

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.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送

吴文涛¹, 冉祥滨^{1,2}, 李景喜¹, 王昊¹, 李梦露¹, 刘军^{1,2}, 臧家业^{1*}

(1. 自然资源部第一海洋研究所海洋生态研究中心, 青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237)

摘要: 基于2017年4~5月期间对长江干流与主要支流共20个站位的观测, 结合多元数理统计对水体中溶解态常量和微量元素的空间分布规律、来源及入海通量进行了分析, 并通过与世界其它河流的对比探讨了流域自然因素与人类活动等对长江水环境中常量与微量元素分布与输送的影响。结果表明, Cu、Zn、Pb、Cd和As是长江流域主要受人类活动影响的元素, 在下游区域显著高于上游与中游 ($P < 0.05$), 且各元素在长江重庆段和汉江均有较流域其他河段高的浓度值, 这些河段相对较高的重金属含量主要与人类活动强度密切相关。有趣的是, 长江宜昌至武汉段各元素均出现了较低的浓度值, 这很大程度上受三峡水利工程蓄水所产生的“滞留效应”所致。统计分析还显示Na、Mg、K、Ca、Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr和V主要与各种岩石矿物的风化与侵蚀相关, Cu、Zn和Pb主要受工业、金属冶炼、矿物开采等人类活动的影响, 而Cd和As则主要来源于农业生产活动。长江重庆段和汉江区别于长江流域其它河段, 表明水体受人类活动影响比较严重, 但长江流域重金属浓度水平整体低于世界其它重工业和农业发达区域的河流。由于长江径流量巨大, Cu、Zn、Pb、Cd与As的入海通量是长江口及其近海重金属收支与循环的重要一环, 并可能对河口生态环境产生深远的生态学效应。

关键词: 常量元素; 微量元素; 来源识别; 长江; 入海通量

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4900-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903134

Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River

WU Wen-tao¹, RAN Xiang-bin^{1,2}, LI Jing-xi¹, WANG Hao¹, LI Meng-lu¹, LIU Jun^{1,2}, ZANG Jia-ye^{1*}

(1. Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: Surface water samples were collected from 20 sampling sites in the main stream and its major tributaries of the Yangtze River from April to May 2017. The concentrations of dissolved trace and major elements were analyzed to determine the spatial variation, source identification, and riverine fluxes using various multivariate statistical techniques, including correlation analysis, principal component analysis (PCA), and cluster analysis (CA) with the goal of determining the influence of natural factors and human activities, including the operation of the Three Gorges Dam on the distribution and loading of major and trace elements in the Yangtze River water environment. Spatial distribution results showed that Cu, Zn, Pb, Cd, and As were the major elements affected by human activities in the Yangtze River, and their concentrations downstream were significantly higher than those in the middle and upper reaches ($P < 0.05$). All elements had fairly high concentration values in both channels of the Yangtze River mainstream in Chongqing city and Hanjiang River in Wuhan city, which were mainly related to the enhanced human activities. However, the low concentrations of multi-elements in the reach of the Yangtze River in Yichang were largely caused by the retention effect of Three Gorges Project on element transport, which decreased the riverine loadings of multi-elements. Principal component analysis (PCA) indicated that Na, Mg, K, Ca, Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Cr, and V were mainly associated with the weathering and erosion of various rocks and minerals in the river basin. And Cu, Zn, and Pb were mainly affected by enhanced human activities, such as industrial wastewater, metal smelting, and mineral mining, whereas Cd and As were mainly related to agricultural activities. The spatial distribution of trace and major elements showed that concentrations of some elements in the Yangtze River channels were enhanced by human activities. Generally, the heavy metal pollution in the Yangtze River Basin was lower than that in other rivers of the world. However, the annual fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, and As could have far-reaching ecological effects on the Yangtze River estuary and offshore ecological environment.

Key words: major elements; trace elements; source identification; Yangtze River; fluxes

天然水体常、微量元素组成和含量反映了水体环境质量状况与变化, 是当前河流水文学、环境科学和海洋学重点关注的热点问题, 特别是重金属元素污染是全球性的环境问题^[1~4]。重金属易在水体富集, 并可能对生物有机体产生持久毒害; 近几十年来, 人口与经济的快速发展使得人类活动更加深刻地影响了水环境中的微量元素组成与含量^[5~8],

甚至对生态环境构成了巨大的风险。这些元素含量的升高不仅会影响河流自身的生态系统健康, 还会

收稿日期: 2019-03-15; 修订日期: 2019-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41776089); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2017S03)

作者简介: 吴文涛(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境化学过程, E-mail: wuwt30042@sina.com

* 通信作者, E-mail: zjy@fio.org.cn

对河口、近岸及海洋产生长期的生态效应,因此受到越来越多的关注^[9~12]。

河流水环境中的常量和微量元素通常来自流域自然过程和人类输送两个方面;自然过程包括大气干湿沉降、沉积物-水界面过程、土壤侵蚀和岩石风化等^[13~16],人为输送包括各类型的污水排放、工业废水和农业肥料浸出等。世界范围内的流域大部分地区开发历史悠久,人类活动对流域自然生态系统的影响甚为强烈。明确常量和微量元素的来源是进行环境影响分析和污染治理的关键所在,并有助于加深对水环境常量、微量元素的生物地球化学过程的认识。因此,河流重金属的研究也逐渐从传统的观测(浓度和通量)向既关注污染过程和机理也重视溯源等方面转变。在此过程中,多变量统计方法[聚类分析(CA)和主成分分析(PCA)]通常被用于推断元素地球化学特征的潜在来源,并成为厘清流域各过程对河流水环境影响的重要手段,因此被广泛应用在河流的相关研究中^[17~19]。由于流域人类活动的日益深入,针对河流的全流域调查成为揭示河流过程和人类活动影响以及各元素来源的最佳途径。

长江流域约占中国陆地总面积的20%,人口众多,经济发达。长江流域经济快速发展的同时也伴随着流域人类活动强度的增加,这无疑会对流域的水环境产生一定的影响。例如,由于流域人类活动的加强,长江部分地区正在受到多种元素污染的影响,诸如污水排放、农药、化肥的施放使得重金属元素不断地渗透到河流水环境中^[20]。此外,流域沿岸的采矿和冶炼等工业活动废水也含有部分重金属,这些均可能导致长江流域水质的恶化^[21,22],进而影响到流域生态环境。不过,近些年关于长江流域常量和微量元素的研究多以颗粒态或沉积物为载体,且大多数研究聚焦在长江干流的部分河段或河口区域,流域范围内水环境中多元素的研究工作开展得并不多,这使得人们无法准确地了解河流水环境的基本规律、变化趋势及对人类活动影响的响应。本研究基于2017年4~5月长江的干流、主要支流及干支流交汇处的综合数据,结合数理统计等综合手段揭示了长江流域主要常量和微量元素的空间变化,分析了长江流域主要常量和微量元素的来源(自然风化、工农业污染),讨论了流域各主要支流对干流元素通量的贡献,评估了长江流域常量和微量元素入海通量及环境影响,以期对长江环境的综合研究和管理提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 流域背景

长江全长6 300 km,是中国第一大河、世界第三长河;在地质上,长江流域覆盖着各类沉积岩系,主要是碳酸盐岩石、蒸发盐岩石和陆地碎屑沉积岩^[23]。碳酸盐岩在流域分布面积最广,其次是硅酸盐岩,蒸发盐岩主要分布在长江上游的局部地区。从源头到宜宾,河流两侧露出的岩石还存在有火成岩和变质岩等,代表支流有雅砻江^[24]。

长江多年入海径流为900 km³,受东亚季风季节性变化的影响,长江丰水期、平水期和枯水期流量变化较大;一般平水期的水流量接近全年的均值^[25]。长江干流以北的支流主要有雅砻江、岷江、沱江、嘉陵江、汉江;干流以南主要有乌江、湘江、沅江、赣江,其中湘江和沅江汇入洞庭湖后再进入长江,赣江汇入鄱阳湖后再进入长江(图1)。

1.2 样品采集

2017年4~5月,在长江干流、主要支流与湖泊(雅砻江、岷江、沱江、嘉陵江、乌江、汉江、鄱阳湖和洞庭湖)及干流与支流的交汇处共20个站位采集了31个水样(图1);其中,12个站位位于长江干流,8个站位位于长江主要支流和湖泊与干流交汇区域。干流采样点多处于水文站附近,且在邻近城市和干支流交汇处的上游。为了说明大型湖泊对长江干流多元素浓度和通量的影响以及揭示河湖混合过程,选择在洞庭湖和鄱阳湖湖口的交汇处沿着水流方向依次在湖水端、干流江水端和交汇处采集了若干样品。

长江干流采样站位最上游端位于攀枝花市(经度与纬度分别为101.764°E与26.587°N),距长江入海口3 400 km;最下游端站位位于江阴市(经度与纬度分别为120.200°E与31.916°N),距长江入海口200 km。沿途采样站位覆盖了长江流域的主要水系,不同地形地貌及地区差异化的人文活动,可以综合反映各元素在长江流域的沿程变化情况。同时,为了保障通量计算结果的准确性,在长江干流的安徽省铜陵江段和江西省九江江段分别在江心中泓线及两侧采集了断面样品。

现场用多参数水质分析仪(RBR concerto C. T. D,加拿大RBR公司)获取电导率等水文参数。水样采用一次性聚乙烯窄口瓶收集,过孔径为0.45 μm的醋酸纤维微孔滤膜(使用前用0.3%优级纯HCl溶液进行处理),微量金属样品用高纯度HNO₃酸化到pH<2,在分析前储存在约4℃避光的环境中。分析时,富集滤液用电感耦合等离子体质谱仪

