

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序	郝郑平(477)
我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响	陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)
基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例	胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)
南京工业挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估	张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)
某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种	武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)
某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析	胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)
某典型石化工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征	毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)
杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征	卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)
秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征	虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)
浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数	杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)
汽车制造企业恶臭来源及影响分析	石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)
典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价	高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)
成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价	李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)
上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析	蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)
江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	夏思佳,刘倩,赵秋月(592)
江门市人为源挥发性有机物排放清单	陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)
长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布	刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)
北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单	黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)
公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱	胡志远,林骝骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)
生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究	褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)
低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解	郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)
水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价	陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)
城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征	许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)
不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价	佟瑞鹏,张磊(663)
家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价	佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)
研究报告	
北京市 PM _{2.5} 时空分布特征及其与 PM ₁₀ 关系的时空变异特征	杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)
小型池塘水-气界面 CH ₄ 冒泡通量的观测	张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)
中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险	王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)
铁岭市河流氮素时空分布及源解析	杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)
基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征	刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)
宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价	徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)
巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价	吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)
广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性	蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)
内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制	郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)
河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程	徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)
降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析	刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)
城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系	梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)
三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征	张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)
基于污染评价的地下水中优控污染物筛选	赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)
硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响	陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)
活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能	孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)
三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制	马福臻,周少奇,刘泽珺,支亮亮,周璇(828)
MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制	许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)
污水厂二级出水中难降解有机物的臭氧化特性	侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)
染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测	孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)
污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试	李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)
间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响	刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)
好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响	李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)
处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻	蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)
基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价	姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)
西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价	刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)
开封城市土壤磷素组成特征及流失风险	白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)
电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价	尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)
上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价	孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)
四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征	迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)
硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控	李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)
电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例	严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性

蓝小龙^{1,2}, 宁增平^{1*}, 肖青相^{1,2}, 黄正玉^{1,2}, 刘意章¹, 肖唐付^{1,3}, 赵彦龙^{1,4}, 吴世良⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广州大学环境科学与工程学院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006; 4. 珠江流域水环境监测中心, 广州 510611)

摘要: 系统采集广西龙江 33 个表层沉积物样品, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析测定沉积物样品中重金属含量及其潜在生物可利用态含量, 结合富集因子 (EF) 污染评价方法、Pearson 相关性分析与主成分 (PCA) 分析等统计方法, 查明了龙江表层沉积物中重金属 (As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl) 的污染现状、可能来源及其生物有效性。结果表明, 龙江表层沉积物中存在不同程度的重金属 (As、Cd、Pb、Sb 和 Zn) 污染现象, 它们的最大值分别可达 67.0、7.42、227、229 和 807 mg·kg⁻¹。而 Tl 含量较低, 变化范围较小。重金属污染区域主要集中在干流龙江河中下游、支流大环江下游以及东小江。重金属污染程度大小依次为 Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl。As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 主要来源于有色金属开采和冶炼工业、城市生活污水以及农业活动等人为源, 而 Tl 主要来源于矿物、岩石自然风化等自然源。沉积物中重金属的生物有效性主要受到来源控制。重金属高生物有效性区域主要集中在人为污染强烈的区域 (干流中下游和大环江下游), 其中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的平均生物可利用态比例分别达到 26%、51%、49%、38% 和 47%。龙江沉积物中重金属的高富集系数以及高生物有效性极可能对龙江生态系统造成极高的潜在危害。

关键词: 重金属; 空间分布; 来源; 生物有效性; 龙江

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0748-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705288

Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China

LAN Xiao-long^{1,2}, NING Zeng-ping^{1*}, XIAO Qing-xiang^{1,2}, HUANG Zheng-yu^{1,2}, LIU Yi-zhang¹, XIAO Tang-fu^{1,3}, ZHAO Yan-long^{1,4}, WU Shi-liang⁴

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. Water Resources Protection Bureau of Pearl River Water Resources Commission, Guangzhou 510611, China)

Abstract: In order to evaluate the pollution status, possible sources, and bioavailability of heavy metals (As, Cd, Pb, Sb, Zn, and Tl), 33 surface sediments were collected from Longjiang River, Southern China. The total concentrations and potential bioavailable concentrations of the heavy metals were analyzed using ICP-MS. Enrichment factors (EFs), Pearson correlation analysis, and principal component analysis (PCA) were used to further assess their pollution degree and potential sources. Results showed that the surface sediments of Longjiang River have been suffering heavy metal (As, Cd, Pb, Sb, and Zn) pollution to different degrees. The maximum concentrations of As, Cd, Pb, Sb, and Zn were 67.0, 7.42, 227, 229, and 807 mg·kg⁻¹, respectively, while the Tl concentration were very low, with little variation. Moreover, the polluted sites were mostly located in the mid-lower of the main stem and in tributaries (Dongxiaojiang and downstream of Dahuanjiang), and the pollution degree of the heavy metals, in a descending order, were Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl. Pearson correlation analysis and PCA indicated that As, Cd, Pb, Sb, and Zn predominantly originated from anthropogenic inputs, including nonferrous metal mining and smelting, municipal sewage, and agricultural activities, and Tl mostly derived from natural rock weathering. The bioavailability of heavy metals in the sediments tended to be controlled by their sources. The percentages of bioavailable heavy metals (As, Cd, Pb, Sb, and Zn) in the highly anthropogenic impacted areas (the mid-lower of the main stem and downstream of Dongxiaojiang tributary) were also high, with the average percentages of bioavailable As, Cd, Pb, Sb, and Zn of 26%, 51%, 49%, 38%, and 47%, respectively. High EF values and high bioavailable percentages of heavy metals easily and greatly cause high ecological risk of Longjiang River.

