

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄烨, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收镉的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价

黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健

(山东省环境保护科学研究设计院, 生态与土壤修复研究所, 济南 250013)

摘要: 测定了小清河表层沉积物重污染区间隙水中重金属(Cu、As、Pb、Zn、Cr、Cd和Ni)的质量浓度, 采用改进的BCR顺序提取法分析了沉积物中重金属的赋存形态, 并分别基于美国水质基准(CCC、CMC)和风险评价编码法(RAC)、潜在生态风险指数法对间隙水和表层沉积物中重金属的毒性及生态风险进行评价。结果表明, 小清河沉积物间隙水中的重金属基本不会对水生生态系统产生毒性。除As外, 表层沉积物中6种重金属的含量显著高于土壤背景值, 呈现明显的累积效应。沉积物中Cu、As和Ni主要赋存于残渣态, Pb、Cr主要赋存于可氧化态和残渣态, Zn、Cd以酸可溶解态和可还原态为主。Cd、Zn、Cr和Pb的有效态含量高于残渣态, 有较高的二次释放潜力。RAC的评价结果表明, 沉积物中Cu、Pb、Cr和As处于无风险到低风险级, Ni处于低风险到中等风险级, Cd处于中等到高风险级, Zn处于中等到极高风险级, 不同重金属RAC的平均值依次为Cd > Zn > Ni > As > Cu > Cr > Pb。潜在生态风险指数法的评价结果表明, 沉积物中除Cd有强~很强生态风险外, 其他6种重金属均表现为低生态风险, RI值介于136.83~264.83, 研究区采样点处于中等~强生态风险。

关键词: 小清河; 间隙水; 表层沉积物; 重金属; 赋存形态; 风险评价

中图分类号: X52; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2046-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.018

Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River

HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, XU Min-min, SUN Bo, WANG Ning, YANG Jian

(Institute of Ecology and Soil Remediation, Shandong Academy of Environmental Science, Jinan 250013, China)

Abstract: The concentrations of Cu, As, Pb, Zn, Cr, Cd, Ni in interstitial water were analyzed by ICP-MS from the heavily polluted area of Xiaoqing River. A modified BCR's sequential extraction procedure was used to investigate the fraction of the heavy metals in the surface sediments. The aquatic toxicity of heavy metals in interstitial water was assessed by US Water Quality Criteria (CCC, CMC). Based on the speciation of the metals in the surface sediments, the ecological risk of heavy metals was assessed with methods of risk assessment code (RAC) and potential ecological risk index. The results showed that: The tested heavy metals would not pose chronic toxicity for aquatic ecosystem. The contents of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Ni) in the surface sediments were higher than the background values of the local soils, indicating enrichment of heavy metals. Cu, As and Ni were mainly composed with residual fractions, Pb and Cr were mainly constituted of residual and oxidizable fractions, and mass fractions of Zn and Cd existed mainly in acid soluble and reducible fractions. The contents of bio-available fractions of Cd, Zn, Cr and Pb in the sediments were higher those of residual fractions, indicating high potential for secondary release. Based on calculation of RAC method, Cu, Pb, Cr and As posed extremely low to low risk to the environment. Accordingly, Ni was of low to medium risk, Cd was of medium to high risk, and Zn was of medium to extremely high risk to the environment. The potential ecological risk of heavy metals in the sediments was in the descending order of Cd > Zn > Ni > As > Cu > Cr > Pb. Cd had high to very high potential ecological risk comparing with the other heavy metals. The potential ecological risk indexes (RI) of the heavy metals in the sediments were in the range of 136.83-264.83, and posed medium to high potential ecological risks for Xiaoqing River.

Key words: Xiaoqing River; interstitial water; sediments; heavy metal; speciation; risk assessment

水体沉积物不仅可以保留流域的天然地质信息, 而且能反映人为作用对环境的影响^[1]。沉积物污染是水体生态系统最严重的环境问题之一^[2]。其中, 重金属由于其毒性、持久性和不可降解性而成为严重影响沉积物质量的一类污染物^[3,4]。在某些条件下, 沉积物能以各种形态存储99%的水体中的重金属^[5]。当沉积物-水界面的理化条件(pH值、氧化还原电位、盐度、温度等)发生变化时, 沉积物中的重金属可能被重新释放到表层沉积物间隙水中, 并通过生物或物理化学过程回到上覆水中, 造成

了重金属在上覆水、间隙水和沉积物系统中不间断地迁移交换。一旦重金属处于沉积物/水两相之间或水体中, 将很可能迁移转化进入食物链, 最终导致生态风险^[6~8]。

小清河是济南市重要的纳污河流, 对区域经济

收稿日期: 2014-11-29; 修订日期: 2015-01-23

基金项目: 底泥重金属处理处置技术与工程示范项目(SDHBYF-2012-14)

作者简介: 黄莹(1969~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为土壤环境风险评价及修复技术, E-mail: sdhy07@hotmail.com