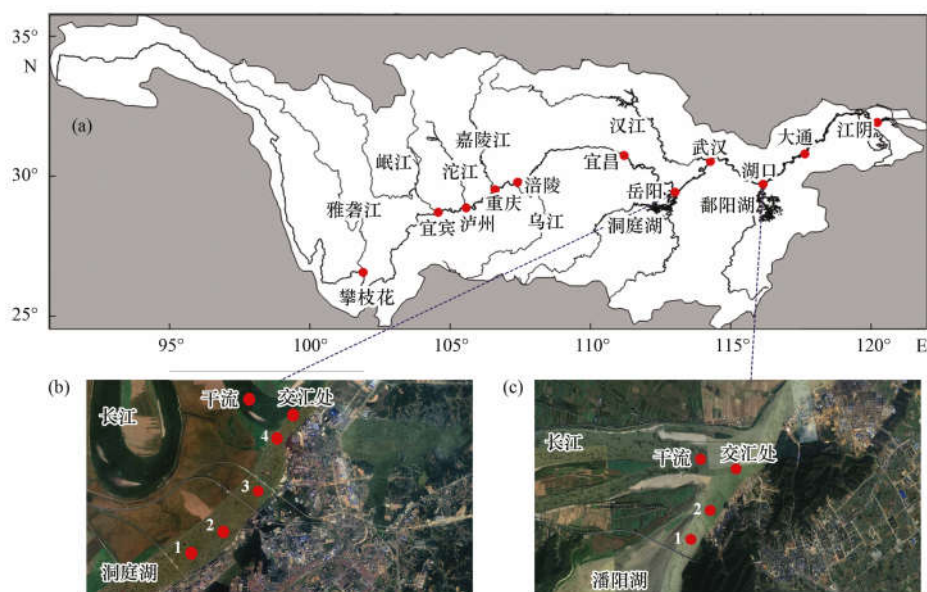


图1 长江干流与支流采样站位分布示意

Fig. 1 Sampling locations in the Yangtze River

(Agilent 7500a, America) 测定包括: Na、Mg、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 等 16 种溶解性的常量和微量元素的含量; 其中, 常量元素 Na、Mg、K 和 Ca 的仪器检测限分别为: 0.06、0.01、0.05 和 0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分析方法精度 $< 5\%$. 微量元素 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 的仪器检测限分别为: 0.02、0.02、0.2、0.03、0.04、0.03、0.04、0.03、0.02、0.02、0.05 和 0.02 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 分析方法精度 $< 10\%$. 为提供可靠和准确的数据, 采集样品时将与样品接触的所有材料酸洗并在使用前储存在双层聚乙烯袋中, 处理和分析样品均在千级洁净实验室中进行, 并在测试过程中插入标准样品进行校准.

1.3 数据处理

1.3.1 通量计算

根据径流量和各元素的浓度, 选择长江最下游且不受潮汐影响的大通站位, 对长江各元素的入海通量进行估算 (平水期), 计算公式如下:

$$J_i = k \cdot c_i \cdot Q \quad (1)$$

式中, k 为单位转换系数 ($10^{-9} \text{t} \cdot \mu\text{g}^{-1}$); J_i 为长江入海通量 ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$); c_i 为各元素的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); Q 为径流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$); i 为元素. 由于平水期元素浓度多接近于其年平均值^[26], 本研究同时根据所测的元素浓度值与年径流量估算了其对应的年入海通量, 这在监测数据相对匮乏的情况下具有合理性. 值得说明的是, 尽管这种方法在估算常量离子方面具有可行性^[23], 但由于断面浓度差异和季节性浓度变化, 这一通量的估算方法对部分元素而言可能存在较大的误差, 特别是微量元素.

由于水库改变了河流原有的天然属性, 延长了水体在水库河段的停留时间, 极大地减少了泥沙输送通量的同时, 提高了水库河段生物活动的强度; 水库河段水文水动力与生物活动的变化往往改变元素颗粒物-水界面过程等生物地球化学过程, 进而改变河流物质输送的通量, 即所谓的水库“滞留效应”^[26~28]. 因此, 本研究还通过重庆和宜昌站位通量差值估算了各元素在重庆至宜昌段由三峡水库所产生的滞留效应, 计算公式如下:

$$R_i = J_{i-\text{Chongqing}} + J_{i-\text{Wujiang}} - J_{i-\text{Yichang}} \quad (2)$$

式中, i 为元素; R_i 为元素 i 的滞留量, $J_{i-\text{Chongqing}}$ 、 $J_{i-\text{Wujiang}}$ 和 $J_{i-\text{Yichang}}$ 分别为 i 元素在重庆、乌江和宜昌的输送通量 ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$).

1.3.2 统计分析

相关性分析、主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (CA) 等统计分析手段常被用于评估河水的时空特征以及解析污染源^[29~32]. 本研究中相关性分析使用 Pearson 相关系数, 确定不同重金属间的相关关系, 相关性较显著的重金属被认为来自同一来源的可能性较大. 同时, 使用主成分分析 (PCA), 在相关矩阵中进行因子分析以进一步探索并减少样本的数据集, 利用 Varimax 最大正交旋转法表示了旋转空间中各元素的数据, 使具有较大因子负载的变量个数减到最低限度, 从而找出各元素的主要影响成分. 最后, 采用聚类分析 (CA) 中的快速样本聚类对采样站位进行聚类, 通过测量要聚类的对象之间的距离, 得到高内部同质性和高外部异质性的不同聚类, 聚类结果通过树状图展示, 并结合各元素的时空分布的特征, 对污染源进行辨识. 在聚类过程

中,本研究选用 Between-groups linkage 法将数据进行了标准化处理,距离为欧氏距离的平方. 所有统计分析均使用 SPSS 程序 (SPSS18.0; IBM Corporation) 完成.

2 结果与讨论

2.1 长江干流水体元素浓度的空间变化

在长江干流和主要支流中的 31 个站位中收集了包括 Na、Mg、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 等 16 种溶解性的常量和微量元素数据. 其中,常量元素 Na、Mg、K、Ca 和 Fe 的浓度显著高于其他元素,流域平均值分别为 10.8、6.95、2.69、17.7 和 0.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. V、Mn、Ni、Mo、Cu、Zn 和 As 元素的浓度在所测元素含量梯度变化中居中,平均值在 1~2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间; Cd、Co、Pb 和 Cr 等元素在所测元素中的浓度最低,平均值小于 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na、Mg、K 和 Ca 等常量元素总体上在上游的元素浓度高于中游与下游,且在上游和下游都呈现沿水流方向上升的趋势,中游则表现为下降的趋势,并在距离河口 2 300 km 处 (重庆市所影响的江段) 出现最大值,分别是其流域平均浓度的 3.7、2.0、2.7 和 2.4 倍 (图 2).

V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Mo 元素浓度的空

间变化曲线相似,元素浓度的空间变化总体上呈现在上游沿水流方向上升,中游下降,下游略微上升的趋势 (图 3); 其中,V、Cr、Mn、Mo、Co、Ni 和 Fe 在上游河段的平均浓度最高 (表 1),并在距离河口 2 300 km 处 (重庆市所处的江段) 各元素的浓度均达到最大值,分别为 3.54、0.35、12.9、4.15、0.20 和 2.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 上述元素中仅 Mn 元素存在些许例外,其下游平均浓度高达 1.40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,是其中游平均浓度 (0.66 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的两倍,其余各元素在中游和下游河段的平均浓度相近.

Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 元素沿水流方向总体呈先降低后波动上升趋势,在重庆河段呈现高浓度值,之后沿水流方向显著下降,至大坝下游达到最低. 水体过大坝后,逐渐上升并在入河口的江阴河段达到最高 (图 4); Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 各元素平均浓度见表 1,上游较高的金属元素浓度应与攀枝花市较强的矿产开发力度^[24] 和重庆较大的人类活动有关,而在宜昌河段的降低则可能与三峡水库导致的水库滞留效应^[28] 有关. 下游河段的高浓度值很大程度上与沿程的添加作用有关.

断面分布上,在安徽省铜陵江段,重金属元素 Cu、Zn、Co、Ni、Cr、Cd 和 Pb 在江心中泓线及两侧平均值和波动范围见表 1. Cu、Ni 和 Mn 标准偏差

