

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM _{2.5} 各组分污染特征及来源分析	安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)
基于时空混合效应模型的京津冀 PM _{2.5} 浓度变化模拟	范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)
2000~2018 年京津冀城市群 PM _{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联	赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)
海-陆大气交汇作用下青岛冬季大气 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)
硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟	张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)
省会城市不同功能区大气 PM _{2.5} 化学组分季节变化及来源分析	孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)
太原市冬季不同污染程度下 PM _{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势	任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)
郑州市冬季大气 PM _{2.5} 金属元素来源及健康风险评价	姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)
淄博市冬季 PM _{2.5} 载带金属元素污染特征、生态风险评价及来源分析	白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)
承德市 PM _{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评价	贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)
珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移	付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)
华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源	张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡尧, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)
基于模式过程分析技术天津地区 PM _{2.5} 污染气象成因分析	郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)
基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制	陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)
基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征	菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)
基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测	陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)
基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进	蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)
基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法	石耀耀, 胡京南, 褚咏晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)
重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估	曾景海, 王灿 (2436)
黄河流域水污染风险分区	周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)
黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征	李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)
黄河沉积物重金属时空分布与污染评价	王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)
APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源	沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)
河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系	肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)
太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析	胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)
洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性	胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)
富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹	郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)
基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析	马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)
暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析	张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)
鄱阳湖流域水葫芦 (<i>Eichhornia crassipes</i>) 对水体微塑料的吸附截留效应	李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)
太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评价	刘舒娇, 丁剑楠, 石波哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)
骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量	姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)
太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示	蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)
辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析	李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李青乾, 郑娜 (2586)
面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变	薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)
微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响	李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)
白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建	张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)
人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响	高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)
鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征	江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)
负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO ₂ -Sb-Ni 电极电催化氧化双酚 A	符远航, 刘安迪, 黄伟斌, 唐彬彬, 张进忠 (2640)
磁性 Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ 催化 H ₂ O ₂ 降解亚甲基蓝效能及机制	徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)
两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响	蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)
AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素	张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)
三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响	卢英源, 董小琦, 彭星星, 贾晓珊 (2685)
污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析	李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)
基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析	张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)
铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价	陈航, 王颖, 王澍 (2719)
典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响	周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)
两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤	孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)
基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测	王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)
紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征	徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)
不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价	邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)
木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氮挥发的影响	申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)
生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响	郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)
戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素	何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)
模拟增温和降雨增加对撂荒草地土壤胞外酶活性及计量特征的影响	王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)
中国主要城市的城市化对局地增温的贡献	李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)
《环境科学》征订启事 (2293)	
《环境科学》征稿简则 (2426)	
信息 (2585, 2672, 2708)	

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源

沈宸宇¹, 闫钰¹, 于瑞莲¹, 胡恭任^{1,2*}, 崔建勇³, 颜妍³, 黄华斌²

(1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021; 2. 环境监测福建省高校重点实验室, 厦门 361021; 3. 核工业北京地质研究院分析测试研究中心, 北京 100029)

摘要: 城市化、工业化和农业集约化的快速发展, 导致排入近郊流域水体中的金属不断增多. 为了及时阻断污染源头, 制定有针对性的风险缓解措施, 准确识别和量化复杂环境内沉积物中金属的污染来源显得尤其重要. 对厦门杏林湾近郊流域水系表层沉积物中 14 个金属元素 (Cd、Cu、Sr、Zn、U、Pb、Th、Ni、Be、Co、Cr、Rb、V 和 Mo) 含量进行分析测定. 综合运用相关性分析、聚类分析、绝对主成分-多元线性回归 (APCS-MLR) 和正定矩阵因子分解法 (PMF) 等多种方法, 识别和定量解析污染源及贡献. 近郊流域水系沉积物中大部分金属元素含量超过厦门市 C 层土壤环境背景值, 各金属在不同区域 (许溪、苎溪、后溪和杏林湾) 分布存在差异, 平水期和丰水期的苎溪区域样点的表层沉积物中, 变异系数大的 Cr、Cu、Zn、Mo 和 Cd 元素含量比其他区域的含量高, 其中, Cu 和 Cd 污染较为严重; 丰水期的整体区域沉积物中金属的富集程度相比于平水期有所下降, Cu 和 Cd 在两个时期均为显著富集; 相关性分析、聚类分析和主成分分析表明, 杏林湾近郊流域水系表层沉积物中金属污染来源较为复杂. Ni、Cu、Zn 和 Pb 主要来源于采矿活动; Be、Rb、Th 和 U 均由自然源控制; Mo 和 Cr 主要来源于工业活动; Co、V 和 Sr 以海源为主; Cd 以农业生产影响为主. APCS-MLR 和 PMF 模型分析结果表明, 水系表层沉积物中金属来源分为 5 种, 人类活动排放的贡献率达到 52.57%, 其中采矿活动、工业生产和农业活动的贡献率分别为 17.72%、19.09% 和 15.77%; 自然输入的贡献率为 47.43%, 其中自然源和海源的贡献率分别为 16.73% 和 30.7%.

关键词: 沉积物; 重金属; 来源解析; 正定矩阵因子分析模型 (PMF); 绝对主成分-多元线性回归 (APCS-MLR)

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2022)05-2476-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108337

APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen

SHEN Chen-yu¹, YAN Yu¹, YU Rui-lian¹, HU Gong-ren^{1,2*}, CUI Jian-yong³, YAN Yan³, HUANG Hua-bin²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. Key Laboratory of Environmental Monitoring, Fujian Province University, Xiamen 361021, China; 3. Center of Analysis, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The rapid development of urbanization, industrialization, and agricultural intensification has led to a continuous increase in the amount of metal discharged into water bodies in the suburbs. In order to control the source of pollution in time, it is particularly important to formulate targeted risk mitigation measures to accurately identify and quantify the source of metal pollution in sediments in a complex environment. In this study, the contents of 14 metal elements (Cd, Cu, Sr, Zn, U, Pb, Th, Ni, Be, Co, Cr, Rb, V, and Mo) in the surface sediments of the Xinglin Bay watershed in Xiamen were analyzed and determined. Correlation analysis, cluster analysis, absolute principal component-multiple linear regression (APCS-MLR), positive matrix factorization (PMF), and other methods were comprehensively used to identify pollution sources and quantitatively analyze their contributions. The contents of most metal elements in the sediments of the water system in the suburbs exceeded the background value of the C-layer soil of Xiamen City. The distribution patterns of various metals in different regions (Xuxi, Zhuxi, Houxi, and Xinglin Bay) were different. The contents of Cr, Cu, Zn, Mo, and Cd with large coefficients of variation in the surface sediments of the Zhuxi area were higher than those in other areas in flat and high water periods, with Cu and Cd pollution being more serious. The enrichment factor results showed that the enrichment degree of metals in the overall regional sediments in the high water period was lower than that in the flat water period, and the overall regional enrichment degree of Cu and Cd was significantly enriched in both periods. Correlation analysis, cluster analysis, and principal component analysis showed that the sources of metal pollution in surface sediments of the water system in the suburb of Xinglin Bay were complex and mainly resulted from human activities. Ni, Cu, Zn, and Pb were mainly derived from mining activities; Be, Rb, Th, and U were controlled by natural sources; Mo and Cr were mainly derived from industrial activities; Co, V, and Sr were mainly derived from sea sources; and Cd was mainly affected by agricultural production. Combined with the APCS-MLR and PMF model, the analysis results showed that the metal pollution sources in the surface sediments of the water system were jointly affected by these five sources. The contribution rate of human emissions was relatively high, reaching 52.57%, with mining activities, industrial production, and agricultural activities contributing 17.72%, 19.09%, and 15.77%, respectively. The contribution rate of natural input was 47.43%, of which the contribution rates of natural sources and sea sources were 16.73% and 30.7%, respectively.

Key words: sediment; heavy metals; source analysis; positive matrix factorization (PMF); absolute principal component-multiple linear regression (APCS-MLR)

重金属可经沉积物-水体等多个暴露途径, 对人体健康或生态系统产生直接或间接的危害或风险^[1,2]. 沉积物可以作为水环境中重金属的重要来源和汇^[3]. 外源重金属进入水体后, 仅有极少量以溶

收稿日期: 2021-08-31; 修订日期: 2021-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21777049)

作者简介: 沈宸宇 (1997 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染评价与来源解析, E-mail: 1092725403@qq.com

* 通信作者, E-mail: 1522764620@qq.com

解态停留在水体中,绝大部分则被沉积物所吸附和聚集沉淀^[4,5],这些重金属可能因水体环境条件的变化再次释放,造成水体环境的“二次污染”^[6,7].近郊流域水系沉积物所处水环境动力学较复杂,这部分沉积物中重金属更容易因水体环境条件变化而造成二次污染,更应重点关注^[8~10].作为水体重金属污染物的重要蓄积库和潜在释放源,沉积物对水域重金属污染特征具有指示作用,并可较好反映自然因素与人类活动对水体环境的长期影响^[11].研究水体沉积物中重金属元素的分布特征并解析重金属污染来源,对于流域资源保护及合理利用、重金属污染防治及区域社会经济可持续发展等具有重要意义^[12].