Key words: heavy metals; spatial distribution; sources; bioavailability; Longjiang River

收稿日期: 2017-05-29; 修订日期: 2017-08-28

基金项目: 水利部公益性行业科研专项 (201501011); 环境保护公益性行业科研专项 (201509051); 国家自然科学基金项目 (41103080); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2010] 2235 号)

作者简介: 蓝小龙 (1990 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为毒害元素水环境地球化学, E-mail: lanxiaolong@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者, E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn

重金属在表生环境中不易降解, 但易在生物体中累积, 造成生物体发生各种毒害反应^[1]. 因此, 重金属在表生环境中的来源、迁移、转化、累积及归宿等科学问题一直被学术界关注^[2~6]. 河流是地表环境中重金属累积和扩散的重要场所之一. 近年来, 矿产资源的开发利用导致大量重金属进入河水环境中, 最终在沉积物中蓄积. 然而, 当河流水环境的物理化学条件发生改变时, 在水系沉积物中蓄积的重金属有可能再次被释放到水体中, 造成水体的二次污染^[7]. 可见, 水系沉积物既是表生环境中重金属重要的“汇”, 又是重要的“源”^[8].

广西龙江是珠江上游的重要支流, 其干流有 84% 河段流经被誉为“有色金属之乡”的河池市境内. 龙江是河池市和柳州市重要的居民饮用和农业灌溉水源地, 其水体水质好坏将直接影响到流域内数百万居民饮水安全. 近年来, 流域内快速增长的有色金属开采与冶炼等工业活动已对龙江水环境造成了严重的重金属污染问题. 尤其是 2012 年 1 月龙江河发生突发性 Cd 污染事件, 约 21 t 的 Cd 被排放到龙江河中^[9], 对流域水体水质安全构成了极大的威胁.

尽管前人已经对龙江水体和沉积物的重金属污染状况^[9~11]、生物群落与多样性^[12]等方面开展了研究, 但针对龙江重金属的来源、迁移、转化及归宿等的环境地球化学过程规律的系统研究仍缺乏清晰的认识. 因此, 本文以龙江表层沉积物为研究对象, 通过查明重金属的空间分布特征, 探讨重金属的潜在来源, 确定重金属的生物有效性, 以期对龙江重金属的污染防治提供科学参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

龙江位于云贵高原东南麓, 起源于贵州省东南部, 流经广西南丹县、河池市、宜州市和柳州市, 全长约 367 km, 最终在宜州市凤山镇与柳江汇合^[13] (图 1). 龙江属于降雨补给型河流, 流域面积达 16 878 km², 多年平均年径流量 132 亿 m³, 是西江柳江水系第一大支流^[13]. 龙江有三条较大支流: 大环江、小环江和东小江, 它们多年平均年径流量分别为 21.6、23.14 和 7.62 亿 m³^[13]. 龙江处在南岭东西向成矿带与丹池北西向成矿带叠加部位, 具有良好的成矿地质条件, 流域内矿产资源丰富, 主要有煤矿、有色金属矿和稀有金属矿, 其中有色金属总储量达 1.3 亿 t^[13].

1.2 样品采集与测试

采样位置如图 1 所示. 采样时间为 2015 年 7 月, 共采集了 33 个表层沉积物样品 (其中干流 18 个; 支流东小江 5 个、小环江 6 个和大环江 4 个). 表层沉积物样品选取在河流回水湾处用抓斗式沉积物采样器抓取 3 次, 将 3 次所采集样品混合作为一个样点样品 (沉积物厚度约 10~20 cm), 样品装入自封袋后冷藏保存后运回实验室.

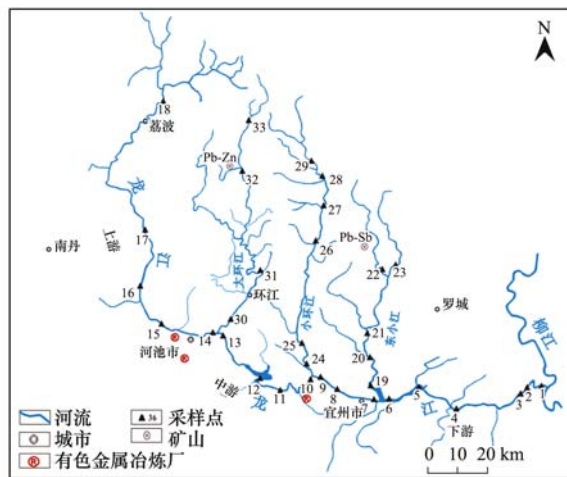


图 1 龙江流域采样点位示意

Fig. 1 Sketch map of the study area and sampling locations

沉积物样品总体表现为泥质黏土, 存在少许颗粒较大的砾石以及生物残体等. 样品在自然风干后剔除大颗粒物砾石和动植物残体, 混匀, 用玛瑙研钵研磨过筛至 ≤ 200 目. 用四酸消解方法 ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$) 消解后, 重金属元素 (As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl) 和主量元素 (Ti) 分别采用 ICP-MS (Agilent 7700x, USA) 和 ICP-OES (Thermo Scientific iCAP6500, Germany) 测试. 所有测试数据的误差在 95% 置信水平上. As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和 Ti 的检测限分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.005%. 实验空白均在仪器检测限以下. 标准物质 (GBM398-4c、GBM908-10 和 MRGeo08) 回收率在 95%~110% 之间.

