

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



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘峰, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 李喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)
《环境科学》征订启事 (547)	
《环境科学》征稿简则 (828)	
信息 (581, 933, 952)	

工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析

李锋¹, 刘思源², 李艳^{2*}, 史舟³

(1. 杭州电子科技大学材料与环境学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学公共管理学院, 杭州 310058; 3. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 采集了宁波市区 2003 和 2013 年两期共 1 130 个土壤样品, 测定了 8 种典型重金属元素的含量, 运用污染指数评价法对土壤重金属污染程度进行了评价, 运用地统计学方法剖析了污染的时空变异特征, 并分别运用主成分分析和 UNMIX 受体模型解析了重金属的污染来源。结果表明: ①除了 As, 两期重金属元素的含量均值都超过了浙江省土壤背景值和国家土壤背景值, 说明土壤普遍存在重金属污染; 从 2003 ~ 2013 年, 所有元素的含量均值都不同程度地增大, 说明 10 年间重金属污染普遍加剧; ②单因子污染指数的评价结果表明, Hg 为重度污染, Cd、Cu、Pb 为中度污染, Zn、Cr、Ni 为轻度污染, As 为非污染状态; 所有采样点的内梅罗综合污染指数都超过了警戒值, 10 年间综合污染指数 > 3、呈重度污染的样本显著增加。③同种元素不同时期的污染空间格局相近, 不同元素则呈现一定差异, Pb 和 Hg, Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 的空间分布特征具有相似性, 高值区主要集中在污染企业分布密集和人类活动频繁的海曙、江北、江东、镇海四区; ④研究区重金属污染源主要包括两类, 即以 Ni、As、Cr、Zn、Cd 为主要成分的工业污染源, 以 Pb 和 Hg 为主要成分的生活污染源, 前者源自工业废水、废气和废渣的排放; 后者源自于生活垃圾、汽车尾气及道路磨损造成的颗粒物和粉尘污染。

关键词: 土壤重金属; 源解析; 地统计; 主成分分析; UNMIX 受体模型

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0934-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201805056

Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City

LI Feng¹, LIU Si-yuan², LI Yan^{2*}, SHI Zhou³

(1. College of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Public Affairs, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In the present study, a total of 1 130 soil samples were collected in 2003 and 2013 in the Ningbo city district, and the content of eight typical heavy metals were measured. The degree of heavy metal pollution in the soil in the study area was evaluated using the pollution index evaluation method. The temporal and spatial variation in the pollution were analyzed by the geostatistics method, and principal component analysis (PCA) and the UNMIX model were used to analyze the heavy metal pollution sources. The results showed that: ① excluding As, the mean values of the other seven heavy metals in both periods exceeded the soil background values in Zhejiang province and national background values, which indicated that heavy metal pollution is common in the soil from the study area. From 2003 to 2013, the mean content of all elements increased to some degree, indicating that the heavy metals pollution was generally aggravated in 10 a; the increase in the mean Hg content was the greatest. ② The evaluation results based on the single-factor pollution index showed that the pollution degree was high for Hg; moderate for Cd, Cu, and Pb; slight for Zn, Cr, and Ni; and unpolluted for As. The evaluation results based on Nemero's comprehensive pollution index showed that the pollution index for all samples exceeded the precaution value, and the number of soil samples that were characterized as heavily polluted with a comprehensive pollution index over 3 had increased significantly. ③ The spatial distribution of the same heavy metal in different periods presented similar characteristics. Generally speaking, the spatial distribution of Pb was similar to that of Hg, and the spatial distributions of Cr, As, Cu, Zn, and Ni were similar to each other; high value areas were mainly concentrated in the four areas of Haishu, Jiangbei, Jiangdong, and Zhenhai districts, where the polluted enterprises were densely distributed and human activities were frequent. ④ Based on PCA and the UNMIX receptor model, the source analysis results of soil heavy metals in 2013 were essentially the same, i. e., the source of heavy metal pollution in the study area included industrial sources and living sources. Industrial sources of heavy metal pollution had the highest contribution rate and derived from industrial wastewater, waste gas, and waste residue discharged by plasticizing, mining, and metallurgical enterprises; chemical and mechanical manufacturing enterprises; etc., causing the accumulation of Cr, As, Cu, Zn, and Ni in the soil. The living sources had the second highest contribution rate and originated from the pollution of particulates and dust caused by domestic waste, automobile exhaust, and road wear. Additionally, natural factors had small contribution rates, mainly due to the spread of pollutants by prevailing winds and atmospheric settlement.

Key words: soil heavy metals; source apportionment; geostatistics; principal component analysis; UNMIX receptor model

收稿日期: 2018-05-07; 修订日期: 2018-08-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0201200); 国家自然科学基金项目(41771244); 中央高校基本科研业务费专项; 浙江大学文科教师教学科研发展专项

作者简介: 李锋(1977 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤污染与修复, E-mail: lifeng@hdu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: liyan522@zju.edu.cn

土壤重金属污染问题是当今环境科学研究的重要内容,特别是城市土壤重金属污染问题受到越来越多的重视^[1~3]。人口集中、工业发达、交通拥挤、人类活动影响强烈等因素导致城市土壤中重金属不仅含量高而且种类较多。作为一种难降解的有害有毒污染物,重金属进入土壤后不仅会造成土壤质量退化,导致农作物产量和质量降低,还可以通过食物链积累、吸入扬尘、皮肤接触等途径毒害人类健康,诱发癌症等致命疾病^[4]。而土壤一旦被重金属污染,其治理与修复比大气和水污染的治理与修复更为复杂艰巨和耗时^[5]。国内外学者围绕着土壤重金属污染评价^[6,7]、空间分布^[8~10]、来源解析^[11~13]、环境风险^[14~16]等方面展开了大量研究,多数研究以静态现状分析为主,由于土壤重金属具有显著的累积性,空间格局很大程度上由现在和过去的工业活动造成,因此,应用多期重金属含量测定、污染企业分布数据,进行污染的时空变异分析和污染源解析,更能准确地揭示土壤重金属污染的分布规律和来源,有效地遏制土壤污染恶化趋势。

对土壤重金属污染时空变异性的研究,主要是基于地统计学方法通过比较不同时期空间插值图^[17]或者进行时空地统计学建模^[18]来研究土壤重金属时空变异特性。对土壤重金属源解析的研究,主要集中于利用受体模型法中的特征比值法^[19]、同位素示踪^[20]、主成分分析(PCA)^[21,22]、正定矩阵因子分解法^[23]、化学质量平衡法^[23]等。除了上述方法,近年来 UNMIX 受体模型以其计算过程简便和解析结果准确等优势开始受到关注^[24],但总体上将其应用于土壤重金属污染源解析的研究仍不多见。随着环境污染问题变得越加复杂,多种解析方法联用有助于全面客观地解读源解析结果,提高解析结果的准确性和可利用性^[25]。