为了及时阻断污染源头,制定有针对性的风险缓解措施,准确识别和量化复杂环境内沉积物中金属的污染来源显得尤其重要.目前关于重金属等污染物来源辨别和解析经常使用的多变量统计方法,包括因子分析(FA)、聚类分析、正定矩阵因子分解(PMF)、绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)、化学物质平衡(CMB)和 UNMIX 模型^[13].它们是通过从大型数据集中提取有意义的信息对样品进行分类和识别污染源的有效工具,使人们更清楚地了解影响重金属地球化学循环的自然和人为因素. APCS-MLR 和 PMF 等受体模型不需要预先测量的源配置文件,比传统的 CMB 更方便高效^[14].主成分分析(PCA)用于减少分析所有观察到的变量之间的关系的复杂性.在环境科学中,PCA 和推导方法通过区分自然贡献和人为贡献,被广泛用于识别沉积物中的重金属污染来源. APCS-MLR 从 PCA 演变而来,通过进行重金属含量与 APCS 之间的多元线性回归获得来源贡献. PMF 在数据矩阵中使用实验性不确定值,并将数据矩阵分解为非负约束下的因子贡献和因子配置文件.目前, APCS-MLR 和 PMF 已应用于大气、土壤和降尘中各种污染物的源解析. Salim 等^[15]的研究为了查明韩国受混合土地覆盖的径流影响的集水区和分水岭地区的污染源头和分配,比较了 APCS-MLR 和 PMF 两种受体模型, APCS-MLR 模型确定了 3 个污染源,而 PMF 识别出 5 个具体的污染源,结果表明对于具有不同土地用途类型的研究地点使用 PMF 受体建模方法更为有效.

厦门杏林湾近郊流域是福建省东南沿海的一个典型的城市边缘区,具有市政供水、景观用水、农业灌溉和防洪功能^[16].沿海近郊流域环境下沉积物的重金属来源大致分为自然过程(岩石的侵蚀-风化循环)和人为输入^[17].龙邹霞等^[18]的研究发现杏林

湾现代沉积速率受到了周围区域建设,围湖造地,后溪带入大量泥沙以及湖内人工采沙活动等影响.同时,杏林湾还承担接纳后溪流域和周边汇水区生活污水、工业废水和库区内水产养殖污水.马丽等^[19]的研究发现杏林湾表层沉积物重金属污染来源既有人为输入,又有自然的沉积过程.厦门杏林湾近郊 3 条河流的水环境质量恶化已经影响到下游杏林湾水域、厦门近岸海域的环境质量以及集美新城的开发建设.集美区杏林湾近郊地表水环境的改善切实关系到市民身体健康^[20].本文选取杏林湾近郊流域表层沉积物中 14 个金属元素(Cd、Cu、Sr、Zn、U、Pb、Th、Ni、Be、Co、Cr、Rb、V 和 Mo)为研究对象,采用定性与定量结合的综合方法[包括相关分析、主成分分析、聚类分析、绝对因子分析/多元线性回归分析(APCS-MLR)和正定矩阵因子分析模型(PMF)],阐明近郊流域水系沉积物重金属含量季节分布特征,定性识别出近郊流域水系沉积物重金属来源,并定量解析其贡献率,以期为杏林湾近郊流域水环境安全、水体重金属污染防治及流域周边区域经济的可持续发展提供科学依据.

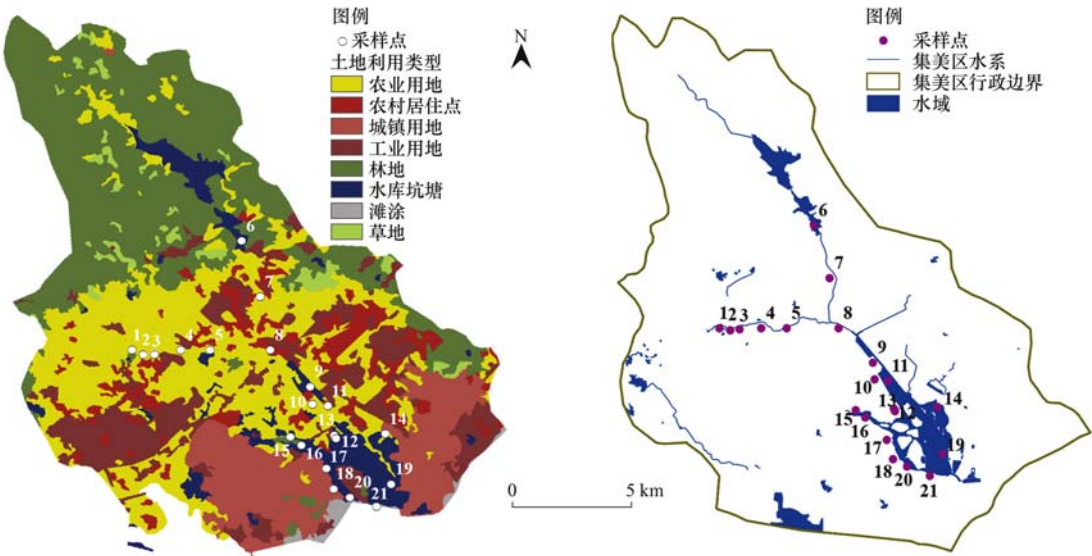
1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于中国东南沿海福建省厦门市的杏林湾近郊流域(介于东经 117°56′~118°05′,北纬 24°34′~24°40′).杏林湾近郊流域面积为 209.3 km².河流多发源于西部丘陵山地,具有河面狭、河床浅、支流少和流程短的特点.杏林湾近郊流域通常分为 4 个部分(图 1):许溪支流(采样点 1~5),上游(芗溪,采样点 6~7),中部(后溪,采样点 8~9)和下部(杏林湾被海堤围成一个水库,采样点 10~21).杏林湾近郊流域的土地利用类别^[20,21]为:林地(40%)、水库坑塘(14%)、农村居住点(13%)、工业用地(10%)、运输(7%)、农业用地(5%)和草地(2%).

1.2 样品采集与处理

根据流域土地利用类型和流域岩石和土壤分布特征.于 2018 年 7 月(丰水期)和 10 月(平水期)选择了 21 个采样点进行采样,使用手持定位系统(GPS)记录采样位置.采样工具为聚乙烯铲,每个采样点采集 0~5 cm 深度的表层样,每个采样点采集 3 个样品,混合后装入干净的密封袋中.样品置于装有冰块的保温箱中运回实验室,置于冰箱中 -20℃ 条件下冷冻保存.将采集的沉积物样品置于冷冻干燥器里冷冻干燥.剔除石头、贝类生物和植物碎片,粉碎后充分混匀,四分法取等量沉积物并用玛瑙研



数据来源于中国科学院资源环境科学数据中心(<http://www.resdc.cn>)

图1 杏林湾近郊流域水系分布及采样点示意

Fig. 1 Water system distribution and sampling sites map of Xinglin Bay suburban watershed

钵研磨过 160 目尼龙筛,混匀后贴好标签,标明信息
储存于干燥器中保存用于后续分析.

1.3 沉积物中金属含量测定及质量控制

沉积物样品在核工业北京地质研究院分析测试
研究中心完成测试,参照《硅酸盐岩石化学分析方
法》(GB/T 14506.30-2010)第 30 部分:14 个元素量
测定进行实验,由电感耦合等离子体质谱仪(ICP-

MS,Perkin Elmer ELAN DRC-e 美国)测定,实验全
程设置空白对照组、平行对照组和标准物质样品
(GBW 07314)同步实验进行质量控制,平行对照组
测定结果 RSD 小于 5%,标准物质样品测定回收率
在 86.77%~116.04%之间;测定过程中添加 Rh 和
Ge 内标全程进行校正,且回收率符合要求.各元素
的检出限见表 1.

表 1 沉积物中金属检出限/mg·kg⁻¹

Table 1 Detection limits of heavy metals in sediments/mg·kg⁻¹

元素	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Mo	Cd	Pb	Th	U
检出限	0.05	0.2	0.1	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1	0.02	0.005	0.01	0.05	0.01	0.002

1.4 富集系数法

富集系数法常用于判断沉积物中重金属的污染
程度^[22],富集系数的计算需选定参比元素进行标
准化处理,一般选取在风化、沉积等过程中含量稳
定且受人为影响较小的元素作为参比元素,可使用
Al、Cs、Zr、Nb、Y、Li、Fe、Sc 和 Co 等元素^[23].
在这项研究中,Rb 元素含量与背景值比较接近,且
变异系数较小,因此选取 Rb 作为参比元素.相关计
算如公式(1):

$$EF = \frac{(C_i/C_{ref})_{\text{样品}}}{(B_i/B_{ref})_{\text{背景值}}} \quad (1)$$

式中,EF 为富集系数,(C_i/C_{ref})_{样品} 为沉积物样品中
重金属“i”与参比元素的比值,(B_i/B_{ref})_{背景值} 为背
景值中重金属“i”与参比元素的比值,研究所使用的
背景值为厦门市 C 层土壤元素背景值^[24].根据 EF 可
将沉积物分为 6 类^[25]:①EF<1,无富集;②1≤EF
<2,轻度富集;③2≤EF<5,中度富集;④5≤EF

<20,显著富集;⑤20≤EF<40,强烈富集;⑥EF
≥40,极强富集.

