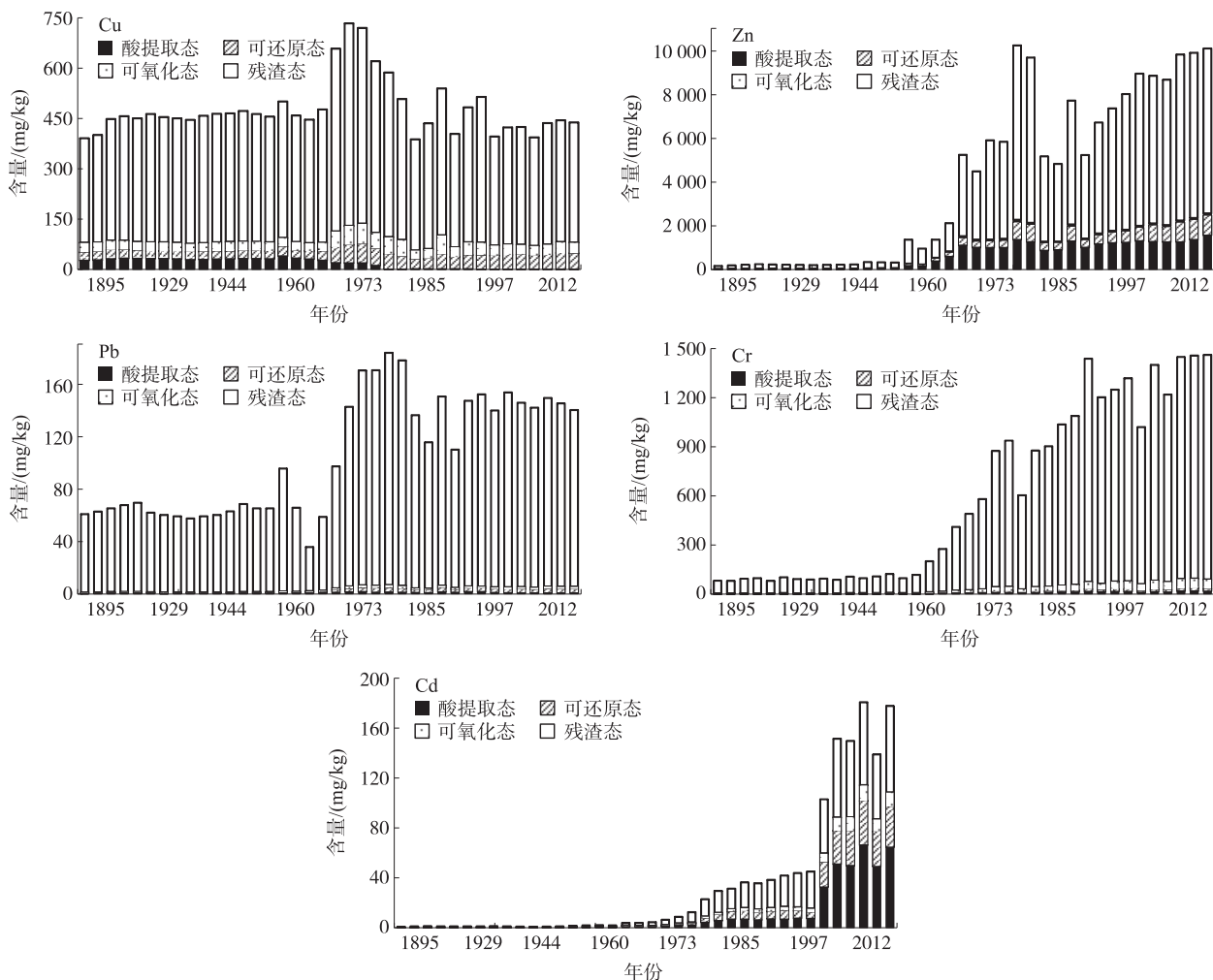


图 5 沉积物重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Cr 酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态的含量在 1881–2011 年期间的分布
Fig. 5 Distribution of extractable, reducible, oxidizable and residual fractions of heavy metals Pb, Cu, Zn, Cd and Cr in sediments during the period 1881–2011