宁波市是我国著名海港城市,长三角南翼经济中心和化工基地,华东地区典型的工商业发达城市。快速的经济带来了土壤环境的重金属污染问题。前人的研究多集中于该市土壤重金属污染调查和评价,对污染的时空演变和来源解析方面的研究尚十分缺乏^[26,27]。本文以 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 这 8 种重金属元素为研究对象,根据 2003 年和 2013 年这 2 期土壤重金属含量调查结果,探明土壤重金属污染程度并分析其时空变异特征,利用 PCA 和 UNMIX 两种方法分别对土壤重金属污染源进行解析并比较解析结果,以期工业城市土壤环境管理和治理提供科

学依据。

1 材料与方法

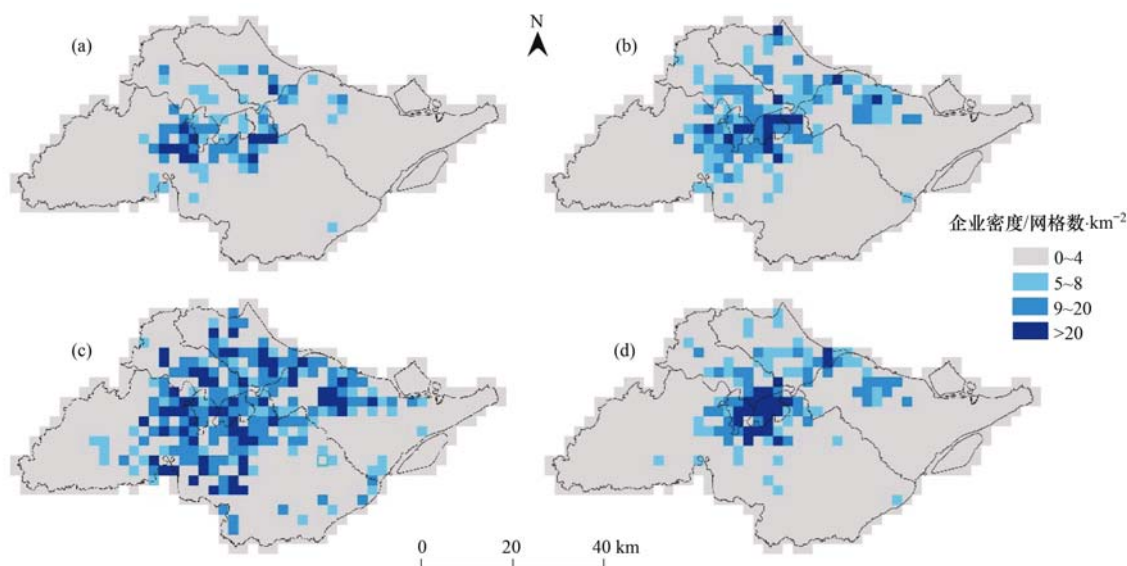
1.1 研究区概况

宁波市地处长三角南翼,地理坐标为东经 120°55′~122°16′,北纬 28°51′~30°33′,东有舟山群岛为天然屏障,北濒杭州湾,西接绍兴市的嵊州、新昌、上虞,南临三门湾,并与台州的三门、天台相连。宁波地属亚热带季风气候,年平均气温 16.2℃,温和湿润,四季分明,年平均降水量为 1 400 mm 左右。全市共包括 6 个区、2 个县和 2 个县级市,截止 2015 年底,户籍人口达到 586.7 万人,全市生产总值(GDP)达到了 8 011.5 亿元。作为我国首批沿海对外开放城市、计划单列市和副省级城市,宁波是浙江省乃至长三角地区重要的经济中心和加工制造基地,是中国重要的化工基地,是长三角地区的交通枢纽。宁波港是世界第四大港口,是海上丝绸之路的始发港。宁波市在大力发展化工、纺织服装、机械制造这 3 大支柱产业的同时,石化、电子、冶金、建材、纺织等行业也得到了长足发展。然而,过去 30 年工业化和城镇化的高速发展为该区域的土壤带来了严重的重金属污染问题。在宁波市区和中心城区,分布着大量电子、电池、塑料、冶金、纺织等工业厂房(见图 1),其排放的工业“三废”造成表层土壤重金属累积进而对土壤环境质量造成不良影响。本文以宁波市辖范围内的 6 个区(包括江北区、镇海区、北仑区、鄞州区、海曙区、江东区)为研究区,面积为 2 457.43 km²。

1.2 采样及测定方法

1.2.1 样品采集

2003 年和 2013 年土壤重金属元素(Cr、Pb、Cd、Hg、As、Cu、Zn、Ni)数据分别来自于 2003 年浙江省农产品产地重金属污染调查和 2013 年浙江省土壤重金属污染普查项目。2003 年样品按照 2 km×2 km 网格布点,根据梅花形采样法布设 5 个采样点在耕作层(0~20 cm)进行混合采样,按四分法取 1.0 kg 土样装入样品袋备用。2013 年调查区每个土壤采样点至少由 3 个采样点组成,每个采样点为农田土壤混合样。采集方法按农田面积从小到大,可分别采用梅花点法、棋盘式法和蛇形法;采样深度一般农作物耕作层土壤为 0~20 cm,果林类农作物为 0~60 cm。采样过程中用差分 GPS 准确定位采样点,所有土样带回实验室,经室内自然风干,剔除植物残体和石块,研磨后过 100 mm 筛。两期土壤重金属采样点的空间分布见图 2。



(a) 纺织企业; (b) 化学原料与化学制品业; (c) 金属制品业; (d) 其他企业; 企业密度用每 km^2 面积上的企业网格数来表示, 密度由大到小依次为: 金属制品业、化学原料与化学制品、纺织企业和其他企业

图 1 研究区企业密度

Fig. 1 Density distribution of the different types of enterprises in the study area