1.5 绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)受体
模型

绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)受体
模型可以用于获取每个已识别来源的定量信息,该
法基本原理是在主成分分析的基础上,进行多元线
性回归.因子分析后得到的主成分因子作为自变量,
通过对回归系数结果的计算,得出各个因子对应的
排放源对受体中该物质的贡献值,进一步验证主成
分分析结果的科学性^[26].使用化合物浓度之间成对
相关矩阵的特征向量分解来确定独立因素.该技术
已广泛应用于大气、水和土壤的污染源识别和分配
等环境研究中^[27~29],计算式如下:

$$C_i = b_{0i} + \sum_{p=1}^n (b_{pi} \times \text{APCS}_p) \quad (2)$$

式中, C_i 为元素含量; b_{0i} 表示 MLR 对第 i 个金属的

截距; b_{pi} 为多元线性回归的回归系数; $APCS_p$ 为第 p 个因子对 C_i 的贡献; $b_{pi} \times APCS_p$ 为源 p 对于 C_i 的含量贡献率; 所有样本的 $b_{pi} \times APCS_p$ 的平均值表示第 p 个因子对 C_i 的平均贡献。

1.6 正定矩阵因子分析模型(PMF)

PMF 模型是通过使用相关和协方差矩阵简化高维变量来确保非负源贡献值和因子分布的理想方法,用于识别和量化土壤中重金属的来源^[30]。与 APCS-MLR 相比,PMF 使用与元素的已知误差估计相符的加权最小方块来推导配置文件。该模型将原始数据集 X_{ij} 的矩阵分解为两个因子矩阵(源贡献矩阵 g_{ik} 和源成分谱矩阵 f_{jk}) 和残差矩阵 e_{ij} 。基本公式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{3}$$

式中, X_{ij} 为第 i 个采样点处第 j 个重金属的浓度, g_{ik} 为第 k 个源对第 i 个样品的贡献, f_{kj} 为第 k 个源中元素 j 的浓度, e_{ij} 为残留误差矩阵,可以通过目标函数 Q 的最小值来计算。 Q 的值计算如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \tag{4}$$

式中, u_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种重金属的不确定度,该不确定度是根据特定物种的方法检测限(MDL),浓度和提供的误差率计算得出的。如果金属浓度大于 MDL,不确定度可按以下方式计算:

$$u_{ij} = \sqrt{(\text{相对标准偏差} \times \text{元素含量})^2 + \text{MDL}^2} \tag{5}$$

否则,将通过以下公式估算不确定性:

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \tag{6}$$

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物重金属含量季节分布特征

杏林湾近郊流域(许溪、苎溪、后溪和杏林湾) 21 个采样点平水期和丰水期的表层沉积物中 22 种金属元素含量与厦门市 C 层土壤元素背景值^[24] 统计见表 2 和表 3。平水期和丰水期的表层沉积物中金属总含量平均值顺序均为: $\text{Zn} > \text{Rb} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Th} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{U} > \text{Mo} > \text{Be} > \text{Cd}$,除 U [平水期和丰水期的总含量平均值分别为: $(8.74 \pm 2.88) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(8.26 \pm 2.9) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]、Rb [$(131.63 \pm 24.46) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(130.82 \pm 23.34) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 和 Mo [$(4.07 \pm 2.82) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(3.54 \pm 1.64) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 没有超过背景值外,其余金属的总含量平均值均有超出。其中,Cu 和 Cd 两个元素超出背景值较多。平水期时 Cd 元素总含量平均值 [$(0.35 \pm 0.36) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 和 Cu 元素总含量平均值 [$(105 \pm 166.03) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 分别达到了背景值的 10.8 倍和 8.9 倍; 丰水期时 Cd 元素总含量平均值 [$(0.28 \pm 0.11) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 和 Cu 元素总含量平均值 [$(89.89 \pm 126.76) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 分别达到了背景值的 8.6 倍和 7.6 倍。沉积物中重金属含量的变异系数值既可以反映重金属元素在各采样点含量的变化大小,也可以反映元素是否受到人为因素影响^[31,32]。两个时期中 Cr、Cu、Zn、Mo 和 Cd 含量的变异系数较大(>0.4),表明这些元素分布不均匀,受到人类活动的影响; 其余元素 Be、V、Co、Rb、Sr、Pb 和 U 的含量变异系数较小(<0.4),表明这些元素受人类活动影响较小。

表 2 平水期沉积物中重金属质量浓度统计

Table 2 Statistics of the heavy metal contents in sediments at the sampling sites during flat water period

元素	平均值				整体区域				
	许溪 (1~5 号)	苎溪 (6~7 号)	后溪 (8~9 号)	杏林湾 (10~21 号)	均值 ± 标准差	最大值	最小值	背景值 ^[24]	CV
Be	2.61	2.72	2.34	2.24	2.38 ± 0.46	3.52	1.71	2.00	0.19
V	71.82	35.8	55.4	80.61	71.85 ± 25.34	138	27.4	57.6	0.35
Cr	28.86	140.5	50.4	57.69	58.02 ± 38.68	177	18.7	29.2	0.67
Co	7.63	8.52	8.81	10.39	9.4 ± 3.28	19.7	6.25	7.60	0.35
Ni	17.3	26.85	30.15	23.77	23.13 ± 10.3	45.4	11	13.0	0.45
Cu	67.86	456.8	89.7	64.38	105 ± 166.03	820	21.3	11.8	1.58
Zn	198	757	287.5	198.67	260.14 ± 248.58	1268	115	58.6	0.96
Rb	148.6	142.5	139.5	121.43	131.63 ± 24.46	167	81.2	160.9	0.19
Sr	110.08	110	109.5	110.57	110.3 ± 19.31	151	72.4	60.90	0.18
Mo	2.68	6.94	3.13	4.32	4.07 ± 2.82	13.9	1.61	10.20	0.69
Cd	0.23	0.55	0.28	0.37	0.35 ± 0.36	1.79	0.13	0.032	1.03
Pb	53.72	98.3	67.4	64.78	65.59 ± 18.99	131	45.7	56.80	0.29
Th	60.14	47.35	31.85	39.7	44.55 ± 27.45	153	24.8	34.99	0.62
U	9.37	14.9	7.91	7.59	8.74 ± 2.88	16.2	4.31	10.20	0.33

1) 变异系数(CV)无量纲,其余组分单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 括号内为采样点范围

表 3 丰水期沉积物中重金属质量浓度统计

Table 3 Statistics of the heavy metal contents in sediments at the sampling sites during high water period

元素	平均值				整体区域				
	许溪 (1~5 号)	苎溪 (6~7 号)	后溪 (8~9 号)	杏林湾 (10~21 号)	均值 ± 标准差	最大值	最小值	背景值 ^[24]	CV
Be	2.2	2.56	2.97	2.06	2.22 ± 0.52	3.89	1.42	2.00	0.24
V	51.84	43.35	61.55	93.88	75.98 ± 28.92	145	40.3	57.6	0.38
Cr	31.92	160	46.45	52.27	57.13 ± 38.16	196	18.4	29.2	0.67
Co	17.33	7.83	7.68	10.68	11.71 ± 10.17	55	4.85	7.60	0.87
Ni	19.1	21.11	23.25	23.18	22.02 ± 7.11	34.3	9.21	13.0	0.32
Cu	62.14	354.4	81	58.85	89.89 ± 126.76	636	17.1	11.8	1.41
Zn	205	495.5	268	169.72	218.5 ± 140.34	773	86.6	58.6	0.64
Rb	147	141	144.5	120.11	130.82 ± 23.34	163	79	160.9	0.18
Sr	93.42	93.85	112.5	124.94	113.29 ± 42.88	273	48.1	60.90	0.38
Mo	2.68	6.72	2.64	3.51	3.54 ± 1.64	8.06	1.39	10.20	0.46
Cd	0.25	0.52	0.24	0.25	0.28 ± 0.11	0.6	0.1	0.032	0.42
Pb	56.5	96.65	53.25	61.12	62.65 ± 19.58	126	34.3	56.80	0.31
Th	38.74	62.15	47.15	40.4	42.72 ± 16.61	93.1	21.3	34.99	0.39
U	8.1	15.7	8.11	7.11	8.26 ± 2.9	18.4	5.3	10.20	0.35

1) 变异系数 (CV) 无量纲, 其余组分单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 括号内为采样点范围

平水期和丰水期的苎溪区域样点的表层沉积物中 Cr、Cu、Zn、Mo 和 Cd 元素含量比其他区域的含量高. 平水期 Ni 在后溪区域内含量较高, Co 在丰水期的许溪区域处含量最高. 各采样区域的平均元素含量大小顺序的共性较少, 但大部分重金属含量最高值均出现在苎溪区域内; 各个采样区域内表层沉积物中金属含量差别较大, 表明他们的来源较复杂, 需要进一步综合分析.

2.2 富集系数分布

杏林湾近郊流域平水期表层沉积物中各金属富集系数平均值顺序为: $\text{Cd}(13.11) > \text{Cu}(11.23) > \text{Zn}(5.57) > \text{Cr}(2.56) > \text{Sr}(2.297) > \text{Ni}(2.296) > \text{Th}(1.63) > \text{V}(1.61) > \text{Co}(1.59) > \text{Pb}(1.481) > \text{Be}(1.475) > \text{U}(1.07) > \text{Mo}(0.52)$. 平水期区域整体富集程度为无富集到显著富集, 以轻度富集为主, Cd、Zn 和 Cu 均为显著富集; Cr、Ni 和 Sr 为中度富集; Be、V、U、Th、Pb 和 Co 为轻度富集; Mo 为无富集. Cd 和 Cu 在部分样点呈极强富集, Zn 在部分样点呈强烈富集.