观察 5 种重金属可还原态和可氧化态含量的变化,可以发现除了 Zn 元素,Pb、Cu、Cd 和 Cr 元素的可还原态和可氧化态含量都随时间增加而增加,Zn 元素的可还原态比例随时间增加而增加,而其氧化态却随时间增加而减小. 因为 Zn 元素较活泼,其氧化态是与有机质和硫元素形成的络合物,在氧化条件下,Zn 元素可以释放,参与环境物质交换和迁移,推测流域环境氧化电位降低,最活泼的 Zn 元素受到影响,而逐渐释放.

3 讨论

3.1 沉积物重金属潜在生态危害评价

采用 Hankanson^[14-15]提出的潜在生态危害指数法对西白沙流域沉积物中多种重金属污染状况进行评价,计算方法如下:

$$RI = \sum E_r^i = \sum T_r^i \times C_z^i / C_n^i,$$

式中, E_r^i 为第 i 种沉积物重金属潜在生态危害系数; C_z^i 为第 i 种沉积物重金属浓度实测值; C_n^i 为第 i 种重金属计算所需的参比值,本文引用全球工业化以前沉积物中重金属的最高背景值:Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 分别取值为 30.0、80.0、25.0、0.5、60.0 mg/kg; T_r^i 为第 i 种金属的毒性响应系数:Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 分别取值为 5、1、5、30、2. 对照评价标准(表 1 和表 2),评价结果见表 3.

表 1 重金属潜在生态危害系数 E_r^i 等级

Table 1 Potential ecological risk factor E_r^i with ecological risk level

E_r^i	$E_r^i < 40$	$40 \leq E_r^i < 80$	$80 \leq E_r^i < 160$	$160 \leq E_r^i < 320$	$E_r^i \geq 320$
评价等级	轻微	中等	强	很强	极强

表 2 重金属潜在生态危害指数 RI 等级

Table 2 Potential ecological risk index RI with ecological risk level

RI	$RI < 150$	$150 \leq RI < 300$	$300 \leq RI < 600$	$RI \geq 600$
危害程度	低度	中等	强	严重

表 3 沉积物中重金属潜在生态危害评价结果

Table 3 Resultes of potential ecological risk evaluation on heavy metals in surface sediment

年份	潜在生态危害系数 E_r^i					危害指数 RI	危害程度
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr		
2012	73.08	126.25	28.12	10 680.30	48.77	10 956.10	严重
2009	74.17	123.75	29.01	8 340.21	48.63	8 615.55	严重
2008	72.71	122.82	29.82	10 860.08	48.33	11 133.68	严重
2004	65.68	108.33	28.35	8 994.04	47.34	9 243.70	严重
2000	70.84	110.56	29.10	9 096.20	46.72	9 353.22	严重
1997	70.64	111.83	30.67	6 180.32	45.74	6 438.88	严重
1994	66.03	100.14	27.93	2 699.00	44.00	2 936.90	严重
1991	85.78	92.03	30.37	2 622.31	41.67	2 871.85	严重
1990	80.59	83.85	29.41	2 501.42	40.13	2 735.38	严重
1988	67.33	65.24	21.97	2 295.02	37.97	2 487.51	严重
1985	89.97	96.39	30.05	2 127.06	36.30	2 379.71	严重
1983	72.62	60.21	23.06	2 173.28	34.57	2 363.66	严重
1982	64.66	64.46	27.18	1 877.31	30.10	2 063.80	严重
1979	84.76	121.07	35.56	1 760.23	29.23	2 030.42	严重
1976	98.01	127.92	36.73	1 360.11	26.77	1 649.03	严重
1973	103.61	72.82	34.06	739.80	24.60	974.89	严重
1970	120.16	73.70	34.02	513.05	22.50	763.38	严重
1968	122.48	55.98	28.49	373.82	19.33	600.08	严重
1967	109.77	65.43	19.41	252.62	16.33	463.54	强
1963	79.62	26.32	11.71	220.81	10.33	348.78	强
1960	74.50	16.87	7.11	220.04	9.17	327.25	强
1957	76.54	11.72	13.12	99.61	3.99	204.97	中等
1953	83.50	16.88	19.09	107.43	3.87	230.74	中等
1949	75.97	3.84	13.01	99.62	3.18	195.59	中等
1947	77.25	3.94	13.45	73.21	3.69	171.08	中等

