

阿哈湖水体丰枯水期重金属含量特征与来源解析

费志军¹, 王柱红^{1,*}, 唐杨^{2,3}

(1. 贵州医科大学 公共卫生学院 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 550025;

2. 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;

3. 贵州大学 喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 以中国西南季节性缺氧湖泊阿哈湖为主要研究对象, 在湖区及周边设置了 12 个点分别采集了夏季(7月)和冬季(11月)的水体样品, 测定了水样中 13 种重金属元素(As、Co、Cr、Cd、Fe、Cu、Zn、Ni、Pb、Mo、Mn、Hg 及 Se)的含量。与不同地区水质标准进行了对比, 并利用相关性分析与主成分分析剖析其分布特征与来源。结果表明: 夏季丰水期(7月)湖区周边各重金属元素含量依次为: Mn>Fe>Ni>Co>Zn>Cu>As>Cr>Cd>Pb>Hg, 而冬季枯水期(11月)则为: Mn>Fe>Zn>Ni>As>Cu>Co>Cr>Pb>Hg>Cd。水体重金属元素含量分布可能受季节性 Fe-Mn 氧化还原反应影响较大; 游鱼河作为库区主要支流, 煤矿开采对水体中 Fe、Mn 等元素贡献量很大, 而白岩河与金钟河则分别主要受农业耕作、城镇生活污水的影响; 相关性分析与主成分分析表明, 夏季库区周边水体中 Co、Cd、Fe 与 Zn、Ni、Mn 呈显著的正相关关系, As 与 Cr、Mo、Se 呈显著的正相关关系, Cu 与 Pb 呈极显著的正相关关系, 而 Hg 与其它重金属元素之间无明显相关关系。Cd、Zn、Ni、Co、Fe 及 Mn 为库区周边流域水体中主要重金属, 并具有同源性, 主要受矿产开采因子的影响。

关键词: 阿哈湖; 重金属; 分布特征; 来源

中图分类号: X820 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)01-0042-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.094

由于矿山开采和金属冶炼、工业废水等污染, 我国各大江河湖库水体中重金属含量急剧升高, 其底质污染率高达 80.1%^[1-2]。重金属污染物进入水中后, 会以氧化还原、沉淀溶解、配位络合、吸附解吸等形式来参与到复杂的环境化学与物质循环过程, 最终以单一或多形态长期存留于环境之中, 而造成永久性的潜在危害^[3]。重金属长期在水中积累, 对水生和动植物生态系统存在潜在危害, 继而可通过食物链威胁人体健康^[4]。

贵阳市阿哈湖为贵州喀斯特高原湖泊, 且是重要的饮用水源地。目前针对阿哈湖开展的研究主要集中在水体及沉积物中个别金属(如汞)的含量及形态分布^[5]、微生物活动对重金属二次迁移的影响以及铁锰界面循环^[6-8]等。但是对阿哈湖不同季节(夏季和冬季)多种重金属元素含量及其分布特征

及源解析仍缺乏系统研究。因此, 本研究选取阿哈湖为研究对象, 旨在探讨其夏季丰水期(7月份)和冬季枯水期(11月份)库区周边水体中重金属元素的含量及分布特征, 并对部分重金属元素进行源分析, 为高原湖泊水环境综合治理提供重要的科学依据。

1 研究区概况

阿哈湖地处贵阳西南, 属弱氧化至还原型沉积环境, 位于小车河(南明河支流)上游的沙河、白岩河、游鱼河、沙河、蔡冲河与烂泥沟河交汇处^[9], 汇水区主要分布有二叠系灰岩与煤系地层^[10]。阿哈湖水文特征详见表 1。

由于早期大量中小型煤矿遍布于集水区内, 含有溶解性重金属离子的废液流入湖泊, 重金属在沉积物中蓄积并伴随有季节性水质恶化^[11]。

收稿日期: 2019-10-14; 改回日期: 2020-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41603020); 贵州省科技支撑计划[2019]2832; 贵州医科大学博士启动基金项目(YJ2017-26); 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室开放基金项目(2016K03)。

第一作者简介: 费志军(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为土壤中重金属元素。E-mail: 1531395532@qq.com。

* 通讯作者: 王柱红(1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水环境中重金属同位素。E-mail: cindywzh@163.com。

http://www.cnki.net

表 1 阿哈湖水文特征^[12-14]

Table 1 Hydrological characteristics of Aha Lake^[12-14]

湖泊名称	正常水位 /m	汇水面积 /km ²	水面面积 /km ²	补给系数	平均水深 /m	最大水深 /m	库容 /亿 m ³	寄宿时间 /a	平均气温 /°C	水输送通量 /亿 m ³
阿哈湖	1 110	190	4.31	55.9	13	24	0.54	0.44	15.3	1.04

2 采样与分析

本研究于 2018 年 7 月和 11 月分别在阿哈湖库区各支流进行表层水体采样,共收集 114 个水样(一共 19 个采样点,每个采样点采集 3 个水样),并选取代表性采样位点(采样点 1、3、4、5、6、8、9、10、12、15、17 和 18)进行重金属元素分析,采样点设置如图 1 所示。现场测定水样温度、pH 值等水质参数,装入洁净的 PP 塑料瓶中 4°C 冷藏保存,然后带回实验室分析测试。

水样采用 0.22 μm 的混合纤维微孔滤膜过滤后,利用美国 PE 公司生产的 NEXION-300X 型电感耦合等离子体质谱仪测定重金属元素含量,仪器测试条件见表 2。测定过程中涉及到的试剂包括:65%硝酸(工艺超纯);ICP-MS 多元素标准液(每种元素 10 μg/mL);实验用水为超纯水(采用 Milli-Q A10 型超纯水系统制备),电阻率为>18.2 MΩ/cm。