丰水期表层沉积物中各金属富集系数平均值顺序为: $\text{Cd}(10.94) > \text{Cu}(9.67) > \text{Zn}(4.71) > \text{Cr}(2.48) > \text{Sr}(2.41) > \text{Ni}(2.21) > \text{Co}(1.92) > \text{V}(1.73) > \text{Th}(1.51) > \text{Pb}(1.40) > \text{Be}(1.39) > \text{U}(1.00) > \text{Mo}(0.44)$. 丰水期区域整体富集程度也为无富集到显著富集, 以轻度富集为主, Cd 和 Cu 均为显著富集; Cr、Ni 和 Sr 为中度富集; Zn、Be、V、U、Th、Pb 和 Co 为轻度富集; Mo 为无富集. Cu 在部分样点呈极强富集.

富集因子 (EF) 通常还可以用于区分金属来

源^[33]. 若 EF 值在 0.5 ~ 1.5 之间, 说明微量元素可能主要是自然来源和化学风化. 若 EF 值大于 1.5, 表明微量元素很大一部分由非地壳物质或者非自然风化过程提供^[34]. 图 2 为富集系数超过 1.5 的元素平水期和丰水期富集系数的空间分布图. 空间分布图显示平水期 EF 值大于 1.5 的元素中 Cr、Cu、Zn 和 Cd 都在苎溪呈现的富集程度最强; Co、Sr、V 在杏林湾呈现的富集程度最强; Ni 在后溪的富集程度最高; 丰水期 EF 值大于 1.5 的元素中 Cr、Cu、Zn 和 Cd 在苎溪呈现的富集程度最强; Sr、V 和 Ni 在杏林湾呈现的富集程度最强; Co 在许溪的富集程度最高.

2.3 杏林湾近郊流域表层沉积物重金属来源解析

2.3.1 重金属元素相关性分析-聚类分析

为更直观地了解各重金属间的接近程度及相似性, 对厦门杏林湾近郊流域沉积物的重金属进行变量聚类分析和 Pearson 相关性分析, 重金属含量 Pearson 相关系数矩阵 (图 3) 和树状图分类结果 (图 4) 表明: 厦门杏林湾近郊流域沉积物的重金属可以分为 3 大类, 第一大类为 Be、Rb、Th 和 U, 其中 Be 和 Rb 元素之间呈显著性正相关 ($P < 0.01$), Th 和 U 元素之间也呈显著性正相关 ($P < 0.01$), 这些元素具有相似的地球化学行为和控制因素, 含量上接近于厦门市 C 层土壤元素背景值, 且沉积物中重金属元素之间相关性反映了不同重金属污染是否具有共同或相似源^[35], 因此这 4 个元素有共同源; 第二大类为 Cr、Mo、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Cd, 其中, Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 元素两两之间呈显著性正相关 ($P < 0.01$), Mo、Ni、Zn 和 Cr 元素两两之间呈显著性

正相关($P < 0.01$). 这些元素的变异系数较大,且大部分都超出背景值,因此来源很有可能与人类活动(例如农业和工业)有关. 第二大类又可分成 3 小类, Ni、Cu、Zn 和 Pb 为一类, 这些元素多见于采矿活动等工业生产活动; Mo 和 Cr 为一类; Cd 单独为一类, Cd 与其他重金属无相关性,说明 Cd 有特殊的来源; 第三类为 V、Co 和 Sr, 这 3 个元素与其他重金属无相关性,说明有独立来源.

2.3.2 主成分分析

为了探索厦门杏林湾近郊流域沉积物中重金属来源,采用主成分分析法对原数据进行了分析,通过减少数据集中的维数来确定不同变量的关联^[36]. 首先将数据经过主成分分析适宜性检验,结果表明

KMO 值大于 0.6, Bartlett 球形检验显著性相伴概率小于 0.05, 数据适合主成分分析^[22]. 按照初始特征值大于 1% 的原则共提取了 5 个主成分, 分别可以解释总方差的 25.8%、14.1%、12.4%、12.1% 和 9.8%, 累计方差贡献为 74.35% (表 4 和图 5).

第一主成分(F1)贡献率(25.8%)高于其他主成分. 其中 Ni、Cu、Zn 和 Pb 在因子 1 上具有较高的正载荷, 分别为 0.677、0.931、0.933、0.874. 第一主成分(F1)元素的平均含量都高出了背景值, 且变异系数较高, 表明这些元素大多受到了人类活动的影响. Cu、Ni、Pb 和 Zn 元素两两之间呈显著性正相关, 说明这 4 种元素来源较为一致. 福建沿海地区和流域上游分布着众多小型铅锌矿, 土壤中的 Zn 和

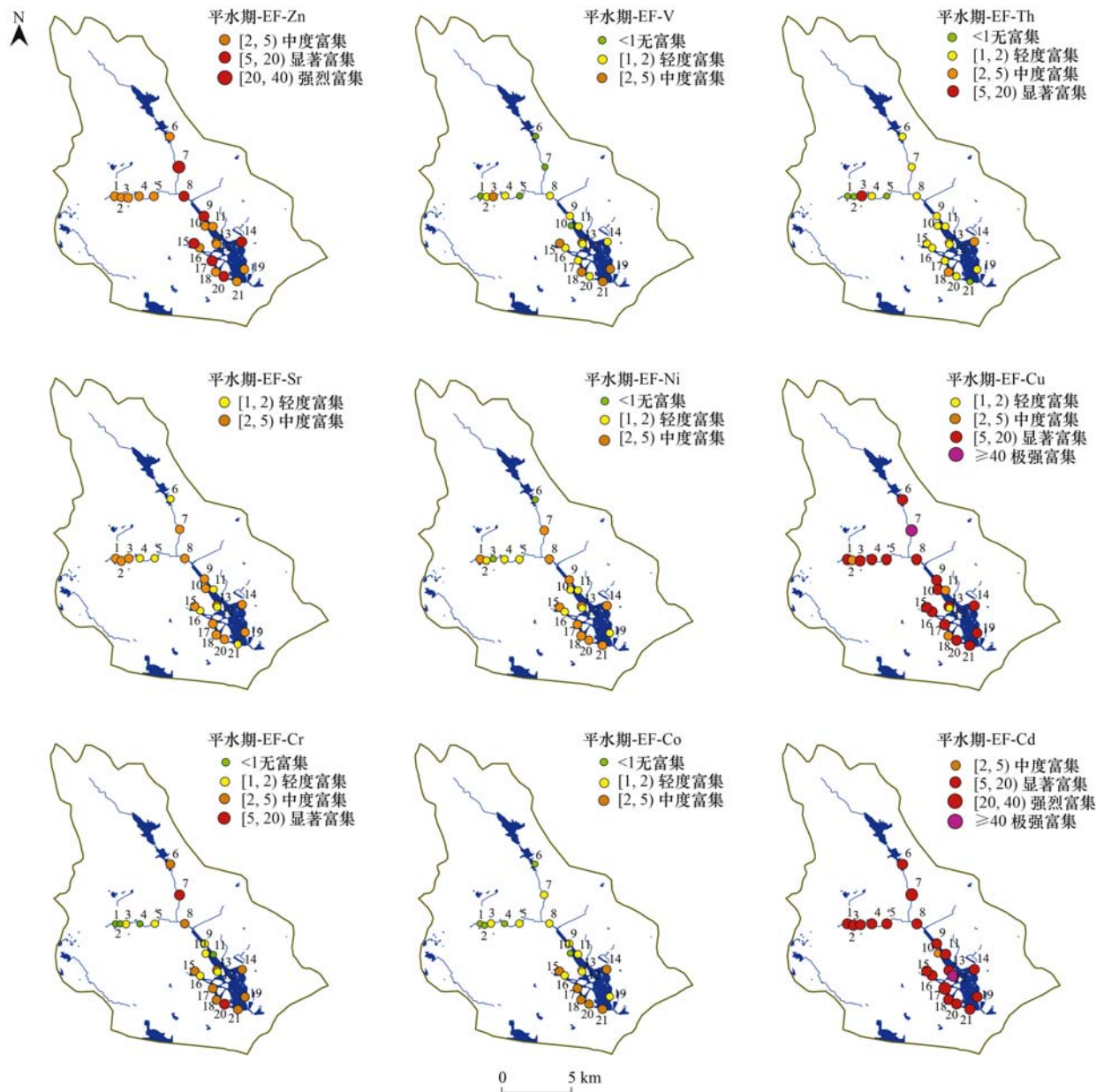
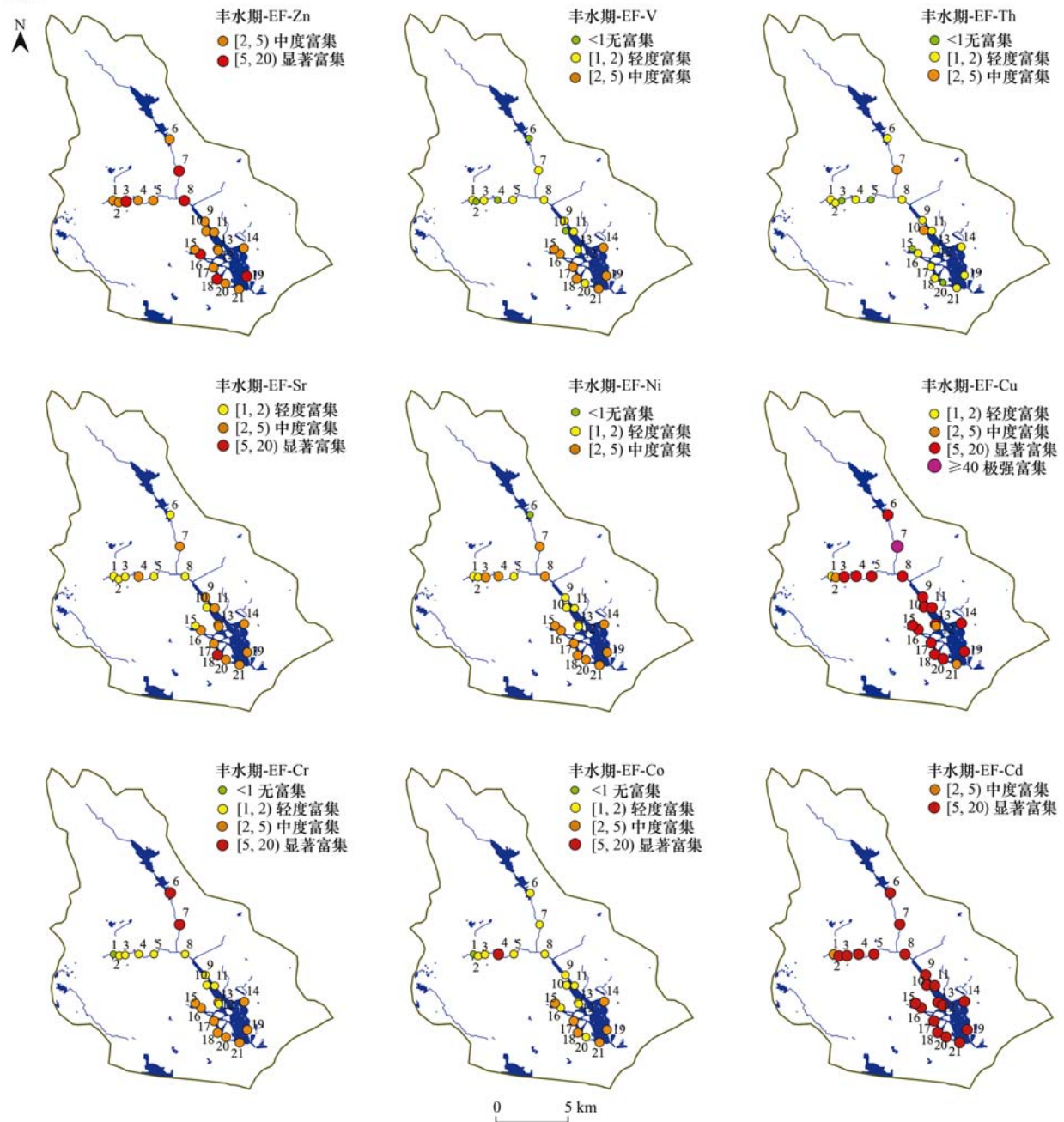