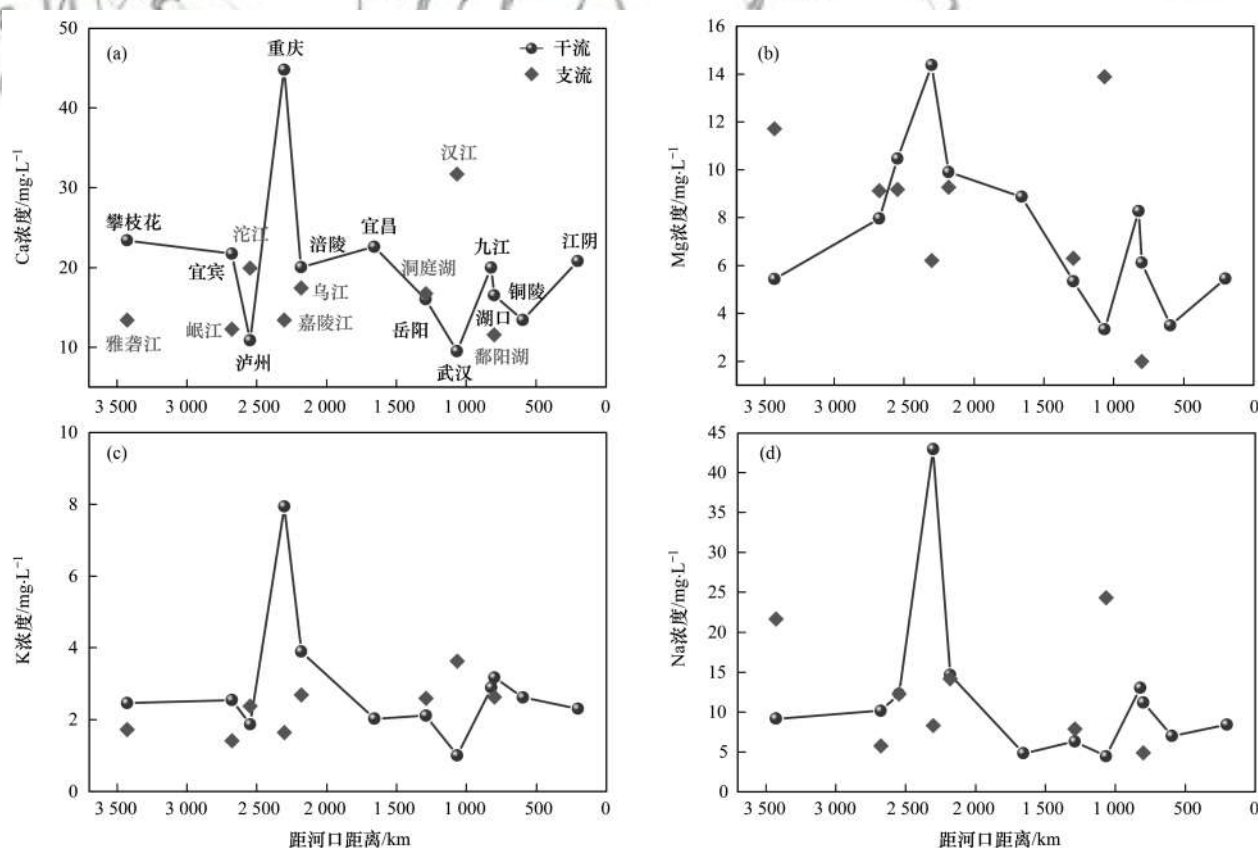


图2 长江流域溶解态 Ca、Mg、K 和 Na 元素的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of dissolved Ca, Mg, K, and Na elements in the Yangtze River

较高,分别为 56%、41% 和 32%,其它重金属元素标准偏差 <30%。在江西省九江江段,除 Zn 和 Mn 元素的标准偏差也较高(74% 和 49%)外,其它元素标准偏差均 <20%。可见,九江和铜陵江段两侧与江心的 Cu、Zn 存在较高的标准偏差,可能是由沿岸高的污染排放和不均匀的水体混合所致。其它元素标准偏差较低,基本在河流断面呈现较为均匀的元素分布特征。

表 1 长江干流各元素含量
Table 1 Concentrations of multi-elements in the Yangtze River

站位		Na/mg·L ⁻¹	Mg/mg·L ⁻¹	K/mg·L ⁻¹	Ca/mg·L ⁻¹	Fe/mg·L ⁻¹	V/μg·L ⁻¹	Cr/μg·L ⁻¹	Mn/μg·L ⁻¹
上游	变化范围	4.84~43.0	5.43~14.4	1.87~7.94	10.8~44.8	0.07~0.16	0.94~3.54	0.17~0.35	0.45~12.9
	平均值	15.7±13.8	9.50±2.97	3.46±2.31	23.9±11.2	0.10±0.03	1.97±0.91	0.23±0.07	2.86±4.95
中游	变化范围	4.47~15.7	2.27~10.2	1.01~3.45	9.50~24.4	0.07~0.10	1.01~2.08	0.18~0.25	0.31~1.39
	平均值	10.3±4.51	6.54±3.06	2.60±0.83	16.9±5.12	0.09±0.01	1.49±0.39	0.20±0.02	0.66±0.38
下游	变化范围	5.84~8.44	2.72~5.45	1.79~3.76	9.34~20.8	0.07~0.10	0.92~1.79	0.16~0.23	0.71~2.57
	平均值	7.36±1.28	3.98±1.23	2.54±0.85	15.3±4.69	0.08±0.01	1.16±0.42	0.21±0.03	1.41±0.82
铜陵江段	变化范围	5.84~8.44	2.72~4.51	1.79~3.76	9.33~15.6	0.07~0.09	0.92~0.99	0.16~0.23	0.71~1.36
	平均值	7.01±1.32	3.49±0.92	2.62±1.02	13.4±3.55	0.08±0.01	0.95±0.04	0.20±0.04	1.03±0.33
九江江段	变化范围	10.7~15.7	7.04~10.2	2.46~3.20	16.9~24.4	0.08~0.10	1.52~1.85	0.19~0.25	0.31~0.85
	平均值	13.0±2.49	8.28±1.67	2.90±0.39	20.0±3.95	0.09±0.01	1.65±0.18	0.21±0.03	0.55±0.27

站位		Co/μg·L ⁻¹	Ni/μg·L ⁻¹	Cu/μg·L ⁻¹	Zn/μg·L ⁻¹	As/μg·L ⁻¹	Mo/μg·L ⁻¹	Cd/μg·L ⁻¹	Pb/μg·L ⁻¹
上游	变化范围	0.03~0.20	0.30~2.01	0.50~1.58	0.36~1.11	0.73~4.12	1.29~4.15	0.02~0.04	0.12~0.14
	平均值	0.09±0.06	0.91±0.62	1.06±0.40	0.77±0.30	2.03±1.17	2.06±1.09	0.026±0.005	0.13±0.01
中游	变化范围	0.03~0.06	0.32~1.20	0.74~1.43	0.37~1.35	0.90~2.71	1.14~2.08	0.02~0.04	0.14~0.18
	平均值	0.05±0.01	0.61±0.28	1.01±0.24	0.65±0.39	1.97±0.68	1.51±0.35	0.028±0.005	0.15±0.01
下游	变化范围	0.03~0.06	0.38~0.99	0.89~2.20	0.91~1.85	1.30~2.18	0.99~1.62	0.03~0.04	0.14~0.18
	平均值	0.05±0.01	0.67±0.28	1.44±0.65	1.44±0.42	1.66±0.38	1.34±0.31	0.032±0.003	0.17±0.01
铜陵江段	变化范围	0.03~0.06	0.38~0.82	0.89~2.20	0.91~1.70	1.30~1.71	1.00~1.57	0.03~0.04	0.14~0.17
	平均值	0.04±0.01	0.56±0.23	1.34±0.75	1.31±0.39	1.49±0.21	1.24±0.30	0.032±0.004	0.16±0.01
九江江段	变化范围	0.04~0.06	0.43~0.60	0.86~1.19	0.37~1.35	1.87~2.71	1.46~1.82	0.02~0.04	0.14~0.16
	平均值	0.05±0.01	0.53±0.09	0.98±0.18	0.73±0.54	2.31±0.42	1.61±0.19	0.029±0.008	0.15±0.01

2.2 长江支流水体元素浓度的空间变化

上游雅砻江常量元素浓度呈现大于其它支流的高浓度值,可能由区域性的地质背景差异所致,此处大型工业活动较少,自然风化作用对元素构成的贡献可能大于人类活动。在中下游的汉江,各元素也均呈现高浓度值,汉江流域人类活动较强,高值的出现可能与之相关。中下游其它支流如鄱阳湖,洞庭湖均有高浓度的 Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 值,也从侧面反映了人类活动的影响。其余支流的各元素浓度空间变化趋势与干流基本一致(图 2~4)。

雅砻江是长江上游的重要支流,Na 和 Mg 元素浓度分别为 21.6 mg·L⁻¹和 11.7 mg·L⁻¹,接近干流浓度的两倍。Na、Mg、K 和 Ca 等常量元素主要受岩石的自然风化作用,方解石和白云石等碳酸盐岩石的溶解是长江流域的岩石风化的主要类型^[23], (Ca + Mg)/(Ca + Mg + Na + K) 的摩尔比 >0.5,表明上述 4 个元素主要受上游地区碳酸盐岩石的风化影响。另外,雅砻江水体硅酸盐的浓度较其他上游支流高^[33],表明硅酸盐风化也是该区域较为重要的岩石风化类型,这一风化对 Na 和 Mg 浓度的升高有

所贡献。此外,V 和 Cr 的浓度在雅砻江也略高于干流,其它元素的浓度在长江上游均低于干流浓度。

岷江和雅砻江的情况类似,Mg 元素浓度高于干流浓度,而 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Mo 和 Zn 元素则都远低于干流的平均浓度。沱江 Ca 元素浓度为 19.9 mg·L⁻¹,约为干流平均浓度(10.8 mg·L⁻¹) 的两倍,可能受到较强的碳酸盐岩风化作用的影响^[23]。此外,沱江 Mn、Co 和 Zn 元素的浓度分别为 5.56、0.08 和 1.16 μg·L⁻¹,是干流浓度的 8.2、2.5 和 3.3 倍,可能受到了成都等大中型城市人类活动较大的影响。汉江,除 Mn、Cd 和 Pb 元素浓度和干流相差不大外,Na、Mg、K、Ca、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As 和 Mo 的浓度均远高于干流的平均浓度,也可能受到流经区域密集的人类活动影响。与其他主要支流不同,鄱阳湖和洞庭湖各元素的浓度含量较干流的平均浓度低。但是,在长江各主要支流中,鄱阳湖和洞庭湖湖口处径流量最大,分别为 156.3 km³·a⁻¹和 277.6 km³·a⁻¹,而其它的支流流量均小于 80 km³·a⁻¹。尽管鄱阳湖和洞庭湖各元素的浓度含量较低,但受高径流量的影响,它们对干流