社会发展具有重要影响。目前,关于小清河表层沉积物中重金属分布特征的研究较少^[9],且多以总量分析为主,缺乏形态上的分析。分析重金属总量可以得知沉积物受污染的状况,但不能真实反映其潜在生态危害性^[10]。本研究通过采集小清河表层沉积物重污染区样品,探讨了重金属(Cu、As、Pb、Zn、Cr、Cd和Ni)在沉积物间隙水及表层沉积物中的含量及赋存形态,并采用风险评价编码法(RAC)和潜在生态风险指数法,综合利用沉积物重金属的形态和全量数据,探讨重金属的潜在生态风险,以期对小清河沉积物重金属的污染治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

小清河发源于山东济南西郊睦里庄,流经济南、淄博、滨州、东营、潍坊这5市地18个县市区,最后经寿光流入渤海湾,全长237 km,流域面积10 932 km²。小清河(济南段)全长70.6 km,流域面积2 803 km²,是济南市重要的防洪排水河道,具有防洪、除涝、灌溉和航运等多种功能。研究表明^[11],小清河(济南段)水质已受到重金属、石油类等的多重污染,致使沉积物中滞留大量污染物。据前期初步调查,由于小清河上游沿河工业、生活排污及支流石河纳污,小清河表层沉积物重污染区主要位于石河汇入口下游,区段全长2.5 km。

1.2 样品采集及处理

于2014年5月,以石河闸为起点,采用手持GPS定位,自上游向下游沿河两岸布设10个采样点(S1~S10),如图1。每个采样点用重力式抓斗采样器采集0~5 cm的表层沉积物样品,装入聚乙烯袋中密封,置于冷冻箱中4℃保存,采样结束后一并带回。每个样品分出部分湿样留作间隙水采集分析,

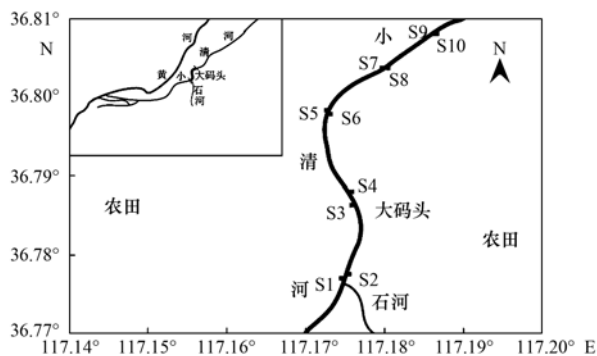


图1 小清河表层沉积物重污染区采样点示意

Fig. 1 Geographical map of the sampling sites of surface sediments in heavily polluted area of Xiaoqing River

剩余部分经冷冻干燥处理后,手工剔除明显的动植物残片,过100目筛后保存备用。

1.3 样品分析

间隙水重金属质量浓度由表层沉积物高速离心(5 000 r·min⁻¹, 20 min),经0.45 μm微孔滤膜过滤后测定。沉积物重金属形态分析采用改进的BCR顺序提取法^[12],BCR法按加入提取剂种类及提取顺序的不同,将沉积物中重金属形态分为可交换及碳酸盐结合态(酸可溶解态,F1),Fe/Mn氧化物结合态(可还原态,F2),有机物及硫化物结合态(可氧化态,F3)以及残渣态(F4)。各重金属总量为以上4种形态之和,前3种形态统称为有效态^[13]。

间隙水、沉积物重金属(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr和Ni)各提取态含量由ICP-MS(7500c型,美国Agilent)测定,As采用氢化物发生-原子荧光光谱法(AFS-9800型,北京海光)测定。

实验中所用试剂均为优级纯。重金属含量测定采用加拿大沉积物标准样品SUD-1控制,沉积物标样5次测定结果平均值在推荐误差范围内,相对标准偏差低于8.0%。所有沉积物样品均重复进行3次测定,测定结果取平均值。数据处理和统计分析、制图分别采用Excel 2007、SPSS 17.0和Origin 8.0软件。

1.4 风险评价方法

1.4.1 风险评价编码法

风险评价编码法(RAC)是基于沉积物中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的。以可交换态和碳酸盐结合态(F1)存在的重金属,由于键合相对较弱,易与上覆水体相互交换,因而具有快速的生物可利用性^[14,15]。RAC将二者视为重金属的有效部分,通过计算两部分和占总量的比例来评价沉积物中重金属的有效性,进而对其环境风险进行评价。重金属的有效性越高则环境风险性越大,反之亦然。

