

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)

2015~2018年我国PM_{2.5}健康损害价值的动态评估 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)

2011~2017年中国PM_{2.5}多尺度时空分异特征分析 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)

关中地区PM_{2.5}时空演化及人口暴露风险 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)

西北工业城市冬季PM_{2.5}污染特征及理化性质 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)

基于PMF模型的PM_{2.5}中金属元素污染及来源的区域特征分析 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏(5276)

重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)

鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞锋, 许彩琴(5295)

杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)

成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)

厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)

建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)

我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)

基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)

新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 卓海华, 姜保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)

三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)

衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀(5410)

汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 王世亮, 曹雪雅(5428)

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)

澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)

白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)

生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)

Bi₂MoO₆/Bi₂S₃异质结构催化降解四环素-铜复合物 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)

超滤膜负载UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)

低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)

盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)

限NH₄⁺和限NO₂⁻厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)

厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 毕薇薇, 阮书瑜, 陈吴傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)

中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 赵靛, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)

我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)

晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)

广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)

胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)

毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)

大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)

1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)

铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)

生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)

废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章(5648)

基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥(5656)

氮肥和秸秆还田方式对麦玉米轮作土壤N₂O排放的影响 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)

《环境科学》第41卷(2020年)总目录 (5677)

《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评估及来源解析

江涛¹, 林伟稳², 曹英杰^{3,4*}, 黎坤¹, 禩映雪¹, 李睿¹, 陈建耀¹

(1. 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275; 2. 惠州市水务集团有限公司, 惠州 516003; 3. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 4. 中山大学广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510006)

摘要: 水库沉积物是重金属等污染物重要的汇, 在酸碱及氧化还原条件变化下沉积物存在污染物释放的潜在风险, 释放到水环境中的重金属通过食物链的传递, 对人类的健康造成威胁. 据此, 本文以梅江流域清凉山水库为研究对象, 围绕沉积物重金属含量水平、形态分级、污染和潜在生态风险评估及污染溯源展开调查. 结果发现, 库区沉积物中重金属含量大小依次为溪田支流 > 坝前及库中心 > 新田-白水支流. 沉积物重金属生物有效态占比差异较大, 质量分数依次为: 镉(Cd, 89%) > 铅(Pb, 76%) > 锌(Zn, 54%) > 铜(Cu, 43%) > 镍(Ni, 28%) > 铬(Cr, 10%). 采用地累积指数法开展重金属污染评价, 采用潜在生态危害指数法开展重金属生态风险评估. 地累积指数法显示, 水库沉积物重金属元素污染程度依次为: Cd > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni; 潜在危害生态指数法显示, 重金属潜在生态风险程度依次为: Cd > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr, 水库沉积物 Cd 的潜在生态风险最大, 对生物影响最大. 相关性分析和主成分分析结果表明, 水库沉积物重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 主要来源于农业施肥的外源污染输入, Ni 和 Cr 主要来源于区域后边林地等背景区土壤水土流失. 库区沉积物重金属污染存在显著空间差异性. 新田-白水河补给区域污染最轻, 与控制流域土地利用主要为林地, 污染源较少密切相关. 溪田河补给区域污染最重, 其控制流域多茶园及农田, 外源肥料污染负荷最大. 库区坝前及中心重金属污染程度介于两支流补给区之间, 表现为明显的混合作用.

关键词: 沉积物; 重金属; 生态风险; 来源解析; 清凉山水库

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5410-09 DOI: 10.13227/j.hjlx.202003018

Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin

JIANG Tao¹, LIN Wei-wen², CAO Ying-jie^{3,4*}, LI Kun¹, XUAN Ying-xue¹, LI Rui¹, CHEN Jian-yao¹

(1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Huizhou Water Group, Huizhou 516003, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China, 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Reservoir sediment is an important sink for pollutants such as heavy metals. Under the changes in acid-base and redox conditions, there is a potential risk of heavy metals release into the water environment, which are transmitted through the food chain and threaten human health. Therefore, this study investigates the Qingliangshan Reservoir in the Meijiang River Basin, and conducts research concerning the contents and speciation of heavy metals in the sediments, potential ecological risks, and source apportionment. This study found that the content of heavy metals in the sediments of the reservoir area was in the order: Xitian tributary > dam front and reservoir center > Xintian-Baishui tributary. There is a large difference in the speciation of heavy metals in the sediments. Zn is mainly acid-soluble and in the residual state, Pb is mainly in an Fe/Mn oxide bound state, Cd is mainly in an acid-soluble state, and Cu, Ni, and Cr are in the residual state. Mainly, the percentage of bioavailable states are Cd(89%) > Pb(76%) > Zn(54%) > Cu(43%) > Ni(28%) > Cr(10%). The geoaccumulation index method shows that the pollution degree of heavy metal elements in reservoir sediments is in the order Cd > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni, and the potential hazard ecological index method shows that the pollution degree of heavy metals is Cd > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr. The potential ecological risk of Cd in the reservoir sediments is the largest, and the biological impact is greatest. Correlation analysis and principal component analysis results show that heavy metals Cu, Zn, Pb, and Cd in reservoir sediments are mainly from agricultural pollution, and Ni and Cr are mainly from natural background. Combined with the analysis of soil heavy metal content in the watershed, heavy metal pollution in the Qingliangshan Reservoir sediments originates from the effect of rainfall runoff and the use of agricultural chemical fertilizers before flooding in the upstream of the reservoir tributaries. There are significant spatial differences in heavy metal pollution in the sediments of the reservoir area. The Xintian-Baishui River recharge area is the least polluted, and it is closely related to the land use in the controlled watershed, which is mainly forest land, with fewer sources of pollution. The Xitian River replenishment area has the heaviest pollution. It controls many tea gardens and farmlands in the watershed, and the load of external fertilizer pollution is the largest. The pollution degree of heavy metals

收稿日期: 2020-03-02; 修订日期: 2020-06-17

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2017A030313231); 高校基本科研业务费-青年教师培育项目(19lgpy148); 国家自然科学基金项目(41877470)

作者简介: 江涛(1965~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水文与水环境, E-mail: eesjt@mail.sysu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caoyingjie@mail.sysu.edu.cn

in front of the dam and the center of the reservoir area is between the two tributary replenishment areas, showing an obvious mixing effect.