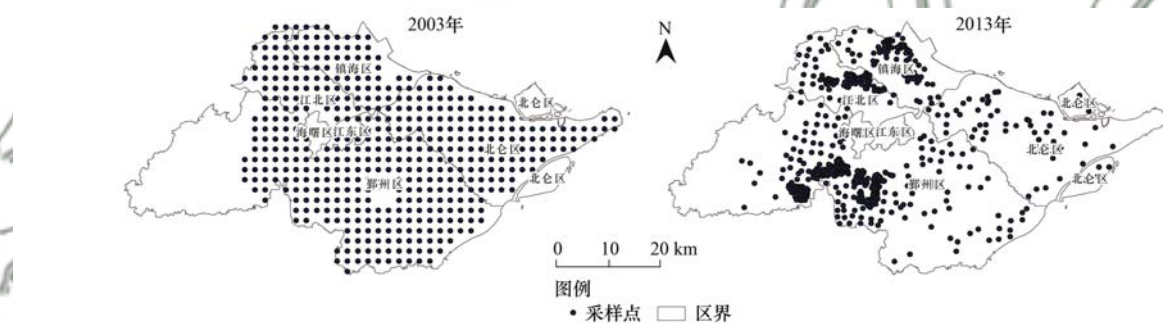


图 2 2003 年和 2013 年两期土壤重金属采样点空间分布

Fig. 2 Distribution of soil heavy metal sampling points in 2003 and 2013

1.2.2 样品测定

土壤样品测定指标包括 8 种重金属元素全量含量. 其中, 采用等离子体质谱法测定 Cd、Pb 含量, 采用等离子体光学发射光谱法测定 Cr、Ni、Zn 和 Cu 含量, 采用氢化物-原子荧光法测定 As 含量, 采用冷蒸气-原子荧光法测定 Hg 含量. Cd、Pb、Cr、Ni、Zn、Cu、As 和 Hg 的检出限分别为 $0.019 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3.60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.76 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.069 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.53 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 测定过程中每测定 10 个样品后用重金属标准溶液进行标准曲线的校正, 以保证仪器测定误差范围控制在 2% 以内. 另外, 样品分析所用试剂均为优级纯, 分析过程均加入国家标准物质土样 GSS-1 和 GSS-4 进行全程质量控制, 测定结果均在误差允许范围内.

1.3 数据分析和处理

1.3.1 描述性统计和地统计分析

土壤重金属的描述性统计分析均在 SPSS 22.0

中完成, 包括土壤重金属的算术平均数、极值、标准差、变异系数、峰度和偏度等. 由于地统计学普通克里格插值要求数据呈正态分布, 为了保证插值结果的可靠性, 通过 SPSS 2.0 对数据利用 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 法检验数据分布的正态性, 对不符合正态分布的数据进行对数或 Box-Cox 转化. 利用 ArcGIS9.3 中的地统计分析模块分别运用普通克里格插值法和反距离权重插值法获取宁波市辖 6 区两期土壤重金属空间分布特征及不同区域污染物变化趋势.

1.3.2 土壤重金属污染程度评价法

采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对 2003 和 2013 年研究区土壤重金属污染状况进行评价. 单因子指数法适用于单一因子污染特定区域的评价, 内梅罗综合污染指数法能够全面综合地反映土壤的污染程度.

单因子污染评价指数:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

内梅罗综合污染指数:

$$P = \sqrt{\frac{(P_{i, \max})^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}}$$

式中, P_i 为重金属元素 i 的单因子污染指数, C_i 为重金属 i 的实测含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), S_i 为重金属 i 的评价标准值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 这里以浙江省土壤环境背景值为标准. P 为所有重金属元素的内梅罗综合污染指数, $P_{i, \max}$ 为单因子污染指数的最大值, $\bar{P}_i$ 为单因子污染指数的平均值.

一般将污染程度作如下划分^[28]: $P_i \leq 1.00$ 为非污染、 $1.00 \leq P_i \leq 2.00$ 为轻度污染、 $2.00 \leq P_i \leq 3.00$ 为中度污染、 $P_i > 3.00$ 为重度污染; $P \leq 0.70$ 为安全、 $0.70 < P \leq 1.00$ 为尚清洁 (警戒线)、 $1.00 < P \leq 2.00$ 为轻度污染、 $2.00 < P \leq 3.00$ 为中度污染、 $P > 3.00$ 为重度污染.

1.3.3 多元统计分析

多元统计法常用来研究不同重金属之间的数理关系, 通过研究其间的相关性及分布规律等, 从而区分自然污染源与人为污染源. 相关性分析、主成分分析、因子分析、聚类分析是进行污染源解析的常用方法. 本文通过 SPSS 22.0 对 8 种重金属元素进行 Pearson 相关性分析和主成分分析, 获取具有代表性的重要变量, 并得到几种污染源及其各自的

贡献率.

1.3.4 UNMIX 受体模型

UNMIX 受体模型假设未知污染源对受体的源贡献是各个源组分的线性组合, 各个源组分对受体的源贡献都是正值, 而且对于每一种源来说, 有些样品含有很少或没有源贡献. 利用原始样本含量数据, Unimx 可以估测源的数目、组成以及源对每个样品的贡献^[29].

基于上述假设, 在 m 个源的 N 个样品中, n 个被分析物种中的某一物种 j 的含量可以用如下公式表示:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^m U_{jk} D_{ik} + S$$

式中, C_{ij} 表示第 i 个样品中的第 j 个物种的含量; U_{jk} 表示第 j 个物种在源 k 中的质量分数, 代表源的组成; D_{ik} 表示源 k 在第 i 个样品中的总量, 代表源的贡献率; S 表示各个源组成的标准偏差.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属元素描述性统计分析

对研究区 2003 年采集的 465 个土壤样品和 2013 年采集的 665 个土壤样品进行描述性统计, 得出 8 种重金属元素含量的平均数、最大最小值、标准差和变异系数等结果 (见表 1).

表 1 2003 年和 2013 年土壤重金属含量统计分析/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Statistical analysis of soil heavy metals in 2003 and 2013/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

年份	元素	最小值	最大值	平均值	标准差	浙江省土壤背景值	全国土壤背景值	变异系数 / %	偏度	峰度
2003	Cr	13.16	120.94	63.93	24.03	52.90	61.00	37.58	0.13	1.27
	Pb	20.00	313.00	47.26	23.52	23.70	26.00	49.78	6.10	52.26
	Cd	0.02	0.57	0.20	0.07	0.07	0.10	33.58	1.31	3.38
	Hg	0.02	3.42	0.37	0.38	0.086	0.065	102.10	3.21	15.89
	As	1.80	20.30	6.88	2.22	9.20	11.20	32.22	1.13	3.80
	Cu	4.20	685.40	37.49	38.03	17.60	22.60	101.45	11.33	183.81
	Zn	43.10	368.00	110.27	34.96	70.60	74.20	31.70	2.05	8.33
	Ni	6.30	124.40	25.02	12.22	24.60	26.90	48.85	1.70	11.29
2013	Cr	19.90	326.00	80.33	22.69	52.90	61.00	28.24	1.55	21.61
	Pb	25.00	263.00	51.77	15.51	23.70	26.00	29.97	4.47	52.47
	Cd	0.03	0.89	0.21	0.08	0.07	0.10	39.70	2.29	10.81
	Hg	0.05	2.26	0.55	0.39	0.086	0.065	70.67	1.25	1.64
	As	1.76	19.10	7.23	1.99	9.20	11.20	27.46	0.86	3.29
	Cu	8.92	118.00	40.23	12.88	17.60	22.60	32.02	1.70	6.85
	Zn	44.40	714.00	123.85	38.69	70.60	74.20	31.24	6.58	85.46
	Ni	8.09	55.80	32.13	8.56	24.60	26.90	26.65	-0.62	0.65

除 As 外, 两期重金属元素的含量平均值都超过了浙江省土壤背景值和国家土壤背景值, 2003 年 Cr、Pb、Cd、Hg、Cu、Zn 和 Ni 的含量平均值分别是浙江土壤环境背景值的 1.21、1.99、2.86、4.30、2.13、1.56 和 1.02 倍, 2013 年的是 1.52、2.18、3.64、2.29、1.75 和 1.31 倍, 说明土壤总体表现

为以 Cd、Hg 为主的多种重金属富集. 变异系数反映了总体中各样点的平均变异程度, 变异系数小于 20% 为低变异, 20% ~ 50% 为中等变异, 50% ~ 100% 为高变异, 大于 100% 为极度变异^[30]. 2003 年 Hg 和 Cu 表现为极度变异, 其他元素为中等变异; 2013 年 Hg 表现为高变异, 其他元素为中等变

异, 这表明研究区重金属元素采样点的含量值变化幅度较大, 连续性较差, 受人类活动等外源因素输入的可能性大.