1.4.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法是瑞典学者Håkanson^[16]于1980年建立的一套基于沉积学原理的重金属污染及风险评价方法。该方法同时考虑了沉积物中重金属的含量、重金属污染物的种类、毒性水平和水体对重金属污染的敏感性这4个影响因素,被广泛引用来评价沉积物中重金属的潜在生态风险^[17]。潜在生态风险指数RI的计算方法如下:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (2)$$

$$RI = \sum E_r^i = \sum T_r^i \cdot C_i^i \quad (3)$$

式中, C_i^i 为污染因子, C_s^i 为沉积物中重金属 i 的实测含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_n^i 为重金属 i 的参比值, T_r^i 为重金属 i 的毒性响应因子, E_r^i 为重金属 i 的潜在生态风险系数, RI 为潜在生态风险指数. 参比值的选择是计算重金属生态风险的关键, 不同的参比值会造成结果差异. 为反映不同区域的差异, 同时考虑到小清河沉积物主要来源于流域内的土壤, 本研究以小清河沿岸土壤重金属元素背景值^[18]作为参比值, Cu 、 As 、 Pb 、 Zn 、 Cd 、 Cr 和 Ni 的毒性响应因子 (T_r^i) 分别为 5.0、10.0、5.0、1.0、30.0、2.0 和 5.0^[16].

2 结果与讨论

2.1 间隙水、表层沉积物中重金属含量

小清河间隙水和表层沉积物中重金属含量的统计结果列于表 1. 间隙水中重金属的质量浓度整体很低, 其中 As 、 Zn 平均浓度相对较高, 分别为 $26.68 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.68 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度最低的是 Cd . 重金属质量浓度的变化趋势呈现出 $\text{As} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. 由于国内暂时没有水体重金属对水生生态系统的毒性标准, 本研究参照美国优先污染物国家推荐水质基准 (National Recommended Water Quality Criteria)^[19] (表 1) 对小清河沉积物间隙水中重金属可能产生的生物毒性进行评估. 该标准包括一个基准连续浓度 (CCC) 和一个基准最大浓度 (CMC), 若间隙水中某金属的质量浓度超过其相应的 CCC 值, 则可能会对水生生态系统产生慢性毒

性; 若超过其相应的 CMC 值, 则会对水生生态系统产生急性毒性. 对比标准发现, 仅在 S3 、 S9 点间隙水中 Cr 质量浓度超过其 CCC 值, 但其平均浓度仍低于 CCC 值, Cu 、 As 、 Pb 、 Zn 、 Cd 和 Ni 质量浓度均小于相应的 CCC 值. 总体看来, 小清河沉积物间隙水中重金属不会对水生生态系统产生毒性.

与间隙水中重金属质量浓度不同, 表层沉积物中 Zn 、 Cr 平均含量最高, 分别为 $407.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $372.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 各重金属的平均含量排序为 $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$. 张桂芹等^[11]研究发现, 小清河表层沉积物中 4 种重金属的含量顺序为 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As}$, 与本研究结果一致. 与小清河沿岸土壤元素背景值相比, 除 As 的平均含量低于背景值 (点位超标率为 30%) 外, 其余 6 种重金属的含量在各采样点均超过背景值. Cu 为背景值的 1.83 ~ 4.35 倍, Pb 为背景值的 1.76 ~ 3.70 倍, Zn 为背景值的 3.07 ~ 12.63 倍, Cd 为背景值的 3.05 ~ 6.22 倍, Cr 为背景值的 1.43 ~ 16.99 倍, Ni 为背景值的 1.04 ~ 1.69 倍, 相应的平均值分别为背景值的 2.87、2.48、5.99、4.67、5.12 和 1.36 倍, Zn 、 Cr 、 Cd 表现出较强的累积效应. 与 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》的二级标准相比, 所有采样点 As 、 Pb 、 Ni 均未超标, 但 Cd 全部超标 (超标倍数为 1.53 ~ 3.10), Zn 、 Cr 的点位超标率分别为 20%、40%. 可见, 小清河表层沉积物已受多种重金属的复合污染, 可能对周边环境造成危害.

表 1 小清河沉积物间隙水、表层沉积物中重金属含量

Table 1 Heavy metal concentrations in interstitial water and surface sediments of Xiaoqing River

项目	指标	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
间隙水/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	最小值	0.49	6.62	0.16	5.30	0.02	2.77	3.08
	最大值	1.38	40.17	0.64	19.66	0.11	10.12	22.00
	平均值	1.01	26.68	0.40	10.68	0.06	6.00	10.66
	标准差	0.33	9.38	0.18	3.95	0.03	2.35	6.40
	CCC	9.00	150.00	2.50	120.00	0.25	9.00	52.00
	CMC	13.00	340.00	65.00	120.00	2.00	13.00	470.00
表层沉积物/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	最小值	44.04	3.67	41.56	209.06	0.46	103.83	30.39
	最大值	104.39	18.51	87.28	858.94	0.93	1236.64	49.24
	平均值	68.86	7.63	58.43	407.62	0.70	372.43	39.85
	标准差	20.74	5.41	15.95	188.75	0.19	344.86	5.54
	小清河沿岸土壤元素背景值	24.00	10.00	23.60	68.00	0.15	72.80	29.20
	GB 15618-1995 二级标准	100.00	30.00	300.00	250.00	0.30	200.00	50.00