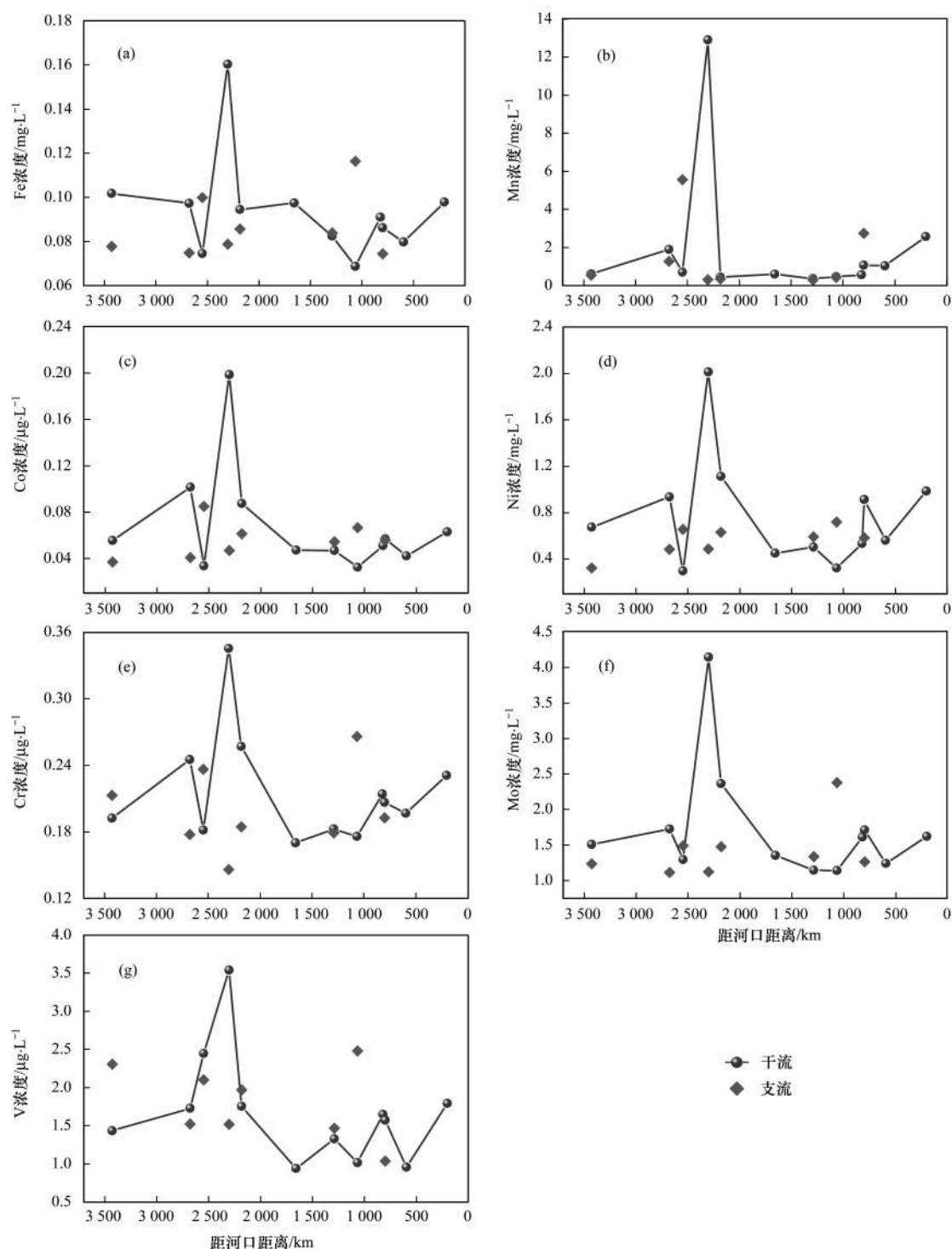


图3 长江流域溶解态 Fe、Mn、Co、Ni、Cr、Mo 和 V 元素的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of dissolved Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Mo, and V elements in the Yangtze River

各元素的通量的贡献最高(表2),进而使得南部支流的通量比北部支流整体贡献量高。值得一提的是,北部各支流的输沙总量为 $4\,100 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,是南部各支流输沙总量 $2\,220 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 的两倍多^[34],高输沙量的北部支流对干流各元素的通量贡献却不及南部支流;除可能的颗粒物效应导致的吸附外,长江南岸较北岸高的人类活动强度可能是导致其南支通量较北支高的另一重要因素。

2.3 河湖交汇区的混合行为

在洞庭湖和鄱阳湖湖口交汇区的调查结果表明,在干支流混合区域各元素呈现了差异化的行为特征。一般而言,电导率可以作为保守性指标指示内陆河口元素的混合行为^[35];当元素浓度位于干支流端元连线的上方时即为添加,反之为移除。由主要重金属元素与电导率的空间分布(图5)可以看出,Zn、As、Cu、Ni、V、Mo和Cr在洞庭湖口混

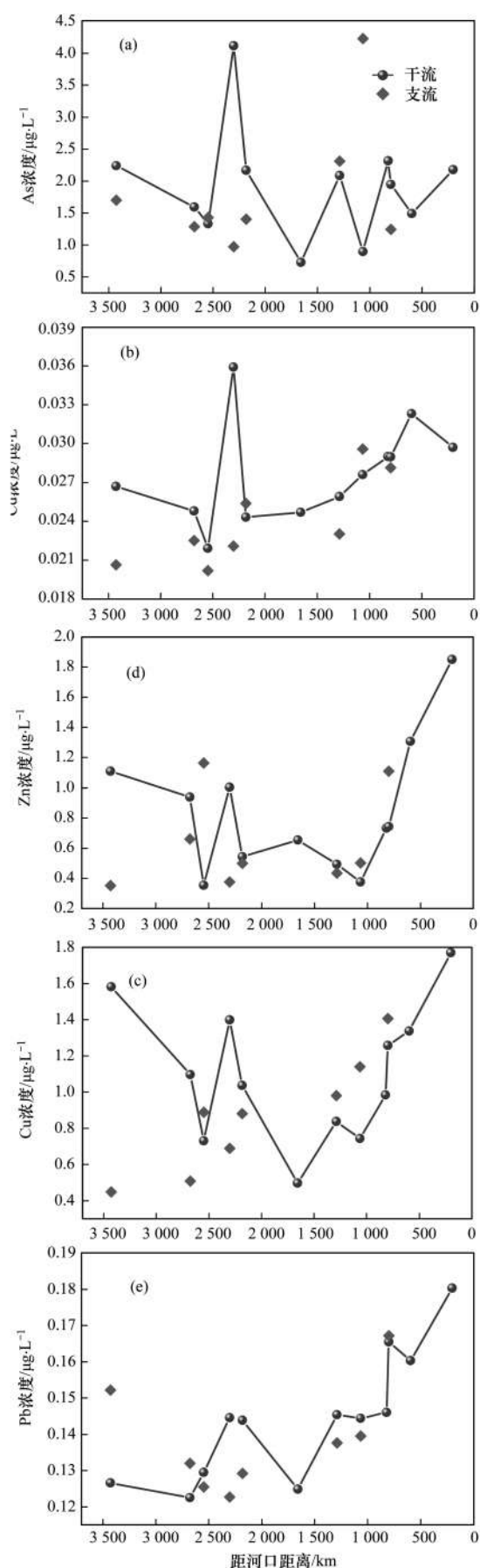


图4 长江流域溶解态 As、Cd、Cu、Zn 和 Pb 元素的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of dissolved As, Cd, Cu, Zn, and Pb elements in the Yangtze River

合区域变化较大,具有不保守的特性;其中 Zn、V 和 Mo 在水体混合过程中被添加,而 As、Cu、Ni 和 Cr 被清除,其他元素则相对稳定。多数元素浓度在河湖交汇处高于干流,可能由于剧烈的水体交换改变了固液分配平衡,促使部分元素从颗粒物的表面释放出来。

与洞庭湖不同,在鄱阳湖大多元素呈现被移出的特征,且元素 Cu、Zn 和 As 浓度大于上游干流值,这表明它们还受到了湖泊沿岸人类活动的影响;鄱阳湖周围湖滩地和沼泽地区是江西省农业和渔业的重要基地,集中了江西省相当大的一部分人口,大量的人类活动显然对这些元素含量产生了一定的影响;其他元素大都低于干流值,对于干流元素的含量起着稀释的作用。

2.4 常、微量元素分布和来源

河流中溶解性元素来源于其流域的物理、化学和生物等过程,包括风化作用、大气降水、蒸发与沉降及人类活动的输入都对河流多元素的组成与含量变化产生了影响。长江流域岩性的变化在调节河流水化学过程中也发挥了基础且关键的作用^[36,37]。Na、Mg、K 和 Ca 等常量元素在上游浓度的平均值显著高于中下游,且从攀枝花段到重庆段(距河口 2 300 km)浓度一直呈现上升的趋势,并在重庆达到最大值。这与河水穿过青藏高原、云贵高原与四川盆地,流经区域的碳酸盐岩风化作用较河流流经的其他地区变高息息相关。长江流域的碳酸盐岩风化向流域输送了大量的溶解性物质^[38,39],水体较高的 Ca 离子浓度表明河水主要离子组分的形成受石灰岩的影响^[40]。可见,长江常量元素在流域的分布与其水体流经的地质与地貌环境有关。

微量元素 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Mo 在上游的浓度也高于中下游,如 Co 的平均浓度在上游为 $0.09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,接近干流平均值的 2 倍,可能是由于对应流域岩石的组成和风化作用贡献较高引起的,表明长江上游流域自然风化是这些元素在水体的主要来源^[41]。Co 和 Ni 作为亲铁元素,二者有着相似的地球化学性质^[42],因而沿水流方向呈现出近乎一致的变化趋势。值得说明的是,上游地区人烟稀少,特别是长江河源地区几乎不受人类活动影响,岩石风化作用应该在河水元素组成中发挥主导作用。不过,Co、Ni、Fe 和 Cu 等在上游攀枝花江段呈现高浓度值,除其上游集水盆地的风化作用外,攀枝花市矿产开发也可能对重金属元素含量的变化产生重要作用。攀枝花市金属矿产储量极为丰富,以储量巨大的钒钛磁铁矿及其共生伴生矿产为代表,矿产资源的开发无疑会增加水体中对应元素的含量^[43]。各