2.2 土壤重金属污染程度

由研究区土壤重金属单因子污染指数统计可知

(见表 2), 2003 年和 2013 年单因子污染指数 P_i 值的排序均为 $Hg > Cd > Cu > Pb > Zn > Cr > Ni > As$. Hg 为重度污染, Cd 、 Cu 、 Pb 为中度污染, Zn 、 Cr 、 Ni 为轻度污染, As 为非污染状态. 部分采样点含量严重超标, 存在明显的局部聚集和点源污染现象.

表 2 研究区土壤重金属单因子污染指数统计

Table 2 Statistical analysis of single factor pollution index for soil heavy metals in 2003 and 2013							
年份	污染指数	污染指数 变幅	平均值 $\pm$ 标准误	样品污染指数的分级/个			
				$P_i \leq 1.00$ 非污染	$1.00 \leq P_i \leq 2.00$ 轻度	$2.00 \leq P_i \leq 3.00$ 中度	$P_i > 3.00$ 重度
2003	P_{Cr}	0.22 ~ 2.04	1.08 ± 0.41	200	264	0	1
	P_{Pb}	0.84 ~ 13.21	1.99 ± 0.99	2	307	130	26
	P_{Cd}	0.32 ~ 8.11	2.85 ± 0.96	3	62	236	164
	P_{Hg}	0.19 ~ 39.77	4.33 ± 4.42	53	101	90	221
	P_{As}	0.19 ~ 2.21	0.75 ± 0.24	406	58	1	0
	P_{Cu}	0.23 ~ 38.94	2.11 ± 2.15	86	171	137	71
	P_{Zn}	0.61 ~ 5.21	1.55 ± 0.46	32	380	45	8
	P_{Ni}	0.25 ~ 5.06	1.02 ± 0.5	217	245	1	2
2013	P_{Cr}	0.37 ~ 6.16	1.52 ± 0.43	82	557	22	4
	P_{Pb}	1.05 ~ 11.09	2.18 ± 0.65	0	269	349	47
	P_{Cd}	0.46 ~ 12.71	3 ± 1.19	8	104	287	256
	P_{Hg}	0.52 ~ 26.07	6.36 ± 4.5	23	64	68	510
	P_{As}	0.19 ~ 2.07	0.79 ± 0.22	586	78	1	0
	P_{Cu}	0.51 ~ 6.70	2.29 ± 0.73	14	199	373	79
	P_{Zn}	0.62 ~ 10.11	1.75 ± 0.55	7	536	108	14
	P_{Ni}	0.33 ~ 2.27	1.31 ± 0.35	103	551	11	0

由研究区土壤重金属内梅罗综合污染指数统计可知(表 3), 2003 年内梅罗综合污染指数的平均值为 3.93, 指数大于 3、介于 2~3、介于 1~2 的样本数占比分别为 47.96%、37.2% 和 14.19%, 表明研究区整体呈中、重度污染. 2013 年内梅罗综合污染指数的平均值为 5.04, 指数大于 3、介于 2~3、介

于 1~2 的样本数占比分别为 70.53%、21.05% 和 8.42%, 表明研究区整体呈重度污染. 研究区内所有的采样点的综合污染指数都超过了警戒值, 10 年间呈重度污染的样本显著增加. 根据内梅罗综合污染指数计算强调污染元素最大值的特点, Hg 是内梅罗综合污染指数偏大的主要原因.

表 3 研究区土壤重金属内梅罗综合污染指数统计

Table 3 Statistical analysis of Nemero's comprehensive pollution index for soil heavy metals in 2003 and 2013							
年份	内梅罗污染 指数平均值	内梅罗污染 指数变幅	样品污染指数的分级/个				
			$P \leq 0.7$ 安全	$0.70 < P \leq 1.00$ 警戒	$1.00 < P \leq 2.00$ 轻度污染	$2.00 < P \leq 3.00$ 中度污染	$P > 3.00$ 重度污染
2003	3.93	0.86 ~ 28.51	0	3	66	173	223
2013	5.04	1.03 ~ 18.95	0	0	56	140	469

2.2 土壤重金属污染时空变异分析

由 2003~2013 年土壤重金属含量均值的增幅与变化率可知(见表 4), 所有重金属元素的含量平均值都增大, 说明 10 年间重金属整体污染程度加剧. 不同元素增幅和年均增长量不同, 按

增幅排序为 $Hg > Ni > Cr > Zn > Pb > Cu > As > Cd$, Hg 的增幅最大而 Ni 和 Cr 次之. 可见, 经过 10 年工农业生产排放, 研究区土壤重金属累积严重, 形成了以 Hg 、 Ni 、 Cr 为主的污染格局, 环境安全风险大.

表 4 2003~2013 年土壤重金属含量均值的增幅与变化率

Table 4 Increase in and annual average growth of heavy metals in soil from 2003 to 2013								
项目	Cr	Pb	Cd	Hg	As	Cu	Zn	Ni
增幅/%	25.65	9.54	5.00	48.65	5.09	7.31	12.32	28.42
年均增长量/ $mg \cdot kg^{-1}$	1.64	0.45	0.001	0.02	0.04	0.27	1.36	0.71

对两期土壤重金属含量数据进行正态分布检验, 对遵从正态分布的重金属元素采用普通克里格法进行空间插值, 对经对数或 Box-Cox 转换后仍不遵从正态分布的 2003 年的 Cd 及 2013 年的 Cr 采用反距离权重进行空间插值. 两期相比, 同种元素的污染空间格局较为接近. 对不同元素, Cd 的高值区主要分布在鄞州和北仑区交界处, Pb 和 Hg 的空间分布特征相近, 北仑区的污染程度相对较低, 江

北、海曙和江东区污染程度较高; Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 5 种元素的空间分布特征相近, 在北仑区和鄞州的东南和西南区污染程度较低, 高值区集中分布在海曙、江北、江东、镇海四区及鄞州区的北部和东南部(图 3), 主要是由于在这些区域分布着大量工业污染企业(见图 1), 其排放的废物通过污水灌溉、垃圾倾倒和大气沉降等形式进入土壤造成重金属在土壤环境中的累积.