Key words: sediment; heavy metals; ecological risk; source apportionment; Qingliangshan Reservoir

重金属作为水环境中普遍存在的污染物,具有难降解性、累积性和生物毒性等特点^[1]。重金属污染不仅严重威胁水生生态系统,还可以通过饮用或食物链危及人体的健康^[2,3]。受人类活动影响,河流水库等水环境重金属污染问题日益突出^[4]。研究表明沉积物是水环境中重金属的汇^[5],沉积物重金属的浓度往往能反映出水体的受污染程度^[6]。当水环境条件发生变化,重金属重新释放导致二次污染,沉积物则成为重金属的源^[7,8]。因此,研究水库沉积物重金属的污染情况及其污染来源对水环境的污染防治具有重要的意义。

我国建成水库数量居世界第一,社会经济及城镇化发展造成水库存在一定环境安全风险。有研究表明,我国水库沉积物中的营养盐、有机物及重金属等污染物呈明显的累积升高趋势^[9-14]。以广东为例,多个大中型水库沉积物中铜、锌、铅和镉等重金属含量超过广东省土壤背景值^[15]。由于水库等水系沉积物重金属污染的日趋严重,亟需在重金属总量和赋存形态的基础上开展污染及生态风险评价工作^[16,17]。目前,国内外提出了众多沉积物重金属污染及生态风险评价方法。以土壤重金属背景值为基准依据重金属总量开展污染评价的方法,包括单因子质量指数法、内梅罗综合污染指数法和地累积指数法等^[18,19]。以上污染评价方法不能反映重金属污染的生态环境效应,由此在污染评价基础上发展了重金属生态风险评价方法,包括潜在生态危害指数法、富集系数法和重金属质量基准 SQC 法等^[20-22]。综合运用多种评价方法,可以有效弥补方法间的不足,对准确评估水库沉积物污染情况、风险累积和治理防治有重要意义。

梅州市梅江流域清凉山水库自 2002 年向梅州城区供水以来,已成为梅州人民生活 and 饮用水的第一水源^[23],流域水环境安全与梅州市区供水安全密切相关。前期研究发现梅江河部分河段沉积物重金属已经存在不同程度的污染^[24,25],而关于水库沉积物重金属污染及相关的生态风险评价则鲜有研究。据此,本研究以梅江流域清凉山水库为研究对象,通过采取库区沉积柱样品及库区周边土壤,分析其铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、镍(Ni)和铬(Cr)等 6 种重金属元素的全量及其赋存形态,考察水库沉积物重金属的空间分布特征,开展沉积物的生态风险评估。进一步,综合沉积物相关理化指标

和库区周边土壤污染情况,利用多元统计分析对水库沉积物重金属进行来源解析,以期为清凉山水库所在流域水体环境重金属污染防治提供有效的科学依据,并充分发挥其生态服务功能,对梅州市供水安全提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

清凉山水库(116°13'24"E, 24°12'01"N)位于广东省梅州市东南部的西阳镇,距梅江城区 25 km,坝址位于梅江一级支流白宫河中游的石壁背村,白宫河流域内地形属中丘陵地带,植被茂盛库区无矿藏、无工业生产,村内农户以种植业为主,水土保持较好。水库上游入库支流主要有溪田河、新田河和白水河这 3 条支流。库区所在流域属亚热带季风气候区。年平均气温 21.2℃,年平均日照时数 1 824.0 h,年平均降雨量 1 525.6 mm,雨季集中在 5~8 月。河川径流由降水补给,径流量的年际变化规律与降水量的年际变化规律一致,丰水期(5~8 月)流量占全年的 52%~70%。

1.2 采样方案

于 2017 年 7 月(丰水期),依据水库分布范围,依次在坝前、库中心和上游溪田河支流、新田河支流和白水河支流共设置 6 个沉积物采样点(图 1 中 S1~S6),利用重力采样器采集了沉积柱样品。各样点沉积柱长度分别为:S1(15 cm)、S2(15 cm)、S3(15 cm)、S4(12 cm)、S5(12 cm)和 S6(12 cm)。按 1 cm 进行切分后置于聚乙烯袋中以待后续分析。同时根据清凉山流域水系支流分布情况,结合现场土地利用考察,共采集土壤样品 15 个(图 1 中 B1~B15),尽量保证土壤样品均匀分布整个流域。样品带回实验室后,水样保存于 4 冰箱,沉积物用冷冻干燥机在 -80℃ 下冻干 72 h,将冻干的土样研磨过 20 目和 100 目尼龙筛网后保存。

1.3 室内实验分析

(1)土壤及沉积物的 pH 和 EC 水土比按 5:1 的比例称取 2 g 沉积物样品于 15 mL 离心管中,加入 10 mL 超纯水(去 CO₂),在振荡仪中振荡 30 min 后静置 24 h。样品经离心后分别采用 DDSJ-308A 电导率仪和酸度计分别测定上清液的 EC 和 pH。