表 2 长江流域主要支流各元素的通量/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$

Table 2 Fluxes of multi-elements in the Yangtze River and its tributaries/ $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$

位置	径流量 $\times 10^9/\text{m}^3\cdot\text{a}^{-1}$	Na $\times 10^3$	Mg $\times 10^3$	K $\times 10^3$	Ca $\times 10^3$	Fe $\times 10^3$	V	Cr	Mn
雅砻江	56.6	1 230	663	98	759	4.4	131	12.1	30.3
岷江	79.2	454	723	111	973	5.9	121	14.1	101
北部支流	14.9	183	137	35	297	31.3	3.5	82.8	1.5
嘉陵江	62.3	516	387	102	836	4.9	94.4	9.1	19.3
汉江	44.6	1 080	620	162	1 410	5.2	111	11.9	18.9
北部支流总和	258	3 280	2 390	473	3 980	20	457	47	169
乌江	45.2	642	419	122	789	3.9	89	8.3	15.4
南部支流	278	2 190	1 750	720	4 650	23.3	407	49.7	78.8
鄱阳湖	156	766	312	411	1 810	11.6	162	30.1	428
南部支流总和	479	3 600	2 480	1 250	7 240	38.8	658	88.2	522

位置	径流量 $\times 10^9/\text{m}^3\cdot\text{a}^{-1}$	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
雅砻江	56.6	2.1	18.3	25.4	20	96.4	69.9	1.2	8.6
岷江	79.2	3.2	38.3	40.2	52.4	102	88.2	1.8	10.5
北部支流	14.9	1.3	9.8	13.2	17.4	21.3	22.2	0.3	1.9
嘉陵江	62.3	2.9	30.3	42.9	23.4	60.5	70	1.4	7.6
汉江	44.6	3	32	50.9	22.4	189	106	1.3	6.2
北部支流总和	258	11	119	159	118	447	334	6	33
乌江	45.2	2.8	28.5	39.8	22.6	63.4	66.7	1.1	5.8
南部支流	278	15.1	164	272	121	641	371	6.4	38.2
鄱阳湖	156	8.7	91.3	220	174	194	197	4.4	26.1
南部支流总和	479	26.6	284	532	317	898	635	11.9	70.2

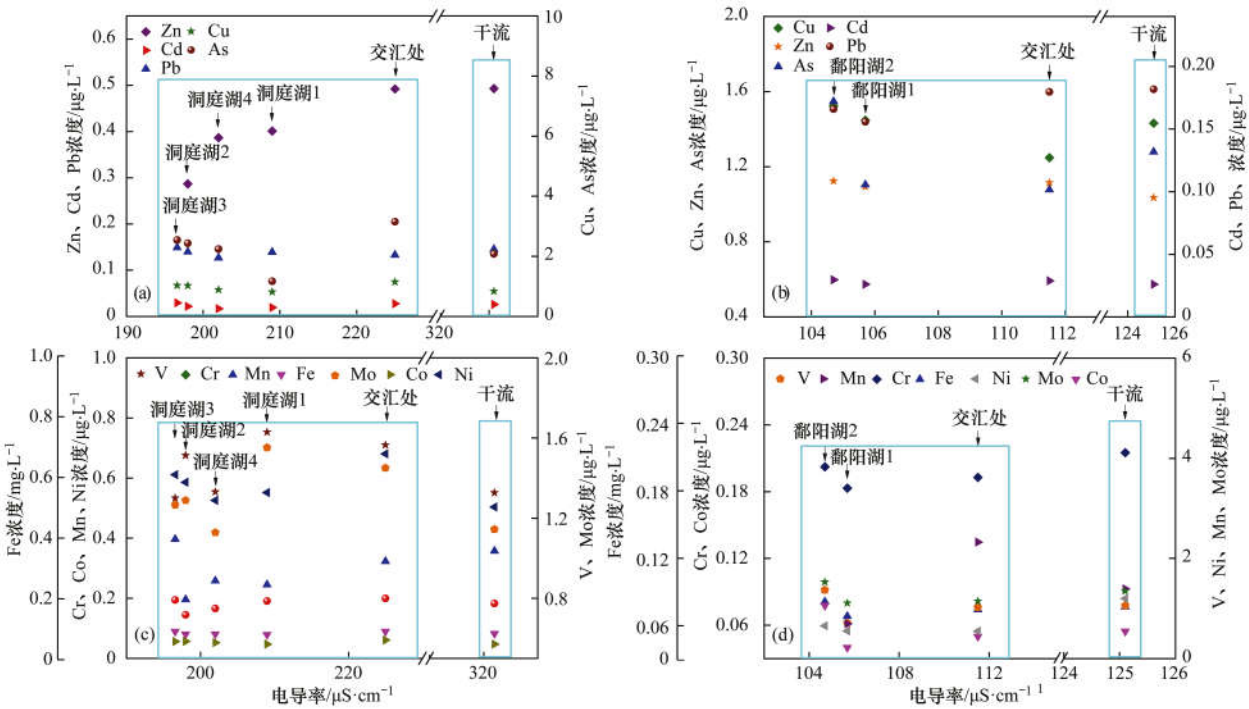


图 5 洞庭湖口和鄱阳湖口元素的空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of multi-elements in the Dongting and Poyang Lakes

主要支流在上游地区普遍低于其相接连的干流的浓度,仅雅砻江的 V 元素浓度远高于干流,可能与其独特的地质背景相关.

在距离河口 2 300 km 处的重庆站位, V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Mo 元素均出现最大浓度值,是

长江干流平均浓度的 2 ~ 3 倍. 尤其 Mn 元素,是其干流平均浓度的 8.3 倍,同时也是上游地区背景值浓度的 5.1 倍^[44],表明长江重庆段人为输入是重要的来源. As 和 Cd 元素的最大浓度也出现在了距离河口 2 300 km 的重庆站位,而相对应的嘉陵江支流

的浓度值却较低,表明重庆市沿岸的工业排放最可能是 As 和 Cd 元素浓度升高的原因. 同样,在人口密度大的下游地区(如大通和江阴段)各元素浓度也有明显的上升趋势,这不同程度上反映了人类活动对河流元素组成的影响. 与上游不同,长江中下游高浓度的 As 和 Cd 还可能与流域发达的农业活动有关;长江中下游地区多平原,农业活动较其他地区高,农耕导致的土壤侵蚀等应该是引起水体 As 和 Cd 元素浓度升高的主要原因. 值得一提的是,几乎所有元素的最低浓度值均出现在了宜昌站位,这可能与三峡水利工程的滞留与拦截效应有关^[28,45]. 从宜昌站位一直到河口,元素浓度整体呈现上升趋势. 中下游主要的支流汉江也普遍高于干流的浓度值,这无疑提高了干流水体的浓度值.

Cu、Zn 和 Pb 元素在上游地区呈现较高的背景浓度值;长江上游流域普遍存在火成岩(常见的有花岗岩、碳酸岩、花岗斑石、流纹岩、正长石、闪长石、安山石、辉长岩和玄武岩)等多种矿床,使得长江上游流域呈现出高背景的 Fe、Ti、Mn、V、Ni、Cu、Pb 和 Zn 等特征^[46],这与本研究中的结果一致,即说明这些元素在水体的负荷主要来源于岩石的自然风化与矿产开发. 又如,在上游的沱江 Zn 元素浓度值也较高,这与煤矿、磷矿的开采密切相关^[47]. 类似的情况在下游流域也存在;Cu、Zn 和 Pb 元素的最大浓度都出现在了河口地区,高出长江流域平均浓度的 2~3 倍,这可能与铜陵、安庆的金属矿山开采与重工业兴起有关^[48~50]. 此外,大气沉降也是 Zn 和 Pb 的重要输入源之一^[51],但目前有限的数据库很难识别其对长江流域元素组成的贡献.

统计分析(表 3)也显示 Na、Mg、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、As 和 Cd 均具有很显著的相关性. 如 Fe 元素与其它元素在双侧检验分析的显著性概率小于 0.01 (Cu、Zn 和 Pb 除外),表明与这些元素具有显著的相关性,即在地球化学行为和来源方面存在一定的关联. 同样,常量元素 Na、Mg、K 和 Ca 也与其它元素具有显著的相关性,表明水体中各微量元素受到了流域岩石矿物风化侵蚀的显著影响. Cu、Zn 和 Pb 元素较其它元素的相关性稍弱,表明三者受到了诸如工业、农业等人类活动的影响;Cu、Zn 和 Pb 三者之间呈现出的较为显著的相关性即表明工业等人类活动的影响不容忽视. 不过,Cu、Zn 和 Pb 这些元素往往并非由单一来源所控制,天然来源和人为活动都是其潜在的输入源.

相关分析与主成分分析的结果相一致. 根据所提取组分的特征值(均值>1)从大到小的顺序,本研究共提取了 3 个主成分,累计解释了总方差的

84%. 第一个主成分为 Mo、Fe、K、Ca、Co、Cr、Na、Ni、V、Mn、As、Mg 和 Cd,占总方差的 56.8%,其中 Mo、Fe、K、Ca、Co 和 Cr 具有高载荷,Na、Ni、V、Mn、As 和 Mg 具有中等负载,第二个主成分为 Zn、Pb、Cu、Mg 和 Cd,占总方差的 21.4%,第三个主成分为 As、Mn 和 Cd,占总方差的 5.8%. 可见,数理统计进一步验证了长江水体中微量元素之间的地球化学行为关联及相似的来源. 第一主成分主要代表矿物风化、土壤侵蚀等自然因素,相关元素分别为 Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr 和 V 等元素. 第二个主成分主要代表工业、金属冶炼,矿物开采等人类活动,相关元素分别是 Mg 和 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等重金属元素. 如 Cu 和 Zn 常作为金属工业发展的指标,Pb 多用于指示车辆、农用化学品和工业废物强度的指标^[29,52]. 在上述元素中,Mg 为负载荷,而 Cu、Zn、Pb 和 Cd 呈现正载荷,表明 Mg 的输入途径有所不同,Mg 应主要来自风化过程^[38]. 第三个主成分为农业活动的影响,主要是正载荷的 As 与 Cd 和负载荷的 Mn;Cd 一般来自农用化学品,磷肥和农药等. 值得说明的是,Mg 元素同时出现在了第一和第二成分中,Mn 和 As 元素在第一和第三成分中同时出现,而 Cd 元素在 3 个成分中均有出现,即进一步表明影响它们在水体中变化的因素为自然过程和人类活动.