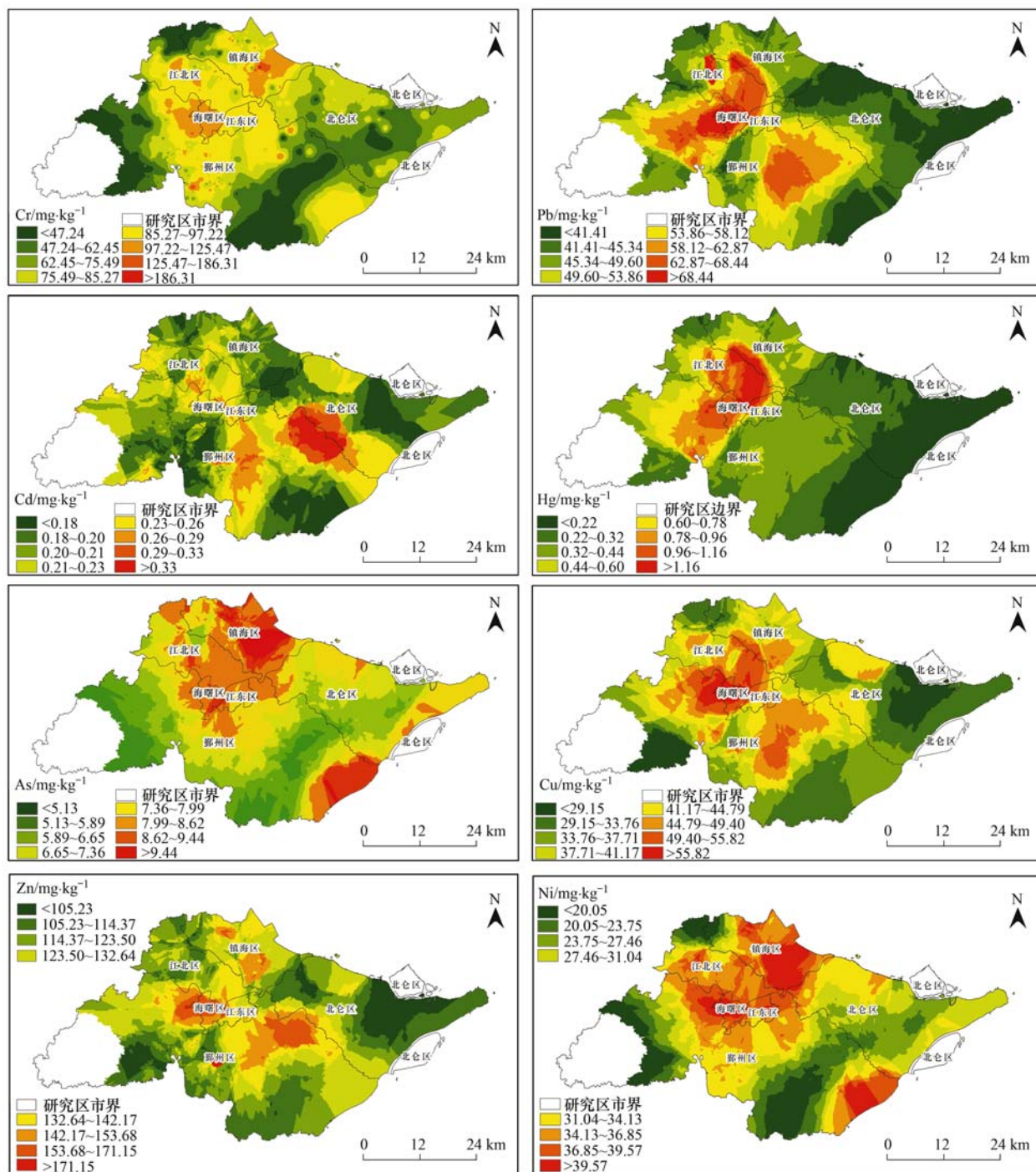


图 3 2013 年土壤重金属元素的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of soil heavy metals in 2013

将两期土壤重金属空间插值图进行叠加分析, 得到了 10 年间 8 种土壤重金属元素含量的时空变

异图(图 4). 可以发现, 从 2003 ~ 2013 年所有重金属元素含量减少区域的面积占比都显著低于增加区

域的面积占比,说明从2003~2013年研究区重金属污染进一步加剧。按含量增加面积占比由大到小排序为: Cd (96.97%) > Ni (85.90%) > Zn (82.54%) > Hg (82.42%) > Pb (73.46%) > Cr (72.48%) > As (62.46%) > Cu (56.60%)。其中, Cd 含量增加区域主要位于西南部,以北仑和鄞州

区交界处增加最为明显; Ni 和 As 主要位于研究区西南和西北部; Cu 和 Zn 主要位于北仑区北部和鄞州区的东南部; Cr 含量增加区域则较为分散,以东南区增加最为明显; Pb 主要位于北部区域及中部大部分地区; Hg 主要位于除鄞州区西南部外的大部分区域。