2.2 表层沉积物中重金属赋存形态

未受人为污染的沉积物中重金属元素具有相对稳定的形态组成, 而沉积物受到人为污染之后, 重金属的前 3 种形态即有效态含量明显增加, 其生物有

效性增大, 容易释放造成二次污染, 由此可判断重金属的人为污染程度^[20,21]. 残渣态主要赋存于矿物晶格中, 只有在风化过程才能释放, 难以被生物吸收利用, 一般认为对环境是安全的^[22]. 小清河表层沉积

物中重金属的酸可溶解态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F5)这4种形态的分布见图2,其统计构成如表2所示。

由图2可知,沉积物中7种重金属形态特征各异。Cu、As和Ni这3种元素均以残渣态为主要存在形态,分别占总量的46.10%~74.19%(质量分数,下同)、58.00%~74.67%和51.23%~77.71%,其稳定性最高,生态风险较低。Pb、Cr以可氧化态和残渣态为主要存在形态,Pb可氧化态含量低于残渣态,分别占总量的19.72%~43.58%和31.74%~55.60%;Cr可氧化态含量高于残渣态,分别占总量的27.83%~70.49%和23.84%~64.95%。这2种元素易与沉积物中的腐殖酸等有机质形成络合物或螯合物,以及与硫化物共沉淀。可氧化态重金属是反映水生生物活动及人类排放富含有机物污水作用的结果,沉积物中这种形态存在的重金属是相对稳定的,但在强氧化条件下,可形成迁移能力更高的价态进入水体^[23]。Zn、Cd以酸可溶解态和可还原态为主要存在形态,且二者比例相当。Zn酸可溶解态和可

还原态分别占总量的19.23%~50.25%和28.87%~55.92%,这与已有报道^[24]Zn在沉积物中与Fe/Mn氧化物相结合具有高稳定常数的结论较为吻合。Cd酸可溶解态和可还原态分别占总量的23.24%~45.52%和20.27%~55.60%。酸可提取态对环境变化最敏感,在酸性和中性条件下即可释放出来,可以直接被生物利用,可还原态一般以矿物的外囊物和细粉颗粒存在,专属吸附作用比较强,在水体氧化还原电位降低或水体缺氧时易被释放,二者呈现较大的生物可利用性,环境风险较大^[23]。

由表2可知,除Zn、Cd外,其他重金属的酸可溶解态比例在4种形态中均为最低。重金属有效态的大小顺序为: Cd>Zn>Cr>Pb>Cu>As>Ni。Cd、Zn的有效态含量较高,分别为总量的77.27%~93.28%和63.23%~90.07%,Pb、Cr的有效态含量高于残渣态。从变异系数看,酸可溶解态、可还原态和可氧化态的变异系数均较大,而残渣态变异系数较小,由于人为污染的重金属主要叠加在沉积物次生相中,因而次生相具有较强的空间分异^[25]。

表2 小清河表层沉积物重金属形态分布

Table 2 Speciation distribution of heavy metals in surface sediments of Xiaoqing River								
赋存形态	参数	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
F1	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.43	1.12	0.34	178.88	0.28	3.46	38.19
	变异系数/%	67.82	27.14	55.60	67.45	31.28	123.84	41.06
	质量分数均值/%	1.64	5.95	0.51	35.02	34.93	0.88	7.53
F2	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	15.43	3.20	15.29	205.04	0.30	26.34	65.36
	变异系数/%	43.35	30.22	53.60	59.74	50.77	79.12	59.42
	质量分数均值/%	17.74	17.02	23.07	40.14	38.49	6.68	12.88
F3	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	16.85	1.61	23.67	32.02	0.11	217.77	52.04
	变异系数/%	67.78	28.64	41.72	36.60	49.44	128.61	25.37
	质量分数均值/%	19.38	8.55	35.71	6.27	13.34	55.26	10.26
F4	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	53.25	12.87	26.98	94.84	0.10	146.53	351.68
	变异系数/%	20.50	22.79	33.64	10.42	46.55	46.79	11.86
	质量分数均值/%	61.23	68.48	40.71	18.57	13.24	37.18	69.33

2.3 不同介质中重金属的相关性分析

表3列出了小清河间隙水和表层沉积物中重金属之间的Pearson相关性分析结果。可以看出,间隙水中重金属之间的相关性比较小,只有Pb-Cr为正相关($r=0.740, P<0.05$),表层沉积物中Cu-Ni、As-Cd、Pb-Cr含量之间分别存在极显著正相关($P<0.01$),表明每组元素之间可能存在相同的人为或自然污染源,Pb、Cr在间隙水-表层沉积物的地球化学循环中起重要作用。Zn与大部分元素相关性较差,反映出沉积物中Zn可能还有其它的重要来

