

湘西花垣县主要地表河流水重金属污染特征及健康风险评价*

刘亚宾 许云海 张海涛 杨海君**

湖南农业大学植物保护学院 长沙 410128

摘要 为探明湘西花垣县主要地表河流水重金属污染的程度, 评估河流地表水的健康风险, 于2016年8月、12月分别采取花垣县主要河流花垣河与兄弟河11个点位地表水水样, 对水样中重金属铅(Pb)、锌(Zn)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、镍(Ni)进行监测, 并采用美国环境保护局(USEPA)推荐的健康风险评价模型, 对花垣县主要地表河流水中的重金属进行健康风险评价。结果显示, 研究区地表河流水中Pb、Zn、Cr、Cu、Fe与Ni的含量分别为 2.57×10^{-3} 、 4.66×10^{-4} 、 1.65×10^{-3} 、 6.27×10^{-4} 、0.19、 8.50×10^{-4} mg/L。地表河流水中重金属产生的健康风险较高, 化学致癌物(Cr)的健康风险值高于化学非致癌物质(Pb、Zn、Cu、Ni) 5-6个数量级, 化学非致癌物质产生的健康风险均值大小为 $Pb > Cu > Zn > Ni$ 。地表河流水相关性主成分分析表明, 花垣县主要地表河流水中6种重金属元素由3个主成分组成, 第一主成分Fe与Ni的贡献率为33.28%, 主要来源于内源; 第二主成分Cu与Cr的贡献率为26.98%, 主要来源于重金属采选与冶炼企业产生的工业外排废水或雨水淋溶矿物废渣; 第三主成分Zn的贡献率为17.10%, 来源于地球化学行为。本研究表明湘西花垣县主要地表河流水由重金属引起的健康风险值较高, 优先控制顺序为 $Cr > Pb > Cu > Zn > Ni$ 。(图2 表7 参26)

关键词 湘西花垣; 地表河流水; 重金属含量; 风险评价; 主成分分析

CLC X171.5 + X820.4

Assessment of heavy metal pollution and health risks in a main river in Huayuan County, Xiangxi, Hunan Province*

LIU Yabin, XU Yunhai, ZHANG Haitao & YANG Haijun**

College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

Abstract To study heavy metal pollution and assess the health risk of river water in Huayuan County, Xiangxi, Hunan Province, 11 water samples were collected from the Huayuan River and Brother Rivers in August and December 2016. Heavy metal (Pb, Zn, Cr, Cu, Fe, and Ni) concentrations were determined from the samples. The health risk assessment model recommended by the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) was applied to assess the health risk of heavy metals in the main surface waters of Huayuan County. The results indicated that the concentrations of heavy metals (Pb, Zn, Cr, Cu, Fe, and Ni) of surface water in the research area were 2.57×10^{-3} , 4.66×10^{-4} , 1.65×10^{-3} , 6.27×10^{-4} , 0.19, and 8.50×10^{-4} mg/L, respectively. The health risk of surface waters with heavy metals was high. Therefore, the chemical carcinogenic substance (Cr) health risk index was five or six times higher than that of chemical non-carcinogens (Pb, Zn, Cu, and Ni). The average health risk indices of non-carcinogenic substances were in the order $Pb > Cu > Zn > Ni$. The correlation and principal component analysis of surface water showed that the six heavy metal elements were composed of three main components in the main surface waters of the county. The first principal component was comprised of Fe and Ni (33.28%), which was mainly from internal pollution. The second component was comprised of Cu and Cr (26.98%), which was primarily due to industrial waste water, rainwater leaching mineral waste produced by heavy metal mining, and smelting enterprises. The third component, resulting from geochemical pollution, was Zn (17.10%). The health risk indices triggered by heavy metal in surface waters was high. Heavy metal pollutants in the research area need to be controlled in the order Cr, Pb, Cu, Zn and Ni.

Keywords Huayuan County in Xiangxi; surface river water; heavy metal content; risk assessment; principal component analysis

收稿日期 Received: 2017-08-28 接受日期 Accepted: 2017-10-30

*湖南省自然科学基金项目(2016JJ5015)和湖南省花垣县重金属污染环境与健康专项(湘财建指[2016]49号)资助 Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (2016JJ5015) and the Heavy Metal Pollution Environment and Health Special Project of Huayuan County, Hunan Province (Xiangcai Construction 2016-49)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: 1227677453@qq.com)

采矿和冶炼过程中的重金属离子在雨水的淋洗作用下渗入到基础土层中,后经复杂的地球化学作用沿着地表水运动方向迁移,进而对水文系统造成严重的污染,加剧了水资源危机^[1-4]。毒理学研究表明,进入环境中的部分重金属会通过食物链最终进入人体,对人体产生毒性和内分泌干扰作用^[5-6]。目前,地表水中重金属的生态毒性或生态风险已引起了越来越多学者的关注^[7-11],因此研究地表河流水中重金属的含量及健康风险评价对科学防控河流水体重金属污染有重要的意义。花垣县为有色金属之乡,铅锌矿资源丰富,矿产采选与冶炼促进了当地经济的发展,也导致了企业周边土壤、地表水等的严重污染^[12-14],影响到了当地经济的可持续发展与人体健康。花垣河和兄弟河作为花垣县的两大主要河流,是花垣县农田灌溉水、居民生活用水乃至饮用水等的主要来源。目前,国内学者关于花垣县水环境方面的报道主要集中在花垣河污染物对浮游生物和软体动物的影响以及花垣河锰污染的现状及成因等方面^[15-16],还未见花垣县主要地表河流水环境整体污染状况及健康风险评价的报道。本研究结合国内外河流水环境重金属污染健康风险评价的方法,对花垣县两大主要河流花垣河和兄弟河水环境中重金属铅(Pb)、锌(Zn)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、镍(Ni)进行监测与分析,评估水体重金属污染风险,确定水环境安全等级,解析花垣县主要地表河流水重金属污染现状的主要原因,进一步探明两大河流水污染类型、污染程度、原因及其差异性,为花垣县水环境风险管理及构建安全性水环境保护体系提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