(2)土壤及沉积物的粒径 称取约 0.25 g 过 20 目尼龙筛网,加入烧杯,分别利用 H₂O₂ 溶液和 HCl

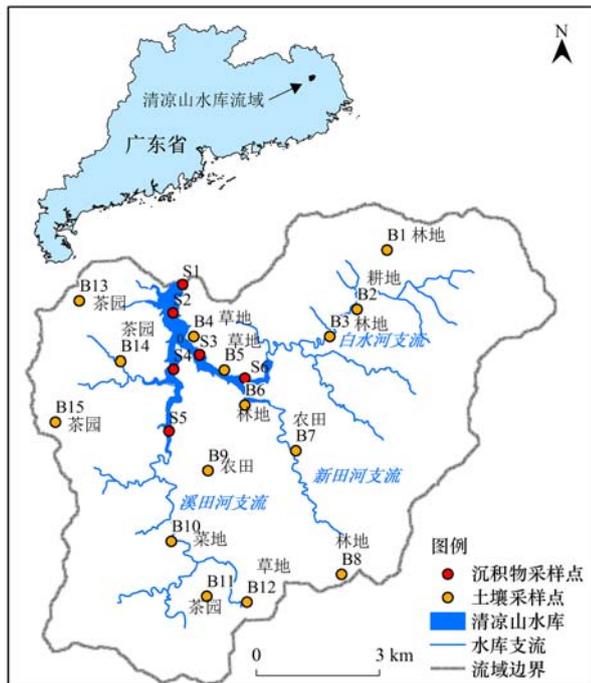


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sample points

溶液去除有机质及碳酸盐,利用纯水洗涤至中性.在烧杯中加入 10 mL 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六偏磷酸钠作为分散剂,摇匀后使用激光粒度仪 (Malvern Mastersizer 2000) 进行测定.

(3) 土壤及沉积物的重金属总量 称取 0.2 g 研磨过 100 目尼龙筛网沉积物和土样样品于消解罐内,加入 2 mL 30% 的 H_2O_2 溶液,并在电热板上在 100°C 下加热至溶液没有气泡为止,去除有机质.分别加入 5 mL 硝酸和 5 mL 氢氟酸在 200°C 下消解,直至溶液澄清且无沉淀.加入 2 mL 高氯酸赶去氢氟酸,在电热板中将溶液蒸至 0.5 mL,用浓度为 2% 的稀硝酸定容至 10 mL.将溶液用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头进行过滤,装入 15 mL 离心管中保存.样品送往中山大学测试中心,采用 ICP 等离子发射光谱 (ICP-AES, HR, USA) 测定各重金属含量. ICP-AES 的 6 种重金属元素 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 的检出限

分别为 0.02 、 0.01 、 0.05 、 0.01 、 0.02 和 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 测试过程中,每个电热板均作 1 个空白样,平行样品数不少于 10%,平行样浓度值的偏差小于 10%.

(4) 土壤及沉积物的重金属形态分级 采用欧共体标准物质局的三步连续提取法 (BCR 法),每步依次提取的形态及提取溶剂为:弱酸溶解态 F1 ($0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液); Fe/Mn 氧化物结合态 F2 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的羟基氯化铵),该形体亦称为可还原态;有机质/硫化物结合态 F3 ($8.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过氧化氢和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸铵),该形态亦称为可氧化态;全量减去前 3 种形态的含量即为残渣态 (F4). 采用等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, HR, USA) 测定形态含量,标准物质 BCR-701 的回收率范围为 $81.4\% \sim 117\%$.

柱状沉积物按照 1 cm 分层分析上述各项指标,取各项指标平均值进行后续分析.

1.4 分析方法

1.4.1 重金属污染评价方法

地累积指数法由德国 Muller 教授在 1969 年提出^[19]. 该方法分析重金属元素的污染程度时,选择全球页岩的平均值作为元素的地球化学背景值^[26]. 在实际运用中,通常选择研究地区无污染区域的重金属的背景值作为基准. 通过背景值修正系数 K 对人为及沉积作用等影响进行修正. 地累积指数法的具体计算公式如下^[19]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{KB_n} \quad (1)$$

式中, I_{geo} 为地累积指数; C_n 为元素 n 在沉积物中的实测含量; B_n 为沉积物中元素 n 的地球化学背景值; K 为考虑成岩作用等引起背景值变动的修正系数,由于本研究选取研究区未受人类活动干扰的背景区土壤重金属含量作为背景值,所以本研究中 K 取值为 1.0. 其中,根据 I_{geo} 的值将污染划分为 0~6 这 7 个等级,见表 1.

表 1 地累积指数法分级标准和污染程度

Table 1 Grading standard and pollution degree of geoaccumulation index method

I_{geo} 值	≤ 0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	≥ 5
分级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	轻度	中度	中~强度	强度	强~极强	极强

1.4.2 重金属生态风险评价

重金属污染评价方法主要侧重于分析评价金属元素的污染情况,不能反映环境中多种重金属的复合污染情及相应地生物毒性. 据此,本研究采用潜在生态危害指数法开展重金属生态风险评价. 该方

法由瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年提出^[20],综合化学、生物毒理学和生态学等多学科内容,通过确定单一重金属和多个重金属的潜在生态危害指数,可以有效反映特定环境中单一金属污染物的影响和多种重金属污染物的综合影响. 同时,该方法引入毒

性响应系数,对人类的健康生活提供参照,是评价水系沉积物重金属潜在生态风险的重要方法。

运用潜在生态危害指数法进行评价时,充分考虑到每个重金属毒性和有效性,选取各个重金属元素对应的毒性响应系数,计算单个重金属元素的潜在生态危害指数 E_i ,计算公式如下^[20]:

$$E_i = T_i \frac{C_i}{B_i} \quad (2)$$

式中, E_i 为元素 i 的潜在生态危害指数, C_i 为监测含量; B_i 为第元素 i 的背景参照值,本文选取区域背景区土壤重金属实测结果作为背景参照值; T_i 为对应重金属的毒性响应系数^[17]。各重金属元素 T_i 值见表 2。

表 2 各重金属的毒性系数

Table 2 Toxicity factor of heavy metals

重金属	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
毒性系数(T_i)	5	1	5	30	5	2

将所有重金属元素的潜在生态危害指数累加即得研究区域中所有重金属潜在生态危害指数,公式如下^[20]:

$$RI = \sum_i^n E_i \quad (3)$$

式中, E_i 为元素 i 的潜在生态危害指数,RI 为沉积物总的潜在生态风险指数。 E_i 和 RI 的分级和各等级污染程度见表 3。

表 3 E_i 和 RI 潜在生态危害程度分级及污染程度

Table 3 Potential hazard ecological grading and pollution degree of E_i and RI

E_i	单因素污染物生态危害程度	RI	综合潜在生态危害程度
<40	低	<150	低
40~80	中	150~300	中高
80~160	较高	300~600	较高
160~320	高	>600	极高
≥320	极高		