标准曲线的配制:用 3% 硝酸溶液将标准储备液逐级稀释为 0.0、1.0、5.0、25.0、75.0、150.0 μg/L 的标准系列。实验样品上机测定:仪器真空度达到要求后,点火并调整仪器参数,编辑方法并选择测定元素与内标元素,在线引入 Rh 内标,观测内标灵敏度及稳定性,进行 P/A 调谐,一切均符合要求后,将试剂空白、标准系列和样品溶液分别引入仪器。测试过程中采用 NIST-1640a 作为质量控制标准,所得的测试误差估算为±5%,同一样品多次测试的相对标准偏差为 8%。

3 结果与讨论

3.1 阿哈湖重金属含量总体特征分析

阿哈湖周边水样重金属元素含量与世界淡水平均金属元素含量^[15]、世界卫生组织饮用水水质标准^[16]、中国饮用水卫生标准^[17]及地表水环境质量

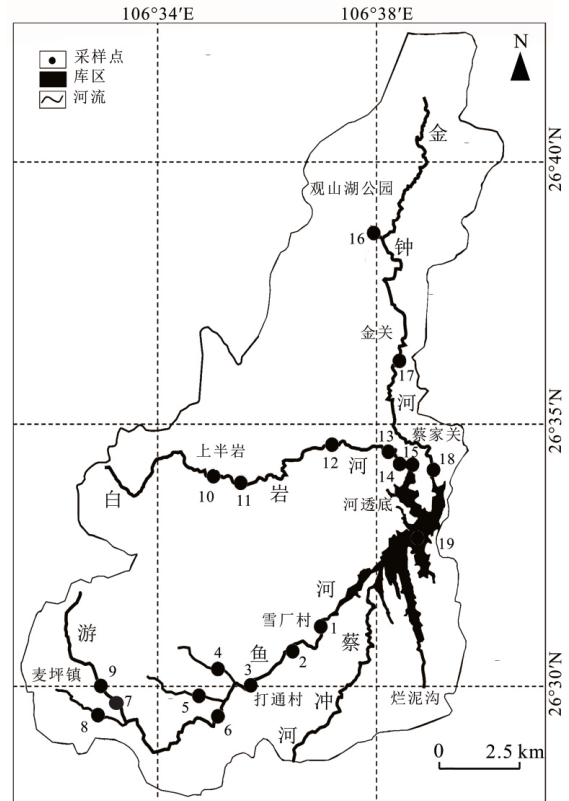


图 1 阿哈湖采样点分布图

Fig.1 Sampling sites of Aha Lake

标准^[18]的对比见表 3。夏季丰水期(7 月)各元素含量依次为: Mn>Fe>Ni>Co>Zn>Cu>As>Cr>Cd>Pb>Hg,而在冬季枯水期(11 月)则为: Mn>Fe>Zn>Ni>As>Cu>Co>Cr>Pb>Hg>Cd,阿哈湖周边流域水体 Mn、Fe、Ni、Zn 含量较高。

对于造成夏冬两季阿哈湖水样中重金属含量差异的原因有以下三点:

(1) 贵阳夏季降雨频繁且强度较大,土壤中大量溶解有机碳(DOC)随雨水进入水体,同时阿哈湖又是硅藻型湖泊,夏季藻类大量繁殖会增加水体中的 DOC,水体中 DOC 的大量存在有益于铁有机络合

表 2 ICP-MS 工作条件

Table 2 Running conditions of ICP-MS

射频功率 /W	等离子体气流量 /(L/min)	载气流量 /(mL/min)	辅助气流量 /(mL/min)	采样深度 /mm	样品提升速率 /(r/s)	积分时间 /s	测定次数 /次
1 600	18	1.03	1.20	8.0	0.1	0.1	5

表3 阿哈湖水样中重金属元素含量及与水质标准的比较

Table 3 Heavy metal concentrations in water of Aha lake and with respect to the water quality standards $\mu\text{g/L}$

元素	阿哈湖平均值(七月)	阿哈湖平均值(十一月)	世界淡水平均含量	WHO ^a	中国 ^b	CSWQS ^c I	CSWQS ^c II
As	0.689	0.708	2.0	100	10	50	50
Co	7.214	0.278	0.05	-	-	-	-
Cr	0.151	0.112	0.5	50	50	10	50
Cd	0.062	0.015	0.07	3	5	1	5
Fe	39.185	17.526	30	-	300	-	-
Cu	1.546	0.541	2.0	2 000	1 000	10	1 000
Zn	7.209	2.171	10	-	1 000	50	1 000
Ni	15.774	1.911	0.3	20	-	-	-
Pb	0.059	0.056	0.2	10	10	10	10
Mo	1.599	1.312	-	70	-	-	-
Mn	875.14	28.343	5.0	500	100	100	100
Hg	0.035	0.027	0.01	1	1	0.05	0.05
Se	0.621	0.666	-	-	-	-	-

注: a. 世界卫生组织饮用水水质准则; b. 中国饮用水卫生标准(2005); c. 中国地表水环境质量标准 CSWQS, GB3838-2002 “-”. 数据缺失。