花垣县位于湖南省西北边陲湘西土家族苗族自治州西北部,地处云贵高原东部边缘,东接保靖、吉首,南连凤凰,西邻贵州松桃、重庆秀山,北近保靖,东经109°15′-109°38′,北纬28°10′-28°38′,南北长49.5 km,东西宽38.5 km,总面积1 108.69 km²,总人口30.93万,是以苗族为主的少数民族聚居山区。

花垣县境内有地表河流32条(干流长大于5 km),流域

面积1 108.69 km²,分别属于武水(7条)、酉水(25条)两个水系。境内丰富的水资源主要汇聚成了两条大河,即花垣河、兄弟河。花垣河发源于贵州省松桃县,上游名为清水江,贯穿花垣县西、北境界,成为贵州省、重庆市、湖南省三省市的分界河,最后经保靖县汇入酉水,境内河长71.8 km,花垣河年平均流量为6.612 m³/s,为沿河两岸居民提供农业灌溉水、生活用水等,流域水系覆盖总人群9.34万。兄弟河发源于吉卫镇大老排雷公洞,流经排吾乡、石栏镇、猫儿乡、麻栗场镇、龙潭镇、道二乡、花垣镇等7个乡镇,于县城东北汇入花垣河,全长45.6 km,年平均流量为3.77 m³/s,是花垣县主要饮用水源地^[7],流域水系覆盖总人群14.95万。两大河流水系覆盖人口24.29万,占全县总人口的78.5%。

花垣县是工业领先的“锰锌之都”,有“东方锰都”、“有色金属之乡”的美誉。花垣县的矿藏资源十分丰富,已知矿藏有锰、锌、铅、铁、矾、镉、钼、汞、铜、滑石、重晶石、磷、白云岩、碳石、粘土、方解石等十多种,其中锰储量居全国第三,铅锌储量居全省第二,钼、铁、滑石、方解石等储量较丰富。大型矿床2处,小型矿床4处,矿点28处、矿化点15处。至2007年花垣县已发展工业企业215家。2009年以来,花垣县按照省、州人民政府关于工业整合发展的相关精神要求进行整合,全县矿洞由1 227个减少到204个,近千个开采主体减少到23个;锰矿山整合为5个区域,铅锌矿山整合为41个采区;工业企业由215家减少到101家。工业是花垣县经济发展的龙头,2013年全县工业完成总产值1 016 954万元,其中规模以上工业企业完成892 954万元,工业增加值375 708万元,其中规模以上工业企业294 867万元,占GDP比重的63.5%。全县规模以上工业统计的主要产品中,硫酸157 337 t、电解锌102 574 t、电解锰136 431 t。

1.2 样品采集

花垣河采样点位分别为狮子桥水电站、川心城、教化码头、汇合口、浮桥上50 m、浮桥电站。兄弟河采样点位分别为龙家寨招呼站、雅桥大桥、油麻村新修大桥、大兴村水电站、田塘村渡口。共11个点位(图1)。采样时间分别为2016年8月(丰水期)和12月(枯水期)。每期连续采集5 d,每天采样1次。样品采集数量包括110个基础样、11个平行样及11个空白样,共计132个。以水质采样器采集0-50 cm的河流水,水样用

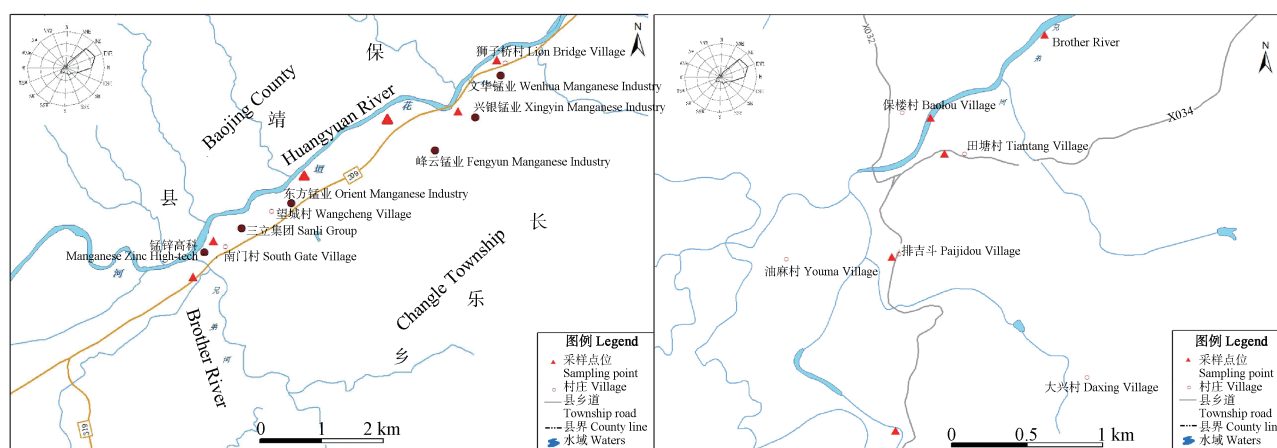


图1 花垣县主要地表河流水采样点位分布。

Fig. 1 Distribution of the main surface river sampling points in Huayuan County.