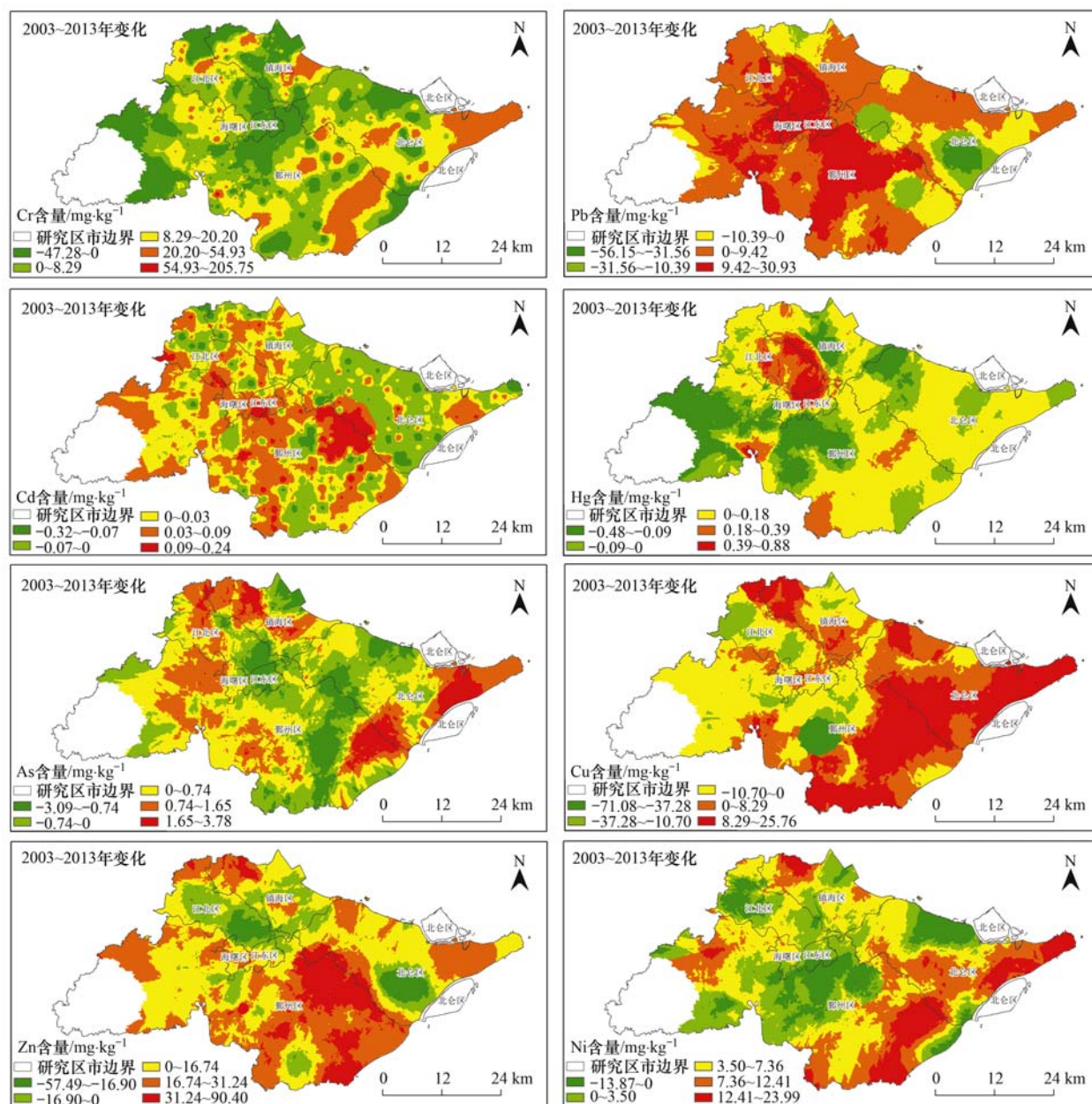


图4 2003~2013年间土壤重金属含量时空变异

Fig. 4 Spatiotemporal variation of soil heavy metal from 2003 to 2013

2.3 土壤重金属污染源解析

对2013年的土壤重金属样本数据进行主成分分析,选取旋转后特征值大于1的前3个主成分(表5),旋转后主成分对各变量的贡献率分别为32.22%、25.24%和22.19%,累积贡献率达到79.65%。

第一主成分包括 Cr、As、Cu、Zn 和 Ni, 贡献率

为32.22%。由 Pearson 相关性分析可知这5种重金属元素的相关系数较高,具有同源性。结合研究区企业密度图(见图1)及各元素高值区周边的污染企业名单可知,污染源一主要是工业源,来源于采矿、冶金、化工及机械制造企业等排放的工业“三废”。

第二主成分包括 Pb 和 Hg, 贡献率为25.24%。

这两种重金属元素空间分布特征相近, 其高值区主要聚集于城镇用地上, 有个别污染企业, 但主要的用地类型是道路、水域及住宅. 说明污染源二主要是生活染, 包括生活垃圾、汽车尾气以及道路摩擦造成的颗粒污染等.

第三主成分只有 Cd, 贡献率为 22.19%. Cd 富

集于以矿产冶金企业为产业支撑的东钱湖镇和章水镇. 化石燃料燃烧、金属冶炼、矿产资源开采所产生的废气以气溶胶的形态进入大气, 受盛行风的影响分散在全市, 最后通过降雨和自然沉降进入土壤形成 Cd 污染. 综上, 污染源三以工业污染为主, 且受到大气沉降的影响.

表 5 2013 年土壤重金属元素主成分分析结果表

Table 5 Principal component analysis of soil heavy metals in 2013

元素	初始特征值			旋转后特征值			旋转后因子载荷		
	特征值	贡献率 /%	累计贡献率 /%	特征值	贡献率 /%	累计贡献率 /%	1	2	3
Cr	3.37	42.16	42.16	2.58	32.22	32.22	0.87	0.11	0.18
Pb	1.77	22.15	64.31	2.02	25.24	57.46	-0.03	0.29	0.84
Hg	1.23	15.35	79.65	1.78	22.19	79.65	-0.11	0.88	0.08
Cd	0.50	6.28	85.94				0.13	-0.01	0.92
As	0.39	4.97	90.91				0.80	0.08	-0.05
Cu	0.35	4.36	95.27				0.45	0.64	0.40
Zn	0.22	2.73	98.00				0.29	0.86	0.09
Ni	0.16	1.99	100				0.93	0.09	0.06

利用 UNMIX 模型对 2013 年 665 个土壤采样点 8 种重金属元素以 5 源方案进行源解析, 模型通过计算建议聚类数为 3. 设置为 3 源再次运行 UNMIX 模型, 得到了 3 种源的源成分谱 (见图 5). 3 个源的 Min Rsq. = 0.96, 代表 96% 的物种方差可由该模型解释, 大于系统要求的最小值 (Min Rsq. > 0.8); Min Sig./noise = 9.17, 大于系统要求的最低值 (Min Sig./noise > 2), 表明这 3 个源得出的解析结果是可信的.

源 1 的成分谱中 Ni、As、Cr 和 Zn 含量较高, 其他元素含量很低, 可认为这 4 种元素是污染源 1 的主要成分. 由图 6 可知, 源 1 对 10、56、230、280、471、532 和 611 号采样点的贡献度较高. 这些点主要位于高桥镇、望春街道、横街镇和东钱湖镇, 周边污染企业密度较大. 源 1 可归为工业污染源, 主要由塑化、五金制造及机械制造企业的工业“三废”尤其是废水排放造成.

源 2 的成分谱中 Cd 和 Cu 含量较高, 可认为 Cd 和 Cu 是污染源 2 的主要成分. 源 2 对 148、168 和 466 号采样点的贡献度较高, 这些点位于矿产、金属制品等污染企业的下行风向. 可将源 2 归为矿产污染源, 矿产开采及金属冶炼会产生大量污染气体, 最后通过大气沉降进入土壤.

源 3 的成分谱中 Hg 和 Pb 含量较高, 可认为 Hg 和 Pb 是污染源 3 的主要成分. 由图 6 可知, 源 3 对 628 号采样点的贡献度最高, 该点也是唯一的高值点, 其位于望春街道的城市用地内, 周边有大量的交通用地, 但无污染企业. 因此可将源 3 归为生活污染, 主要来自生活垃圾、汽车尾气等.