聚类分析(图 6)也提供了元素化学行为的信息并验证了主成分分析获得的结果. 由图 6 可见,所有的站位被分成三大组,第一大组是长江干流重庆段,第二大组是支流汉江,这两组各元素浓度均远高于其他站位. 第三大组又分为三个小组,包含上游站位和一些中下游的站位;上游站位包括有高浓度的 Na、Mg 和 Ca 站位以及高浓度的 V、Fe、Co 和 Ni 站位,它们的浓度均高于中下游的平均值,表明该河段水域主要受地质背景的影响,应主要来源于风化和侵蚀,其次才是工、农业等来源,这一组主要包括岷江、嘉陵江、长江宜昌段、雅砻江、长江泸州段和乌江等;中游组是具有高浓度的 As 和 Cd 站位,这与中游农业来源的贡献密切相关,包括长江湖口段、九江段、洞庭湖和长江岳阳段等;最后,Cu、Zn、Pb 和 Cd 在下游组中具有高浓度值(包括长江大通段、江阴段和鄱阳湖),是上游和中游浓度的 2 到 3 倍,表明人为排放、工业、矿产开发与迅速发展的航运等其他因素的综合贡献. 可见,聚类 1 的结果进一步说明长江重庆段受到了人类密集活动的显著影响,因此对水体重金属的添加作用较其他区域严重. 汉江同样具有高浓度的 Zn、Pb、Cu、Cd、Cr 和 As 值,聚类 2 的结果也从一个侧面说明该河段受

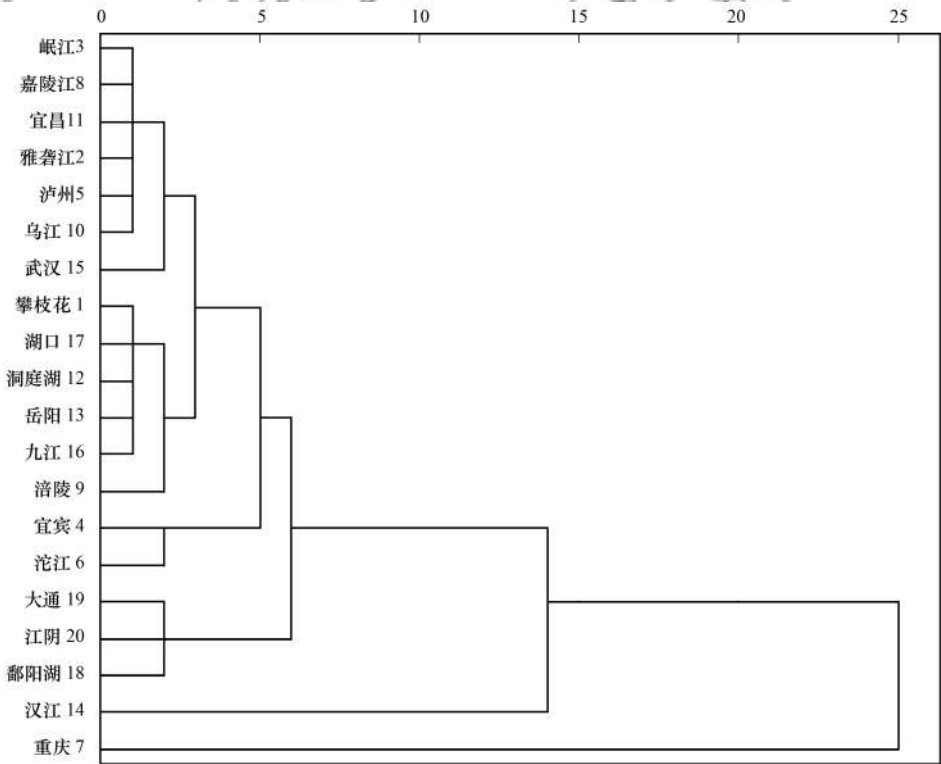
到了较流域其他地区高的人类活动的影响。汉江流域铅、锌、铜、镉、镍和铁等矿产资源较丰富,农业发展也较早,武汉发达的工业、农业和航运均可能成为汉江水体元素的主要来源。

表 3 相关性分析¹⁾

	Na	Mg	K	Ca	V	Mn	Fe	Co
Na	1							
Mg	0.796 **	1						
K	0.763 **	0.414 *	1					
Ca	0.759 **	0.632 **	0.786 **	1				
V	0.890 **	0.861 **	0.594 **	0.684 **	1			
Mn	0.607 **	0.246	0.719 **	0.602 **	0.545 **	1		
Fe	0.773 **	0.601 **	0.809 **	0.988 **	0.698 **	0.693 **	1	
Co	0.717 **	0.436 *	0.871 **	0.804 **	0.652 **	0.859 **	0.851 **	1
Cr	0.752 **	0.485 **	0.788 **	0.783 **	0.631 **	0.682 **	0.818 **	0.800 **
Ni	0.604 **	0.254	0.856 **	0.702 **	0.481 **	0.730 **	0.753 **	0.889 **
Cu	0.012	-0.365 *	0.461 **	0.204	-0.085	0.291	0.234	0.313
Zn	-0.113	-0.406 *	0.181	0.132	-0.213	0.368 *	0.206	0.191
As	0.636 **	0.518 **	0.693 **	0.766 **	0.618 **	0.315	0.717 **	
Mo	0.872 **	0.629 **	0.927 **	0.866 **	0.753	0.706 **	0.883 **	
Cd	0.214	-0.109	0.494 **	0.422 *	0.024	0.335	0.441 *	0.306
Pb	-0.125	-0.497 **	0.109	-0.170	-0.278	0.127	-0.123	-0.07

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
Cr	1							
Ni	0.7987 *	1						
Cu	0.385 *	0.512 **	1					
Zn	0.383 *	0.345	0.682 **	1				
As	0.595 **	0.510 **	0.277	-0.080	1			
Mo	0.843 **	0.828 **	0.290	0.063	0.701 **	1		
Cd	0.503 *	0.389 *	0.533 **	0.593 **	0.361 *	0.392 *	1	
Pb	0.197	-0.210	0.546 **	0.596 **	-0.049	-0.035	-0.532 **	1

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$



Y 轴表示不同群集的相似性; 距离越小, 站位之间的相似性越大

图 6 聚类分析获得的长江流域 20 个采样站位的树形图

Fig. 6 Dendrogram obtained with the HCA for sample sites in the Yangtze River

2.5 长江流域微量元素的人海通量

由公式 (1) 可知, 主要受碳酸盐岩和硅酸盐岩风化作用影响的常量元素中, Na、Mg、K 和 Ca 的年平均入海通量值为 6.58×10^6 、 3.28×10^6 、 $2.46 \times$

10^6 和 $1.26 \times 10^7 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$; 这些元素入海通量较其他元素普遍高,其入海通量约占主要常量元素通量的一半. 受流域化学风化控制的微量元素中,Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr 和 V 的年平均入海通量值分别为 7.48×10^4 、964、40、526、1 160、185 和 $895 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中 Fe、Mn 和 Mo 等元素的入海通量较其他元素大. 主要受人类活动影响的元素 Cu、Zn、Pb、As 与 Cd 入海通量值分别为 1250、1 230、150、1 400 与 $30 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中 Cu、Zn 和 As 元素入海通量高,这些元素的入海负荷可能成为长江口及邻近海域的主要重金属污染物^[53-55]. 与其他元素不同,Pb 的入海通量较小,其向海洋的输送明显小于大气沉降的贡献^[56,57].

基于三峡水库上游重庆及下游宜昌站位通量估算[公式(2)],自然风化元素 Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr 和 V 在三峡及重庆至宜昌段所产生的年滞留量分别为 14 000、4 020、48、496、840、47 和 $845 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$. 主要受人类活动影响的元素 Cu、Zn、As 和 Cd 的滞留量分别为 283、66、1 100 和 $2 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 约占这些元素入库通量的 56%、19%、78% 和 16%, 因此其在库区的沉积和埋藏作用对河流物质通量的影响不容忽视. 尽管上述通量与滞留的估算存在不同程度的误差,但调查期间长江流域受人类活动影响较大的 Cu、Zn、Pb、As 与 Cd 元素平均浓度均大于上游背景值浓度^[44], 且长江水量巨大,其入海通量与三峡工程的影响均不可忽视. 根据河口段通量可知,长江溶解态常量元素入海通量约占全球河流溶解态元素入海通量的 4%, 仅次于亚马逊河流(表 4), 因此长江物质入海通量在大陆-海洋-大气系统中元素生物地球化学循环占有重要的地位^[39].