白色不透明聚乙烯塑料瓶盛装,同时记录采样位置、采样日期、水温、样品颜色和周围环境状况。水样采集后向样品中加入5 mL HNO₃,于4 ℃条件下冷藏保存。

1.3 样品处理及分析

1.3.1 样品测定方法 样品消解方法参照国标GB/14581-93。取水样5 mL至比色管中,分别加入王水与超纯水混合液5.00 mL(王水体积:超纯水体积=1:1),置于电热板上浓缩至2.00 mL左右,再用超纯水定容至25.00 mL。重金属含量采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)与电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)测定,硝酸为电子级,其他试剂均为优级纯,实验用水为超纯水。实验用器皿均用15%的硝酸浸泡过夜后,用超纯水冲洗3次,晾干备用。地表水检测结果参考《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)Ⅱ类标准。

1.3.2 风险评价方法 水体中对人体有害物质是水环境健康风险评价研究的对象,通常分为致癌物和非致癌物^[17-22]。水体中的有害物质对人体健康产生危害的途径主要为直接接触、饮用含污染物的水体和食用被污染的食物,饮用含污染物的水体通常被认为是最主要的暴露途径^[18]。重金属健康风险评价对居民的身体健康具有重要意义,本研究采用美国环保局推荐的健康风险评价模型对花垣县主要地表河流水中重金属进行健康风险评价。计算公式^[23]分别为:

$$R^c_j = [1 - \exp(-D_j Q_j)]/L \tag{1}$$

$$R^n_j = (1 \times 10^{-6} D_j / RfD_j) / L \tag{2}$$

$$D_j = QC_j / W \tag{3}$$

$$R_{tot} = R^c_j + R^n_j \tag{4}$$

式(1)为评价致癌物j对人体健康产生危害的风险模型,

其中 R^c_j 代表化学致癌物质j通过食入途径产生的平均个人致癌年风险; Q_j 代表化学致癌物质j经食入途径对人体所产生致癌风险的参考剂量(mg kg⁻¹ d⁻¹); D_j 代表化学致癌物通过食入途径单位体重日均暴露剂量(mg kg⁻¹ d⁻¹); L 代表人类平均寿命(按70年计算)。

式(2)为评价非致癌物j对人体健康产生危害的风险模型,其中 R^n_j 代表非致癌污染物j通过食入途径所产生健康危害的个人平均年风险; RfD_j 代表非致癌污染物j通过食入途径的单位体重日均暴露剂量(mg kg⁻¹ d⁻¹)。

式(3)为饮水途径的单位体重日均暴露剂量计算公式,其中 C_j 代表化学致癌物或非致癌物的实际浓度(mg/L), Q 为成年人日均饮水量(按2.0 L计算), W 为人体重(按60 kg计算)。

式(4)为河流环境污染物风险评价总模型。假设各种水环境污染物对人体健康危害作用均独立,其累积效应呈相加关系。

根据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)编制的分类系统,Pb、Zn、Cu和Ni为化学非致癌物,其 RfD_j 分别为 1.4×10^{-3} 、 3.0×10^{-1} 、 5.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-2} mg kg⁻¹ d⁻¹;Cr为化学致癌物,其 Q_j 为41 mg kg⁻¹ d⁻¹^[24]。

2 结果与讨论

2.1 花垣县地表河流重金属含量水平

2016年花垣县地表河流水中的重金属含量如表1所示。可知花垣县地表河流水中重金属Pb、Zn、Cr、Cu、Fe与Ni的平

表1 花垣县主要地表河流水中重金属含量
Table 1 The heavy metal concentrations in the main surface river of Huayuan County

重金属 Heavy metal	河流 River	样本量 Sample size	平均值 Average (ρ/mg L ⁻¹)	标准差 Standard deviation (ρ/mg L ⁻¹)	极小值 Minimum (ρ/mg L ⁻¹)	极大值 Maximum (ρ/mg L ⁻¹)	地表水平均值 Average of surface water (ρ/mg L ⁻¹)	变异系数 Coefficient of variation (CV/%)	P	国家二级标准 National secondary standard of China (ρ/mg L ⁻¹)
Pb	花垣河 Huayuan River	60	2.80 × 10 ⁻³	3.80 × 10 ⁻³	0.00	1.62 × 10 ⁻²	2.57 × 10 ⁻³	134	0.86	≤ 0.01
	兄弟河 Brother River	50	2.30 × 10 ⁻³	3.50 × 10 ⁻³	0.00	5.18 × 10 ⁻³				
Zn	花垣河 Huayuan River	60	4.51 × 10 ⁻⁴	3.74 × 10 ⁻²	0.00	1.77 × 10 ⁻¹	4.66 × 10 ⁻⁴	83	< 0.05	≤ 1.00
	兄弟河 Brother River	50	4.80 × 10 ⁻⁴	5.70 × 10 ⁻⁴	0.00	1.19 × 10 ⁻¹				
Cr	花垣河 Huayuan River	60	3.00 × 10 ⁻³	4.70 × 10 ⁻³	0.00	2.20 × 10 ⁻²	1.65 × 10 ⁻³	158	< 0.05	≤ 0.05
	兄弟河 Brother River	50	2.00 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	0.00	5.00 × 10 ⁻⁴				
Cu	花垣河 Huayuan River	60	9.00 × 10 ⁻⁴	1.70 × 10 ⁻³	0.00	8.00 × 10 ⁻³	6.27 × 10 ⁻⁴	191	< 0.05	≤ 1.00
	兄弟河 Brother River	50	3.00 × 10 ⁻⁴	4.00 × 10 ⁻⁴	0.00	1.40 × 10 ⁻³				
Fe	花垣河 Huayuan River	60	1.52 × 10 ⁻¹	1.35 × 10 ⁻¹	0.00	0.61	0.19	89	0.06	≤ 0.30
	兄弟河 Brother River	50	2.27 × 10 ⁻¹	2.44 × 10 ⁻¹	2.60 × 10 ⁻²	1.09				
Ni	花垣河 Huayuan River	60	7.00 × 10 ⁻⁴	9.00 × 10 ⁻⁴	0.00	3.80 × 10 ⁻³	8.50 × 10 ⁻⁴	131	< 0.05	≤ 0.02
	兄弟河 Brother River	50	1.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³	0.00	2.80 × 10 ⁻³				