1.3 生物可利用态提取实验

相对于沉积物中重金属总量, 生物可利用部分的重金属含量更能反映其生物有效性. 重金属的生物可利用性受元素的赋存形态控制^[14]. 目前, 已有众多关于沉积物中的重金属潜在生物可利用态的提取方法, 常采用的萃取剂主要有强有机络合剂、无机盐类、无机弱酸、无机强酸等^[15]. 其中, $0.75 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 被认为能够有效地提取沉积物

中生物可利用态部分的重金属含量^[14]。生物可提取态重金属提取实验的简要流程如下:准确称取 50 mg±0.05 mg 样品于 50 mL 离心管中,加入 50 mL 0.75 mol·L⁻¹的硝酸,静置 0.5 h 后,密封并振荡 16 h。然后离心(4 000 r·min⁻¹, 10 min),取上清液用 0.45 μm 孔径的醋酸纤维滤头过滤至 15 mL 离心管中,冷藏备用^[14]。最后,用 ICP-MS (Agilent 7700x, USA) 测试 As、Cd、Pb、Sb、Tl 和 Zn 重金属含量。本次研究中重金属残余态的含量采用重金属总含量减去其潜在生物可利用态含量得出。

1.4 富集系数

富集系数(EF)被广泛运用于评价沉积物或土壤中重金属的污染程度的研究^[3, 16~18]。一般用于重金属标准化的元素有:Al、Fe、Mn、Sc、Ti 和 Zr 等^[3, 17, 19, 20]。本文选取 Ti 作为标准化元素,因为 Ti 属于惰性元素,在次生环境中通常不活跃。富集系数的计算公式如下:

$$EF = [(C_n/C_{Ti})_{\text{样品}}]/[BE_n/BE_{Ti}]_{\text{背景}}$$

式中, C_n 和 C_{Ti} 分别为样品中重金属 n 与 Ti 的含量, BE_n 和 BE_{Ti} 分别为参照背景值中重金属 n 和 Ti

的含量值。本研究采用我国广西土壤重金属平均背景含量作为参照背景值^[21]。龙江表层沉积物中重金属的污染等级划分参照 Sutherland 提出的划分标准(表 1)^[18]。

1.5 数据处理

所有数据利用 Excel 软件进行分析处理。此外,使用软件 SPSS 18.1 对表层沉积物中重金属的含量进行 Pearson 相关性分析和主成分分析(PCA)。

表 1 富集因子和污染等级^[18]

Table 1 Enrichment factors and class of pollution		
富集系数	富集程度	污染等级
EF < 2	无或低富集	无或低
2 < EF < 5	中度富集	中度
5 < EF < 20	显著富集	偏高
20 < EF < 40	强富集	高
EF > 40	极强富集	极高

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中重金属含量特征

由表 2 可见,表层沉积物中有害元素 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的含量变化范围均较大,说明存在

表 2 龙江表层沉积物重金属含量范围与平均值/mg·kg⁻¹

Table 2 Ranges and average concentrations of heavy metals in the surface sediments of Longjiang River/mg·kg ⁻¹							
地点	项目	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl
干流	范围	15.7~45.2	0.38~7.42	20.9~192	2.65~23.7	60~558	0.28~1.36
	平均值	27.4	3.40	76.7	11.4	262	0.78
	标准差	8.2	2.06	48.0	6.6	52	0.29
	变异系数/%	29.8	60.5	62.5	58.4	51.9	37.2
东小江	范围	15.3~40.3	0.04~0.44	29.5~41.0	2.15~77.8	46~170	0.91~1.43
	平均值	29.2	0.26	36.6	36.2	121	1.10
	标准差	10.4	0.17	4.7	27.4	46	0.20
	变异系数/%	30.5	63.3	12.8	75.6	38.4	18.6
小环江	范围	12.7~23.9	0.18~0.64	20.0~43.6	2.26~6.21	72~129	0.39~1.31
	平均值	17.1	0.31	30.7	1.95	101	0.71
	标准差	4.6	0.18	9.0	1.75	27	0.32
	变异系数/%	26.9	59.4	29.3	44.3	26.5	45.5
大环江	范围	14.2~67.0	0.12~2.15	24.4~227	1.55~229	107~807	0.30~0.80
	平均值	31.2	0.71	84.2	59.1	301	0.49
	标准差	24.9	0.97	96.0	113	339	0.22
	变异系数/%	79.8	138	114	192	113	44.5
龙江	平均值	25.9	2.00	61.5	19.3	211	0.78
	标准差	11.5	2.13	50.4	40.6	163	0.31
	变异系数/%	36.2	110	73.5	121	65.3	39.9
广西土壤背景值 ^[21]	平均值	20.5	0.267	24.0	2.93	75.6	0.782
珠江 ^[23]	平均值	—	1.72	102.6	—	383.4	—
长江 ^[24, 25]	平均值	25.4	2.46	60	0.5~2.7	174	—
黄河 ^[26]	平均值	13.68	—	26.39	—	89.8	—
珠江入海口 ^[27]	平均值	17.42	0.19	40.51	—	109.09	—
三峡水库 ^[28]	平均值	14.3	0.87	48.08	—	161.3	—
Gardon 河(法国) ^[29]	平均值	33.6	0.47	66.1	8.7	146	1.0
Tubarão 河(巴西) ^[30]	平均值	5.35	—	13.9	0.13	56.5	0.21

额外人为源或地质源重金属输入。龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 的平均含量均高于广西土壤地球化学背景值^[21], 其中, Cd 的平均含量高出背景值约 7.5 倍, Sb 高出背景值约 6.6 倍, 其次 As、Pb、Zn 分别高出背景值 1.3、2.2、2.8 倍; 而 Tl 则与背景值相当。此外, 龙江表层沉积物中除了 As 和 Tl 含量变异系数略低外, Cd、Pb、Sb 和 Zn 的变异系数均远大于 36%, 分别为 110%、73%、121% 和 65.3%, 据 Wilding 对变异系数的分类法则^[22], 均属于高度变异, 表明这些元素在龙江沉积物中分布极不均匀, 可能受到区域高地球化学背景或人为活动的影响。

相比国内其他河流, 龙江表层沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 平均含量均要低于珠江平均值^[23]; 与长江相比, As、Cd、Pb 和 Zn 的平均含量相当, 但 Sb 含量要高出一个数量级以上^[24, 25]; 与黄河相比, As、Pb 和 Zn 平均含量均相对较高^[26]; 此外, As、Cd、Pb 和 Zn 平均含量均高于珠江入海口和三峡水库^[27, 28]。总体而言, 由于龙江受周边重金属高地质背景和活跃的有色金属矿业活动直接或间接影响, 造成大量重金属在龙江沉积物中富集。因此, 相对于长江和黄河, 龙江重金属含量相对偏高; 而与珠江相比, 由于珠江也受到更为强烈和多元的矿业等人为活动的影响, 造成重金属在珠江沉积物中富集程度比龙江更显著。此外, 与世界其他河流相比, 龙江表层沉积物中 As、Pb 和 Tl 平均含量要低于受到金属采矿活动影响的法国 Gardon 河, 但 Cd、Sb 和 Zn 平均含量相对较高^[29]; 与长期受煤矿开采影响的巴西 Tubarão 河口相比, 龙江 As、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的平均含量均较高^[30]。