续表 3 Table 3 continued

年份	潜在生态危害系数 E_i^p					危害指数 RI	危害程度
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr		
1944	78.83	4.07	13.65	56.40	3.55	156.50	中等
1941	77.60	2.76	12.53	44.42	3.18	140.47	低度
1939	77.33	2.56	12.11	34.21	3.49	129.58	低度
1935	76.42	2.44	11.80	44.42	2.87	137.93	低度
1934	74.35	2.36	11.45	56.43	3.10	147.66	低度
1929	75.17	2.43	11.80	61.83	2.90	154.10	中等
1925	75.83	2.53	12.10	56.42	3.01	149.77	低度
1919	77.32	2.65	12.33	54.04	3.37	149.67	低度
1910	75.17	2.90	13.85	49.80	2.64	144.36	低度
1899	76.25	2.55	13.50	55.21	3.19	150.69	低度
1895	74.75	2.19	13.00	61.83	3.08	154.82	低度
1890	66.83	1.89	12.50	47.42	2.64	131.26	低度
1881	65.24	1.95	12.12	28.21	2.68	110.19	低度
均值	79.78	49.89	20.86	2 024.00	20.08	2 194.65	严重

Cu 的潜在生态危害系数 E_i^p 值在 65.24~122.48 之间,均值 79.78,属于中等危害;Zn 的潜在生态危害系数 E_i^p 值在 1.89~127.92 之间,均值 49.89,属于中等危害;Pb 的潜在生态危害系数 E_i^p 值在 7.11~36.73 之间,均值 20.86,属轻微危害;Cd 的潜在生态危害系数 E_i^p 值在 28.20~10 680.00 之间,均值 2 024.00,属极强危害;Cr 的潜在生态危害系数 E_i^p 值在 2.64~48.77 之间,均值 20.08,属轻微危害. 单一重金属污染的潜在生态危害: Cd>Cu>Zn>Pb≈Cr.

各重金属污染对 RI 的贡献百分比见图 6. 整体来说,流域早期的污染主要由 Cu 和 Cd 决定,而近 60 年来,Cd 几乎成为流域沉积物重金属环境风险的主导因素,从均值来看,Cd、Cu、Zn、Pb、和 Cr 5 种重金属对潜在生态危害评价指数 RI 的贡献率分别为:92.25%、3.64%、2.27%、0.95%和 0.91%. 由此可见,沉积物中重金属污染生态风险主要来自 Cd 元素.

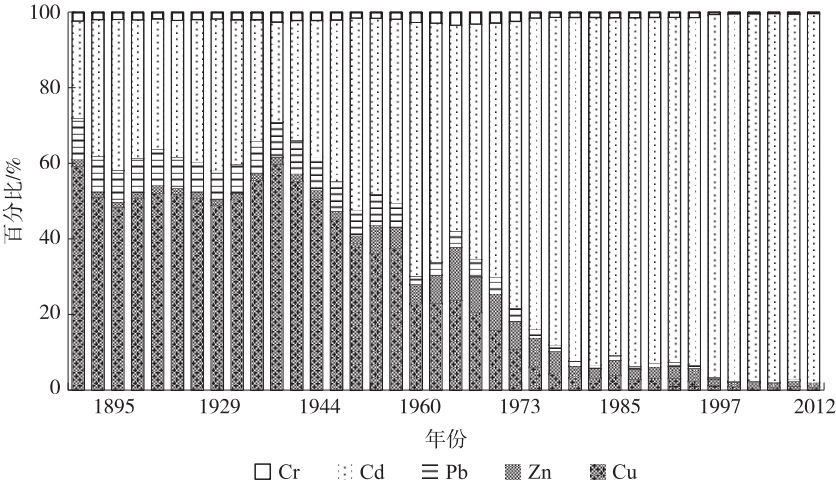


图 6 西白沙流域沉积物中 5 种重金属对潜在生态危害评价指数的贡献率

Fig. 6 Contribution rate of five heavy metals to the potential ecological risk evaluation in surface sediments