评价采用《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅱ类标准。
Evaluation are performed by the surface water environment quality standard (GB 3838-2002) Ⅱ class standard.

均含量分别为 2.57×10^{-3} 、 4.66×10^{-4} 、 1.65×10^{-3} 、 6.27×10^{-4} 、 0.19 、 8.50×10^{-4} mg/L, 其中花垣河浮桥电站有3个样品中Pb含量超标, 这可能是因为浮桥电站位于花垣锰锌高科责任有限公司的废水排放口附近, 该河段水体中的Pb含量一直偏高, 与张海涛等在研究湘西花垣河花垣镇地段水体污染特征的研究结果^[25]相一致。同时各采样点位地表河流水中Fe含量均有不同程度的超标, 这可能与花垣县富含铁矿石有关。Pb、Cu、Cr的含量均为花垣河高于兄弟河, 分别为兄弟河地表水对应重金属含量的1.22、3.00、150.00倍, 而Zn、Fe、Ni的含量则相差不大。花垣河地表水中Pb、Cu、Cr与Ni变异系数均大于1, 表明这4种重金属元素在花垣河的空间差异较大。兄弟河地表水中各重金属元素变异系数均大于1, 表明6种重金属元素在兄弟河的空间差异较大。通过 P 值可知, 花垣河与兄弟河地表水中重金属元素Zn、Cu、Cr、Ni均存在显著性差异($P < 0.05$), 而Pb与Fe不存在显著性差异, 这个可能与花垣河周边企业污染物的排放有关。

2.2 花垣县地表河流重金属污染健康风险评价

花垣河和兄弟河作为花垣县两大河流, 发挥着不同的功能, 对当地工、农业等发展起到重要的作用。花垣河地表水为农业灌溉用水、工业用水、生活用水主要来源, 而兄弟河地表水为流经区域生活用水、农业灌溉用水以及花垣县的主要饮用水来源^[12], 所以地表河流水中的重金属含量直接关系到农业生产和人体健康。对2016年花垣县主要河流地表水中重金属进行健康风险评价, 研究区地表河流通过消化道暴露途径危害人体健康的平均个人致癌风险值结果如表2所示。可知湘西花垣县地表河流水中非致癌污染物Pb、Cu、Zn、Ni通过饮用水途径产生的健康风险平均值分别为 8.66×10^{-10} 、 5.72×10^{-11} 、 4.25×10^{-11} 、 1.98×10^{-11} , 风险等级从高到低依次为 $Pb > Cu > Zn > Ni$, 与田鹤峰对花垣河重金属生态风险的评价结果^[16]类似。各非致癌重金属的健康风险平均值集中在 10^{-11} 和 10^{-10} 之间, 即每亿人口中经饮用水途径摄入非致癌污染物而受到健康危害(死亡)的人数不到1人, 远远低于ICRP的风险等级标准。由此可见, 由非致癌化学污染物 Pb、Cu、

Zn、Ni引起的健康风险极低, 基本不会对暴露人群造成危害。

花垣县地表河流重金属污染物中, 化学致癌物产生的健康风险比非致癌物所产生的健康风险高5-6个数量级。致癌化学物Cr通过饮用水途径产生的健康风险平均值为 3.21×10^{-5} , 高出了ICRP的风险等级标准。由此可见, 致癌化学物 Cr引起的健康风险较高, 研究区地表河流水中Cr的污染应该引起重视, 并采取有关措施。

花垣河浮桥电站点位水体中致癌化学物Cr产生的健康风险最高, 达到 1.04×10^{-4} , 即每10万人口中经饮用水途径摄入致癌化学物Cr而受到健康危害(死亡)的人数达到11人, 远高于ICRP 的风险等级标准, 其次为花垣河川心城点位水体中致癌化学物Cr产生的健康风险, 达到 9.25×10^{-5} , 同样高于ICRP的风险等级标准。花垣河其余采样点狮子桥水电站、教化码头、汇合口与浮桥上游50 m水体中致癌化学物Cr产生的健康风险接近可接受风险值 5.0×10^{-5} 。兄弟河各采样点水体中致癌化学物Cr产生的健康风险为 10^{-7} 数量级, 远小于花垣河, 这可能是因为花垣河周边矿产企业较多, 而兄弟河则受人类活动影响较小, 其流域内无矿产企业。化学非致癌物Pb产生的健康风险主要集中在 10^{-9} 和 10^{-10} 数量级, 其中兄弟河雅桥大桥点位Pb产生的健康风险最高, 为 2.40×10^{-9} 。这可能是因为雅桥大桥位于石栏镇中心, 该点位水体受生活污水影响较严重。Cu和Ni的风险值主要集中在 10^{-11} 数量级。Zn在花垣河的风险值主要集中在 10^{-11} 数量级, 而在兄弟河的风险值主要集中在 10^{-12} 数量级, 说明花垣河水体受到的Zn污染比兄弟河严重。