物的形成,水体中的含铁胶体颗粒又由于 DOC 的吸附作用而更加稳定^[19-20];夏季丰水期为库区水体的一个分层期间段,底层水体由于 DOC 的降解而呈缺氧状态,水体悬浮颗粒物(SPE)中的 Fe、Mn 氧化物作为电子受体而被还原和释放到水体中,加之夏季藻类大量繁殖和外源输入所带来的大量 SPE,增强了水-粒之间的相互作用,致使溶解态 Fe、Mn 在水体中的含量大幅增加,且在水体某一层面的还原条件下(大约 7~19 m 处),非活性锰(Mn²⁺)与 Fe²⁺ 反应强烈,活性锰(Mn³⁺)含量上升^[21]。

(2) 在“两湖一库”(两湖:红枫湖、百花湖,一库:阿哈湖库区)保护区内,共有 860 处废弃煤矿及老窑,仅阿哈湖库区附近就有 200 多处大型煤矿^[22-23],大量工业废水被排放到河流中,废水中所含的大量 Fe、Mn 和其它重金属离子进入到河流沉积物中,可导致沉积物相关重金属元素普遍偏高,受到不同程度污染^[24]。同时,矿区开采的大量粉尘(含重金属离子)经干湿沉降、降水等,通过地表径流进入湖泊水体,夏季雨水较多,贡献量较大,但也存在一定的稀释作用。

(3) 冬季枯水期在沉积物-水界面以下,为库区水体的氧化还原界面,此时有氧环境位于表层沉积物处,重金属元素(诸如 Ni、Co、Zn、Cd、Pb 等)包裹于该环境下生成的大量 Fe-Mn 氧化物内,或形成部分氢氧化物沉淀;而夏季丰水期在沉积物-水界面上,为库区水体的氧化还原界面,此时表层沉积物处为还原环境(厌氧环境),沉积物中的微量元素向上覆水扩散^[25-26],此过程 Fe、Mn 的释放通量表现不一,分别约为 0.02、1.26 mg/(cm²·a)^[27],对于水

体中 Fe、Mn 的增加亦有一定贡献,Pb、Cd、Co、Cu、Zn 等微量元素多以硫化物形式相互缔合,而阿哈湖底层水体有较强的硫酸盐还原作用,这一过程在冬季较为强烈,Zn、Mo 等微量元素与 FeS 有共沉淀作用^[28-29]。

故夏季水体中各重金属元素含量相对来说比冬季高,且 Fe、Mn 在水体氧化还原界面所发生的地球化学循环会影响各微量元素如 Ni、Co、Zn、Cd 等在水体中的分布。

3.2 阿哈湖各支流水体中重金属含量特征

采集的三条河流为贵阳市阿哈湖的三条支流,污染源来源各异,因此也就会导致阿哈湖各支流的微量元素含量存在差别,最终对阿哈湖库区的微量元素贡献量也就大小不一。图 2、图 3 和图 4 分别为三条支流(游鱼河、白岩河和金钟河)不同季节水样的 13 种金属元素(As、Co、Cr、Cd、Fe、Cu、Zn、Ni、

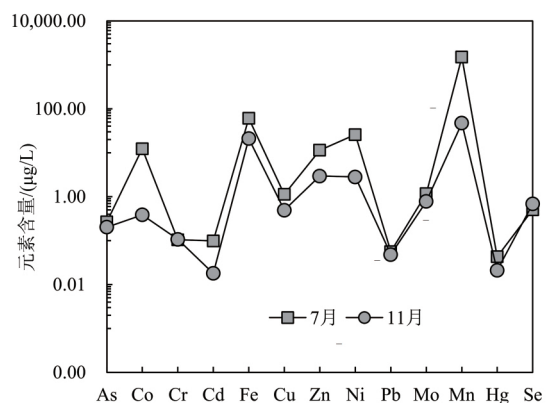


图2 不同季节游鱼河水体重金属元素平均含量

Fig.2 Average concentration of heavy metals in

Youyu River of different seasons

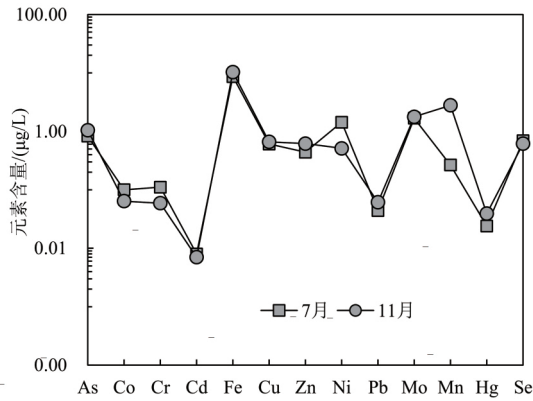


图 3 不同季节白岩河水体重金属元素平均含量
Fig.3 Average concentration of heavy metals in Baiyan River of different seasons

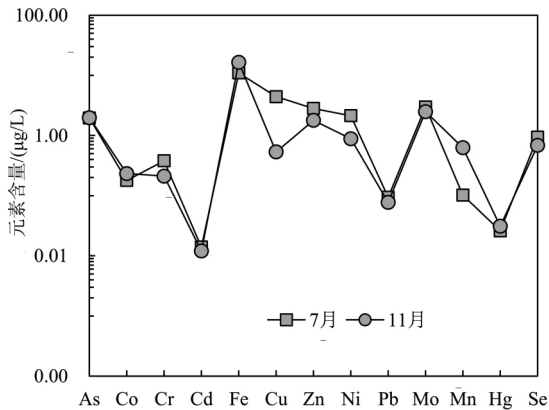


图 4 不同季节金钟河水体重金属元素平均含量
Fig.4 Average concentration of heavy metals in Jinzhong River of different seasons