源,如大气沉降等^[26],由此可知小清河表层沉积物重金属的污染具有多源性。

对同种重金属在不同介质中的含量也进行了相关分析,除Cr在间隙水和沉积物之间的相关系数为0.691($P<0.05$),其他重金属在两介质中的相关性较小,这可能是由于河流体系中的微量重金属迁移不仅受到自身浓度的影响,还受到其赋存化学形态以及pH值,氧化还原条件,有机物和微生物等环境条件的影响,影响因素复杂,从而导致其变化规律性较差^[27]。

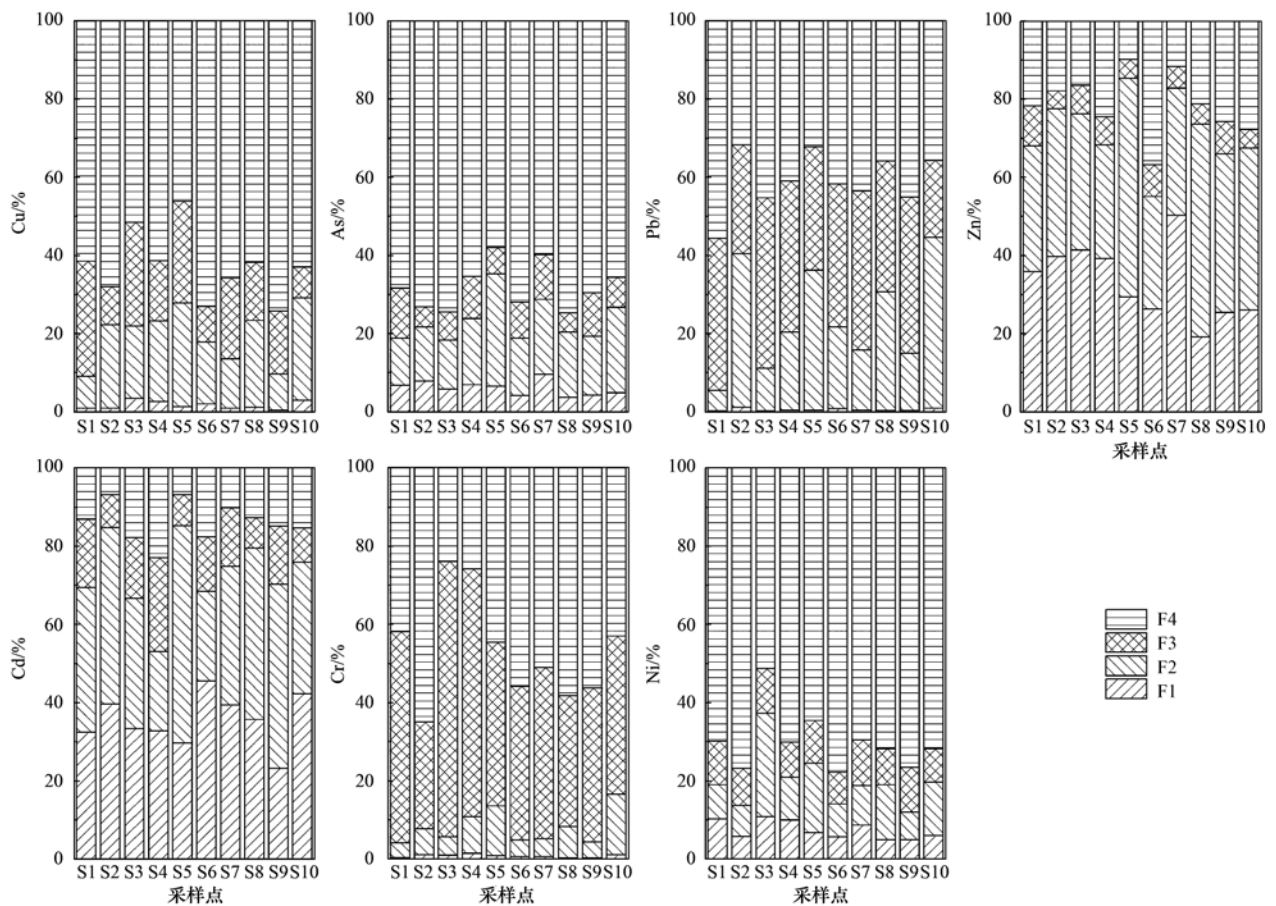


图 2 小清河表层沉积物重金属形态含量分布百分比

Fig. 2 Distribution of various fractions of heavy metals in surface sediments of Xiaoqing River

表 3 小清河沉积物间隙水、表层沉积物重金属总量间的相关分析¹⁾

Table 3 Correlation matrix of heavy metals in interstitial water and surface sediments of Xiaoqing River