2.6 与世界各大河流的比较

河流是陆地和海洋之间的纽带,不断地将陆源物质运输到海洋中,并在海洋生物地球化学循环中

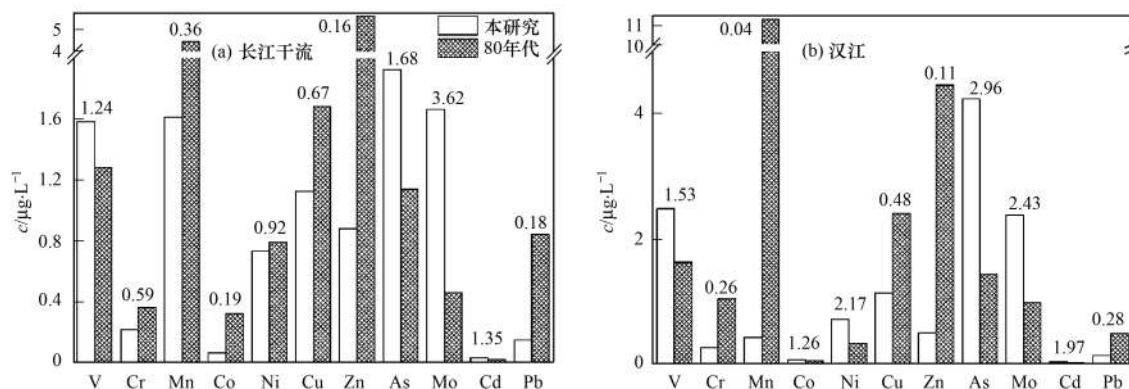
发挥着关键的作用^[58]. 由于气候变化和人类活动的多重影响,全世界许多河流的流量和输送的溶解物质不断地发生变化. 长江作为中国第一大河流,在全球地表径流对陆源物质的向海输送中的贡献不容小觑,尤其是重金属污染方面^[38,59-61]. 与 20 世纪 80 年代长江研究结果相比(图 7),本研究中大部分元素浓度值变化不明显,但 As 和 Mo 浓度值分别为 20 世纪 80 年代结果的 1.68 倍和 3.62 倍. 同样在受人类活动影响较大的汉江,元素 As、Cd 和 Ni、Mo 也分别为 20 世纪 80 年代结果的 2.96 倍、1.97 倍和 2.17 倍、2.43 倍,这也再次说明人类活动的影响需进一步地关注^[62].

对比全球其他河流(表 4),长江重金属元素浓度高于亚马逊河(人口密度小),但普遍低于泰国湄公河(Mekung River)、印度马哈纳迪河(Mahanadi River)、意大利波河(Po River)和西班牙奥迪尔河(Odiel River)等工、农业和采矿业发达的河流^[63-67]. 这些元素受人类活动影响显著,浓度最大值多出现在下游河口区域且高于世界河流平均值,表明来源集中在工、农业发达的中下游区域. 受自然风化影响较大的 Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr 和 V 元素的平均浓度普遍与世界河流浓度平均值相当^[60,61],且低于上游浓度值,表明中下游的稀释作用.

由于侵蚀作用的普遍存在,且悬浮颗粒物具有强的吸附性,河流颗粒物中往往具有更高的元素浓度^[26],应进一步对比长江流域颗粒物中的各元素的输送与污染状况,综合考虑长江流域各常量和微量元素来源、时空变异和入海通量的变化及对近海的影响,以有效地维持长江水域良好的水质环境和生态系统的稳定.

2.7 长江流域重金属污染状况及环境意义

由于长江流域各常量和微量元素的巨大入海通



柱上数值为本研究与 80 年代研究结果的比值

图 7 本调查与 80 年代研究结果对比

Fig. 7 Comparisons of multi-elements between our observations and the results from the 1980s

表 4 长江及世界其它河流常量和微量元素浓度

Table 4 Comparisons of major and trace elements with other rivers in the world

元素	本研究				文献							
	最大者	最小值	平均值	背景值 ^[44]	[63]	[64]	[65]	[66]	[67]	[41]	[60]	[61]
Mg	14.4	1.70	6.95	—	—	3.20	—	9.28	94.0	—	—	—
K	7.94	1.01	2.69	—	—	—	—	3.42	3.20	—	—	—
Ca	44.8	9.05	17.7	—	—	—	—	45.8	113	—	—	—
V	3.54	0.71	1.59	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0.35	0.14	0.20	0.26	0.92	6.10	3.58	1.30	—	8.90	0.70	0.50
Mn	12.9	0.20	1.47	2.53	—	73.8	16.9	4.13	13 700	—	—	6.00
Fe	0.16	0.07	0.09	0.01	—	3.60	0.15	—	23.5	1.66	0.07	0.06
Co	0.20	0.03	0.06	0.24	—	—	3.38	6.07	—	1.55	—	0.20
Ni	2.01	0.30	0.66	0.18	0.02	3.10	13.4	—	—	3.69	0.80	0.30
Cu	2.20	0.45	1.06	0.63	0.31	3.50	4.55	3.23	7 600	8.40	1.48	1.00
Zn	1.85	0.29	0.77	0.68	—	10.2	60.5	—	24 200	18.75	0.60	10.0
As	4.23	0.73	1.90	0.86	0.30	3.10	—	2.21	68.0	7.04	0.62	—
Mo	4.15	0.99	1.53	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.10	1.30	—	81.0	0.28	0.08	—
Pb	0.18	0.12	0.15	0.76	0.03	—	7.98	0.20	207	6.40	0.08	0.20

1) “—”表示文章中没有相关数据; Na、Mg、K、Ca 和 Fe 的单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

量,将深刻地影响着河口及近海的生态环境^[26]。下游区域的 Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 等重金属元素,它们普遍高于上游的背景浓度值,说明受到了中下游沿岸人为添加的影响。尽管这些元素的浓度较背景值有所提高,但依然低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-200)和《海水水质标准》(GB 3097-1997)中的 I 类水质标准,因此目前的人类活动强度还未对水体构成直接的污染。不过,长江水体重金属的问题仍应该引起进一步地关注,尤其是重庆、攀枝花和汉江等区域强的添加作用。另在攀枝花采样过程中还发现浑浊的含有矿砂的废水直接排入河流,这种不合理的矿产开发势必会对长江水质造成一定的影响,需要加强监控措施。

3 结论

(1) Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 是长江流域主要受人类活动影响的元素,其中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 高浓度值均出现在长江下游,且高出流域平均浓度的 2~3 倍,这些元素主要来源于工业和矿物开采等人类活动,而 As 和 Cd 高浓度值集中在农业发达区域,其主要来源于农业活动。Na、Mg、K、Ca、Fe、Mn、Co、Ni、Mo、Cr 和 V 元素则主要来源于岩石风化与土壤侵蚀等过程,且与长江流域较高的碳酸盐岩风化作用的贡献息息相关。不过,Mg、Mn 和 As 在水环境中变化的因素复杂,自然和人类活动均有贡献。

(2) 长江重庆河段和支流汉江段人类活动添加作用较其他河段强。在长江宜昌站位,各元素浓度均有明显的大幅下降趋势,这与三峡水利工程对各元素的滞留与拦截效应有关。对比全球其他河流,长江流域受人类活动影响较大的溶解态 Cu、Zn、Pb、As 与 Cd 等元素浓度水平与世界河流平均值相

当;由于大的径流量,长江对各元素入海输送通量不可忽视。今后,应强化长江流域污染的综合治理,从陆海统筹角度减少河流入海污染物负荷。

参考文献:

- [1] Zuzolo D, Cicchella D, Catani V, *et al.* Assessment of potentially harmful elements pollution in the Calore River basin (southern Italy) [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, **39**(3): 531-548.
- [2] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X L, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 690-700.
- [3] Patel P, Raju N J, Reddy B C S R, *et al.* Heavy metal contamination in river water and sediments of the Swarnamukhi River basin, India: risk assessment and environmental implications [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, **40**(2): 609-623.
- [4] Gafur N A, Sakakibara M, Sano S, *et al.* A case study of heavy metal pollution in water of Bone River by artisanal small-scale gold mine activities in eastern part of Gorontalo, Indonesia [J]. *Water*, 2018, **10**(11): 1507.
- [5] Macklin M G, Brewer P A, Hudson-Edwards K A, *et al.* A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining [J]. *Geomorphology*, 2006, **79**(3-4): 423-447.
- [6] Reza R, Singh G. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2010, **7**(4): 785-792.
- [7] da S. e Silva B M, Morales G P, Gutjahr A L N, *et al.* Bioaccumulation of trace elements in the crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) from the macrotidal mangrove coast region of the Brazilian Amazon [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, **190**(4): 214.
- [8] Gao Z X. Evaluation of heavy metal pollution and its ecological risk in one river reach of a gold mine in Inner Mongolia, Northern China [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, **128**: 94-99.
- [9] Wang Z Y, Hua P, Li R F, *et al.* Concentration decline in response to source shift of trace metals in Elbe River, Germany: a long-term trend analysis during 1998-2016 [J]. *Environmental*