Pb、Mo、Mn、Hg、Se) 的含量 结合表 4 可知:

(1) 游鱼河的麦坪与打通村这两个采样点处, 水样中 Co、Fe、Zn、Ni、Mn 等元素含量较高。游鱼河上游为矿山密集区, 有郭家冲煤矿 (Mn 排放量: 11.64 t/a, Fe 排放量: 159.9 t/a) 等矿区, 是库区三条支流中周边煤矿分布最多的河流。尽管目前大多煤矿已关停, 但废弃煤窑及煤堆、矸石经雨冲刷,

大量煤粉、泥、沙(含有大量 Fe、Mn 等元素) 输入并淤积库区, 库容减小并且水质受到污染(主要为 Fe、Mn)^[30-31]。作为水库汇水主要支流, 游鱼河输入库区的污染物最多, 其点源和面源污染分别占阿哈湖库区污染负荷的 84.8% 与 51%^[32]。夏季丰水期(7月) 游鱼河内 Co、Fe、Zn、Ni 这四种元素含量为其余各两条支流的 5~13 倍左右, Ni 最高达 25 倍(0.026 mg/L), Mn 则高达 1 000 倍以上(1.5 mg/L), 冬季枯水期这四种元素含量较其余两条支流在 2~3 倍左右, 除上述几种元素外, 其余微量元素含量对于时空变化存在一定差异(冬季略高), 这可能是由于夏季河流的水位较高且流速较快, 各种元素得以快速迁移并稀释。

(2) 尽管白岩河上游有冒沙煤矿等, 但其水体中 Fe、Mn 等元素含量并不高, 且对库区水体 Fe、Mn 贡献量并不是很大, 这是因为冒沙煤矿所排出的废水在流经沟渠、农田与复杂的地形时会造成漫流或渗漏, 导致实际入库量变化较大。同时, 白岩河周边有农业生产耕作区, 所使用的各种化肥(含 As、Mo、Se 等元素) 进入土壤并经渗透、雨水淋溶而沿地表径流进入水体。较之其它点位水样, 河透底(入湖口汇) 水样各重金属元素含量略高, 因其位于河口或废水排放带, 而河口是地球化学缓冲带, 容纳大量重金属元素沉积^[33]。

(3) 金钟河流经贵阳市主城区, 为典型的城市河流, 因此会有大量生产、生活污水排放到河流水体中, 因而水体中的 Cu、Zn、Ni、Pb 等元素含量较高, 加之贵阳降雨较多, 富含人为污染元素的大气粉尘及地表积尘易于随地表径流进入水体。

3.3 重金属元素相关性分析

相关系数用于反映两组变量之间线性相关的显著程度, 系数越接近 1 则说明变量之间相关性越显著, 同源性越好(对重金属来说, 则表示不同重金属元素间有共同来源或是多元素复合污染)^[34], 阿

表 4 各支流水体重金属元素含量均值

Table 4 Average concentration of heavy metals in each tributary

流域	月份	As	Co	Cr	Cd	Fe	Cu	Zn	Ni	Pb	Mo	Mn	Hg	Se
游鱼河	7	0.267	12.273	0.104	0.098	60.350	1.127	11.370	25.820	0.056	1.174	1.500	0.043	0.502
	11	0.202	0.384	0.107	0.018	20.910	0.492	2.946	2.804	0.048	0.779	47.210	0.021	0.683
白岩河	7	0.826	0.100	0.111	0.008	8.649	0.606	0.439	1.428	0.044	1.672	0.265	0.024	0.691
	11	1.043	0.064	0.059	0.007	10.350	0.661	0.617	0.512	0.061	1.773	2.788	0.039	0.614
金钟河	7	1.960	0.179	0.379	0.014	10.930	4.423	2.813	2.131	0.094	2.980	0.102	0.026	0.934
	11	1.979	0.233	0.211	0.012	16.450	0.532	1.784	0.884	0.077	2.487	0.627	0.031	0.684

哈湖水体中 13 种元素的 Pearson 相关性分析结果如表 5、6 所示。

对于夏季丰水期(7月),Co、Cd、Fe 与 Zn、Ni、Mn 呈极显著的正相关关系,As 与 Cr、Mo 呈极显著而与 Se 呈显著的正相关关系,Cu 与 Pb 呈极显著的正相关关系,而 Hg 与其它重金属元素之间无显著性相关关系,因此可解释为有 3 组重金属分别具有同源向性;对于冬季枯水期(11月),Mn 与 Cd、Ni 呈极显著而与 Co 呈显著的正相关关系,As 与 Mo 呈极显著的正相关关系,Cu 与 Hg 呈显著的正相关关系,各元素之间相关性并不像夏季那样显著,这很大程度上与水体中 Fe-Mn 氧化还原反应及不同季节沉积物中元素释放通量差异所导致(具体分析可见 3.1 节)。库区周边流域水体中重金属元素含量

变化较大,时间(夏季丰水期与冬季枯水期)、空间(库区及各支流)变化具有一定的差异性,表明水体已受到人类日常生活活动一定程度的影响。

为进一步探讨库区周边流域水体中各元素的来源,对所采水样所测得的 13 种重金属元素(As、Co、Cr、Cd、Fe、Cu、Zn、Ni、Pb、Mo、Mn、Hg、Se)进行了主成分分析,某一个因子的联系系数(即载荷)绝对值越大,则该因子与其所对应的变量两者关系就越近^[35]。结果见表 7 和 8。由表可知:7 月与 11 月所采水样其前 4 个主成分的累积方差贡献率分别为 92.503%与 79.251%,表明这 4 个主成分可分别反应阿哈湖夏季与冬季水体中 13 种重金属元素总计 92.503%与 79.251%的信息。