	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
Cu	1	0.466	0.529	0.620	0.016	0.313	0.582
As	-0.589	1	0.291	0.197	-0.411	0.018	0.170
Pb	0.437	-0.597	1	0.255	0.308	0.740 *	0.089
Zn	0.436	-0.549	0.409	1	0.277	0.153	0.545
Cd	0.502	-0.835 **	0.717 *	0.660 *	1	0.479	-0.232
Cr	0.474	-0.358	0.804 **	-0.058	0.386	1	0.334
Ni	0.804 **	-0.137	0.046	0.363	0.078	0.115	1

1) 左下为沉积物中重金属的含量相关系数,右上为间隙水中重金属的质量浓度相关系数; * 为 $P<0.05$, ** 为 $P<0.01$

3 表层沉积物重金属风险评价

3.1 风险评价编码法

风险评价编码法(RAC)将重金属中可交换态和碳酸盐结合态(酸可溶解态,F1)所占总量比例分为5个等级^[28],见表4.沉积物中重金属的潜在风险指数如图3所示. Cu,0.40%~3.44%; As,3.66%~9.60%; Pb,0.24%~1.21%; Zn,19.23%~50.25%; Cd,23.24%~45.54%; Cr,0.32%~

1.47%; Ni,4.94%~10.87%. 其中,Cu、Pb和Cr处于无风险到低风险级,大部分采样点Pb、Cr处于无风险水平;As均处于低风险级;Ni除S3、S7点处中等风险外,其余均处于低风险等级;Cd除S4、S5点处中等风险外,其余均处于高风险级;Zn除S6点处属极高风险级外,其余采样点均处于中等到高风险级.虽然重金属总量在S7点达最大值,由于Zn、Cd分别在S6点处极高和高风险级,致使S6点风险水平高于其余采样点.除S6点外,由于Zn、Cd

的高风险等级,上游采样点的风险水平高于下游。

由于 RAC 仅强调重金属的赋存形态及其在总量中所占比例^[29],若不考虑各元素的绝对含量及毒性等因素,单从重金属形态的生物有效性来看,小清河表层沉积物重金属对环境构成的风险排序为: Cd > Zn > Ni > As > Cu > Cr > Pb。沉积物中 Cd、Zn 以较大比例存在于酸可溶解态中,这与国内多条河流沉积物重金属的风险评价结果一致^[30~32],需格外引起关注。

表 4 风险评价编码法的等级标准

Table 4 Grade standard of RAC	
风险等级	可交换态和碳酸盐结合态百分比
无风险	< 1%
低风险	1% ~ 10%
中等风险	11% ~ 30%
高风险	31% ~ 50%
极高风险	> 50%

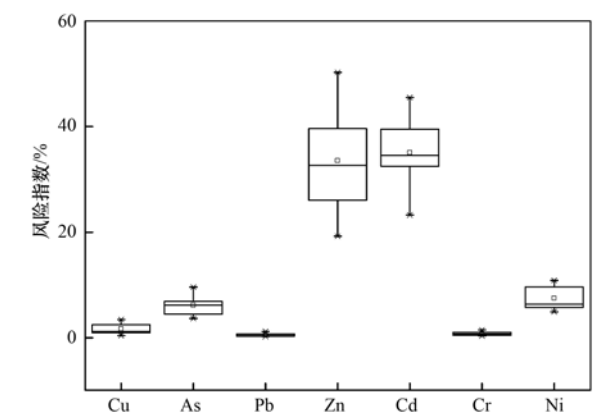


图 3 小清河表层沉积物中重金属潜在风险指数

Fig. 3 Potential risk index of heavy metals in surface sediments of Xiaqing River

3.2 潜在生态风险指数法

本研究以小清河沿岸土壤重金属元素背景值作为参比值,按照公式(1)、(2)和(3)计算 7 种重金属的潜在生态风险系数 (E_r^i) 和潜在生态风险指数 (RI)。根据 10 个采样点的重金属平均 E_r^i 值,沉积物中重金属的生态风险从高到低依次为: Cd > Cu > Pb > Cr > As > Ni > Zn (图 4)。Cd 是小清河沉积物的主要风险来源,其生态风险系数对潜在风险指数的贡献达 70.92%,其余 6 种重金属对潜在生态风险指数的平均贡献仅占 29.08%。

根据重金属 E_r^i 和 RI 值与风险程度的关系(表 5),对小清河表层沉积物中 7 种重金属的生态风险做了初步评价。Cu、As、Pb、Zn、Cr、Ni 这 6 种重金属在所有采样点的 E_r^i 均小于 40,为低生态风险