2.2 表层沉积物中重金属的空间变化特征

由图 2 可见, As 和 Tl 在干流和东小江、小环江、大环江等三条支流表层沉积物中平均含量相当, 接近背景值; 而 Cd、Pb、Sb 和 Zn 的平均含量均相差较大。其中, 干流中 Cd 平均含量最高, 达 $3.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其次为支流大环江, 小环江和东小江则相对降低; Pb 和 Zn 的平均含量大小则依次为大环江 > 干流 > 东小江 > 小环江; Sb 的平均含量大小则依次为大环江 > 东小江 > 干流 > 小环江。

龙江干流及其支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属的空间变化特征如图 3 所示。除了 Tl 的含量较低且变化范围小之外, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的含量从上游到下游大体上呈现出升高→降低→再升高→降低的变化趋势。具体表现

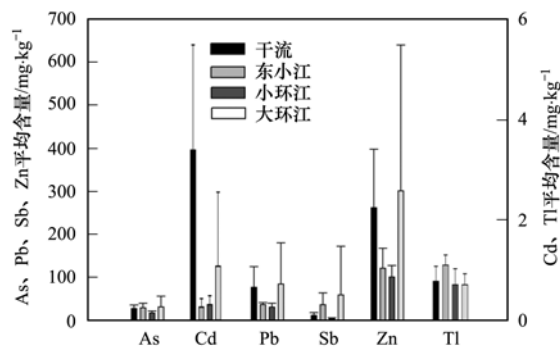


图 2 干流和支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属平均含量

Fig. 2 Average concentrations of heavy metals in the surface sediments of the main stream and tributaries (Dongxiaojiang River, Xiaohuanjiang River and Dahuanjiang River) of Longjiang River

为:首先在中游 14 号点位(流经河池市区后)与 13 号点位(大环江汇入后)处沉积物中重金属含量显著升高, 随后逐渐降低; 其次, 在下游的 4 号点位(流经宜州市后)与 5 号点位(东小江汇入后)处重金属含量再次明显上升(图 3), 随后又逐渐降低。

东小江中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 含量变化范围较大(图 3)。其中 As、Pb、Sb 和 Zn 的含量变化趋势大体相似, 主要表现为在 22 和 21 号点位含量明显增加, 分别达到 40.3 、 77.8 、 41.0 和 $170 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随后逐步降低。此外, Cd 和 Tl 含量变化较小, 基本与背景值水平相当。

小环江中, As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 等 6 种重金属含量均较低, 变化范围较小(图 3)。但在大环江中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 均大体呈现出从上游到下游上升的趋势(图 3), 并在汇入干流前(30 号点位)达到最大值, 分别为 67.0 、 3.30 、 227 、 229 和 $807 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中, As、Pb、Sb 和 Zn 的含量为流域最高值。另外, 大环江中 Tl 含量较低, 与背景值相当。

2.3 表层沉积物中重金属污染评价

龙江表层沉积物中重金属富集系数如图 4 所示。一般地, 当沉积物中重金属的 $EF < 2$ 时, 那么其含量的差异性可被认为是由于样品中天然矿物组成差异造成的; 反之, 则可被视为受到人为源输入影响, 并呈现不同水平的污染等级^[31]。本研究采集的 33 个样品中, As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的 EF 值分别有 39.5%、72.7%、69.7%、69.7%、71.8% 和 12.1% 的点位样品中 EF 值大于 2, 说明龙江表层沉积物中重金属(除了 Tl 之外)受到了显著的人为源输入。其中, As 有 40% 的采样点位 $EF > 2$, 达