1.4.3 多元统计分析

相关分析及主成分分析均采用 SPSS 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 清凉山流域土壤及沉积物重金属含量特征

2.1.1 区域土壤重金属背景值

为开展库区沉积物重金属污染及生态风险评价,需要获得区域土壤重金属背景值。考虑到不同类型土壤重金属背景值的差异、以及研究区域面积较小,采用广东省土壤背景值可能给评价结果带来一定的偏差,故本次研究通过实地采样分析获得区域土壤重金属背景值。根据区域典型土地利用类型

将土壤样点划分两组:第一组为背景值区,主要为天然林样点(B1、B3、B8 和 B6);第二组为人类活动影响区,主要包括菜地、农田、茶园及草地样点(B10、B13、B14、B11、B15、B7、B2、B9、B4、B5 和 B12)。背景区土壤 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 平均含量分别为 7.41、40.20、21.07、0.13、10.78 和 28.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;人类活动影响区重金属含量明显偏高,Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 平均含量分别为 13.11、52.72、34.80、0.18、18.35 和 41.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。据此,选用背景区(林地)土壤重金属平均含量作为研究区背景值开展后续重金属污染及评价工作。

2.1.2 土壤重金属含量差异性分析

由图 2 可知,不同土地利用条件下土壤重金属含量存在显著差异性。与区域背景值相比,人类活动影响区存在不同程度的土壤重金属污染。其中,人类活动影响区存在普遍 Cu 污染,土壤 Cu 平均含量显著高于背景区,是背景值(7.41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)约两倍;菜地和农田存在显著的 Zn 污染,其中菜地 Zn 含量高达 118.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,农田 Zn 平均含量 62.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别是背景值(40.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的约 3 倍和 1.5 倍;菜地 Pb 污染较为严重,含量 117.69 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是背景值(21.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的约 6 倍;Cd 污染也主要存在于菜地,含量 0.61 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是背景值(0.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)约 5 倍;Ni 污染主要集中在农田土壤,平均含量 25.60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是背景值(10.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的约 2.5 倍;Cr 污染则主要集中在茶园和草地,平均含量分别为 48.54 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 47.23 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是背景值(28.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 1.5 倍左右。由此可见,土壤重金属污染与土地利用类型关系密切,其中菜地主要是 Cu、Zn、Pb 和 Cd 污染,茶园主要是 Cu 和 Cr 污染,农田是 Cu、Zn 和 Ni 污染,草地主要为 Cu 和 Cr 污染。

2.1.3 沉积物重金属含量和分布特征

表 4 为清凉山水库 6 个沉积柱 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 含量的平均值,6 种重金属含量排序依次为 Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd。沉积物重金属含量存在明显空间分布规律。其中,溪田支流汇入的 S4 和 S5 沉积柱各项重金属含量均高于平均值;而新田-白水支流 S3 和 S6 沉积柱各项重金属含量均低于水库整体平均值;水库坝前及中心重金属含量介于两条汇入支流之间。除个别点位外(如 S6),沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 含量均高于区域背景值,表明水库沉积物重金属存在潜在污染。