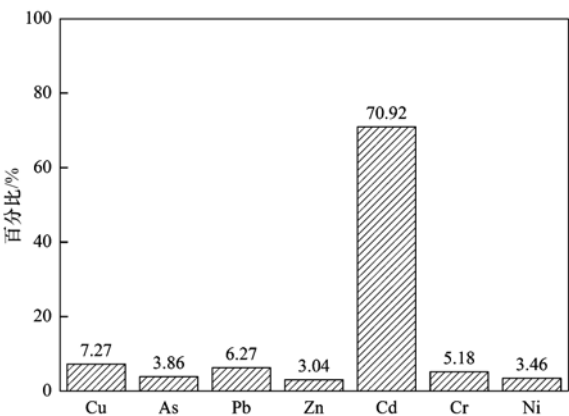


图 4 小清河表层沉积物不同重金属对潜在生态风险指数的贡献

Fig. 4 Contribution of different heavy metals to potential ecological risk indices in surface sediments of Xiaqing River

(略)。Cd 的 E_r^i 介于 91.42 ~ 186.74 之间,平均值为 139.99,其中 S4、S6、S7 和 S8 点有很强生态风险,其余采样点有强生态风险。虽然沉积物中 Cd 的浓度较低,但其潜在生态风险却最高,需要引起关注。各采样点 7 种重金属的 RI 值介于 136.83 ~ 264.83 之间,平均 RI 值为 197.40,除 S4、S6、S7 和 S8 点因 Cd 污染有强生态风险外,其余采样点均有中等生态风险。这与张桂芹等^[11]对小清河表层沉积物所得风险评价结果一致,即主要重金属污染物是 Cd,RI 值变化表明沉积物中重金属的污染有减轻趋势。

针对小清河表层沉积物重污染区重金属的潜在风险,RAC 与潜在生态风险指数法的评价结果有较大出入。具体而言,RAC 评定的重金属潜在风险排序为: Cd > Zn > Ni > As > Cu > Cr > Pb,前 3 种重金属具有中等及以上生态风险;而潜在生态风险指数法给出的风险排序为: Cd > Cu > Pb > Cr > As > Ni > Zn,除 Cd 处于强~很强生态风险外,其他 6 种重金属均表现为低生态风险。2 种方法均以 Cd 为最大风险物质,但对其余 6 种重金属的风险认定则存在较大差异。其中,RAC 评定 Zn 处于中等到极高风险级,但 Zn 是多数生物体内本身存在的元素,毒性较低,即使生物有效态浓度高,对其造成的有害效应亦有限;潜在生态风险指数法评定 Cu 对 RI 的贡献率仅次于 Cd,但经 RAC 分析,Cu 在沉积物中主要赋存于残渣态,生物有效性极低,基本不存在生态危害。究其原因,笔者认为这与 2 种方法的评价原理与判别原则有关。RAC 强调的是赋存形态及其在总量中所占比例,这是基于赋存形态对重金属生物有效性的重要性,而没有考虑该重金属元素的绝对量,

且生物有效性并不能等同其生物毒性;潜在生态风险指数法同时考虑沉积物中不同重金属的含量、生物毒性,同时结合背景值的空间异质性,能反映重金属对环境生物的危害,是评价沉积物重金属生态风险的常用方法,但该方法未考虑沉积物中重金属赋

存形态对生物可利用性的影响. 因此,在进行沉积物中重金属污染风险评价时,兼顾重金属元素含量与形态分布影响极为必要,本研究通过 2 种评价方法的交叉互补能更客观地评价沉积物重金属的环境风险.

表 5 小清河表层沉积物重金属潜在生态风险评价结果

Table 5 Potential ecological risk assessment results of heavy metals in surface sediments of Xiaoqing River estuary					
E_i^r	生态风险	所占比例(Cd)/%	RI	生态风险	所占比例/%
<40	低	0	<110	低	0
40~80	中等	0	110~220	中等	60
80~160	强	60	220~440	强	40
160~320	很强	40	>440	极强	0
>320	极强	0			

4 结论

(1)小清河表层沉积物重污染区间隙水中重金属的浓度整体较低,变化趋势呈现出 As > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb > Cd,间隙水中重金属基本不会对水生生态系统产生毒性. 沉积物中重金属(除 As 外)均远超过小清河沿岸土壤环境背景值,呈现显著的累积效应,平均含量排序为 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd.

(2)在形态分布上,表层沉积物中 Cu、As 和 Ni 这 3 种重金属主要赋存于残渣态,Pb、Cr 主要赋存于可氧化态和残渣态,Zn、Cd 以酸可溶解态和可还原态为主. 除 Zn、Cd 外,其他重金属酸可溶解态比例在 4 形态中均为最低. Cd、Zn、Cr 和 Pb 的有效态含量高于残渣态,有较高的二次释放潜力.

(3)RAC 评价结果表明,表层沉积物中 Cu、Pb、Cr 和 As 处于无风险到低风险级,Ni 处于低风险到中等风险级,Cd 处于中等到高风险级,Zn 处于中等到极高风险级. 单从重金属形态的生物有效性来评价,小清河表层沉积物重污染区对环境构成的风险排序为: Cd > Zn > Ni > As > Cu > Cr > Pb.