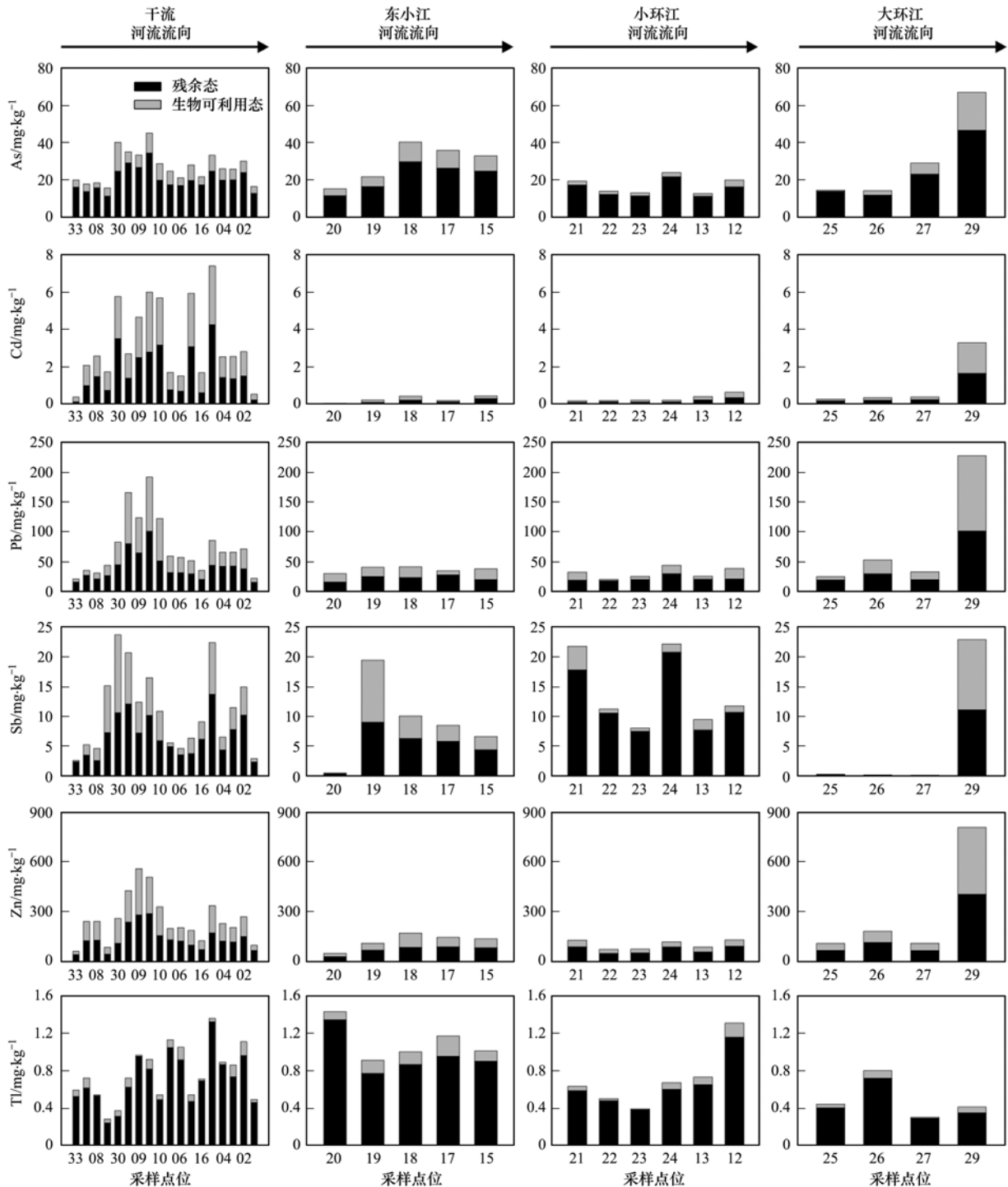


图3 龙江干流和支流(东小江、小环江和大环江)表层沉积物中重金属总含量和生物可利用态部分的变化特征

Fig. 3 Spatial distribution of total concentrations and bioavailable concentrations of heavy metals in the surface sediments of the main stream and tributaries of Longjiang River

到中度-偏高污染等级; Cd 分别有 55% 和 18% 的样品 $2 < EF < 20$ 和 $EF > 20$, 达到中度-偏高污染等级和高污染等级; Pb 分别有 67% 和 3% 的样品 $2 < EF < 20$ 和 $20 < EF < 40$, 达到中度-偏高污染等级和高污染等级; Sb 则有 61% 和 9% 的样品 $EF > 2$ 和 $EF > 20$, 达到中度-偏高污染等级和高-极高污染等级;

Zn 分别有 79% 和 3% 的样品 $EF > 2$ 和 $20 < EF < 40$, 达到中度-偏高污染和高污染等级; Tl 仅有一个点位 EF 值达到 7.5, 其余点位均 ≤ 2 , 表明流域沉积物中 Tl 污染较低或无污染. 总体而言, 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的污染程度大小顺序依次为: $Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl$. 空间