图 2 沉积物部分金属元素富集系数(EF)空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of enrichment factor (EF) of partial metals in sediments

续图2



Pb 的含量较高。铅锌矿矿山尾矿和冶炼厂排放的废渣、含尘废气含有较多的 Cu、Pb、Zn 和 Ni^[37], 第一主成分代表采矿活动源。

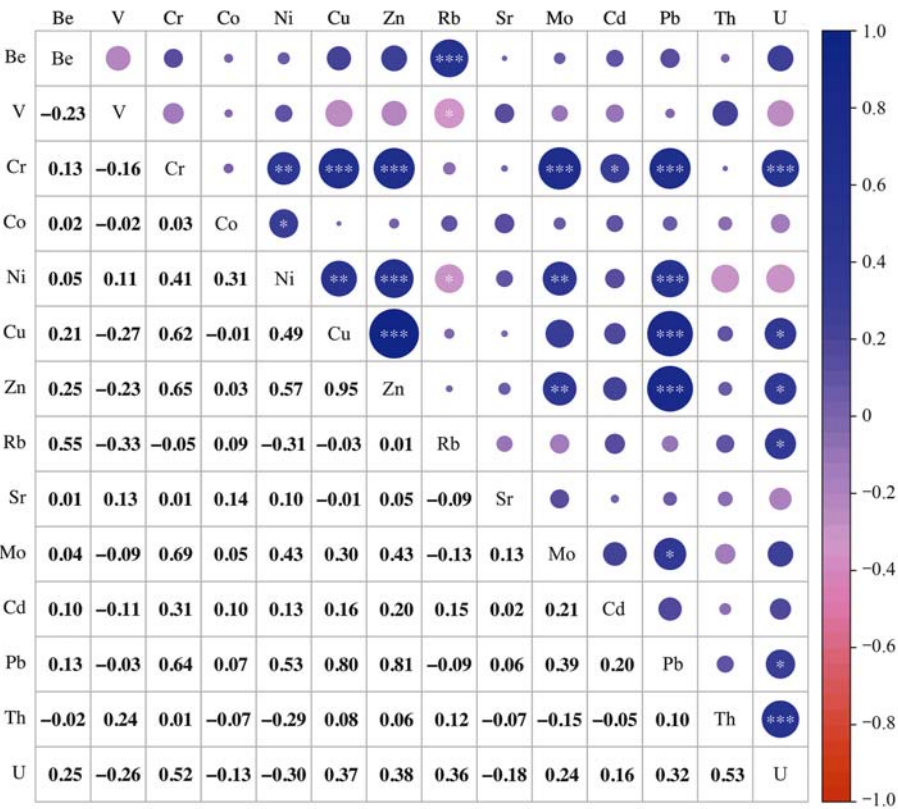
Be 和 Rb 在第二主成分 (F2) 上具有较高的正载荷 (>0.7), Rb 载荷值达到了 0.862, 其含量低于背景值, 并且 Be 和 Rb 变异系数都较小, 表明未受到人为因素的影响。主成分 2 可以认为是自然来源。

Mo、Cr 和 Cd 在第三主成分 (F3) 上具有较高的正载荷 (>0.65)。虽然 Mo 平均含量低于背景值, 平均富集系数也较低, 但在部分点位是轻度富集。Mo 是工业生产的指示性元素^[38], 并且有色金属矿产冶炼活动会造成 Mo 等金属污染^[39]; Cr 在杏林湾区域为中度富集, 杏林湾水域周边分布着一些电子

电气产品生产企业; 在农业活动中使用的化肥含有一定量微量元素, Cd 普遍存在于化肥和农药中, 且 Cd 一般可以作为使用农药和化肥等农业活动的标志元素^[37], 因此, 主成分 3 可代表工业生产与农业活动复合源。

Th 和 U 在第四主成分 (F4) 上具有较高的正载荷, 分别为 0.92 和 0.675。U 在第一、二和三主成分均有一定载荷, 含量上接近于厦门市 C 层土壤元素背景值, 花岗岩中有一定的 Th 和 U 含量^[40], 杏林湾近郊流域主要分布中生代花岗岩, 易于产生水土流失的成土母岩以花岗岩为主, 第四主成分代表花岗岩等岩石风化来源。

Co、V 和 Sr 在第五主成分 (F5) 上具有较高的



* 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$, *** $P < 0.001$, 圆圈越大 P 值越高

图3 杏林湾近郊流域水系沉积物中金属 Pearson 相关系数矩阵

Fig. 3 Pearson correlation coefficient matrix of metals in stream sediments of Xinglin Bay suburban watershed

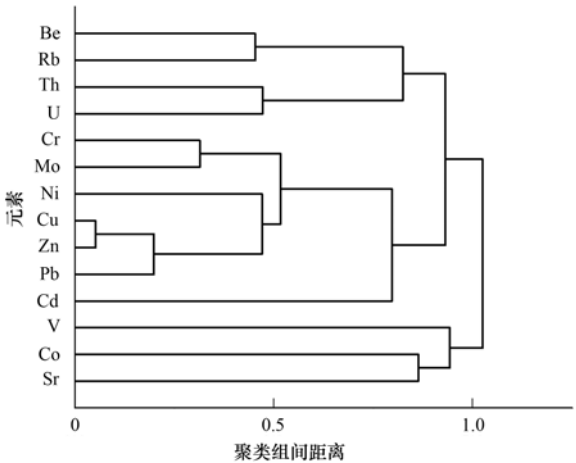


图4 杏林湾近郊流域水系沉积物中金属聚类分析

Fig. 4 Hierarchical cluster analysis results of metals in stream sediments of Xinglin Bay suburban watershed

正载荷,Co 和 Sr 的载荷均高于 0.6,Sr 的平均含量远高于背景值.岩石和海底礁石的化学风化会造成沿海流域的沉积物 Sr 含量的增高.海洋底栖生物的分解会增大沿海流域沉积物 Co 的释放^[41],主成分 5 可以归结为以海底礁石的化学风化和海洋底栖生物分解的海源.

结合主成分分析和聚类分析结果,厦门杏林湾近郊流域沉积物的重金属污染来源较为复杂,大致

表4 杏林湾近郊流域水系沉积物金属元素主成分分析结果

Table 4 Principal component analysis of metals in stream sediments of Xinglin Bay suburban watershed

元素	因子				
	1	2	3	4	5
Be	0.206	0.761	-0.033	0.014	0.113
V	-0.103	-0.589	-0.216	0.328	0.417
Cr	0.617	-0.014	0.666	0.103	-0.074
Co	0.053	0.192	0.039	-0.127	0.698
Ni	0.677	-0.209	0.086	-0.431	0.374
Cu	0.931	0.141	0.093	0.057	-0.112
Zn	0.933	0.147	0.180	0.045	-0.018
Rb	-0.153	0.862	0.038	0.198	0.026
Sr	-0.006	-0.096	0.113	0.003	0.628
Mo	0.360	-0.159	0.740	-0.120	0.040
Cd	0.013	0.186	0.661	0.004	0.180
Pb	0.874	-0.026	0.180	0.134	0.082
Th	0.053	-0.029	-0.123	0.920	0.003
U	0.244	0.342	0.394	0.675	-0.331

1) 粗体字表示元素在因子上的最高载荷值

可以分为 4 个来源:采矿活动源、工业生产与农业活动复合源、自然源和海源.