1881–2011 年期间,危害指数 RI 整体表现为上升趋势,1940 年之前,沉积物重金属污染小,潜在生态风险呈现低度危害,1940–1960 年,随着小流域周围人口的增加、工农业经济的发展, RI 开始增加,污染的潜在生态风险也在逐步增加,1960 年以来,由于受到 Cd 元素污染剧烈变化的影响, RI 值大幅度增加,沉积物潜在生态风险严重.

3.2 沉积物重金属形态环境风险分析

酸提取态是可以直接参与水环境交换的状态,也是对环境影响最大的一种形态,酸提取态所占比例决定了其对环境产生的直接风险. 文献[16]给出了酸提取态所在比例的环境风险评价指标:当酸提取态所占比例小于 1%时,为无风险;小于 10%大于 1%时,为低风险;小于 30%大于 10%时,为中风险;小于 50%大于 30%为高风险,大于 50%为极高风险. 进一步研究图 5 各重金属不同形态的分布,Pb 在研究时间区间

内的酸提取态都在无风险范围内;Cr 的酸提取态在 1990 年以前稳定在无风险范围内,之后维持在 1%附近波动;Zn 的酸提取态所占比例在所研究时间内全部大于 1%,1950 年以前低于 10%,属于低风险,之后上升,在 1971 年达到 22.09%后小幅降低,这期间均属于中风险;Cd 元素在 1950 年前酸提取态所占比例小于 10%大于 1%,属于低风险,之后上升至 2002 年,这时期所占比例在 30%以内,属于中风险,至 2012 年前,占比上升接近 50%,属于高风险. Cu 元素的酸提取态变化与上述 4 种重金属不同,在较早时期含量较高,1960 年之前维持在 6%~7%左右,属于低风险,之后 20 年维持在 1%~2%左右,近 30 年,都小于 1%,属于无风险,这可能由于沉积物中 Cu 元素的来源发生了变化,或者流域环境发生了改变,导致沉积物中的 Cu 元素的活性减小. 总体来说,随着埋藏时间(深度)的增加,重金属化学活性降低,酸提取态比例减少,残渣态比例增加,对环境的风险也变小,因此越接近沉积物表层,重金属的化学和生物活性越大,越易对环境产生危害.

乙酸可提取态主要是以碳酸盐结合的形式存在,最具生物有效性,迁移性很强,容易从沉积物中释放出来,影响水生生物;可还原态与可氧化态的迁移性也较强,在一定的环境条件下,也会从沉积物中释放. 因此,乙酸可提取态、可还原态、可氧化态又合称为“非稳定态”. “非稳定态”是生物直接有效或潜在有效的重金属,其含量高低不仅可以表征重金属的潜在污染特征,同时也说明了水-沉积物交换反应过程中,重金属活化迁出的难易程度及其二次污染的可能性. 进一步研究沉积物中重金属的非稳定态在重金属总量中的占比,以每种重金属各形态的总量平均值计算,结果见图 7.