表 5 7 月阿哈湖水体重金属元素相关性分析

Table 5 Correlation analysis of heavy metals in water of Aha lake in July

n = 12

元素	As	Co	Cr	Cd	Fe	Cu	Zn	Ni	Pb	Mo	Mn	Hg	Se
As	1.000												
Co	-0.413	1.000											
Cr	0.878**	-0.391	1.000										
Cd	-0.360	0.964**	-0.338	1.000									
Fe	-0.324	0.756**	-0.270	0.898**	1.000								
Cu	0.544	0.012	0.416	-0.009	-0.077	1.000							
Zn	-0.302	0.907**	-0.270	0.985**	0.954**	-0.004	1.000						
Ni	-0.428	0.996**	-0.398	0.979**	0.802**	0.004	0.933**	1.000					
Pb	0.479	-0.288	0.511	-0.252	-0.145	0.797**	-0.188	-0.280	1.000				
Mo	0.863**	-0.413	0.730**	-0.330	-0.241	0.418	-0.266	-0.422	0.291	1.000			
Mn	-0.404	0.990**	-0.375	0.991**	0.841**	-0.007	0.957**	0.996**	-0.267	-0.391	1.000		
Hg	-0.082	-0.180	0.014	-0.177	-0.166	-0.208	-0.172	-0.172	-0.080	0.063	-0.181	1.000	
Se	0.691*	-0.121	0.520	-0.218	-0.444	0.331	-0.278	-0.174	-0.047	0.626*	-0.195	-0.226	1.000

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 6 11 月阿哈湖水体重金属元素相关性分析

Table 6 Correlation analysis of heavy metals in water of Aha lake in November

n = 12

元素	As	Co	Cr	Cd	Fe	Cu	Zn	Ni	Pb	Mo	Mn	Hg	Se
As	1.000												
Co	-0.284	1.000											
Cr	0.326	-0.345	1.000										
Cd	-0.217	0.355	-0.249	1.000									
Fe	-0.496	-0.007	0.107	0.434	1.000								
Cu	0.139	-0.384	-0.016	-0.336	-0.195	1.000							
Zn	-0.078	-0.049	0.102	0.449	0.221	-0.177	1.000						
Ni	-0.567	0.804**	-0.123	0.631*	0.346	-0.436	0.290	1.000					
Pb	0.486	-0.015	0.311	0.093	-0.315	-0.278	0.332	-0.060	1.000				
Mo	0.952**	-0.396	0.212	-0.164	-0.430	0.128	0.022	-0.621*	0.509	1.000			
Mn	-0.481	0.694*	-0.465	0.875**	0.420	-0.386	0.230	0.828**	-0.121	-0.478	1.000		
Hg	0.313	-0.204	-0.124	-0.293	-0.157	0.627*	-0.310	-0.409	-0.161	0.351	-0.326	1.000	
Se	0.081	-0.084	0.357	0.044	0.071	-0.138	0.758**	0.158	0.510	0.195	-0.129	-0.179	1.000

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 7 7 月阿哈湖水体重金属元素主成分分析的总方差解释

Table 7 Total variance of principal component analysis of heavy metals in water of Aha lake in July

初始因子	初始特征值			方差载荷提取分析		
	特征值	方差贡献/%	累积方差/%	特征值	方差贡献/%	累积方差/%
1	6.630	50.999	50.999	6.630	50.999	50.999
2	2.971	22.851	73.850	2.971	22.851	73.850
3	1.335	10.267	84.117	1.335	10.267	84.117
4	1.032	7.936	92.053	1.032	7.936	92.053
5	0.629	4.839	96.892			
6	0.302	2.325	99.218			
7	0.061	0.470	99.687			
8	0.030	0.228	99.915			
9	0.010	0.078	99.994			
10	0.001	0.005	99.999			
11	0.000	0.001	100.000			
12	0.000	0.000	100.000			
13	0.000	0.000	100.000			

表 8 11 月阿哈湖水体重金属元素主成分分析的总方差解释

Table 8 Total variance of principal component analysis of heavy metals in water of Aha lake in November

初始因子	初始特征值			方差载荷提取分析		
	特征值	方差贡献/%	累积方差/%	特征值	方差贡献/%	累积方差/%
1	4.709	36.224	36.224	4.709	36.224	36.224
2	2.743	21.104	57.328	2.743	21.104	57.328
3	1.616	12.427	69.755	1.616	12.427	69.755
4	1.234	9.496	79.251	1.234	9.496	79.251
5	0.924	7.109	86.359			
6	0.740	5.689	92.049			
7	0.438	3.371	95.419			
8	0.326	2.506	97.925			
9	0.165	1.268	99.194			
10	0.100	0.770	99.964			
11	0.005	0.036	100.000			
12	0.000	0.000	100.000			
13	0.000	0.000	100.000			

阿哈湖水体第一主成分在夏季与冬季的方差贡献占总方差贡献分别为 50.999% 和 36.224%, 远高于其他因子, 是控制水体中各重金属元素来源及分布的最关键因子。从表 9 和表 10 可以得知, 旋转前后因子载荷的变量结果差异较小, 且结合夏冬水样主成分分析可得知, Cd、Zn、Ni、Co、Fe 及 Mn 的分布与来源于由第一主成分(即因子 1)所分配。根据采样点及阿哈湖库区周边环境分析可知: 贵州省有色金属矿产种类繁多, 有铅、锌、铝土矿、镍、钒及锑矿等, 贵阳市拥有较为丰富的矿产资源(矿山总量为 355 个)^[36], 许多矿山及矿产资源加工企业其装备、生产技术、管理水平相对落后, 导致贵阳市矿产品深加工能力不强且产生大量工业废水、废渣(含大量微量元素尤其是重金属)^[37], 借助地表径流、大气沉降等输入河流水体, 沉积物中 Cd、Zn、Ni、