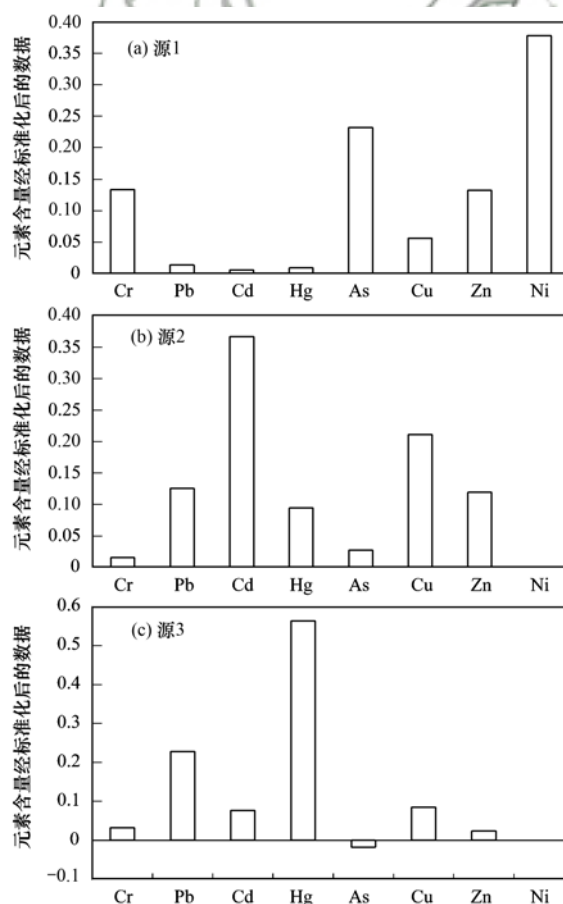


图 5 UNMIX 受体模型解析得到的 3 种污染源的源成分谱

Fig. 5 Compositions of three pollution sources obtained by the UNMIX receptor model

源 1、源 2 和源 3 的贡献率分别为 57.38%、25.02% 和 17.16%.

对比两种源解析方法得出表 6 结果, 不同之处主要体现在对 Cu 归属的判断上. 由于 UNMIX

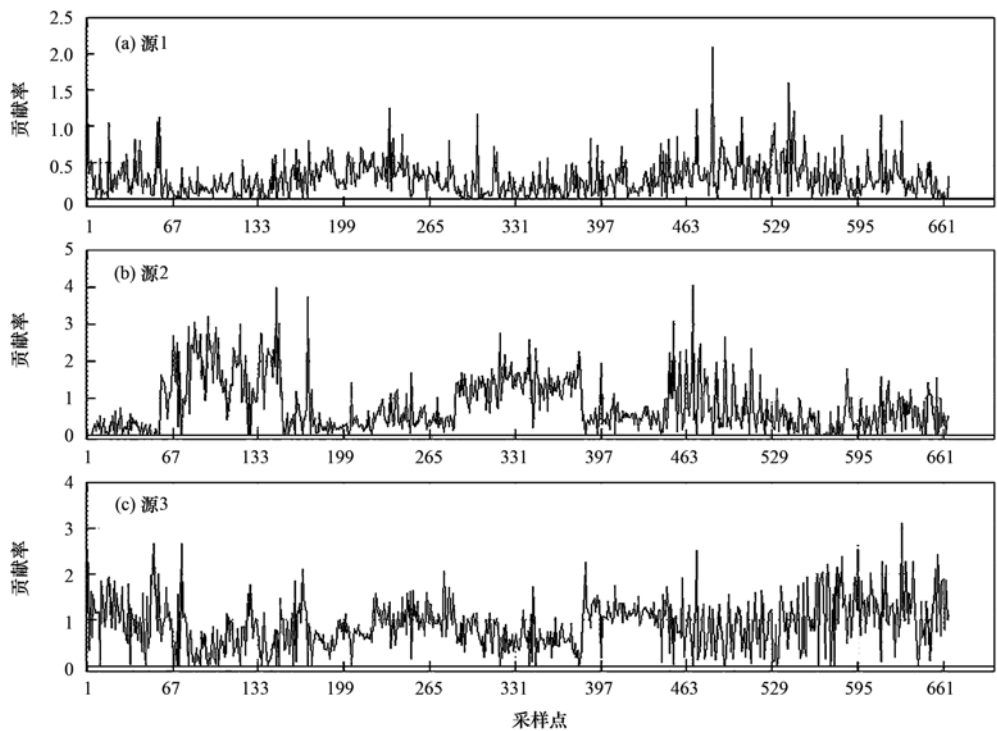


图6 UNMIX受体模型解析得到的3种污染源对各采样点的贡献度

Fig. 6 Degree of contribution for sampling points by three pollution sources obtained by the UNMIX receptor model

受体模型一般要求较多的初始物种而本文的初始物种只有9种,可能会对结果造成一定影响.从8种重金属元素的空间分布来看,Cu的空间分布更接近于源1的主要污染元素(见图3),所以将Cu归为源1的工业污染较合适.综上,工业污染是造成研究区土壤重金属污染的主要原因,来源于纺织、

塑化、采矿、冶金、化工及机械制造企业排放的工业“三废”.其次是生活污染,主要包括生活垃圾、汽车尾气及道路磨损等人类活动产生的颗粒物和粉尘对土壤造成的重金属污染.最后,自然污染源影响较小,主要是指在盛行风和大气沉降影响下的污染物扩散.

表6 土壤重金属污染两种源解析结果比较

Table 6 Comparison of the apportionment of soil heavy metals from two pollution sources

源解析方法	污染源	污染源	主要污染元素	贡献率/%
主成分分析	源1	工业污染	Cr、As、Cu、Zn和Ni	32.22
	源2	生活污染	Pb、Hg	25.24
	源3	工业污染	Cd	22.19
UNMIX受体模型	源1	工业污染	Cr、As、Zn和Ni	57.38
	源2	矿产污染	Cd、Cu	25.02
	源3	生活污染	Pb、Hg	17.16

3 结论

(1)研究区土壤存在普遍的重金属污染.除了As,2003和2013年两期重金属元素的含量均值都超过了浙江省土壤背景值和国家土壤背景值;变异系数分析表明这些重金属元素受人类活动等外源因素输入的可能性大.

(2)从2003~2013年,研究区所有元素的含量均值都不同程度地增大,说明10年间土壤重金属污染加剧,其中Hg的增幅最大;基于单因子污染指数的评价结果表明土壤Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Cr

和Ni7种元素已表现出不同程度的污染,其中Cd和Hg污染最严重;基于内梅罗综合污染指数的评价结果表明所有采样点的污染指数都超过了警戒值,10年间呈重度污染的样本显著增加.