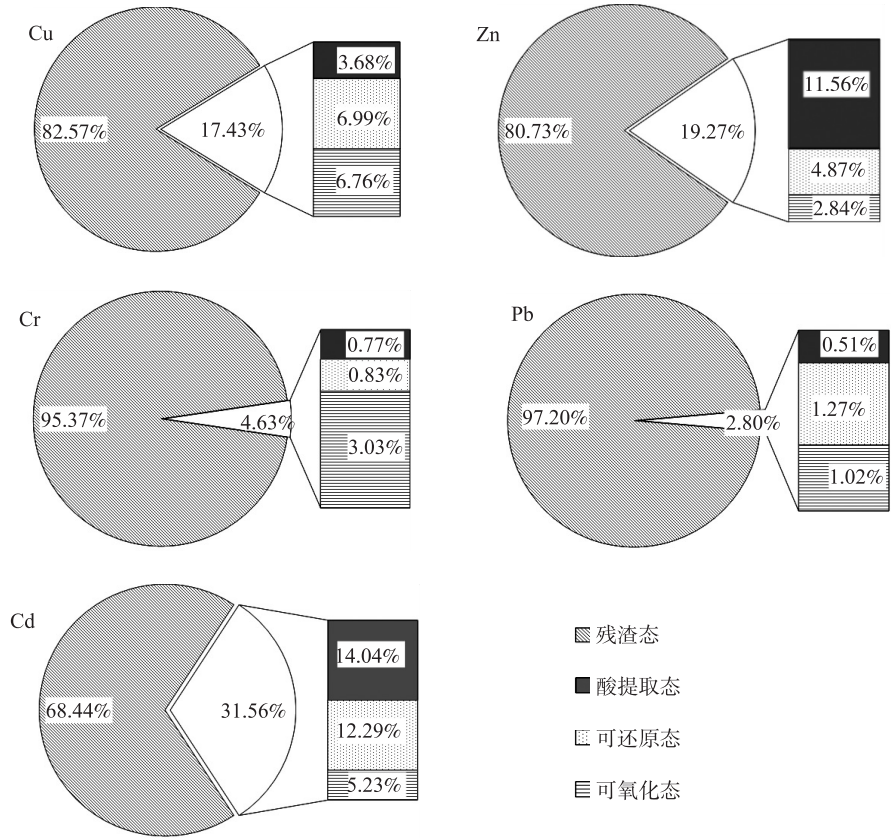


图 7 沉积物重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Cr 的残渣态和非稳定态(酸提取态、可还原态和可氧化态)所占百分比

Fig. 7 The percentages of residual and unstable (acid, extractable and oxidizable) fractions of heavy metals Pb, Cu, Zn, Cd and Cr in sediments

非稳定态占比大小顺序为 Cd>Zn>Cu>Cr>Pb. 如果以非稳定态的占比来评价重金属对环境的生态风险,该流域沉积物风险大小顺序为 Cd>Zn>Cu>Cr>Pb. 这与重金属元素潜在生态风险评价顺序不同. 这是因为潜在生态风险评价是给定了固定的金属毒性响应系数,并且更多地考虑污染物的总量,而非稳态的含量与总量除了存在相关性^[13],还与该重金属元素实际所处的环境有关,比如氧化还原电位、pH 值以及温度等条件,从非稳定态含量来考察重金属的环境风险,考虑了重金属与环境之间的化学释放过程,可以更直观地评价重金属在当下所处环境中的毒性.

3.3 沉积物重金属来源分析

沉积物重金属的来源可以分为自然来源和人为来源两类. 通常认为沉积物中重金属的自然来源主要包括岩石风化、侵蚀,水土流失,森林燃烧以及火山喷发等,其中以岩石风化、侵蚀和水土流失为主要自然来源. 随着经济社会高速发展,人为活动强度不断增加,重金属人为来源逐渐占主导. 人为来源主要包括工业“三废”排放;农田废水排放;城市生活污水排放;汽车尾气,交通扬尘等^[17-19].

3.3.1 相关性分析

利用 SPSS 软件,分析沉积物中 5 种重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的相关性,结果见表 4. Cd 元素含量与其他 4 种重金属含量的变化相关性低,推测其与其他 4 种重金属来源不同. Pb 与 Cu、Zn 与 Cr 都在 0.05 水平达到显著相关,相关系数为 0.45 和 0.38 说明它们分别存在同源的可能性,且可能产生复合性污染.