- Pollution, 2019, **250**: 511-519.
- [10] Chen X B, Zhang S, Dong W J, *et al.* Speciation and distribution characteristics of heavy metals in the Changjiang River water [J]. *Journal of Environmental Science*, 1996, **8** (4): 443-453.
- [11] Yang Y Q, Chen F R, Zhang L, *et al.* Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**(9): 1947-1955.
- [12] Wang S L, Xu X R, Sun Y X, *et al.* Heavy metal pollution in coastal areas of South China: a review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **76**(1-2): 7-15.
- [13] Van Laer L, Degryse F, Leynen K, *et al.* Mobilization of Zn upon waterlogging riparian Spodosols is related to reductive dissolution of Fe minerals [J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, **61**(6): 1014-1024.
- [14] Ladachart R, Sutthirath C, Hisada K, *et al.* Soil erosion and heavy metal contamination in the middle part of the songkhla lake coastal area, southern Thailand [A]. In: Subramanian V (Ed.). *Coastal Environments: Focus on Asian Regions* [M]. Dordrecht: Springer, 2012. 106-129.
- [15] Hovmand M F, Kemp K, Kystol J, *et al.* Atmospheric heavy metal deposition accumulated in rural forest soils of southern Scandinavia [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **155**(3): 537-541.
- [16] Voegelin A R, Nägler T F, Pettke T, *et al.* The impact of igneous bedrock weathering on the Mo isotopic composition of stream waters: natural samples and laboratory experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **86**: 150-165.
- [17] Wang J, Liu G J, Liu H Q, *et al.* Multivariate statistical evaluation of dissolved trace elements and a water quality assessment in the middle reaches of Huaihe River, Anhui, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **583**: 421-431.
- [18] Siepak M, Sojka M. Application of multivariate statistical approach to identify trace elements sources in surface waters: a case study of Kowalskie and Stare Miasto reservoirs, Poland [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, **189** (8): 364.
- [19] Li T, Li X J, Luo W D, *et al.* Combined classification and source apportionment analysis for trace elements in western Philippine Sea sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **675**: 408-419.
- [20] Xing G X, Zhu Z L. Regional nitrogen budgets for China and its major watersheds [J]. *Biogeochemistry*, 2002, **57** (1): 405-427.
- [21] Chen Z Y, Saito Y, Kanai Y, *et al.* Low concentration of heavy metals in the Yangtze estuarine sediments, China: a diluting setting [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, **60** (1): 91-100.
- [22] Cheng Y X, Zhang R, Li T G, *et al.* Spatial distributions and sources of heavy metals in sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent coastal areas based on mercury, lead and strontium isotopic compositions [J]. *CATENA*, 2019, **174**: 154-163.
- [23] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 42-56.
- [24] 丁梯平, 高建飞, 石国钰, 等. 长江水中悬浮物含量与矿物和化学组成及其地质环境意义 [J]. *地质学报*, 2013, **87** (5): 634-660.
- Ding T P, Gao J F, Shi G Y, *et al.* The contents and mineral and chemical compositions of suspended particulate materials in the Yangtze River, and their geological and environmental implications [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, **87** (5): 634-660.
- [25] Yang S L, Xu K H, Milliman J D, *et al.* Decline of Yangtze River water and sediment discharge: impact from natural and anthropogenic changes [J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12581.
- [26] Wang H, Ran X B, Li J X, *et al.* Response of the sediment geochemistry of the Changjiang River (Yangtze River) to the impoundment of the Three Gorges Dam [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **83**: 161-173.
- [27] Kennedy R H, Walker W W. Reservoir nutrient dynamics [A]. In: Thornton W K, Kimmel B L, Payne F E (Eds.). *Reservoir Limnology: Ecological Perspectives* [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1990. 109-131.
- [28] Kimmel B L, Lind O T, Paulson L J. Reservoir primary production [A]. In: Thornton K W, Kimmel B L, Payne F E (Eds.). *Reservoir Limnology: Ecological* [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1990. 133-199.
- [29] Krishna A K, Satyanarayanan M, Govil P K. Assessment of heavy metal pollution in water using multivariate statistical techniques in an industrial area: a case study from Patancheru, Medak District, Andhra Pradesh, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 366-373.
- [30] Li S Y, Zhang Q F. Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 579-588.
- [31] Wang Y, Wang P, Bai Y J, *et al.* Assessment of surface water quality via multivariate statistical techniques: a case study of the Songhua River Harbin region, China [J]. *Journal of Hydro-Environment Research*, 2013, **7**(1): 30-40.
- [32] 熊秋林, 赵文吉, 郭道宇, 等. 北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (8): 2735-2742.
- Xiong Q L, Zhao W J, Guo X Y, *et al.* Distribution characteristics and source analysis of dustfall trace elements during winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (8): 2735-2742.
- [33] Ding S, Chen P P, Liu S M, *et al.* Nutrient dynamics in the Changjiang and retention effect in the Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, **574**: 96-109.
- [34] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报 2017 年 [R]. 武汉: 长江出版社, 2017. 1-22.
- Changjiang Water Resources Commission of the Minister of Water Resources. Changjiang sediment bulletin 2017 [R]. Wuhan: Changjiang Press, 2017. 1-22.
- [35] Moreira-Tureq P F, Seyler P, Guyot J L, *et al.* Characteristics of organic matter in the mixing zone of the Rio Negro and Rio Solimões of the Amazon River [J]. *Hydrological Processes*, 2003, **17**(7): 1393-1404.
- [36] 夏星辉, 张利田, 陈静生. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2000, **36**(2): 246-252.
- Xia X H, Zhang L T, Chen J S. The effect of lithology and climate on major ion chemistry of the Yangtze River system [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2000, **36** (2): 246-252.
- [37] Zhang J, Huang W W, Liu M G, *et al.* Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang) [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1990, **95**(C8): 13277-13288.

- [38] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(17): 4254-4277.
- [39] Chen J S, Wang F Y, Xia X H, *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology*, 2002, **187**(3-4): 231-255.
- [40] Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, **298**(5874): 550-553.
- [41] Wang L, Wang Y P, Xu C X, *et al.* Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **173**(1-4): 301-313.
- [42] Shine J P, Ika R V, Ford T E. Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford Harbor marine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(7): 1781-1788.
- [43] 杨虎, 廖庆平, 王静, 等. 攀枝花市饮用水中钒和钛的污染[J]. *环境与健康杂志*, 2006, **23**(2): 154-155.
Yang H, Liao Q P, Wang J, *et al.* An Investigation on Drinking Water Pollution by Vanadium and Titanium in Panzhihua [J]. *Journal of Environment and Health*, 2006, **23**(2): 154-155.
- [44] Zhang L C, Zhou K Z. Background values of trace elements in the source area of the Yangtze River [J]. *Science of the Total Environment*, 1992, **125**: 391-404.
- [45] Chen J, Wang P Y, Yang Y M. Pollution and assessment of heavy metal status in sediments in Chongqing urban section of Three Gorges Project after impoundment [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, **518-523**: 2670-2676.
- [46] Yang S Y, Li C X, Jung H S, *et al.* Discrimination of geochemical compositions between the Changjiang and the Huanghe sediments and its application for the identification of sediment source in the Jiangsu coastal plain, China [J]. *Marine Geology*, 2002, **186**(3-4): 229-241.
- [47] 李佳宜, 施泽明, 郑林, 等. 沱江流域水系沉积物重金属的潜在生态风险评价[J]. *地球与环境*, 2010, **38**(4): 481-487.
Li J X, Shi Z M, Zheng L, *et al.* Evaluation on potential ecological risk of heavy metals pollution in sediments from Tuojiang drainage [J]. *Earth and Environment*, 2010, **38**(4): 481-487.
- [48] 魏伟, 王丽, 周平, 等. 安徽铜陵地区河流生态系统健康的多指标评价[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(4): 691-699.
Wei W, Wang L, Zhou P, *et al.* Multi-variable assessment of river ecosystem health in Tongling of Anhui Province [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(4): 691-699.
- [49] 方文稳, 张丽, 叶生霞, 等. 安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(12): 3795-3803.
Fang W W, Zhang L, Ye S X, *et al.* Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Anqing [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3795-3803.
- [50] 钟国雄, 周涛发, 袁峰, 等. 安徽铜陵姚家岭锌金多金属矿床成岩成矿年代学研究[J]. *岩石学报*, 2014, **30**(4): 1075-1086.
Zhong G X, Zhou T F, Yuan F, *et al.* LA-ICPMS U-Pb zircon age and molybdenite Re-Os dating of Yaojialing large zinc-gold polymetallic deposit, Tongling, Anhui Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, **30**(4): 1075-1086.
- [51] 秦晓光, 程祥圣, 刘富平. 东海海洋大气颗粒物中重金属的来源及入海通量[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2193-2196.
Qin X G, Cheng X S, Liu F P. Source and air-sea fluxes of heavy metals in the atmospheric particles of East China Sea [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(8): 2193-2196.
- [52] Pekey H, Karakaş D, Bakoğlu M. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **49**(9-10): 809-818.
- [53] Liu R M, Men C, Liu Y Y, *et al.* Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, **110**(1): 564-571.
- [54] Sun X S, Fan D J, Liu M, *et al.* Persistent impact of human activities on trace metals in the Yangtze River Estuary and the East China Sea: Evidence from sedimentary records of the last 60 years [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **654**: 878-889.
- [55] Yin S, Feng C H, Li Y Y, *et al.* Heavy metal pollution in the surface water of the Yangtze Estuary: a 5-year follow-up study [J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 718-725.
- [56] Peng H, Chen Y L, Weng L P, *et al.* Comparisons of heavy metal input inventory in agricultural soils in North and South China: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **660**: 776-786.
- [57] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, *et al.* An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(8): 2524-2530.
- [58] Walling D E, Fang D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers [J]. *Global and Planetary Change*, 2003, **39**(1-2): 111-126.
- [59] Dong A G, Zhai S K, Zabel M, *et al.* Heavy metals in Changjiang estuarine and offshore sediments: responding to human activities [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, **31**(2): 88-101.
- [60] Drever J I. Surface and ground water, weathering, and soils: treatise on geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005. 225-272.
- [61] Wong C S. Trace metals in sea water [M]. Boston: Springer, 1983. 265-296.
- [62] 张立城, 余中盛, 章申. 水环境化学元素研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 260.
- [63] Ribeiro D R G, Faccin H, Dal Molin T R, *et al.* Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **605-606**: 66-74.
- [64] Wilbers G J, Becker M, Sebesvari Z, *et al.* Spatial and temporal variability of surface water pollution in the Mekong Delta, Vietnam [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **485-486**: 653-665.
- [65] Sundaray S K, Nayak B B, Kanungo T K, *et al.* Dynamics and quantification of dissolved heavy metals in the Mahanadi River estuarine system, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(2): 1157-1179.
- [66] Davide V, Pardos M, Diserens J, *et al.* Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions [J]. *Water Research*, 2003, **37**(12): 2847-2864.
- [67] Olias M, Nieto J M, Sarmiento A M, *et al.* Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333**(1-3): 267-281.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)