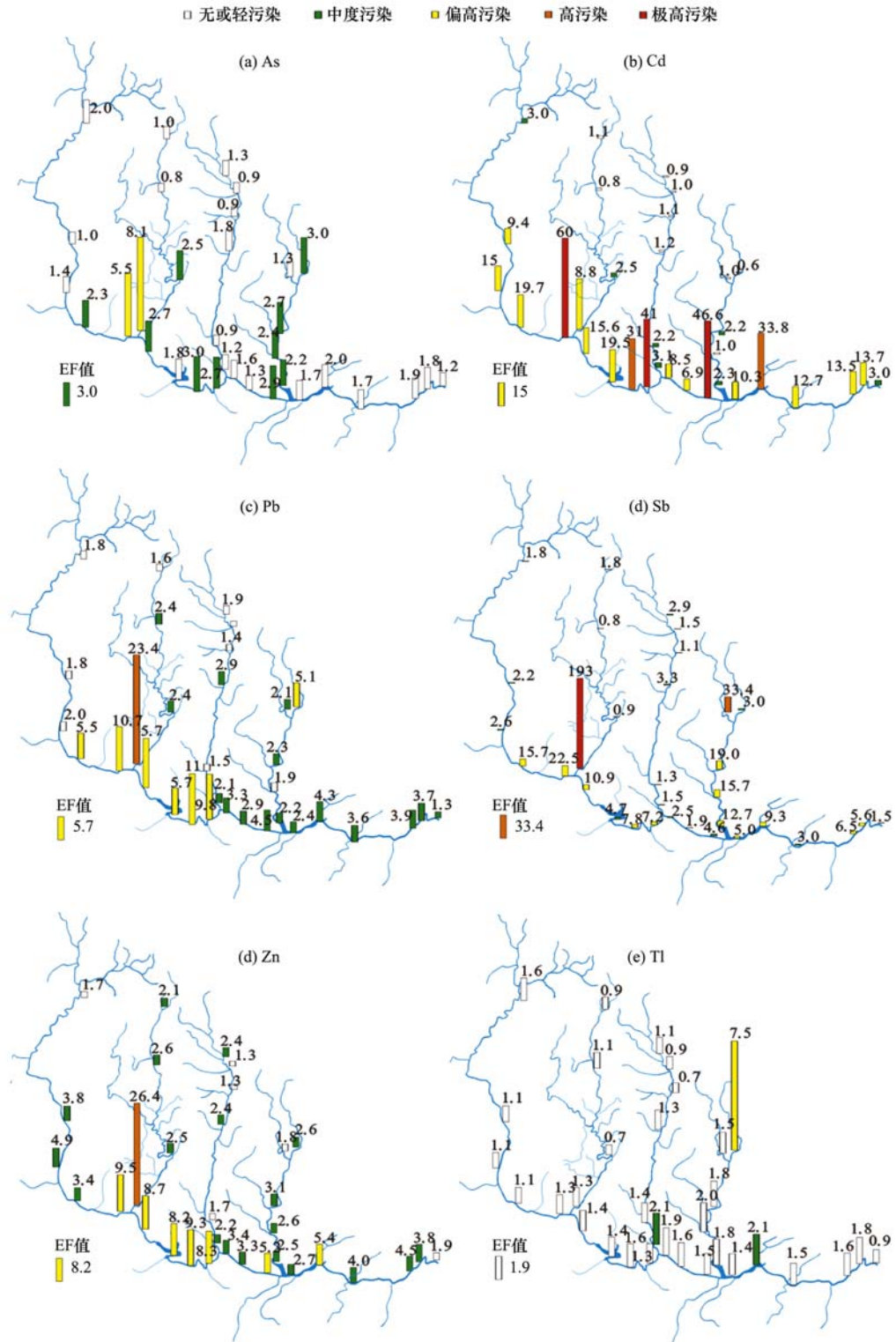


图 4 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Ti 的 EF 值柱状分布

Fig. 4 Histogram distribution diagram of heavy metal (As, Cd, Pb, Sb, Zn and Ti) EF values in the surface sediments of Longjiang River

上, As、Cd、Pb、Sb、Zn 更倾向于在干流中下游和大环江下游河段富集; 另外, 东小江中 As 和 Sb 也相对较富集.

2.4 重金属来源分析

龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Ti 和

Ti 等元素间 Pearson 相关性分析结果列于表 3 中. 结果显示, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 之间呈现显著正相关, 说明它们之间具有同源性特征. Ti 与其他重金属之间均不存在显著相关关系, 但与 Ti 之间呈显著正相关关系, 表明 Ti 和 Ti 之间具有同源性.

表 3 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和 Ti 含量 Pearson 相关性系数矩阵¹⁾

Table 3 Pearson coefficient matrix of elements (As, Cd, Pb, Sb, Zn, Tl and Ti) in the surface sediments of Longjiang River

	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl	Ti
As	1						
Cd	0.507 **	1					
Pb	0.795 **	0.626 **	1				
Sb	0.725 **	0.121	0.592 **	1			
Zn	0.801 **	0.637 **	0.936 **	0.638 **	1		
Tl	0.063	0.030	0.001	-0.104	0.019	1	
Ti	-0.149	-0.091	-0.087	-0.217	0.037	0.388 *	1

1) ** 表示双侧检验在 0.01 水平下相关性显著; * 表示双侧检验在 0.05 水平下相关性显著; 样品量 $n = 33$

PCA 分析已被广泛运用于探讨沉积物中重金属的来源^[32]. 基于特征值为 1 旋转得到的 PCA 分析结果列于表 4 中. 提取出前 2 个主成分 PC1 和 PC2, 两个主成分的方差分别占据总方差的 50.7% 和 20.65%, 累计方差达到 72.35%. 其中, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 在第一主成分中具有较高的载荷; Tl 和 Ti 在第二主成分中具有较高的载荷.

表 4 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn、Tl 和 Ti 含量主成分分析 (PCA)

Table 4 Principal component analysis (PCA) of heavy metal (As, Cd, Pb, Sb, Zn, Tl and Ti) concentrations in the surface sediments of Longjiang River

元素	成分	
	PC1	PC2
As	0.910	-0.066
Cd	0.678	0.091
Pb	0.945	-0.012
Sb	0.714	-0.297
Zn	0.959	0.065
Tl	0.054	0.811
Ti	-0.085	0.826

Pearson 相关性分析和 PCA 分析结果表明, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 在第一主成分中具有较高载荷, 并且它们之间具有同源性特征. 同时, 高富集系数的 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 点位主要集中在有色金属

采矿和冶炼工业等人为活动密集的干流中下游、支流(大环江下游和东小江)等河段, 表明龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 主要来源不仅包括有色金属采冶活动, 还有可能受城市生活废水排放和农业活动等影响. 因此第一主成分可以被解释为人为源. Tl 和 Ti 在第二主成分中具有较高的载荷, 并且它们之间也具有同源性特征. 龙江表层沉积物中 Ti 的含量在 0.11% ~ 0.41% 之间, 平均值为 0.30%, 接近广西土壤背景值(平均值为 0.45%)^[21]. 同时, Tl 在流域内表层沉积物中含量较低, 变化范围较小(0.28 ~ 1.43 mg·kg⁻¹), 接近背景值(0.782 mg·kg⁻¹)^[21], 说明 Tl 与 Ti 类似, 主要来源于矿物、岩石自然风化等. 因此第二主成分可以被解释为自然源.

2.5 重金属的生物有效性

龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的潜在生物可利用态含量及百分比的空间变化特征如图 3 所示, 其变化范围值和平均值如表 5 所示. 大体上, 不同重金属和不同点位之间的重金属生物可利用率差异均比较大. 在干流中下游河段区域(从上游到下游:15 ~ 5 号点位)和支流大环江下游(30 号点位)As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 相对富集程度较高的区域, 它们的平均生物可利用率分别达到 26%、51%、49%、38% 和 47%.