2.3 花垣县地表河流重金属元素相关性

为揭示主要地表河流水中重金属的分布及迁移特征, 对花垣县地表河流水中Pb、Zn、Cu、Fe、Cr 和 Ni进行了相关性分析。结果如表3所示, 可知花垣县2016年地表河流水中各重金属之间相关性存在差异, 其中Cu与Cr、Fe与Ni呈极显著正相关($P < 0.01$), 相关系数分别为0.597、0.772, Pb与Fe呈显著正相关($P < 0.05$), 相关系数为0.237, 说明它们之间的浓度

表2 花垣县主要地表河流化学致癌物和化学非致癌物的健康危害风险值

Table 2 The health hazard risk indices of the chemical carcinogens and the chemical non-carcinogens in the main surface river of Huayuan County

区域 Area	监测点位 Monitoring point	化学致癌物 Chemical carcinogen	化学非致癌物 Chemical non-carcinogen			
		Cr	Pb	Cu	Zn	Ni
花垣河 Huayuan River	狮子桥水电站 The Lion Bridge Hydropower Station	3.04×10^{-5}	9.90×10^{-10}	5.60×10^{-11}	1.54×10^{-10}	1.43×10^{-11}
	川心城 Chuanxincheng	9.25×10^{-5}	7.44×10^{-10}	4.59×10^{-11}	9.32×10^{-11}	2.04×10^{-11}
	教化码头 Enlightenment Wharf	4.35×10^{-5}	7.29×10^{-10}	3.71×10^{-11}	8.54×10^{-11}	1.11×10^{-11}
	汇合口 Convergence Area	3.79×10^{-5}	8.12×10^{-10}	6.53×10^{-11}	4.60×10^{-11}	2.57×10^{-11}
	浮桥电站 Pontoon Bridge Station	1.04×10^{-4}	1.27×10^{-9}	2.63×10^{-10}	2.52×10^{-11}	1.57×10^{-11}
	浮桥上游50 m 50 m upstream of the float bridge	4.27×10^{-5}	1.17×10^{-9}	3.45×10^{-11}	2.57×10^{-11}	1.30×10^{-11}
兄弟河 Brother River	大兴村水电站 The hydropower station of Daxing Village	—	2.86×10^{-10}	2.14×10^{-11}	6.53×10^{-12}	2.61×10^{-11}
	田塘村渡口 The ferry of Tiantang Village	—	2.95×10^{-10}	2.30×10^{-11}	2.54×10^{-12}	2.30×10^{-11}
	龙家寨招呼站 The station of Longjiazhai Village	9.96×10^{-7}	4.64×10^{-10}	3.22×10^{-11}	3.81×10^{-12}	2.33×10^{-11}
	雅桥镇大桥 The bridge of Yaqiao Town	6.05×10^{-7}	2.40×10^{-9}	2.61×10^{-11}	2.17×10^{-11}	2.15×10^{-11}
	油麻村新修大桥 The new bridge of Youma Village	4.69×10^{-7}	3.67×10^{-10}	2.41×10^{-11}	3.49×10^{-12}	2.36×10^{-11}
最大值 Maximum		1.04×10^{-4}	2.40×10^{-9}	2.63×10^{-10}	1.54×10^{-10}	2.61×10^{-11}
最小值 Minimum		4.69×10^{-7}	2.86×10^{-10}	2.14×10^{-11}	2.54×10^{-12}	1.11×10^{-11}
均值 Mean		3.21×10^{-5}	8.66×10^{-10}	5.72×10^{-11}	4.25×10^{-11}	1.98×10^{-11}
ICRP标准 ICRP standard ^[26]			5.0×10^{-5}			

—: 未检出。 —: Not detected.

变化规律非常相似,表明Cu与Cr、Fe与Ni、Pb与Fe具有相同的来源或迁移转换路径。Cr与Ni呈极显著负相关($P < 0.01$),其相关系数为-0.259,Fe与Cr呈显著负相关($P < 0.05$),其相关系数为-0.212,说明Cr与Ni、Fe与Cr之间迁移行为关系不大。

表3 花垣县主要地表河流水中重金属相关性 ($N = 110$)
Table 3 Correlation of heavy metals in the main surface river of Huayuan County ($N = 110$)

重金属 Heavy metal	Pb	Zn	Cu	Fe	Cr	Ni
Pb	1					
Zn	0.076	1				
Cu	0.056	0.059	1			
Fe	0.237*	-0.005	0.173	1		
Cr	-0.121	0.158	0.597**	-0.212*	1	
Ni	0.172	-0.019	0.159	0.772**	-0.259**	1

**表示在0.01水平上显著相关; *表示在0.05水平上显著相关。
** indicates significant correlation at 0.01 level; * indicates significant correlation at 0.05 level.