2.2 沉积物重金属生物有效性分析

重金属生物有效态是指前 3 种形态(F1、F2 和

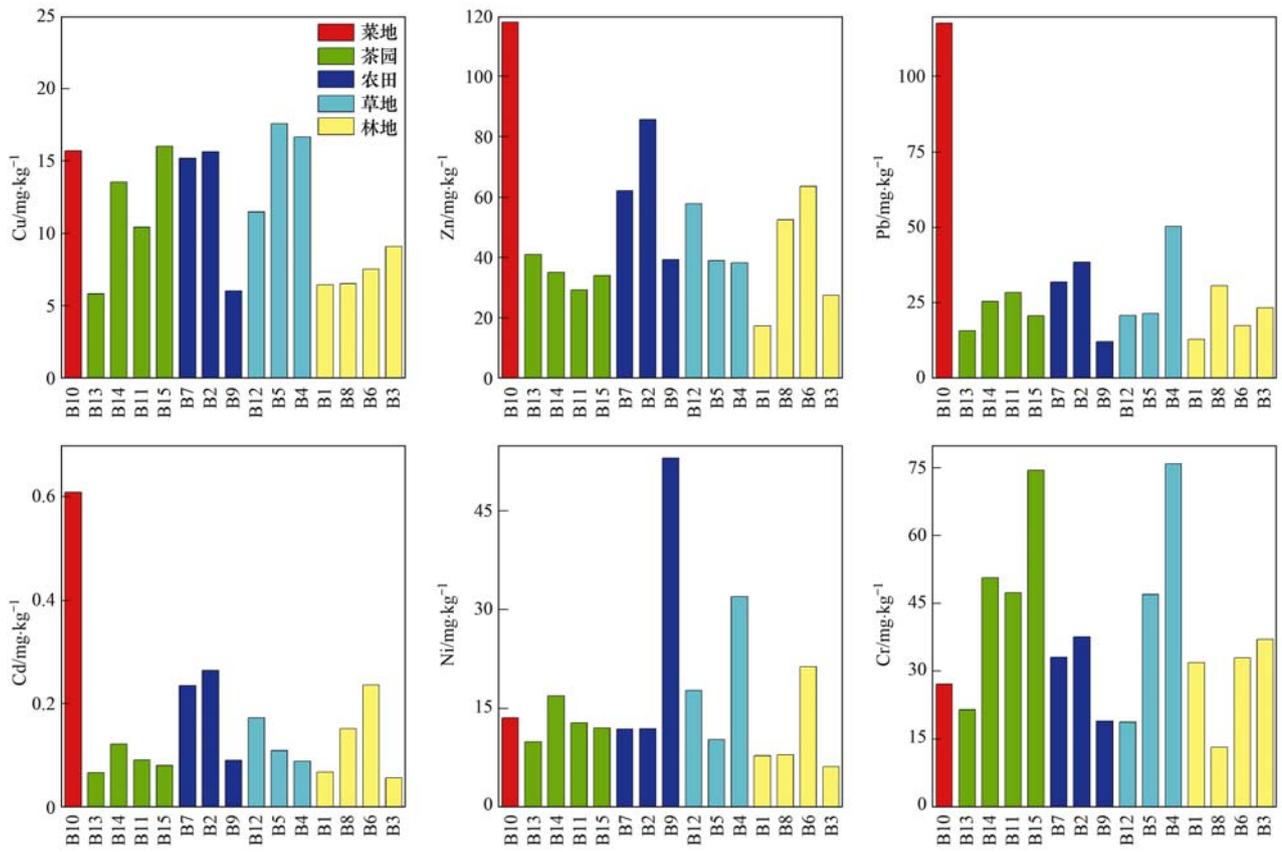


图2 清凉山水库土壤重金属分布特征

Fig. 2 Spatial distribution characteristics of heavy metals in Qingliangshan Reservoir soil

表4 清凉山水库沉积物重金属平均含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 4 Average content of heavy metals in Qingliangshan Reservoir sediments/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

沉积物	位置	铜	锌	铅	镉	镍	铬
S1	水库坝前	22.88	138.33	87.30	0.82	23.75	72.78
S2	水库中心	13.61	154.61	83.15	0.79	16.01	52.63
S6	新田-白水	7.00	92.53	49.33	0.46	8.93	27.91
S3	支流汇入处	12.52	104.07	76.42	0.45	12.54	47.19
S4	溪田支流	24.93	185.37	131.43	1.55	16.59	49.71
S5	汇入处	29.86	209.19	233.87	1.78	14.22	51.75
S1 ~ S6 均值		17.83	143.78	105.08	0.93	15.33	50.30
区域背景值		7.41	40.20	21.07	0.13	10.78	28.77

F3)之和,沉积物重金属生物有效态在环境中相对容易释放,有较高的迁移能力,易被动植物吸收,对生物危害及毒性程度最高^[27]。其中,弱酸溶解态(F1)重金属在环境中最高敏感,迁移性较强,容易释放,进而对环境和生物造成危害;当沉积物氧化还原条件发生变化,Fe/Mn氧化物结合态(F2)和有机质/硫化物结合态(F3)重金属会释放出来,进而被动植物吸收,对环境造成危害^[7]。另外,人类活动导致的外源重金属输入可以显著增加生物有效态所占比例,可进一步评价沉积物重金属外源污染情况。

清凉山水库沉积物6种重金属4种赋存形态所占平均质量分数表明(图3),6种重金属生物有效态质量分数大小依次为Cd(89%)>Pb(76%)>Zn

(54%)>Cu(43%)>Ni(28%)>Cr(10%)。其中,Pb和Cd生物有效态占比超过70%,潜在危害最大。Pb主要以Fe/Mn氧化物结合态赋存在沉积物中,已有研究认为,含水Fe/Mn氧化物对捕获沉积物中的Pb具有重要作用^[28]。因此,Fe/Mn氧化物对Pb有较强结合能力,使得沉积物重金属Pb的Fe/Mn氧化物含量增大。Cd主要以酸可溶态赋存在沉积物中,Cd的离子半径与Ca离子半径相似,在碳酸盐形成过程中,Cd与Ca发生替代反应,使得沉积物中Cd酸可溶态含量升高^[29]。其中,Cd在F3态含量最低,主要原因是有机质对Cd的吸附量较小^[30,31]。沉积物Cd元素在环境中更容易释放,进而导致水库水体Cd含量超标。由此说明,Pb和Cd迁移能力

最强,表现为明显的外源输入特征. Cu 和 Zn 生物有效态占比在 40%~60%,占比相对较高,迁移能力较强,存在一定的外源输入特征. 而 Ni 和 Cr 生物有效态占比低于 30%,主要以残渣态存在,由此表明 Ni 和 Cr 迁移能力差,主要为周边土壤本地输入,外源占比较少. 以此为基础,后文将对重金属生态风险及来源进行深入探讨.

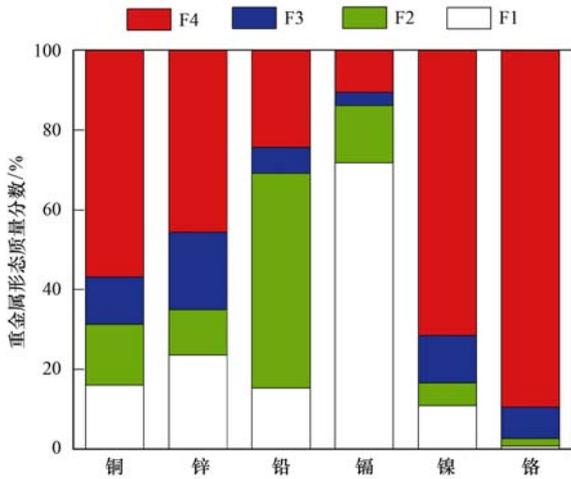


图 3 清凉山水库沉积物赋存形态质量分数

Fig. 3 Percentage of sediment speciation in Qingliangshan Reservoir

2.3 沉积物重金属污染及潜在生态风险评价

2.3.1 污染评价

在地累积指数法评价结果表明(图 4),水库沉积物 6 种重金属元素污染程度依次为 Cd > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni. 沉积物中 Cd 污染程度最高,超过 90% 的样点达到中度污染以上,其中 40% 左右为中强度污染;其次是 Pb,大于 60% 的样点达到中度污染级别;大部分样点 Zn 和 Cu 在轻度及中度污染之