2.3.3 APCS-MLR 源解析

在源头区分方面,广泛应用了包括主成分分析、相关系数和聚类分析在内的多变量统计方法,以界定沉积物和水体中重金属的来源.这些统计方法可

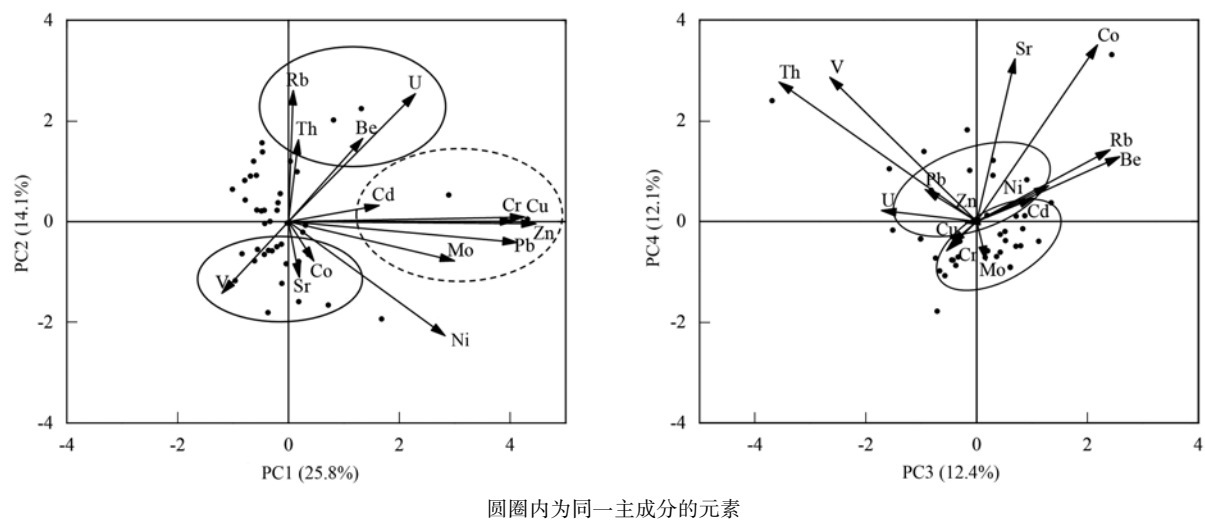


图 5 杏林湾近郊流域水系沉积物金属的二维因子载荷

Fig. 5 Loading plot of metals in stream sediments of Xinglin Bay suburban watershed

以对污染物来源进行定性描述,但是,不能对各种来源对每种污染物的贡献作出定量结果。

采用 APCS-MLR 建模,获得了表层沉积物金属 (Cd、Cu、Sr、Zn、U、Pb、Th、Ni、Be、Co、Cr、Rb、V 和 Mo) 的预测浓度和来源贡献,如表 5 所示。其中,EST 为重金属的估计值,OBS 为重金属的实测值,大部分元素的线性回归可决系数(R^2)大于 0.7。14 种元素的估计值/实测值均接近 1 说明拟合度好,即 APCS-MLR 分析的可信度高。在 APCS-MLR 模型的贡献率计算过程中可能会出现负值,误导源分配的准确性。为了克服这一问题,所有负值都通过采取绝对值,表示相应来源对沉积物重金属含量的贡献率,将所有负值转化为积极贡献^[13,42]。在 PCA-聚类分析结果的基础上,根据 APCS-MLR 模型得到的每个元素在不同成分上的贡献率计算结果,对金属来源再分配,得到了 4 个成分:成分 1 (工业生产

与采矿活动源: 32.62%)、成分 2 (自然源: 36.13%)、成分 3 (农业活动源: 15.31%) 和成分 4 (海源: 15.94%)。其中除成分 2 和成分 4,其他成分统称为人类活动排放,贡献率相加得 47.93%,说明人类活动对杏林湾表层沉积物的污染有较大影响。Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 以成分 1 的贡献率为主,其中成分 1 对 Cu、Zn 和 Pb 的贡献率分别为 77.4%、78.1% 和 77.62%。成分 1 对 Mo 和 Cr 的贡献率分别为 35.65% 和 55.33%。在 PCA 分析中 Cr 在第三主成分(F3)的载荷较高,但在 APCS-MLR 模型的计算中,Cr 的 R^2 为 0.84,估计值/实测值为 1,因此,APCS-MLR 分析的可信度高,并且高含量的 Cr 大多集中在杏林湾区域,杏林湾水域周边也分布着一些电子电气产品生产企业。Mo 是某些工业生产的指示性元素^[38],并且有色金属矿产冶炼活动会造成 Mo 等金属污染。进一步证实了成分 1 为工业生产与采

表 5 沉积物中金属污染源贡献率和估计值与实测值对比

Table 5 Metal pollution source contribution ratios and estimated and observed data in sediments

项目	工业生产与采矿 活动源(成分 1)/%	自然源 (成分 2)/%	农业活动源 (成分 3)/%	海源 (成分 4)/%	估计值(EST) /mg·kg ⁻¹	实测值(OBS) /mg·kg ⁻¹	估计值/实测值 (E/O)	R ²
Be	22.01	68.66	2.03	7.31	2.30	2.30	1.00	0.64
V	9.30	58.50	10.52	21.68	73.91	72.74	0.98	0.69
Cr	55.33	6.50	34.15	4.02	57.57	57.60	1.00	0.84
Co	6.65	32.05	3.25	58.05	10.56	10.53	1.00	0.55
Ni	48.71	31.08	3.72	16.48	22.57	22.03	0.98	0.84
Cu	77.40	12.54	4.40	5.66	97.44	98.03	1.01	0.91
Zn	78.10	12.42	8.56	0.92	239.32	240.29	1.00	0.93
Rb	14.94	81.39	2.15	1.52	131.23	131.23	1.00	0.81
Sr	2.07	15.09	11.90	70.94	111.79	110.40	0.99	0.42
Mo	35.65	20.08	41.87	2.40	3.80	3.80	1.00	0.72
Cd	2.21	26.86	56.35	14.59	0.31	0.19	0.59	0.50
Pb	77.62	8.92	9.08	4.38	64.12	65.38	1.02	0.82
Th	7.70	81.82	10.22	0.26	43.63	43.63	1.00	0.86
U	18.94	49.85	16.21	14.99	8.50	8.38	0.99	0.90
总和	32.62	36.13	15.31	15.94	—	—	—	—

矿活动源. 成分 2 是 Be、V、Rb、Th 和 U 的主要来源,反映自然来源对沉积物中这些金属元素的贡献,贡献率分别为 68.66%、58.5%、81.39%、81.82%和 49.85%,代表自然来源对沉积物的影响. 成分 3 对 Mo 和 Cd 的贡献率相对较高,分别为 41.87%和 56.35%,代表农业活动对沉积物的影响. Co 和 Sr 以成分 4 的影响为主,贡献率分别为 58.05%和 70.94%,对 V 的贡献率也较大,代表海洋活动对沉积物的影响.

2.3.4 PMF 解析重金属来源及相对贡献

因 APCS-MLR 分析结果中 Co、Sr 和 Cd 的线性回归 R^2 较低,为进一步分析厦门杏林湾近郊流域沉积物中重金属的来源,对 Be、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Cd、Pb、Th 和 U 这 14 个元素采用正定矩阵因子分析模型(PMF)进行源解析. 根据主成分分析结果,选择了 5 个因子能解释污染源的类别. 迭代运算次数为 62 次,得到较低的 Q 值 1 187.6, 14 种重金属均被归类为“Strong”(S/N > 1),所有沉积物样本的绝大部分残差在 -3 ~ 3 之间. 根据测量浓度和预测浓度之间的 R^2 系数范围在 0.50 ~ 0.99 之间,表明 PMF 模型具有合理预测能力. PMF 解析出的表层沉积物每个金属的源成分谱图显示在图 6 中. 表 6 总结得出 5 个因子的贡献率分别为 17.72%、19.09%、16.73%、15.77% 和 30.70%. 这一结果与 APCS-MLR 来源分配结果基本一致. 因子 1 对 Cu 和 Zn 的相对贡献较高,分别为 59.13% 和 40.55%,它可以被视为采矿活动,许溪和芗溪流域的沉积物富集了较高含量的 Cu 和 Zn,福建沿海地区和流域上游分布着众多小型铅锌矿^[43],矿石开采的废水、废渣和粉尘会通过地表径流进入流域水体造成一定的影响,再在水体沉积物中富集. 九龙江河口区沉积物的 Cu 和 Zn 大多来源

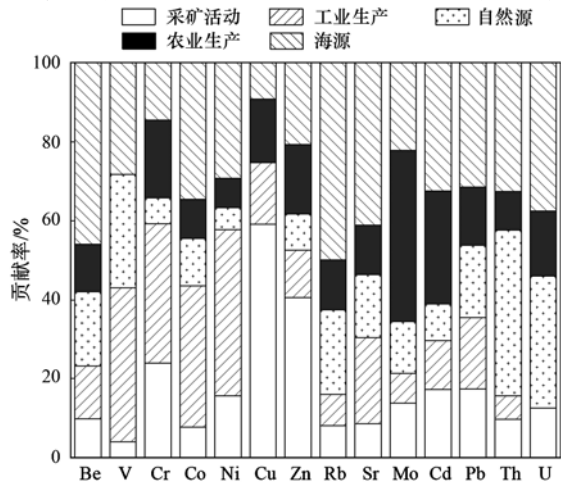


图 6 基于 PMF 的各因子对沉积物中重金属含量分布的贡献率
Fig. 6 Contribution rate of each factor based on PMF to the distribution of heavy metal contents in sediments