花垣河与兄弟河各地表水中6种重金属元素相关性分析结果如表4所示,可知花垣河水体中重金属元素Pb、Fe、Ni两两之间、Cu与Cr呈极显著正相关($P < 0.01$),说明Pb、Fe、Ni这3种重金属元素、Cu与Cr具有一定同源性。而Pb与Cr呈极显著负相关($P < 0.01$),其相关系数为-0.349,Fe与Cr、Cr与Ni呈显著负相关($P < 0.05$),相关系数分别为-0.316、-0.326。兄弟河地表水中Cu、Fe、Cr、Ni两两之间呈极显著正相关($P < 0.01$),说明兄弟河地表水中Cu、Fe、Cr、Ni具有相同的来源或迁移转换路径。

表4 花垣县花垣河与兄弟河地表水中重金属相关性
Table 4 Correlation of heavy metals in the surface river of Huayuan River and Brother River in Huayuan County

河流 River	重金属元素 Heavy metal	Pb	Zn	Cu	Fe	Cr	Ni
花垣河 Huayuan River ($N = 60$)	Pb	1					
	Zn	0.156	1				
	Cu	0.092	-0.104	1			
	Fe	0.775**	0.241	0.141	1		
	Cr	-0.349**	-0.089	0.572**	-0.316*	1	
	Ni	0.578**	0.063	0.118	0.787**	-0.326*	1
兄弟河 Brother River ($N = 50$)	Pb	1					
	Zn	0.156	1				
	Cu	0.092	-0.104	1			
	Fe	0.775**	0.241	0.141	1		
	Cr	-0.349**	-0.089	0.572**	-0.316*	1	
	Ni	0.578**	0.063	0.118	0.787**	-0.326*	1

**表示在0.01水平上显著相关; *表示在0.05水平上显著相关。
** indicates significant correlation at 0.01 level; * indicates significant correlation at 0.05 level.

2.4 花垣县地表河流水重金属主成分分析

为明晰花垣县主要地表河流水中重金属的来源、构成及其贡献率,对花垣县2016年地表河流水重金属进行主成分分析,结果见表5-6及图2。可知,花垣县地表河流水中6种重金属主要由3个主成分构成,3个主成分累计贡献率为77.36%,贡献率分别为33.28%、26.98%、17.10%。结合主成分相关系数(表3)可知,第一主成分为Fe与Ni,其权重系数分

别为0.898、0.894;第二主成分为Cu与Cr,其权重系数分别为0.905、0.803;第三主成分为Zn,其权重系数为0.809。

表5 花垣县主要地表河流水重金属主成分分析结果
Table 5 The consequence of principal component analysis (PCA) of heavy metals in the main surface river water of Huayuan County

成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalue			
	特征值 Eigenvalue	方差 Variance ($P/\%$)	贡献率 Contribution rate ($r/\%$)	累积贡献率 Accumulated contribution rate ($r/\%$)
1	2.00	33.28	33.28	33.28
2	1.62	26.98	26.98	60.26
3	1.03	17.10	17.10	77.36
4	0.85	14.19	14.19	91.54
5	0.29	4.81	4.81	96.36
6	0.22	3.65	3.65	100.00

表6 花垣县主要地表河流水重金属旋转成分矩阵
Table 6 Rotation matrix elements of heavy metals in the main surface river of Huayuan County

重金属元素 Heavy metal	成份 Component		
	1	2	3
Fe	0.898	0.195	-0.090
Ni	0.894	0.152	-0.142
Cu	0.045	0.905	-0.200
Cr	-0.457	0.803	-0.076
Zn	-0.059	0.295	0.809
Pb	0.421	0.078	0.545

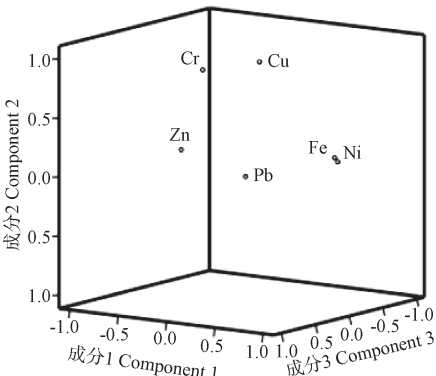


图2 花垣县主要地表河流水重金属元素三维因子载荷。
Fig. 2 Three-dimensional factor load of heavy metals in the main surface river water of Huayuan County.

花垣河与兄弟河2016年各地表水重金属主成分分析结果见表7,可知花垣河地表水中6种重金属主要由2个主成分构成,2个主成分累计贡献率为70.10%,贡献率分别为44.64%、25.46%。结合花垣河中各重金属相关系数(表4)可知,花垣河第一主成分为Pb、Fe与Ni;第二主成分为Cu与Cr。兄弟河地表水中6种重金属同样由2个主成分构成,2个主成分累计贡献率为71.97%,贡献率分别为54.78%、17.18%。结合兄弟河中各重金属元素的相关系数(表4)可知,兄弟河第一主成分为Cu、Fe、Cr与Ni;第二主成分为Zn。

究其原因,发现主成分分析结果与花垣河沿岸重金属采选与冶炼有关,企业矿物废渣几乎未经处理直接堆放在河流沿岸,雨水淋溶作用致使矿渣中的重金属转移至河流中,并有多家选矿企业废水直排到河流中,结合花垣河水体中重

表7 花垣县花垣河与兄弟河重金属主成分分析结果

Table 7 The principal component analysis (PCA) results of the Huayuan River and Brother River in Huayuan County