(3)8种重金属元素的时空变异分析表明,同种元素不同时期的污染空间格局接近,不同元素则呈现一定差异,Pb和Hg,Cr、As、Cu、Zn和Ni的空间分布特征具有相似性;从2003~2013年,所有重金属元素含量减少区域的面积占比都显著低于增加区域的面积占比,按含量增加面积占比由大到小排序为: Cd (96.97%) > Ni (85.90%) > Zn

(82.54%) > Hg (82.42%) > Pb (73.46%) > Cr (72.48%) > As (62.46%) > Cu (56.60%)。

(4) 基于主成分分析法和 UNMIX 受体模型对 2013 年土壤重金属的源解析结果基本一致, 即研究区土壤重金属污染源包括以 Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 为主要成分的工业源和以 Hg 和 Pb 为主要成分的生活源, 前者的贡献率最高, 源自于塑化、采矿、冶金、化工及机械制造企业排放的工业三废, 后者的贡献率次之, 源自于生活垃圾、汽车尾气及道路磨损造成的颗粒物和粉尘污染。此外, 自然因素有较小的贡献率, 主要是指在盛行风和大气沉降影响下的污染物扩散。

参考文献:

- [1] 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 等. 河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2322-2328.
- [2] 陈秀端, 卢新卫. 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2513-2521.
- [3] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 507-515.
- [4] Hu B F, Jia X L, Hu J *et al.* Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, **14**(9): 1042.
- [5] 骆永民. 土壤环境与生态安全[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 1-10.
- [6] 于元赫, 吕建树, 王亚梦. 黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布. 环境科学, 2018, **39**(6): 2866-2874.
- [7] Jiang Y X, Chao S H, Liu J W, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China [J]. Chemosphere, 2017, **168**: 1658-1668.
- [8] 张小敏, 张秀英, 钟太洋, 等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 692-703.
- [9] 夏敏, 赵炳梓, 张佳宝. 基于 GIS 的黄淮海平原典型潮土区土壤重金属积累研究[J]. 土壤学报, 2013, **50**(4): 684-692.
- [10] 高智群, 张美剑, 赵科理, 等. 土壤-水稻系统重金属空间异质性研究——以浙江省嵊州市为例[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 215-224.
- [11] Parra S, Bravo M A, Quiroz W, *et al.* Source apportionment for contaminated soils using multivariate statistical methods [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2014, **138**: 127-132.
- [12] 董骥睿, 胡文友, 黄标, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田土壤重金属源解析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2103-2111.
- [13] 张海珍, 唐宇力, 陆骏, 等. 西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1516-1522.
- [14] Hu B F, Wang J Y, Jin B, *et al.* Assessment of the potential health risks of heavy metals in soils in a coastal industrial region of the Yangtze River Delta [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(24): 19816-19826.
- [15] Hu W Y, Huang B, He Y, *et al.* Assessment of potential health risk of heavy metals in soils from a rapidly developing region of China [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2016, **22**(1): 211-225.
- [16] 王菲, 吴泉源, 吕建树, 等. 山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3144-3150.
- [17] 邱孟龙, 李芳柏, 王琦, 等. 工业发达城市区域耕地土壤重金属时空变异与来源变化[J]. 农业工程学报, 2015, **31**(2): 298-305.
- [18] 杨勇, 梅杨, 张楚天, 等. 基于时空克里格的土壤重金属时空建模与预测[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(21): 249-255.
- [19] Gao Z Q, Zhang M J, Zhao K L, *et al.* Heavy metal contamination in soil-rice system and its spatial variation in Shengzhou City [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 215-224.
- [20] Xia M, Zhao B Z, Zhang J B. GIS-based research on soil heavy metal accumulation in a fluvo-aquic soil area typical of the Huang-Huai-Hai plain [J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, **50**(4): 684-692.
- [21] Dong L R, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(7): 2103-2111.
- [22] Zhang H Z, Tang Y L, Lu J, *et al.* Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu scenic area [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1516-1522.
- [23] Wang F, Wu Q Y, Lv J S, *et al.* Spatial characteristics and environmental risk of heavy metals in typical gold mining area of Shandong province [J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3144-3150.
- [24] Qiu M L, Li F B, Wang Q, *et al.* Spatio-temporal variation and source changes of heavy metals in cultivated soils in industrial developed urban areas [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, **31**(2): 298-305.
- [25] Yang Y, Mei Y, Zhang C T, *et al.* Spatio-temporal modeling and prediction of soil heavy metal based on spatio-temporal Kriging [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural

- Engineering, 2014, **30**(21): 249-255.
- [19] 孙焰, 祁士华, 李绘, 等. 福建闽江沿岸土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(6): 1821-1829.
- Sun Y, Qi S H, Li H, *et al.* Concentrations, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils collected along the banks of Minjiang River, Fujian, China[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(6): 1821-1829.
- [20] Kelepertzis E, Komúrek M, Argyraki A, *et al.* Metal (loid) distribution and Pb isotopic signatures in the urban environment of Athens, Greece [J]. Environmental Pollution, 2016, **213**: 420-431.
- [21] Mizwar A, Priatmadi B J, Abdi C, *et al.* Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contamination in surface soil of coal stockpile sites in South Kalimantan, Indonesia [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, **188**(3): 152.
- [22] 王俊坚, 赵宏伟, 钟秀萍, 等. 垃圾焚烧厂周边土壤重金属浓度水平及空间分布[J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 298-304.
- Wang J J, Zhao H W, Zhong X P, *et al.* Concentration levels and spatial distribution of heavy metals in soil surrounding a municipal solid waste incineration plant (Shenzhen) [J]. Environmental Science, 2011, **32**(1): 298-304.
- [23] Xue J L, Zhi Y Y, Yang L P, *et al.* Positive matrix factorization as source apportionment of soil lead and cadmium around a battery plant (Changxing county, China) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(12): 7698-7707.
- [24] 艾建超, 王宁, 杨净. 基于 UNMIX 模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3530-3536.
- Ai J C, Yu N, Yang J. Source apportionment of soil heavy metals in Jiapigou goldmine based on the UNMIX model [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3530-3536.
- [25] 李娇, 吴劲, 蒋进元, 等. 近十年土壤污染物源解析研究综述[J]. 土壤通报, 2018, **49**(1): 232-242.
- Li J, Wu J, Jiang J Y, *et al.* Review on source apportionment of soil pollutants in recent ten years [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2018, **49**(1): 232-242.
- [26] Hu B F, Jia X L, Hu J, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, **14**(9): 1042.
- [27] Shao S, Hu B F, Fu Z Y, *et al.* Source identification and apportionment of trace elements in soils in the Yangtze River Delta, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, **15**(6): 1240, doi: 10.3390/ijerph15061240.
- [28] 樊新刚, 米文宝, 马振宁, 等. 宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1887-1894.
- Fan X G, Mi W B, Ma Z N, *et al.* Spatial and temporal characteristics of heavy metal concentration of surface soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan northwest China [J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1887-1894.
- [29] 卢鑫, 胡文友, 黄标, 等. 基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- Lu X, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- [30] Nezhad M T K, Tabatabaie S M, Gholami A. Geochemical assessment of steel smelter-impacted urban soils, Ahvaz, Iran [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, **152**: 91-109.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Heath Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading ...	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrosation System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)