表 5 龙江表层沉积物重金属生物可利用态含量及其百分比的范围与平均值

Table 5 Ranges and average values of heavy metal bioavailability contents and their percentages in the surface sediments of Longjiang River

类型	项目	As	Cd	Pb	Sb	Zn	Tl
含量/mg·kg ⁻¹	范围	0.65 ~ 15.5	0.07 ~ 4.26	2.29 ~ 126	0.12 ~ 118	20.1 ~ 403	0.01 ~ 0.22
	平均值	5.94	1.03	27.3	8.32	94.0	0.08
比例/%	范围	4.5 ~ 38.6	30.9 ~ 61.1	1.5 ~ 55.5	6.0 ~ 55.0	26.3 ~ 58	1.3 ~ 18.5
	平均值	21.2	45.3	38.7	28.9	41.5	9.7

造成重金属生物可利用态比例差异的原因主要包括元素本身的地球化学性质、来源和沉积物理化

性质差异等^[15]. 图 5 为龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 的 EF 值与元素潜在生物可利用率

间的散点图。结果显示, As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 的 EF 值与元素潜在生物可利用率间均呈显著正相关关系。进一步说明龙江沉积物中 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn 受人为活动影响显著; 与之相反, Tl 的 EF 值与元素潜在生物可利用率间相关性不显著, 表明 Tl 主要源于自然源的贡献。已有研究证实受到人为活动影响的重金属污染土壤或沉积物中, 重金属生物可利用率更高^[33~35]。图 4 中显示重金属高 EF 值点位主要分布在受人为活动如有色金属冶炼、城市污水排放、农业活动等影响强烈的区

域, 而这些点位重金属的生物可利用性比率也相对较高(图 3)。因此, 造成龙江表层沉积物中重金属高生物有效性的主要原因很可能是受人为来源的影响显著所致。

需要注意的是, As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 是龙江沉积物中污染程度和生物有效性最高的重金属, 同时, 由于 As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 对人体和其他生物具有高毒性^[35,36], 因此, As、Cd、Zn、Sb 和 Pb 很可能更容易在龙江水生生物体内富集, 进而通过食物链传递, 最终在人体内蓄积。

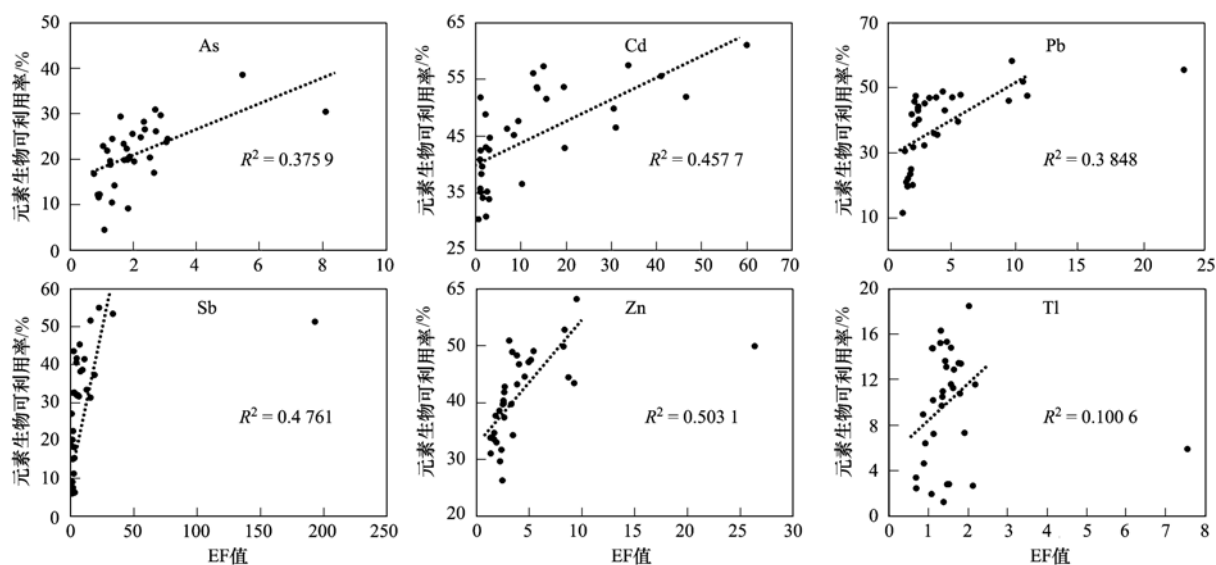


图 5 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl EF 值与元素潜在生物可利用率散点图

Fig. 5 Scatter diagram between EF values and the bioavailable concentration of As, Cd, Pb, Sb, Zn and Tl in the surface sediments of Longjiang River

3 结论

(1) 龙江表层沉积物中遭受到不同程度的重金属(As、Cd、Pb、Sb 和 Zn)的污染, 污染区域主要在干流中下游和支流东小江和大环江下游。而 Tl 则在流域内含量变化不大, 相对接近背景值。

(2) 富集因子分析表明, 龙江表层沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 和 Tl 分别有 39.5%、72.7%、69.7%、69.7%、71.8% 和 12.1% 样品中 EF 值大于 2, 达到中度污染水平以上。6 种重金属的平均污染程度大小顺序为: Cd > Sb > Zn > Pb > As > Tl。

(3) 沉积物中 As、Cd、Pb、Sb、Zn 主要来源于有色金属开采和冶炼等工业、城市生活污水排放以及农业活动等; 而 Tl 则主要来自矿物、岩石自然风化。

(4) 龙江表层沉积物中重金属的生物有效性主要受来源控制。受到重金属污染严重区域(干流中

下游和大环江下游) 中重金属的生物有效性更高, 尤其是 As、Cd、Pb、Sb 和 Zn, 很容易被水生生物体吸收富集, 并对人体健康构成潜在威胁。亟需对龙江水环境污染问题引起重视, 采取科学有效的方法防治流域水质恶化, 保障流域居民饮水安全。

参考文献:

- [1] Long E R. Ranges in chemical concentrations in sediments associated with adverse biological effects[J]. Marine Pollution Bulletin, 1992, 24(1): 38-45.
- [2] Birch G, Taylor S. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson Estuary, Australia[J]. Science of the Total Environment, 1999, 227(2-3): 123-138.
- [3] Liu Y Z, Xiao T F, Ning Z P, et al. High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: geogenic source and potential bioavailability[J]. Applied Geochemistry, 2013, 37: 149-156.
- [4] 胥焘, 王飞, 郭强, 等. 三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1502-1508.