于铅锌矿^[44],土壤中的 Cu、Zn 和 Pb 的含量也较高^[45]. 因子 2 对 V、Cr、Co 和 Ni 为主要贡献. V 和 Ni 主要用于电镀、合金生产和钢铁制造等^[46], Cr 主要用于金属表面处理和皮革行业等^[47]. 含 Co 的材料,如油漆和颜料,由于其耐热、防腐蚀和强烈的视觉冲击力而广泛用于现代建筑^[48]. 杏林湾水域周边分布着一些电子电气产品生产企业,并且高含量的 Cr、Co 和 Ni 也大多集中在杏林湾区域. 因此,对于因子 2,可以被确定为工业生产源. 因子 3 对 Th 贡献率较高,为 42.1%,对 U、V 和 Rb 的贡献率分别为 33.48%、28.74% 和 21.37%,这些元素的平均含量与背景值相近,所以因子 3 为自然源. 因子 4 对 Cd 的贡献率也高于其他元素,同时对 Mo、Cu、Zn 和 Cr 也有一定的贡献. 在农业活动中使用的化肥含有一定量微量元素^[37]. Cu 和 Zn 又可用作牲畜饲料中的微量元素添加剂,以预防疾病和促进生长^[49]. 因此,因子 4 可作为农业活动源. 因子 5 对 Be、Rb、Sr、Cd、Pb 和 U 为主要贡献,其中对 Be 和 Rb 贡献率均超过了 45%,对 Sr 的贡献率达到 41.17%,有研究表明海水酸化引起的珊瑚礁和碳酸盐沉积物的溶解被确定为 Sr 含量增加的重要来源^[50]. Be、Rb 和 U 也可来自海岸岩石土壤的风化侵蚀,所以,因子 5 可以归结为海源.

表 6 基于 PMF 的杏林湾近郊流域水系沉积物中金属的源贡献/%
Table 6 Source contributions of heavy metals in the sediment based on the PMF/%

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
Be	9.85	13.35	18.82	12.00	45.98
V	4.01	39.05	28.74	0.00	28.20
Cr	23.94	35.31	6.51	19.70	14.55
Co	7.67	35.91	11.92	9.93	34.57
Ni	15.67	42.13	5.52	7.43	29.25
Cu	59.13	15.56	0.00	16.14	9.17
Zn	40.55	11.98	9.21	17.57	20.69
Rb	8.08	7.97	21.37	12.71	49.87
Sr	8.60	21.81	15.96	12.46	41.17
Mo	13.72	7.66	13.08	43.42	22.12
Cd	17.18	12.53	9.19	28.64	32.46
Pb	17.35	18.19	18.28	14.66	31.53
Th	9.75	5.84	42.10	9.66	32.65
U	12.55	0.00	33.48	16.41	37.57
平均贡献率	17.72	19.09	16.73	15.77	30.70

APCS-MLR 和 PMF 模型的综合结果表明,工农业生产及采矿活动是杏林湾近郊流域表层沉积物金属污染的主要来源,相比于 PMF 模型的人为源贡献率计算结果,APCS-MLR 模型计算结果较低. 原因可能是 APCS-MLR 模型的贡献率在计算过程中出现了负值,为了提高源分配的准确性,将所有负值转化为积极贡献,可能造成了其他因素的贡献降低. 两个

模型的分析结果都显示杏林湾近郊流域表层沉积物污染主要来自农业活动中施用化肥和各种工业生产. 通过采样现场调研,发现许溪和苕溪沿岸的土地利用类型主要是菜地,养殖和农村住宅用地,而且两地正在进行筑坝的施工,造成城市径流污染和农村农业面源污染交积叠加. 此外,后溪和杏林湾区域属于集美新城建设开发中心区,受到很强的人类活动干扰. 本研究联合应用 APCS-MLR 和 PMF 模型预测分析结果与研究区域的实际情况比较一致,表明两种模型结合可以成功应用于揭示多种污染源影响下的沉积物中重金属的来源贡献. 解析结果有助于及时掌握水体沉积物中的金属来源,提出针对性控制措施,更好地解决该流域的水环境问题.

3 结论

(1)平水期和丰水期杏林湾近郊流域表层沉积物中除 U、Rb 和 Mo 之外的元素平均含量均超出土壤背景值. 其中, Cd 和 Cu 元素的总平均含量在平水期时分别达到了背景值的 10.8 倍和 8.9 倍,在丰水期时分别达到了背景值的 8.6 倍和 7.6 倍. 两个时期中 Cr、Cu、Zn、Mo 和 Cd 含量的变异系数较大 (>0.4),其余元素 Be、V、Co、Rb、Sr、Pb 和 U 的含量变异系数较小 (<0.4). 与平水期相比,Co 的变异系数有所增加,Ni 和 Th 的变异系数则有所下降. 大多数元素在苕溪流域沉积物的浓度远远高于其他采样区域. 富集系数结果显示,丰水期的整体区域沉积物中金属的富集程度相比于平水期有所下降. Cd 和 Cu 在两个时期的区域整体富集程度均为显著富集. 大部分元素的 EF 值高于 1.5,即主要受到非自然风化输入的影响,且在苕溪流域的富集程度最高. 因此,需加强苕溪流域的重金属污染控制.

(2)相关性分析、聚类分析和主成分分析的结果表明,杏林湾近郊流域表层沉积物的重金属可以分为 5 类. 第一类为 Be、Rb、Th 和 U,代表自然来源;第二类为 Ni、Cu、Zn 和 Pb,主要来源于采矿活动;第三类为 Mo 和 Cr,主要来源于工业生产活动;第四类为 V、Co 和 Sr,这 3 个元素有独立来源,主要来源于海源. Cd 单独为一类,有特殊的来源,主要来源于农业活动.

(3)PCA 和 APCS-MLR 模型对杏林湾近郊流域表层沉积物的污染源定性定量结果显示,人类活动排放源的贡献率为 47.93%,其中工业生产与采矿活动的贡献率为 32.62%,农业活动的贡献率为 15.31%;自然输入的贡献率为 52.07%,其中自然源和海源的贡献率分别为 36.13% 和 15.94%. 相较于 APCS-MLR,PMF 模型的解析结果将人类活动排

放源细分为 3 种源:采矿活动、工业生产和农业活动,贡献率分别为 17.72%、19.09% 和 15.77%;自然输入的贡献率为 47.43%,其中自然源和海源的贡献率分别为 16.73% 和 30.7%.

(4)结合 APCS-MLR 和 PMF 模型的源解析结果取得了良好的效果,两种方法分析结果相互印证,相互补充. APCS-MLR 模型能够有效进行来源识别和分配,但与 PMF 模型相比,识别源较少且存在负值对源分配的干扰. 综合解析结果表明,PMF 模型对污染源定性定量分析结果更符合实际情况,因此 PMF 可能更适用于有多个排放源污染的沿海近郊流域的污染源解析.

参考文献:

- [1] Biruk L N, Moreton J, de Iorio A F, *et al.* Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the Matanza-Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **135**: 302-311.
- [2] Akindele E O, Omisakin O D, Oni O A, *et al.* Heavy metal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110153.
- [3] Yao W M, Hu C Y, Yang X L, *et al.* Spatial variations and potential risks of heavy metals in sediments of Yueqing Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, **173**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112983.
- [4] Li Y Z, Chen H Y, Teng Y G. Source apportionment and source-oriented risk assessment of heavy metals in the sediments of an urban river-lake system [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **737**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140310.
- [5] Zhang X K, Li B L, Deng J M, *et al.* Regional-scale investigation of dissolved organic matter and lead binding in a large impacted lake with a focus on environmental risk assessment [J]. *Water Research*, 2020, **172**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115478.
- [6] Sun X S, Fan D J, Liu M, *et al.* Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 938-949.
- [7] Jia Z Z, Li S Y, Liu Q X, *et al.* Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): the effect of water density stratification associated with salinity [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **287**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117277.
- [8] Wang Z F, Zhou J Y, Zhang C, *et al.* A comprehensive risk assessment of metals in riverine surface sediments across the rural-urban interface of a rapidly developing watershed [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **245**: 1022-1030.
- [9] Karstens S, Buczek U, Jurasinski G, *et al.* Impact of adjacent land use on coastal wetland sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 337-348.
- [10] Oujidi B, Tahri M, Layachi M, *et al.* Effects of the watershed on the seasonal variation of the surface water quality of a post-restoration coastal wetland: the case of the Nador lagoon (Mediterranean sea, Morocco) [J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2020, **35**, doi: 10.1016/j.rsma.2020.101127.
- [11] 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 等. 梅江流域清凉山水库沉积物重