(4)潜在生态风险指数评价结果表明,表层沉积物中除 Cd 处于强~很强生态风险外,其他 6 种重金属均表现为低生态风险. RI 结果显示,除 S4、S6、S7 和 S8 点有强生态风险外,其余采样点均有中等生态风险.

参考文献:

[1] 袁浩,王雨春,顾尚义,等. 黄河水系沉积物重金属赋存形态及污染特征[J]. 生态学杂志, 2008, 27(11): 1966-1971.

[2] Pekey H. Heavy metal pollution assessment in sediments of the Izmit Bay, Turkey [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 123(1-3): 219-231.

[3] 柏建坤,李潮流,康世昌,等. 雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3346-3351.

[4] Reddy M S, Basha S, Sravan Kumar V G, et al. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(11-12): 1055-1059.

[5] Salomons W, Stigliani W M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments; risk assessment of delayed and non-linear responses [M]. New York: Springer-Verlag, 1995. 331-343.

[6] 曹会聪,王金达,张学林. 吉林黑土中 Cd、Pb、As 的空间分布及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 89-92.

[7] Huang X F, Hu J W, Li C X, et al. Heavy-metal pollution and potential ecological risk assessment of sediments from Baihua Lake, Guizhou, P. R. China [J]. International Journal of Environmental Health Research, 2009, 19(6): 405-419.

[8] Lewis M A, Daniels C B, Moore J C, et al. Potential genotoxicity of wastewater-contaminated pore waters with comparison to sediment toxicity and macrobenthic community composition [J]. Environmental Toxicology, 2002, 17(1): 63-73.

[9] 冯素萍,高连存,叶新强. 河流底泥沉积物分子形态综合分析[J]. 环境科学研究, 2003, 16(3): 27-30.

[10] Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India [J]. Journal of Hydrology, 2005, 312(1): 14-27.

[11] 张桂芹,王兆军. 济南地表水浅层沉积物中重金属污染风险评价[J]. 环境与可持续发展, 2010, 35(5): 40-44.

[12] Pardo R, Helena B A, Cazorro C, et al. Application of two-and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B. C. R procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 523(1): 125-132.

[13] 张凤英,阎百兴,朱立禄. 松花江沉积物重金属形态赋存特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 163-167.

- [14] 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性[J]. 生态学报, 2005, **25**(2): 273-278.
- [15] Huang H J, Yuan X Z, Zeng G M, *et al.* Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(22): 10346-10351.
- [16] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [17] Saraei K R E, Abdi M R, Naghavi K, *et al.* Distribution of heavy metals in surface sediments from the South China Sea ecosystem, Malaysia [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **183**(1-4): 545-554.
- [18] 王存龙, 夏学齐, 赵西强, 等. 山东省小清河沿岸土壤重金属污染分布及迁移规律[J]. 中国地质, 2012, **39**(2): 530-538.
- [19] USEPA. National Recommended Water Quality Criteria [EB/OL]. <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>, 2014-12-03.
- [20] Chen S Y, Lin J G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH [J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(5): 1093-1102.
- [21] 刘峰, 胡继伟, 吴迪, 等. 基于形态学分析红枫湖沉积物中重金属的分布特征及污染评价[J]. 环境化学, 2011, **30**(2): 440-446.
- [22] 陈敬安, 万国江. 洱海沉积物重金属地球化学相及其污染历史研究[J]. 地质地球化学, 1998, **26**(2): 1-8.
- [23] 周怀东, 袁浩, 王雨春, 等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态[J]. 环境化学, 2008, **27**(4): 515-519.
- [24] Gonzalez M J, Ramos L, Hernandez L M. Distribution of trace metals in sediments and the relationship with their accumulation in earthworms [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1994, **57**(2): 135-150.
- [25] 陈春霄, 姜霞, 战玉柱, 等. 太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(11): 1842-1848.
- [26] 田林锋, 胡继伟, 秦樊鑫, 等. 重金属元素在贵州红枫湖水体中的分布特征[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(3): 481-489.
- [27] Golimowski J, Szczepańska T. Voltammetric method for the determination of Zn, Cd, Pb, Cu and Ni in interstitial water [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, **354**(5-6): 735-737.
- [28] 董丽华, 李亚男, 常素云, 等. 沉积物中重金属的形态分析及风险评价[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2009, **42**(12): 1112-1117.
- [29] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, **6**(6): 577-588.
- [30] Liu J L, Li Y L, Zhang B, *et al.* Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water [J]. *Ecotoxicology*, 2009, **18**(6): 748-758.
- [31] 马宏瑞, 张茜, 季俊峰, 等. 长江南京段近岸沉积物中重金属富集特征与形态分析[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(6): 2061-2065.
- [32] 李珊珊, 单保庆, 张洪. 滏阳河表层沉积物重金属的赋存形态研究[J]. 环境化学, 2013, **32**(11): 2016-2023.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行