Xu T, Wang F, Guo Q, et al. Transfer characteristic and source

- identification of soil heavy metals from Water-Level-Fluctuating zone along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(4): 1502-1508.
- [5] 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 等. 鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1759-1765.
- Jian M F, Li L Y, Xu P F, *et al.* Spatiotemporal variation characteristics of heavy metals pollution in the water, soil and sediments environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1759-1765.
- [6] 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 等. 太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 186-193.
- Mao Z G, Gu X H, Lu X M, *et al.* Pollution distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments from the different eastern dredging regions of Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 186-193.
- [7] 刘爱菊, 孔繁翔, 王栋. 太湖底泥疏浚的水环境质量风险分析[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 1946-1952.
- Liu A J, Kong F X, Wang D. Water quality risk assessment for sediment dredging operations, Wulihu in Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(10): 1946-1952.
- [8] 齐鹏, 余树全, 张超, 等. 城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估: 以永康市为例[J]. *环境科学*, 2015, **36**(12): 4486-4493.
- Qi P, Yu S Q, Zhang C, *et al.* Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in urban surface water sediments from Yongkang [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(12): 4486-4493.
- [9] 张晓健, 陈超, 米子龙, 等. 饮用水应急除镉净水技术与广西龙江河突发环境事件应急处置[J]. *给水排水*, 2013, **39**(1): 24-32.
- Zhang X J, Chen C, Mi Z L, *et al.* Emergent cadmium removal technology for drinking water and measures for environmental accident in Guangxi Longjianghe River [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, **39**(1): 24-32.
- [10] 钟格梅, 唐振柱, 赵鹏, 等. 龙江河镉污染事件卫生应急处置效果分析[J]. *环境与健康杂志*, 2013, **30**(3): 258-260.
- [11] 朱飞, 李彦旭, 许振成, 等. 龙江河水体与沉积物镉污染特征与潜在生态风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2013, **35**(11): 56-61, 65.
- Zhu F, Li Y X, Xu Z C, *et al.* Evaluation of the cadmium contamination and its potential ecological risk of the sediments in Longjiang River [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2013, **35**(11): 56-61, 65.
- [12] 易燃, 蔡德所, 张永祥, 等. 龙江底栖硅藻群落特征及与环境因子的关系[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(4): 40-46, 78.
- Yi R, Cai D S, Zhang Y X, *et al.* Benthic diatom assemblages distribution in Longjiang River, in relation to environmental factors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(4): 40-46, 78.
- [13] 《中国河湖大典》编纂委员会. 中国河湖大典: 珠江卷[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.
- Editorial Committee of Encyclopedia of Rivers and Lakes in China. *Encyclopedia of Rivers and Lakes in China: Section of Zhujiang River Basin* [M]. Beijing: China Water & Power Press, 2013.
- [14] Brady J P, Kinaev I, Goonetilleke A, *et al.* Comparison of partial extraction reagents for assessing potential bioavailability of heavy metals in sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, **106**(1-2): 329-334.
- [15] Sahuquillo A, Rigol A, Rauret G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(3): 152-159.
- [16] Horowitz A J, Elrick K A, Callender E. The effect of mining on the sediment - trace element geochemistry of cores from the Cheyenne River arm of Lake Oahe, South Dakota, U. S. A. [J]. *Chemical Geology*, 1988, **67**(1-2): 17-33.
- [17] Schropp S J, Lewis F G, Windom H L, *et al.* Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element [J]. *Estuaries*, 1990, **13**(3): 227-235.
- [18] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(6): 611-627.
- [19] White K D, Tittlebaum M E. Metal distribution and contamination in sediments [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1985, **111**(2): 161-175.
- [20] Loska K, Cebula J, Pelczar J, *et al.* Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, **93**(1-4): 347-365.
- [21] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [22] Wilding L. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys [A]. In: Nielsen D R, Bouma J (Eds.). *Soil Spatial Variability* [M]. Wageningen: Pudoc, 1985. 166-194.
- [23] Niu H Y, Deng W J, Wu Q H, *et al.* Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(8): 1053-1058.
- [24] Wang L, Wang Y P, Zhang W Z, *et al.* Multivariate statistical techniques for evaluating and identifying the environmental significance of heavy metal contamination in sediments of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(3): 1183-1193.
- [25] He M C, Wang X Q, Wu F C, *et al.* Antimony pollution in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **421**-**422**: 41-50.
- [26] Liu C B, Xu J, Liu C G, *et al.* Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(1): 26-30.
- [27] Zhang L, Wang L, Yin K D, *et al.* Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and adjacent waters, China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2013, **133**: 182-192.
- [28] Wei X, Han L F, Gao B, *et al.* Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir; the impact of water impoundment [J].

- Ecological Indicators, 2016, **61**: 667-675.
- [29] Resongles E, Casiot C, Freydier R, *et al.* Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France[J]. Science of the Total Environment, 2014, **481**: 509-521.
- [30] Rodriguez-Iruretagoiena A, de Vallejuelo S F O, de Diego A, *et al.* The mobilization of hazardous elements after a tropical storm event in a polluted estuary [J]. Science of the Total Environment, 2016, **565**: 721-729.
- [31] N'guessan Y M, Probst J L, Bur T, *et al.* Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): where do they come from? [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(8): 2939-2952.
- [32] Zhang Z Y, Li J Y, Mamat Z, *et al.* Sources identification and pollution evaluation of heavy metals in the surface sediments of Bortala River, Northwest China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **126**: 94-101.
- [33] Acosta J A, Gabarrón M, Faz A, *et al.* Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas[J]. Chemosphere, 2015, **134**: 328-337.
- [34] Lopes G, Costa E T S, Penido E S, *et al.* Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(17): 13442-13452.
- [35] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals[M]. New York: Springer-Verlag, 1986. 23-32.
- [36] Clemens S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants [J]. Biochimie, 2006, **88**(11): 1707-1719.



CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing	 HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province	 YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors	 JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	 TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing	 YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China	 WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis	 LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China	 LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter	 ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils	 LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)