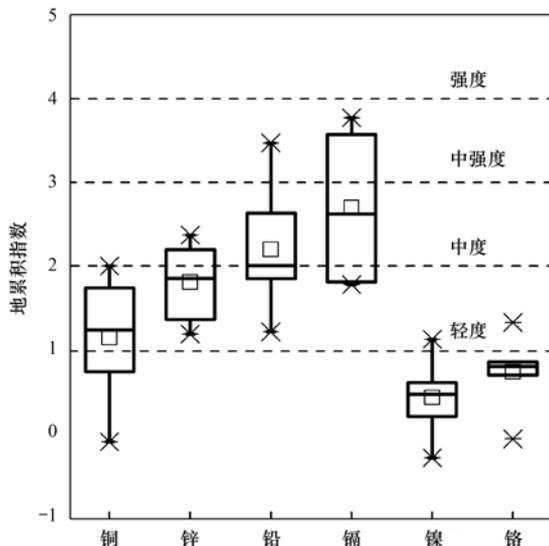


图 4 清凉山水库沉积物各重金属地累积指数箱式图

Fig. 4 Box diagram of Geoaccumulation index of heavy metals in Qingliangshan Reservoir sediment

间. 而 Ni 和 Cr 除极个别样品达到轻度污染,绝大多数样品均处于无污染水平. 这一结果与前文讨论的生物有效所占比例相一致,证明 Cd 和 Pb 存在较强的外源输入污染,而 Ni 和 Cr 与土壤背景本底相一致.

2.3.2 潜在生态风险评价

潜在生态危害指数法评价结果表明(图 5),RI 大于 60% 的样点重金属综合潜在生态风险介于低风险及中风险之间,约 30% 的样点处于较高及高风险. 具体到各个元素,潜在生态风险高低依次为 Cd > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr. Cd 潜在危害最大,所有沉积物样品 Cd 的潜在生态危害系数 E_i 均达到中风险程度,超过半数的样品达到较高及高危害程度;除个别点位外,其余 5 种重金属的 E_i 值均低于 40,即处于低危害水平.

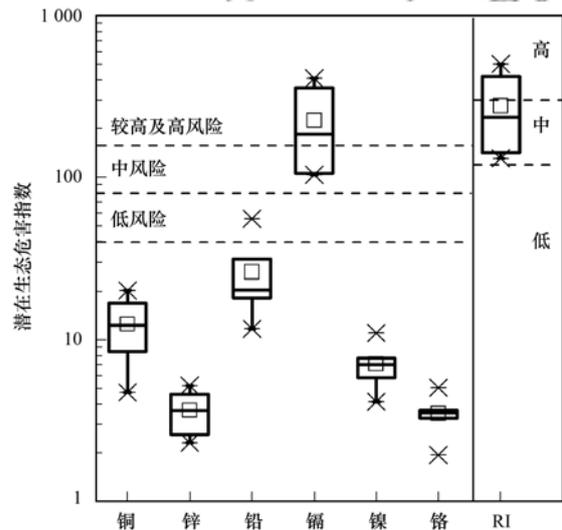


图 5 清凉山水库沉积物各重金属潜在生态危害系数箱式图

Fig. 5 Box diagram of potential hazard ecological index of heavy metals in Qingliangshan Reservoir sediment

2.4 沉积物重金属影响因素及来源解析

2.4.1 基于多元统计的重金属来源解析

根据重金属生物有效性和污染评价结果,可以将沉积物重金属划分为 3 类. 第一类是 Cd 和 Pb,污染较为严重,生物有效性占比最高;第二类是 Cu 和 Zn,污染次之,生物有效性占比居中;第三类是 Ni 和 Cr,污染较低,主要以残渣态为主. 利用相关分析对沉积物重金属的影响因素开展深入分析(表 5),结果发现三组重金属与主要理化指标之间的关系也存在明显差异. 第一组中代表元素 Cd 与 TOC 含量呈显著正相关关系($P < 0.01$);第二组中 Zn 也与 TOC 呈显著的正相关关系($P < 0.01$);第三组 Ni 和 Cr 则与土壤质地(粒径)呈显著正相关关系. 该分析结果进一步佐证了 Ni 和 Cr 的土壤本底自然来源,其他存在污染的重金属则更多来源人类活动,尤其农业施肥

导致的重金属外源输入的影响. 土壤重金属污染研究发现,人类活动主要造成了土壤的 Cu、Zn、Pb 和

Cd 的污染,经水土流失进入水库沉积,进而造成了水库沉积物的重金属污染.

表 5 沉积物重金属总量与理化指标的相关系数¹⁾

Table 5 Correlations analysis of total heavy metals and physical-chemical indexes in sediments

重金属	pH	EC	黏粒	粉砂	砂砾	TOC
Cu	-0.04	0.10	0.07	0.02	-0.04	0.25
Zn	-0.17	0.15	0.07	0.02	-0.04	0.53 **
Pb	-0.09	-0.17	-0.27	-0.27	0.28	0.23
Cd	-0.22	0.09	-0.08	-0.10	0.10	0.74 **
Ni	0.18	0.62 **	0.69 **	0.54 **	-0.60 **	0.12
Cr	0.17	0.43 **	0.54 **	0.44 **	-0.48 **	-0.02

1) **表示在0.01水平(双侧)上显著相关

在相关分析基础上,对6种重金属元素、EC 电导率、黏粒和粉砂这9个变量进行主成分分析,进一步研究清凉山水库沉积物重金属来源. 依据特征值大于1的原则,将9个原变量概化为2个主成分. 成分1(特征值为3.98)和成分2(特征值为3.04),其方差依次为44.3%、33.8%,累计方差贡献率为78.2%,成分1和成分2能反映原始变量的大部分信息.