河流 River	成分 1 Component 1	贡献率 Contribution rate (r/%)	成分 2 Component 2	贡献率 Contribution rate (r/%)	累积贡献率 Accumulated contribution rate (r/%)
花垣河 Huayuan River	Pb, Fe, Ni	44.64	Cu, Cr	25.46	70.10
兄弟河 Brother River	Cu, Fe, Cr, Ni	54.78	Zn	17.18	71.97

金属主成分分析结果(表7)及相关性分析(表4),可知花垣河水体中Pb、Zn、Cu、Cr主要来源于重金属采选与冶炼企业产生的工业外排废水或雨水淋溶矿物废渣。花垣县的矿藏资源丰富,花垣河水体中Fe与Ni可能来源于内源(地表水自身组成),与朱程等人对花垣河沉积物中重金属来源的解析结果^[13]相一致。兄弟河受人类活动影响较小,其流域内无矿产企业,但兄弟河水体中重金属第一主成分Cu、Fe、Cr与Ni的含量接近湘江水体对应重金属含量背景值^[18],故可认定来自内源,第二主成分Zn可能来源于地球化学行为。

结合花垣县地表河流水中重金属含量(表1)及花垣县花垣河与兄弟河主成分分析结果(表7),可判断花垣县地表河流水中6种重金属第一主成分Fe与Ni受兄弟河影响较大,主要来源于内源(地表水自身组成);第二主成分Cu与Cr受花垣河影响较大,因此可认为来自于重金属采选与冶炼企业产生的工业外排废水或雨水淋溶矿物废渣;第三主成分Zn受兄弟河影响较大,来源于地球化学行为。

3 结论

(1) 花垣县2016年主要地表河流水中重金属Pb、Zn、Cu、Fe、Cr与Ni的含量均未超过国家Ⅱ类地表水标准,Pb、Cu、Cr的含量均为花垣河高于兄弟河,而Zn、Fe、Ni的含量则相差不大。由变异系数可知,花垣河地表水中Pb、Cu、Cr、Ni,兄弟河地表水中Pb、Zn、Cu、Fe、Cr、Ni的空间分布存在较大差异(变异系数大于1)。通过 P 值可知,花垣河与兄弟河地表水中重金属元素Zn、Cu、Cr、Ni存在显著性差异($P < 0.05$)。

(2) 对花垣县主要地表河流水中重金属进行健康风险评估,发现化学致癌物(Cr)造成的健康风险明显大于化学非致癌物(Pb、Cu、Zn、Ni),5种重金属元素产生的健康风险均值大小为 $Cr > Pb > Cu > Zn > Ni$ 。

(3) 通过对花垣县主要地表河流水中Pb、Zn、Cu、Fe、Cr与Ni进行相关性分析及主成分分析,结合当地自然环境与工业情况可判定:花垣县主要地表河流水中6种重金属元素主要由3个主成分构成,第一主成分为Fe与Ni,受兄弟河影响较大,来源于内源(地表水自身组成);第二主成分为Cu与Cr,受花垣河影响较大,来源重于金属采选与冶炼企业产生的工业外排废水或雨水淋溶矿物废渣;第三主成分为Zn,主要受兄弟河影响,来源于地球化学行为。

参考文献 [References]

- 1 谢晓君,王方园,王光军,梅荣武,王长智.中国地表水重金属污染的进展研究[J].环境科学与管理,2017,42(2):31-34 [Xie XJ, Wang FY, Wang GJ, Mei RW, Wang CZ. Study on heavy metal pollution in surface water in China [J]. *Environ Sci Manage*, 2017, 42(2): 31-34]

- 2 祝慧娜,李莹,梁婕,刘永德,尹娟.基于区间数排序法的洞庭湖沉积物重金属生态风险分析[J].环境工程,2014,32(2):114-117,122 [Zhu HN, Li Y, Liang J, Liu YD, Yin J. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Dongting Lake based on ranking-method of interval numbers [J]. *Environ Eng*, 2014, 32(2): 114-117, 122]
- 3 Li PL, Li GZ, Liu GF. The influence of seepage flow on groundwater in certain tailing pool [J]. *Gold*, 2005, 26(12): 45-47
- 4 何晓丽,吴艳宏,周俊,邝海健.贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价[J].环境科学,2016,37(10):3798-3805 [He XL, Wu YH, Zhou J, Bing HJ. Hydro-chemical characteristics and quality assessment of surface water in Gongga Mountain region [J]. *Environ Sci*, 2016, 37(10): 3798-3805]
- 5 王闯,单保庆,唐文忠,朱晓磊,金鑫,王卫民.官厅水库主要入库河流(洋河)表层沉积物重金属污染特征及风险水平[J].环境科学学报,2017,37(5):1632-1640 [Wang C, Shan BQ, Tang WZ, Zhu XL, Jin X, Wang WM. Pollution and ecological risk of heavy metals in surface sediments from input river (Yang River) of Guanting Reservoir [J]. *J Environ Sci*, 2017, 37(5): 1632-1640]
- 6 Zhang ZY, Abuduwaili J, Jiang FQ. Determination of occurrence characteristics of heavy metals in soil and water environments in Tianshan Mountains, Central Asia [J]. *Analyt Lett*, 2013, 46(13): 2122-2131
- 7 Bing HJ, Wu YH, Zhou J. Mobility and eco-risk of trace metals in soils at the Hailuoguo Glacier foreland in eastern Tibetan Plateau [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(6): 5721-5732
- 8 Jian Y, Xiu YL, Min Y. Health Risk assessment on rural drinking water safety-a case study in Rain City district of Ya'an City of Sichuan Province [J]. *J Water Res Prot*, 2009, 1(2): 128-135
- 9 沈园,谭立波,单鹏,曹慧明,邓红兵.松花江流域沿江重点监控企业水环境潜在污染风险分析[J].生态学报,2016,36(9):2732-2739 [Shen Y, Tan LB, Shan P, Cao HM, Deng HB. Analysis of the potential contamination risk of riverside key monitored enterprises on the aquatic environment of the Songhua River Basin [J]. *Acta Ecol Sin*, 2016, 36(9): 2732-2739]
- 10 Zhu BQ, Yu JJ, Qin XG. The significance of mid-latitude rivers for weathering rates and chemical fluxes: evidence from northern Xinjiang Rivers [J]. *J Hydrol*, 2013, 486: 151-174
- 11 李少华,王学全,高琪,杨占武.青海湖流域河流生态系统重金属污染特征与风险评价[J].环境科学研究,2016,29(9):1288-1296 [Li SH, Wang XQ, Gao Q, Yang ZW. Distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in river ecosystems of Qinghai Lake basin [J]. *Res Environ Sci*, 2016, 29(9): 1288-1296]
- 12 叶壮凌,杨海君.花垣河重污染河段水环境健康风险评估及监测因子分析[J].湖南农业科学,2017(2):57-61 [Ye ZL, Yang HJ. Water environment health risk assessment and monitoring factors analysis of heavy metal pollution section in Huayuan River [J]. *Hunan Agric Sci*, 2017(2): 57-61]