Fe、Mn 等元素得到大量累积并通过地球化学循环释放到水体中^[38], 故因子 1 代表矿产开采污染性因子。

阿哈湖水体第二主成分在夏季与冬季的方差贡献占总方差贡献分别为 22.851% 和 21.104%, 是控制水体中各微量元素来源及分布的不可或缺性因子。As、Cr、Mo 及 Se 的分布与来源由第二主成分(即因子 2)所分配, 阿哈湖库区各支流周边分布着较多村落, 当地居民依旧大多以农业生产为主, 使用各种农用化肥, 长期对耕作农业土壤施肥可累积 As(不同价态 As 约有 0.1%~10% 可转化为可溶性 As^[39])、Mo(土壤是 Mo 的源与汇, 其可携带部分溶解态 Mo 进入水体并于碱性和氧化性强的条件下释放, 迁移性较强^[40])、Se(施肥可提高耕作土壤层中全 Se 与交换性 Se 的含量, 加之贵州土壤有机质及

粘粒含量较高且普遍呈酸性,对 Se 有一定富集作用,土壤 pH 发生改变会导致 Se 的流失^[41]等重金属元素,并经淋溶作用输入到湖泊水体,故因子 2 代表农业耕作污染性因子。

阿哈湖水体第三主成分在夏季与冬季的方差贡献占总方差贡献分别为 10.267% 和 12.427%,是控制水体中各微量元素来源及分布的重要因子。Cu 与 Pb 的分布与来源由第三主成分(即因子 3)所分配,阿哈湖库区各支流附近城镇较多且基础设施落后,生产生活污水(一般含高浓度 Cu 元素)^[42]未经处理直接排入水体,且贵阳近年来房地产开发急速增长,加上周边企业的入驻,残渣肥料的随意丢弃及工业废水的排放加剧了水体沉积物中 Cu 等元素的累积释放。贵阳市区及周边用煤量较大,尤以

冬季采暖期最盛, Pb 在燃煤干灰的细粒子中有显著的富集倾向,以颗粒物的形式经大气沉降等方式向土壤或水体底泥迁移^[43]。含铅农药与染料、农用机器及交通运输的尾气排放等亦是 Pb 的重要来源^[44],故因子 3 代表城镇生产生活污染性因子。

阿哈湖水体第四主成分在夏季与冬季的方差贡献占总方差贡献分别为 7.936% 和 9.496%,是控制水体中重金属元素来源及分布的次要因子。贵阳市大气降水中的 Hg 主要来自于本市水泥厂与火电厂的释放,部分来源于西藏地区的远距离大气输送^[45],有机质及植物的释放对于 Hg 的贡献量亦不可忽略,且 Hg 存在全球性地球化学循环,来源广泛且较复杂^[46-47],故因子 4 可称为不确定源污染性因子(或者说是单指标因子)。

表 9 7 月阿哈湖水体重金属元素主成分分析的因子载荷矩阵

Table 9 Loading matrix of principal component analysis of heavy metals in water of Aha lake in July

元素	初始因子				旋转后因子			
	1	2	3	4	1	2	3	4
As	-0.662	0.689	0.159	0.116	-0.273	0.894	0.276	-0.032
Co	0.920	0.298	0.103	-0.030	0.952	-0.121	-0.094	-0.131
Cr	-0.610	0.613	0.061	0.246	-0.250	0.799	0.309	0.123
Cd	0.934	0.344	0.053	0.080	0.994	-0.092	-0.038	-0.026
Fe	0.846	0.284	-0.114	0.199	0.895	-0.149	0.087	0.132
Cu	-0.244	0.749	-0.444	-0.168	0.055	0.425	0.781	-0.228
Zn	0.903	0.377	-0.005	0.147	0.986	-0.066	0.028	0.043
Ni	0.938	0.291	0.068	-0.003	0.967	-0.145	-0.071	-0.098
Pb	-0.404	0.489	-0.762	-0.030	-0.200	0.182	0.954	0.016
Mo	-0.607	0.582	0.270	0.287	-0.243	0.879	0.110	0.133
Mn	0.941	0.312	0.061	0.024	0.981	-0.127	-0.057	-0.075
Hg	-0.137	-0.332	-0.056	0.855	-0.162	-0.028	-0.138	0.903
Se	-0.439	0.510	0.646	-0.216	-0.164	0.815	-0.244	-0.407

表 10 11 月阿哈湖水体重金属元素主成分分析的因子载荷矩阵

Table 10 Loading matrix of principal component analysis of heavy metals in water of Aha lake in November