Pb 污染的第一个主要来源是石化燃料产生的工业废气,其次,Pb 污染还产生于冶炼、制造和使用铅制品的工矿企业所排出的含铅废水、废气和废渣,尤其是含铅矿的开采和冶炼. 此外,传统汽油生产工艺中以四乙基铅作为防爆剂,每升汽油含铅 200~500 mg. Cu 及其化合物污染的主要来源是铜锌矿的开采和冶炼、金属加工、机械制造、钢铁生产、塑料电镀铜化合物生产等产生的铜化合物. 农业施用农药和杀虫剂,也会大量增加土壤和沉积物中铜的含量. 本研究中 Pb 虽然在 20 世纪 60 年代之后快速上升,但是总量不高,污染进程较慢;相关性分析沉积物中 Pb 与 Cu 有显著相关性,意味着它们有相同来源,并且由此推断,两者的来源可能是矿石开采和冶炼产生的废气粉尘沉降.

表 4 西白沙小流域沉积柱中 5 种重金属的皮尔逊相关系数

	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr
Cd	1				
Pb	-0.21	1			
Cu	0.11	0.45 *	1		
Zn	-0.03	0.07	0.09	1	
Cr	-0.09	-0.02	-0.08	0.38 *	1

* 在 0.05 水平(单侧)上显著相关.

Zn 是自然界中分布较广的金属元素,主要以硫化锌、氧化锌状态存在. 锌与很多元素如铅、铜、镉的矿物共生. 锌化合物在机器制造工业中用于金属电镀,在木材加工中用于木材防腐,在油漆工业中用于生产锌颜料、白色涂料和白色立德粉颜料. Cr 的污染主要由工业引起. 铬的开采、冶炼、铬盐的制造、电镀、金属加工、制革、油漆、颜料、印染工业以及燃料燃烧排出的含铬废气、废水和废渣等都是铬污染源. Zn 与 Cr 相关性高,并且其在沉积物中含量较高,提示它们可能来自化工、冶金工业废水,例如电镀废水的排放.

Cd 是相对稀有的重金属元素,是典型的分散元素,在自然界中镉常与锌、铅共生,水体中 Cd 的污染主要来自地表径流和工业废水. 硫铁矿石制取硫酸和由磷矿石制取磷肥时排出的废水中含镉较高,每升废水含镉可达数十至数百微克,含镉废渣堆积,使镉的化合物进入土壤和水体. 结合小流域资源现状以及小流域经济发展情况,可知小流域周围磷矿资源丰富,且不是主要农业区,Cd 的含量与锌、铅相关性弱,因此本区域土壤和沉积物中 Cd 可能来自磷矿工业废水.

3.3.2 主成分分析

对西白沙沉积柱 5 种重金属含量进行主成分分析,结果见表 5. 5 种重金属共提取出 3 个主成分,这 3 个主成分揭示了表层沉积物中 5 种重金属 74.03% 的影响因子,3 个主成分分别解释了总因子的 27.06%、25.03% 和 21.94%.

第一主成分的贡献率为 27.06%,其中 Pb、Zn、Cr 有较高的正荷载. 云南的铅锌矿产资源十分丰富,现铅锌保有储量均居全国之首. 该区域有会泽铅锌矿、澜沧老厂铅锌矿和昆明冶炼厂、个旧鸡街冶炼厂等大型矿业企业. 大量的开采和冶炼工业排放,造成区域沉积物

表 5 西白沙沉积物重金属主成分分析结果

Table 5 Principal component analysis of heavy metals in sediments of Xi Baisha

重金属元素	主成份		
	1	2	3
Cd	-0.46	0.08	0.78
Pb	0.60	0.55	-0.26
Cu	0.13	0.67	0.27
Zn	0.64	-0.31	0.23
Cr	0.51	-0.63	0.16
方差(%)	27.06	25.03	21.94
累积方差(%)	27.06	52.09	74.03

中 Pb、Zn 累积和污染。Cr 是典型的钢铁化工废水成分,因此,第一主成分揭示了此区域沉积物中重金属很可能来自钢铁化工废水的排放。

第二主成分贡献率 25.03%,Cu、Pb 正荷载较高,Cr 负荷载较高。在相关性分析里已讨论,沉积物中 Cu、Pb 可能来源于工矿排放。西白沙所在的滇池流域内铜铅矿丰富,但是在沉积物中铜铅的富集并没有其他重金属严重,与此同时 Cr 负荷载较高,可见这一主成分揭示的是沉积物中有部分 Cu、Pb 很可能是来自周围矿山开采、金属冶炼的废气粉尘沉降,而不是来自污水排放。