- 13 朱程, 马陶武, 周科, 刘佳, 彭巾英, 任博. 湘西河流表层沉积物重金属污染特征及其潜在生态毒性风险[J]. 生态学报, 2010, **30** (15): 3982-3993 [Zhu C, Ma TW, Zhou K, Liu J, Peng JY, Ren B. Pollution characteristics and potential ecotoxicity risk of heavy metals in surface river sediments of western Hunan [J]. *Acta Ecol Sin*, 2010, **30** (15): 3982-3993]
- 14 朱佳文. 湘西花垣铅锌矿区重金属污染土壤生态修复研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012 [Zhu JW. The research on the eco-remediation of heavy metals contaminated soils in Huayuan Pb/Zn mine area of Xiangxi [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2012]
- 15 Hu N, Zheng JF, Ding DX. Metal pollution in Huayuan River in Hunan Province in China by manganese sulphate waste residue [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, **83**: 583-590
- 16 田鹤锋. 湘西花垣河重金属污染对浮游生物群落遗传结构影响与生态风险评价[D]. 衡阳: 南华大学, 2013 [Tian HF. A study of heavy metal pollution on the plankton community genetic structure and its ecological risk evaluation in Huayuan River in Xiangxi [D]. Hengyang: University of South China, 2013]
- 17 姚远, 李云祯, 赵希锦, 彭道平. 地表河流环境重金属污染风险评价[J]. 水资源与水工程学报, 2013, **24** (5): 120-123 [Yao Y, Li YZ, Zhao XJ, Peng DP. Risk assessment of heavy metal pollution of water environment for surface river [J]. *J Water Res Water Eng*, 2013, **24** (5): 120-123]
- 18 秦普丰, 雷鸣, 郭雯. 湘江湘潭段水环境主要污染物的健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2008, **21** (4): 190-195 [Qin PF, Lei M, Guo W. Health risk assessment of main water pollutants of Xiangjiang River in Xiangtan City [J]. *Res Environ Sci*, 2008, **21** (4): 190-195]
- 19 USEPA. Available information on assessment exposure from pesticides in food [R]. Washington DC: Office of Pesticide Programs USEPA, 2000
- 20 丁昊天, 袁兴中, 曾光明, 祝慧娜, 梁婕, 樊梦佳, 江洪炜. 基于模糊化的长株潭地区地下水重金属健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2009, **22** (11): 1323-1328 [Ding HT, Yuan XZ, Zeng GM, Zhu HN, Liang J, Fan MJ, Jiang HW. Health risk assessment from heavy metal in groundwater of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan district based on fuzzy theory [J]. *Res Environ Sci*, 2009, **22** (11): 1323-1328]
- 21 Kerger B, Paustenbach D, Corbett G. Absorption and elimination of trivalent and hexavalent chromium in humans following ingestion of a bolus dose in drinking water [J]. *Toxic Appl Pharmacol*, 1996, **141** (1): 145-158
- 22 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽. 电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38** (3): 993-1001 [Yu CC, Zhao WT, Gao XF, Cheng SY, Huang T, Yin YM, Zhao ZL. Distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water around electroplating factories [J]. *Environ Sci*, 2017, **38** (3): 993-1001]
- 23 USEPA. 822-S-12-001 2006. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories [S]. 2006
- 24 USEPA. EPA/630/P-03/001F 2005. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment [S].
- 25 张海涛, 石雪芳, 刘亚斌, 许云海, 杨海君. 湘西花垣河花垣镇地段水体污染特征及来源解析[J]. 水土保持研究, 2017, **24** (5): 329-336 [Zhang HT, Shi XF, Liu YB, Xu YH, Yang HJ. Characteristics and source identification of water pollution of Huayuan River in Huayuan Town Section, Western Hu'nan Province [J]. *Res Soil Water Conserv*, 2017, **24** (5): 329-336]
- 26 Sun ZG, Mou XJ, Tong C. Spatial variations and bioaccumulation of heavy metals in intertidal zone of the Yellow River estuary, China [J]. *Catena*, 2015, **126**: 43-52