元素	初始因子				旋转后因子			
	1	2	3	4	1	2	3	4
As	-0.734	0.366	0.438	0.086	-0.250	0.882	0.057	0.171
Co	0.676	-0.049	0.528	-0.171	0.728	-0.035	-0.254	-0.414
Cr	-0.337	0.457	-0.451	-0.321	-0.628	0.070	0.378	-0.295
Cd	0.707	0.283	0.216	0.450	0.806	-0.112	0.406	-0.032
Fe	0.525	-0.017	-0.567	0.242	0.147	-0.694	0.388	0.043
Cu	-0.498	-0.426	-0.190	0.493	-0.281	-0.033	-0.108	0.785
Zn	0.283	0.723	-0.276	0.394	0.193	-0.025	0.890	-0.067
Ni	0.906	0.141	0.097	-0.044	0.694	-0.379	0.158	-0.448
Pb	-0.215	0.794	0.318	-0.098	-0.014	0.692	0.430	-0.350
Mo	-0.735	0.414	0.382	0.227	-0.229	0.867	0.178	0.270
Mn	0.909	-0.003	0.296	0.245	0.922	-0.299	0.083	-0.164
Hg	-0.513	-0.393	0.132	0.541	-0.088	0.217	-0.199	0.796
Se	-0.005	0.799	-0.315	0.141	-0.135	0.139	0.826	-0.194

4 结论

1) 通过与不同水体水质标准对比分析,阿哈湖水样在夏季丰水期(7月)各微量元素大小依次为: Mn>Fe>Ni>Co>Zn>Cu>As>Cr>Cd>Pb>Hg,而冬季枯水期(11月)则为: Mn>Fe>Zn>Ni>As>Cu>Co>Cr>Pb>Hg>Cd,各重金属元素含量分布受季节性 Fe-Mn 氧化还原反应影响较大。阿哈湖水样的 13 种重金属元素中,仅个别水体 Mn 的浓度超过世界卫生组织饮用水标准及中国 I 级地表水水质标准,其最大浓度可达 875.14 $\mu\text{g/L}$ 。

2) 对库区 3 条支流各采样点重金属元素分析结果表明:三条流域水体重金属元素分布特征明显,游鱼河流域水体主要受早期煤矿生产影响,对 Fe、Mn 等贡献量较大;白岩河主要受农业耕作影响,As、Mo、Se 等含量相对较高;金钟河为典型城市河流,生产生活污水的排放对其影响较大。

3) 阿哈湖库区各支流的相关性与主成分分析表明:各支流主要重金属元素为 Cd、Cr、Zn、Ni、Co、Fe 及 Mn 具有同源性,其中矿产开采为主要影响因素。虽然流域周边大小煤矿关停数年,但对库区及周边水体可能存在长远影响。

参 考 文 献

- [1] 周怀东,彭文启.水环境与水环境修复[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 王海东,方凤满,谢宏芳.中国水体重金属污染研究现状与展望[J].广东微量元素科学,2010,17(1):14-18.
- [3] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,1996.
- [4] 孙铁珩,周启星,李培军.污染生态学[M].北京:科学出版社,2001.
- [5] 白薇扬,冯新斌,孙力,等.贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J].环境科学学报,2006(1):91-98.
- [6] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等.湖泊沉积物中微量金属二次迁移过程中微生物作用的实验研究[J].湖泊科学,2006(1):49-56.
- [7] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等.贵州阿哈湖沉积物-水界面微生物活动及其对微量元素再迁移富集的影响[J].科学通报,2003,48(19):2073-2078.
- [8] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等.铁锰在贵州阿哈湖沉积物中的分离[J].环境科学,2005,26(1):135-140.
- [9] 史莉,尹璐,李越越,等.贵阳市阿哈水库饮用水源地现状及保护对策[J].贵州水力发电,2008,22(3):20-23.
- [10] 宋柳霆,王中良,滕彦国,等.贵州阿哈湖物质循环过程的微量元素地球化学初步研究[J].地球与环境,2012,40(1):9-17.
- [11] 秦樊鑫,李存雄,张明时,等.贵阳阿哈湖表层沉积物中重金属化学形态组成及污染研究[J].安徽农业科学,2009,37(22):10644-10647.
- [12] 邓立斌,颜伟,汪贵庆.贵州贵阳阿哈湖国家湿地公园湿地资源现状及保护研究[J].农业学报,2014,4(7):37-40.
- [13] 王思梦,李军,李勇,等.贵州阿哈湖溶解态稀土的垂向分布及形态特征[J].中国稀土学报,2016,34(4):495-503.
- [14] 王宝利.高原湖泊微藻和微量金属元素的相互作用过程及实验模拟研究[D].贵阳:中国科学院地球化学研究所,2005.
- [15] 王忠玉,姚重华译.水环境的金属污染[M].北京:海洋出版社,1987:56-88.
- [16] 岳舜琳.世界卫生组织《饮用水水质准则》—安全饮用水的标准[J].净水技术,2004,21(11):25-29.
- [17] 中华人民共和国卫生部.GB 5749-2005 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [18] 国家环境保护总局科技标准司.GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [19] Taillefert M, Lienemann C P. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(2):169-183.
- [20] Tipping E, Rey-castro C, Bryan S E, et al. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in fresh waters, and implications for trace metal speciation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(18):3211-3224.
- [21] Burdige D J, Dhakar S P, Neelson K H. Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction[J]. Geomicrobiology Journal, 1992, 10(1):27-48.
- [22] 白玉华,尤晓光,张岩.废弃煤矿对贵阳水源地的污染及治理措施[J].北京工业大学学报,2010,36(7):977-980.
- [23] 贵州煤矿地质工程咨询与地质环境监测中心.贵州省“两湖一库”废弃煤矿污染治理工程规划[R](2008-2012).贵阳:贵州煤矿地质工程咨询与地质环境监测中心,2007.
- [24] 康亭,宋柳霆,郑晓笛,等.阿哈湖和红枫湖沉积物铁锰循环及重金属垂向分布特征[J].生态学杂志,2018,37(3):751-762.
- [25] Gashi F, Franciskovic-Bilinski S, Bilinski H, et al. Assessing the trace element content in water samples from Badovci Lake (Kosovo) using inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2016, 9(6):1-11.
- [26] Li F, Qiu Z Z, Zhang J D, et al. Spatial distribution and fuzzy health risk assessment of trace elements in surface water from Honghu Lake[J]. Environmental Research and Public Health, 2017, 14(1011):1-18.
- [27] 陈振楼,普勇,黄荣贵,等.阿哈湖沉积物-水界面 Fe、Mn 的季节性释放特征[J].科学通报,1996,41(7):629-632.
- [28] 谭红兵,于升松,刘兴起,格尔木河中下游微量元素地球化学变化特征[J].长春科技大学学报,2001,21(3):274-278,283.
- [29] Balistrieri L S, Murray J W, Paul B. The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake[J]. Geochimica et Cosmochimica