主成分1在Cu、Zn、Pb和Cd上具有高载荷(表6,载荷>0.80),表明Cu、Zn、Pb和Cd存在同源性. 已有研究表明,Zn、Cd普遍存在于化肥和农药中^[32]. 清凉山水库流域内以经济作物种植为主,化肥及农药的使用导致土壤Zn和Cd重金属累积,土壤重金属经水土流失进入水库沉积相,造成沉积物重金属Cd等受到污染. 据此,主成分1可以定义为重金属的农业污染源. 主成分2在Ni、黏粒和粉砂上具有高载荷(表6,载荷>0.80),在Cr、EC具有中等载荷(表6,载荷>0.70),表明重金属Ni和Cr具有同源性. 成分2包括了沉积物黏粒和粉砂的含量,结合前文对重金属赋存形态的研究,Cr以残渣态为主要赋存形态,且Ni和Cr生态风险低,可以将主成分2概化为重金属的自然来源. 由此可见,清凉山水库沉积物存在自然源及外部农业污染源两个主要来源. 其中,重金属Cu、Zn、Pb和Cd受到外源农业污染的显著影响,是沉积物中的主要

表 6 主成分载荷分布

Table 6 Principal component load distribution

变量	成分1	成分2
Cu	0.897	0.227
Zn	0.921	0.134
Pb	0.911	-0.188
Cd	0.861	-0.002
Ni	0.386	0.846
Cr	0.342	0.730
EC	0.007	0.751
黏粒	-0.128	0.935
粉砂	-0.174	0.837

污染元素,而Ni和Cr则反映了周边土壤的本底情况,属于自然来源.

进一步对比清凉山水库沉积物和流域土壤重金属含量可得,沉积物6种重金属含量均高于流域土壤. 实地调研过程发现,清凉山流域水体pH值随季节波动变化较大. 在枯水期,水系水体呈弱酸性,pH值主要分布在5~6之间;到了丰水期,由于降雨的补充,水库和支流水量大幅增加,水体pH升高至7~9,呈弱碱性. 已有研究表明,雨水对下垫面的冲刷作用,使得降雨径流裹挟大量污染物,从而对库区环境造成污染^[33,34]. 流域土壤重金属分布可知,清凉山流域土壤重金属含量与农业种植密切相关,强降雨导致水土流失,污染物随降雨径流进入水库,成为沉积物重要的外源污染输入途径.

2.4.2 沉积物重金属来源空间差异分析

根据地累积指数污染评价结果,清凉山水库沉积物污染存在明显的空间差异性. 库区S4和S5点位沉积物重金属污染最为严重,主要表现为较强的Cu、Zn、Pb和Cd污染,该区域接受溪田支流补给. 溪田河子流域多菜地和茶园,为保证产量,施肥量较多,重金属污染负荷最大,直接导致S4和S5点位沉积物重金属污染最为严重. 库区S3和S6点位重金属仅存在Zn、Pb和Cd的轻度污染,该区域接受新田-白水河补给. 该子流域内林地为主要土地利用类型,存在零星的农田,没有高污染的菜地和茶园,故重金属外源输入量较小,主要为自然本底输入,沉积物重金属污染轻微. 库区主体S1和S2点位重金属污染程度介于两支流补给区之间,表现为明显的混合作用. 高污染负荷的溪田河支流在低污染负荷的新田-白水河支流稀释作用下,造成了库区内部中度的重金属污染.

3 结论

(1)清凉山水库周边土壤重金属背景值分别为Cu(7.41 mg·kg⁻¹)、Zn(40.20 mg·kg⁻¹)、Pb

($21.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Cd($0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、Ni($10.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和Cr($28.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。人类活动影响区土壤存在不同程度的重金属污染,污染情况与土地利用类型关系密切,其中菜地主要是Cu、Zn、Pb和Cd污染,茶园主要是Cu和Cr污染,农田是Cu、Zn和Ni污染,草地主要为Cu和Cr污染。

(2)库区沉积物重金属污染及风险评价表明:沉积物重金属污染程度依次为Cd > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni;生物有效态所占质量分数大小与污染程度一致,顺序依次为Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr;沉积物潜在生态风险高低依次为Cd > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr,其中Cd为高风险,其他重金属为低风险。

(3)相关性分析和主成分分析结果表明,水库沉积物重金属Cu、Zn、Pb和Cd主要来源于农业污染,Ni和Cr主要来源于自然背景。结合流域土壤重金属含量分析,清凉山水库沉积物重金属污染来源于降雨径流冲刷作用和水库溪田支流上游处淹没前农业种植农药化肥的使用。

(4)库区沉积物重金属污染存在显著空间差异性。新田-白水河补给区域污染最轻,与控制流域土地利用主要为林地,污染源较少密切相关。溪田河补给区域污染最重,其控制流域多茶园及农田,外源肥料污染负荷最大。库区坝前及中心重金属污染程度介于两支流补给区之间,表现为明显的混合作用。

参考文献:

- [1] 贾广宇. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 39-42.
- Jia G N. Harm and defence of heavy metals[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2004, 20(1): 39-42.
- [2] Schaidler L A, Senn D B, Brabander D J, et al. Characterization of zinc, lead, and cadmium in mine waste: implications for transport, exposure, and bioavailability [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(11): 4164-4171.
- [3] Diop C, Dewaelé D, Cazier F, et al. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa[J]. Chemosphere, 2015, 138: 980-987.
- [4] Li R Z, Shu K, Luo Y Y, et al. Assessment of heavy metal pollution in estuarine surface sediments of Tangxi river in Chaohu Lake Basin[J]. Chinese Geographical Science, 2010, 20(1): 9-17.
- [5] 吴文星, 李开明, 汪光, 等. 沉积物重金属污染评价方法比较——以潭江为例[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(9): 143-149.
- Wu W X, Li K M, Wang G, et al. Evaluation of heavy metal pollution in river sediment: a comparative case study in Tanjiang River[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 35(9): 143-149.
- [6] Wang Y, Liu R H, Fan D J, et al. Distribution and accumulation characteristics of heavy metals in sediments in southern sea area of Huludao City, China [J]. Chinese Geographical Science, 2013, 23(2): 194-202.
- [7] 江涛, 刘小波, 韦秋莲, 等. 长湖水库沉积物重金属污染特征及释放机制[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1193-1200.
- Jiang T, Liu X B, Wei Q L, et al. Pollution characteristics and release mechanisms of heavy metals in sediments in Changhu reservoir[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(7): 1193-1200.
- [8] Yi Y J, Wang Z Y, Zhang K, et al. Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River [J]. International Journal of Sediment Research, 2008, 23(4): 338-347.
- [9] Chen J G, Wang J F, Guo J Y, et al. Eco-environment of reservoirs in China: characteristics and research prospects [J]. Progress in Physical Geography: Earth and Environment, 2018, 42(2): 185-201.
- [10] 李冰, 王亚, 郑钊, 等. 丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3591-3600.
- Li B, Wang Y, Zheng Z, et al. Temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals of the Danjiangkou Reservoir before and after water division of the mid-route project [J]. Environmental Science, 2018, 39(8): 3591-3600.
- [11] 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 等. 丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2113-2120.
- Zhao L, Wang W W, Jiang X, et al. Determination of background value and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Danjiangkou Reservoir [J]. Environmental Science, 2016, 37(6): 2113-2120.
- [12] 王祖伟, 王祎玮, 侯迎迎, 等. 于桥水库源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3423-3429.
- Wang Z W, Wang Y W, Hou Y Y, et al. Relationship between landscape pattern and spatial variation of heavy metals in aquatic sediments in headwaters area of Yuqiao Reservoir [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3423-3429.
- [13] 张伟, 张洪, 单保庆. 北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4284-4290.
- Zhang W, Zhang H, Shan B Q. Characteristics of heavy metal pollution in the sediments from Shahe reservoir, the upper reach of the North Canal River [J]. Environmental Science, 2012, 33(12): 4284-4290.
- [14] 张华俊, 陈修康, 韩博平, 等. 鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1167-1175.
- Zhang H J, Chen X K, Han B P, et al. Distribution and pollution characteristics of nutrients and heavy metals in sediments of Hedi Reservoir [J]. Environmental Science, 2012, 33(4): 1167-1175.
- [15] 宁建凤, 邹献中, 杨少海, 等. 广东大中型水库底泥重金属含量特征及潜在生态风险评价[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6059-6067.
- Ning J F, Zou X Z, Yang S H, et al. Heavy metal contents analysis and potential ecological risk appraisal to sediments of large and medium-scaled reservoirs in Guangdong Province [J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(11): 6059-6067.
- [16] Gao L, Wang Z W, Li S H, et al. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China [J]. Chemosphere, 2018, 192: 31-42.
- [17] Luoma S N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—a review [J]. Science of the Total Environment, 1983, 28(1-

- 3); 1-22.
- [18] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, **26**(17): 310-315.
Fan S X, Gan Z T, Li M J, *et al.* Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, **26**(17): 310-315.
- [19] Muller G. Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 109-118.
- [20] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [21] Huang K M, Lin S. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan [J]. Chemosphere, 2003, **53**(9): 1113-1121.
- [22] 张鑫, 周涛发, 杨西飞, 等. 河流沉积物重金属污染评价方法比较研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2005, **28**(11): 1419-1423.
Zhang X, Zhou T F, Yang X F, *et al.* Study on assessment methods of heavy metal pollution in river sediments[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2005, **28**(11): 1419-1423.
- [23] 唐兆民. 广东省梅州清凉山枢纽水质变化及饮用水源地环境管理对策[J]. 四川环境, 2011, **30**(3): 41-48.
Tang Z M. Changes of water quality at Qingliangshan water control project in Meizhou City and environmental management of potable water source[J]. Sichuan Environment, 2011, **30**(3): 41-48.
- [24] 王赢利, 王鸿波. 梅江河城区段重金属污染及潜在风险评价[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2013, **32**(10): 1349-1353.
Wang Y L, Wang H B. Heavy metals pollution of sediment and assessment of potential ecological risks in urban area of Meijiang River[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2013, **32**(10): 1349-1353.
- [25] 陈俊坚, 张会化, 刘鉴明, 等. 广东省区域地质背景下土壤表层重金属元素空间分布特征及其影响因子分析[J]. 生态环境学报, 2011, **20**(4): 646-651.
Chen J J, Zhang H H, Liu J M, *et al.* Spatial distributions and controlled factors of heavy metals in surface soils in Guangdong based on the regional geology[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, **20**(4): 646-651.
- [26] 王倩倩, 王祖伟, 侯迎迎, 等. 改进的地累积指数法在重金属生态风险评价中的应用[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2018, **38**(5): 47-51.
Wang Q Q, Wang Z W, Hou Y Y, *et al.* Application of improved geo-accumulative index method in the ecological assessment of heavy metals [J]. Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition), 2018, **38**(5): 47-51.
- [27] 章骅, 何晶晶, 吕凡, 等. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 130-137.
Zhang H, He P J, Lu F, *et al.* A review on the methods for investigating heavy metal speciation in environmental Chemistry [J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(1): 130-137.
- [28] 杨永强. 珠江口及近海沉积物中重金属元素的分布、赋存形态及其潜在生态风险评价[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007. 57-58.
Yang Y Q. The distribution, speciation and the potential Ecological risk assessment of heavy metals in the Pearl River estuary and adjacent shelf[D]. Guangzhou: Guangzhou School of the Chinese Academy of Sciences, 2007. 57-58.
- [29] 徐圣友, 叶琳琳, 朱燕, 等. 巢湖沉积物中重金属的 BCR 形态分析[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(9): 20-23, 28.
Xu S Y, Ye L L, Zhu Y, *et al.* Chemical speciation of heavy metals from Chaohu Lake sediments using BCR procedure [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(9): 20-23, 28.
- [30] Chlopecka A, Bacon J R, Wilson M J, *et al.* Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, **25**(1): 69-79.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Hass A, Fine P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials—a critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, **40**(5): 365-399.
- [34] Li R, Tang C Y, Li X, *et al.* Reconstructing the historical pollution levels and ecological risks over the past sixty years in sediments of the Beijiang River, South China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **649**: 448-460.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forss.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)