第三主成分贡献率 21.94%,其中 Cd 的荷载较高。结合相关性分析的结果,Cd 与其他重金属没有显著相关性。因此,第三主成分主要揭示的是 Cd 的来源,考虑到沉积物中 Cd 的含量远高于背景值,这样高浓度的富集和污染应该是矿业生产(如磷矿冶炼)过程中产生的。

从西白沙小流域所处的云南地区工矿业发展来看:该区域金属矿和非金属矿非常丰富,分布有铅、锌、锑、铜、铟、镉、磷等资源。其中,有色金属矿产锡矿集中分布在个旧、文山和保山地区;铅锌矿主要分布在滇西、滇南地区;铜矿现已建成东川(在昆明上游)、易门、牟定、大姚等4个大中型矿区;锑矿主要分布在滇东南、滇西地区。滇池周围是全国主要的磷矿产区之一,含昆明四周 60 km 范围内,面积近 1.2 万 km² 地区,共有 52 处磷矿,占全省保有储量 68.64%。结合以上各来源贡献分析,可以推断该区域重金属污染主要来自矿山开采和金属冶炼加工业的废水排放,其中钢铁化工废水排放贡献率为 27.06%,矿业开采加工和交通运输降尘的贡献率为 25.03%,来自矿业开采加工废水的贡献率为 21.94%,其他来源占 25.97%,可能来自生活污水和农业面源污染。

4 结论

(1)西白沙小流域沉积物 0~31 cm 样品对应沉积年代为 1881–2011 年,沉积速率在 0.02~0.49 cm/a 之间变化并呈现明显增大趋势。

(2)5 种重金属在 1960 年之前含量较低且较稳定,之后总体呈现增大趋势。Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 潜在生态危害系数 E_i^p 均值分别为 79.78、49.89、20.86、2 024.00 和 20.08,危害程度分别为:中等危害、中等危害、轻微危害、极强危害和轻微危害。 RI 整体表现为上升趋势,生态风险主要来自 Cd 元素,越接近沉积物表层重金属环境风险越大。从不同重金属非稳定态含量来看,对环境产生生态危害风险大小顺序为 $Cd > Zn > Cu > Cr > Pb$ 。

(3)小流域沉积物中 Pb 与 Cu、Zn 与 Cr 在 0.05 水平达到显著相关,相关系数为 0.45 和 0.38;通过主成分分析提取重金属污染来源的 3 个主成分,结合西白沙小流域所处的云南地区工矿业发展情况分析,该区域重金属污染主要来源:钢铁化工废水排放贡献率为 27.06%,矿业开采加工和交通运输降尘的贡献率为 25.03%,矿业开采加工废水的贡献率为 21.94%,其他来源占 25.97%。对于该地区重金属分布与实际污染源的关系,还需要进一步的研究。

[参考文献]

- [1] JAIN C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India[J]. Water research, 2004, 38(3): 569–578.
- [2] WANG Z, YAO L, LIU G, et al. Heavy metals in water, sediments and submerged macrophytes in ponds around the Dianchi Lake, China.[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2014, 107(9): 200–206.
- [3] WU S, HAN R, YANG H, et al. A century-long trend of metal pollution in the Sheyang River, on the coast of Jiangsu(China), reconstructed from sedimentary record[J]. Chemistry and ecology, 2016, 33(1): 1–17.
- [4] ZHANG Y, GAO X. Rare earth elements in surface sediments of a marine coast under heavy anthropogenic influence: the Bohai Bay, China[J]. Estuarine coastal and shelf science, 2015, 164: 86–93.
- [5] 李梁, 胡小贞, 刘娉婷, 等. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2010, 30(S1): 46–51.
- [6] 刘勇, 朱元荣, 吴丰昌, 等. 滇池沉积物中重金属污染特征及其生态风险评估[J]. 生态环境学报, 2014, 23(7): 1 181–1 186.
- [7] 昆明市水利志编纂委员会. 昆明水利志[M]. 昆明: 云南人民出版社, 1997: 280–281.