- Acta, 1994, 58(19) : 3993–4008.
- [30] 徐毓荣, 廖国华, 周青. 阿哈水库锰、铁、铅污染控制的研究[J]. 环保科技, 1987(1) : 29–37.
- [31] 朴河春, 黄荣贵, 万国江. 贵阳蔡冲煤矿煤矸石堆对周围环境的影响[J]. 环保科技, 1995, 17(2) : 22–26.
- [32] 颜强, 张勤, 龙腾锐. 贵阳市阿哈水库游鱼河废水处理厂方案的优选[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(4) : 35–37.
- [33] 李阿梅. 太湖入湖河道微量元素特征及指示意义[D]. 南京: 河海大学, 2006.
- [34] Bastami K D, Bagheri H, Kheirabadi V, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(1) : 262–267.
- [35] Gulgundi M S, Shetty A. Identification and apportionment of pollution sources to groundwater quality[J]. Environmental Processes, 2016, 3(2) : 451–46.
- [36] 徐一帆, 张凯, 王源. 贵州矿产资源开发利用现状[J]. 凯里学院学报, 2016, 34(6) : 139–141.
- [37] 李勇. 加强贵阳市矿产资源就地转化的思考[J]. 贵阳市委党校学报, 2011(4) : 32–34.
- [38] Mico C, Recatala L, Peris M, et al. Assessing heavy metals sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis[J]. Chemosphere, 2006, 65(5) : 863–872.
- [39] Liang S, Guan D X, Li J, et al. Effect of aging on bioaccessibility of arsenic and lead in soils[J]. Chemosphere, 2016(151) : 94–100.
- [40] 于常武, 许士国, 陈国伟, 等. 水体中钼污染物的迁移转化研究进展[J]. 环境污染与防治, 2008(9) : 70–74.
- [41] 骆永明, 吴龙华, 张甘霖, 等. 香港土壤研究 II. 土壤硒的含量、分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2005(3) : 404–410.
- [42] Chen T B, Zheng Y M, Lei M, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2005, 60(4) : 542–551.
- [43] Sia S G, Abdullah W H. Enrichment of arsenic, lead, and antimony in Balingian coal from Sarawak, Malaysia: Modes of occurrence, origin, and partitioning behaviour during coal combustion[J]. International Journal of Coal Geology, 2012(101) : 1–15.
- [44] 朱莉娜. 煤燃烧过程中微量元素铬、铅的迁移转化规律研究[J]. 电力环境保护, 2001(4) : 27–30, 53.
- [45] Wang Z H, Chen J B, Feng X B, et al. Mass-dependent and mass-independent fractionation of mercury isotopes in precipitation from Guiyang, SW China[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2015: 358–367.
- [46] 王柱红, 陈玖斌, 冯新斌, 等. Hg 稳定同位素地球化学研究进展[J]. 地球与环境, 2012(4) : 599–610.
- [47] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2009, 34(1) : 43–63.

Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Water of Aha Lake during the Rain and Dry Seasons

FEI Zhijun¹, WANG Zhuhong¹, TANG Yang²

(1. School of Public Health, Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Aha lake, a seasonal anoxic lake and a drinking water source in southwestern China, was selected for this research. Summer (July, rain season) and winter (November, dry season) water samples were collected from 12 locations around the reservoir. Thirteen trace elements (As, Co, Cr, Cd, Fe, Cu, Zn, Ni, Pb, Mo, Mn, Hg and Se) were determined and compared with different water quality standards, furthermore, the distribution characteristics and possible sources were analyzed by correlation analysis and principal component analysis. The results showed that the order of heavy metal concentrations in summer was: Mn>Fe>Ni>Co>Zn>Cu>As>Cr>Cd>Pb>Hg, while, the order in winter was: Mn>Fe>Zn>Ni>As>Cu>Co>Cr>Pb>Hg>Cd. The temporal variations of heavy metal concentration was influenced by the seasonal Fe–Mn redox reaction. Youyu River, as the main tributary of the reservoir, was significantly impacted by the coal mining activities that contribute a lot of Fe and Mn in the water system. Baiyan River and Jinzhong River were mainly influenced by the agricultural cultivation and urban domestic sewage, respectively. Correlation and principal component analysis showed that Co, Cd, Fe were significantly positively correlated with Zn, Ni and Mn in summer, and As was positively correlated with Cr, Mo and Se. Besides, there was a distinct positive correlation between Cu and Pb, while insignificant correlation was found between Hg and other heavy metals. Cd, Zn, Ni, Co, Fe and Mn were the main heavy metal elements around the reservoir and had the same origin that was influenced by the mineral exploitations.

Key words: Aha lake; heavy metal; distribution characteristics; source