- 金属污染、生态风险评价及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5410-5418.
- Jiang T, Lin W W, Cao Y J, *et al.* Pollution and ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals in sediments of Qingliangshan reservoir in the Meijiang Basin [J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5410-5418.
- [12] 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 九龙江近岸表层沉积物重金属污染评价及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1218-1225.
- Lin C Q, Hu G R, Yu R L, *et al.* Pollution assessment and source analysis of heavy metals in offshore surface sediments from Jiulong River[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(4): 1218-1225.
- [13] Zhang H, Cheng S Q, Li H F, *et al.* Groundwater pollution source identification and apportionment using PMF and PCA-APCA-MLR receptor models in a typical mixed land-use area in Southwestern China [J]. Science of the Total Environment, 2020, **741**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140383.
- [14] Li Y Y, Gao B, Xu D Y, *et al.* Hydrodynamic impact on trace metals in sediments in the cascade reservoirs, North China[J]. Science of the Total Environment, 2020, **716**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136914.
- [15] Salim I, Sajjad R U, Paule-Mercado M C, *et al.* Comparison of two receptor models PCA-MLR and PMF for source identification and apportionment of pollution carried by runoff from catchment and sub-watershed areas with mixed land cover in South Korea [J]. Science of the Total Environment, 2019, **663**: 764-775.
- [16] 梁发超, 刘浩然, 刘诗苑, 等. 闽南沿海景观生态安全网络空间重构策略——以厦门市集美区为例[J]. 经济地理, 2018, **38**(9): 231-239.
- Liang F C, Liu H R, Liu S Y, *et al.* Spatial restructuring countermeasures of landscape ecological security network in Southern Fujian: a case study of Jimei district in Xiamen [J]. Economic Geography, 2018, **38**(9): 231-239.
- [17] Yang L J, Ma X C, Luan Z D, *et al.* The spatial-temporal evolution of heavy metal accumulation in the offshore sediments along the Shandong Peninsula over the last 100 years: anthropogenic and natural impacts[J]. Environmental Pollution, 2021, **289**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117894.
- [18] 龙邹霞, 余兴光, 王金坑, 等. 厦门杏林湾现代沉积速率及其影响因素研究[J]. 海洋学报, 2007, **29**(6): 155-160.
- Long Z X, Yu X G, Wang J K, *et al.* Modern sedimentation rates and their influencing factors in the China's Xinglin Bay[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2007, **29**(6): 155-160.
- [19] 马丽, 李吉鹏, 陆志强. 厦门杏林湾表层沉积物重金属污染特征及潜在生态风险评价[J]. 生态科学, 2013, **32**(2): 212-217.
- Ma L, Li J P, Lu Z Q. Pollution characteristics and potential ecological toxicity assessment of heavy metals in surface sediments of Xinglin Bay, Xiamen[J]. Ecological Science, 2013, **32**(2): 212-217.
- [20] Guo Z F, Yan C Z, Wang Z S, *et al.* Quantitative identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches[J]. Chemosphere, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125364.
- [21] 刘纪远, 宁佳, 匡文慧, 等. 2010-2015 年中国土地利用变化的时空格局与新特征[J]. 地理学报, 2018, **73**(5): 789-802.
- Liu J Y, Ning J, Kuang W H, *et al.* Spatio-temporal patterns and characteristics of land-use change in China during 2010-2015 [J]. Acta Geographica Sinica, 2018, **73**(5): 789-802.
- [22] Hossain Bhuiyan M A, Chandra Karmaker S, Bodrud-Doza M, *et al.* Enrichment, sources and ecological risk mapping of heavy metals in agricultural soils of Dhaka district employing SOM, PMF and GIS methods[J]. Chemosphere, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128339.
- [23] Angelidis M O, Aloupi M. Metals in sediments of Rhodes Harbour, Greece[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **31**(4-12): 273-276.
- [24] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [25] Wang X J, Fu R L, Li H L, *et al.* Heavy metal contamination in surface sediments: a comprehensive, large-scale evaluation for the Bohai Sea, China[J]. Environmental Pollution, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.113986.
- [26] Liu L L, Dong Y C, Kong M, *et al.* Insights into the long-term pollution trends and sources contributions in Lake Taihu, China using multi-statistic analyses models [J]. Chemosphere, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125272.
- [27] Meng L, Zuo R, Wang J S, *et al.* Apportionment and evolution of pollution sources in a typical riverside groundwater resource area using PCA-APCS-MLR model[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2018, **218**: 70-83.
- [28] Yan B, Xu D M, Chen T, *et al.* Leachability characteristic of heavy metals and associated health risk study in typical copper mining-impacted sediments[J]. Chemosphere, 2020, **239**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124748.
- [29] Fei L L, Chan L Y, Bi X H, *et al.* Effect of cloud-to-ground lightning and meteorological conditions on surface NO₃ and O₃ in Hong Kong[J]. Atmospheric Research, 2016, **182**: 132-141.
- [30] Magesh N S, Tiwari A, Botsa S M, *et al.* Hazardous heavy metals in the pristine lacustrine systems of Antarctica: insights from PMF model and ERA techniques[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **412**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125263.
- [31] Lv J S. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils [J]. Environmental Pollution, 2019, **244**: 72-83.
- [32] Proshad R, Kormoker T, Abdullah Al M, *et al.* Receptor model-based source apportionment and ecological risk of metals in sediments of an urban river in Bangladesh [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127030.
- [33] Dingle J H, Kohl L, Khan N, *et al.* Sources and composition of metals in indoor house dust in a mid-size Canadian city [J]. Environmental Pollution, 2021, **289**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117867.
- [34] 訾鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 等. 洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5355-5363.
- Zi X Y, Zhang M, Gu X H, *et al.* Impact of enclosure culture on heavy metal content in surface sediments of Hongze Lake and ecological risk assessment[J]. Environmental Science, 2021, **42**(11): 5355-5363.
- [35] Fernández S, Cotos-Yáñez T, Roca-Pardiñas J, *et al.* Geographically weighted principal components analysis to assess diffuse pollution sources of soil heavy metal: application to rough mountain areas in Northwest Spain[J]. Geoderma, 2018, **311**: 120-129.
- [36] Nguyen Q T, Skov H, Sørensen L L, *et al.* Source apportionment of particles at Station Nord, North East Greenland during 2008-

- 2010 using COPREM and PMF analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(1): 35-49.
- [37] Wang Y Z, Duan X J, Wang L. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution; case study in Jiangsu Province [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **710**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134953.
- [38] 张国忠, 崔阳, 潘月鹏, 等. 渤海湾大气金属元素沉降和来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(8): 2708-2716.
Zhang G Z, Cui Y, Pan Y P, *et al.* Deposition fluxes and source apportionment of atmospheric trace metals in the Bohai Bay [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(8): 2708-2716.
- [39] 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2304-2312.
Sun J W, Hu G R, Yu R L, *et al.* Tracing Sources of heavy metals in the soil profiles of drylands by multivariate statistical analysis and lead isotope [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2304-2312.
- [40] 王帅, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源 [J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(10): 1110-1118.
Wang S, Hu G R, Yu R L, *et al.* Pollution assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments from Jiulong River Estuary [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(10): 1110-1118.
- [41] 邢小蕾, 刘凌, 燕文明, 等. 底栖动物降解对沉积物 Co 释放的影响 [J]. *水电能源科学*, 2021, **39**(6): 46-49.
Xing X L, Liu L, Yan W M, *et al.* Effects of macrozoobenthos decomposition on Co release from sediments [J]. *Water Resources and Power*, 2021, **39**(6): 46-49.
- [42] Jin G Q, Fang W, Shafi M, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soil with application of APCS-MLR model: a pilot study for restoration of farmland in Shaoxing City Zhejiang, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **184**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109495.
- [43] 刘兰英, 涂杰峰, 黄薇, 等. 福建闽西矿区周边土壤 Cd、Pb、Cr 含量及风险评价 [J]. *福建农业学报*, 2017, **32**(1): 68-74.
Liu L Y, Tu J F, Huang W, *et al.* Monitoring and risk assessment on heavy metals in soil at a mining area in Fujian [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2017, **32**(1): 68-74.
- [44] 林承奇, 陈枫桦, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型解析九龙江河口表层沉积物重金属来源 [J]. *地球与环境*, 2020, **48**(4): 443-451.
Lin C Q, Chen F H, Hu G R, *et al.* Source apportionment of heavy metals in surface sediments of the Jiulong River Estuary based on Positive Matrix Factorization [J]. *Earth and Environment*, 2020, **48**(4): 443-451.
- [45] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 430-437.
Huang H B, Lin C Q, Hu G R, *et al.* Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong River Basin based on Positive Matrix Factorization [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 430-437.
- [46] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2881-2888.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, *et al.* Characteristics and source apportionment of metals in the dustfall of Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2881-2888.
- [47] 何小庆, 方子遥, 陈国俊, 等. 小清河及渤海地区底泥沉积物的 Cr 同位素研究 [A]. 见: 2016 中国地球科学联合学术年会论文集(三十六)——专题 69: 金属稳定同位素地球化学进展、专题 70: 变质作用过程的观察与模拟、专题 71: 花岗岩——从纳米到岩石 [C]. 北京: 中国地球物理学会, 2016. 13.
- [48] 胡梦珺, 李春艳, 李娜娜, 等. 基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2457-2468.
Hu M J, Li C Y, Li N N, *et al.* Using the matter-element extension model to assess heavy metal pollution in topsoil in parks in the main district park of Lanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2457-2468.
- [49] Martín J A R, Arias M L, Corbí J M G. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 1001-1012.
- [50] Nour H E, El-Sorogy A S, Abd El-Wahab M, *et al.* Contamination and ecological risk assessment of heavy metals pollution from the Shalateen coastal sediments, Red Sea, Egypt [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **144**: 167-172.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPSP) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.4} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)