(下转第 136 页)

- [23] COLLINS H P, ELLIOTT E T, PAUSTIAN K, et al. Soil carbon pools and fluxes in long-term corn belt agroecosystems[J]. Soil biology and biochemistry, 2000, 32(2): 157-168.
- [24] 傅华, 陈亚明, 王彦荣, 等. 阿拉善主要草地类型土壤有机碳特征及其影响因素[J]. 生态学报, 2004, 24(3): 469-476.
- [25] NAVAS A, GASPAR L, QUIJANO L, et al. Patterns of soil organic carbon and nitrogen in relation to soil movement under different land uses in mountain fields(South Central Pyrenees)[J]. Catena, 2012, 94(94): 43-52.
- [26] LIANG Q, CHEN H, GONG Y, et al. Effects of 15 years of manure and inorganic fertilizers on soil organic carbon fractions in a wheat-maize system in the North China Plain[J]. Nutrient cycling in agroecosystems, 2012, 92(1): 21-33.
- [27] 刘艳丽, 李成亮, 高明秀, 等. 不同土地利用方式对黄河三角洲土壤物理特性的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(15): 183-190.
- [28] 张阳. 黄河下游典型土地利用方式下土壤碳、氮分布与变化机制研究[D]. 开封: 河南大学, 2015.
- [29] HESHMATI M, ARIFIN A, SHAMSHUDDIN J, et al. Predicting N, P, K and organic carbon depletion in soils using MPSIAC model at the Merek catchment, Iran[J]. Geoderma, 2012, s 175/176(3): 64-77.
- [30] 宋金明, 李学刚, 邵君波, 等. 南黄海沉积物中氮、磷的生物地球化学行为[J]. 海洋与湖沼, 2006, 37(4): 370-376.
- [31] 王晓燕, 王一岫, 王晓峰, 等. 密云水库小流域土地利用方式与氮磷流失规律[J]. 环境科学研究, 2003, 16(1): 30-33.
- [32] 杨艳芳, 邵婷, 吕梦宇, 等. 龙窝湖湿地不同土地利用方式土壤养分和重金属污染特征[J]. 生态学杂志, 2014, 33(5): 1312-1318.

[责任编辑: 丁 蓉]

(上接第 128 页)

- [8] 陈明, 蔡青云, 徐慧, 等. 水体沉积物重金属污染风险评价研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6): 1069-1074.
- [9] 万国江. 现代沉积的²¹⁰Pb 计年[J]. 第四纪研究, 1997(3): 230-239.
- [10] APPLEBY P G. Chronostratigraphic techniques in recent sediments[M]. Netherlands: Springer, 2002: 171-203.
- [11] 王心宇, 周丰, 伊旋, 等. 滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 195-200.
- [12] 焦伟. 湖泊湖滨带沉积物重金属污染研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2010.
- [13] 滑丽萍, 华珞, 高娟, 等. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究[J]. 土壤, 2006, 38(4): 366-373.
- [14] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment ecological approach[J]. Water research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [15] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 等. 土壤重金属污染评价方法的比较[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(11): 4615-4617.
- [16] 曹玲珑, 王建华, 黄楚光, 等. 大亚湾表层沉积物重金属元素形态特征、控制因素及风险评价分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2014, 44(6): 1988-1999.
- [17] LIU W, WU J, ZENG H, et al. Geochemical evidence of human impacts on deep Lake Fuxian, southwest China[J]. Limnological ecology and management of inland waters, 2014, 45(3): 1-6.
- [18] 赵彦锋, 郭恒亮, 孙志英, 等. 基于土壤学知识的主成分分析判断土壤重金属来源[J]. 地理科学, 2008, 28(1): 45-50.
- [19] 朱青青, 王中良. 中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 305-313.

[责任编辑: 丁 蓉]