

王林泉, 罗玉红, 戴泽龙, 等. 香溪河沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1610–1617.

WANG Lin-quan, LUO Yu-hong, DAI Ze-long, et al. Characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Xiangxi River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8):1610–1617.

香溪河沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价

王林泉¹, 罗玉红^{1,2,3}, 戴泽龙², 胥 煦^{1,2,3}, 李晓玲^{2,3}, 黄应平^{1,2,3*}

(1.三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002; 2.三峡大学三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心, 湖北 宜昌 443002;
3.三峡大学三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 湖北 宜昌 443002)

摘要:于2016年6月,在三峡库区香溪河流域设置5个样点,采集30个样品,通过五步连续提取法对Pb、Cd、Cu和Cr重金属总量及形态进行分析,运用聚类分析法探讨香溪河流域沉积物各重金属的分布特征,利用基于形态学研究的次生相和原生相比值法对香溪河沉积物中重金属进行了生态风险评估。结果表明:研究区域重金属的变异系数大小为Pb>Cd>Cu>Cr,聚类分析将样点分为三类,其中贾家店(XX04)为一类,三岔沟(XX01)、水库干流与香溪河交汇处(XXCJ)为一类,峡口(XX06)、平邑口(XX08)为一类;形态分析表明,Cu主要以有机物及硫化物结合态和残渣态存在,Pb主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn氧化物结合态以及残渣态存在,Cd主要以可交换态与残渣态存在,Cr主要以残渣态存在;生态风险评价表明,样点XX04与XX06上Cd的污染最为严重,大部分都在中度污染以上。综合评价得出,Cd是香溪河沉积物污染较为严重的重金属。

关键词:重金属;形态;生态风险评价;沉积物;香溪河

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)08-1610-08 doi:10.11654/jaes.2017-0255

Characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Xiangxi River

WANG Lin-quan¹, LUO Yu-hong^{1,2,3}, DAI Ze-long², XU Tao^{1,2,3}, LI Xiao-ling^{2,3}, HUANG Ying-ping^{1,2,3*}

(1.Water Resources and Environmental Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2.Geological Disasters in the Three Gorges Area and Ecological Environment Collaborative Innovation Center in Hubei Province Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3.Ministry of Education, Engineering Research Center of the Ecological Environment of the Three Gorges Reservoir Area of the Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: In June 2016, 30 sediment samples were collected from 5 sampling sites in the Xiangxi River Basin of the Three Gorges Reservoir area. The concentration and fraction of Pb, Cd, Cu, and Cr were analyzed using a five-step continuous extraction method. The distribution of heavy metals in the sediments was evaluated by clustering analysis. The secondary and primary ratios of heavy metals in sediments were analyzed by morphological methods. The coefficient of variation of the heavy metals was in the following order: Pb>Cd>Cu>Cr. The samples were divided into three categories using clustering analysis: XX04 in the first category, XX01 and XXCJ in the second category, and XX06 and XX08 in the third category. The morphological analysis showed that Cu was mainly present in the inorganic sulfide-bound fraction and the residual fraction. Pb was mainly present in the carbonate-bound, Fe-Mn-oxide, and residual fractions. Cd was mainly present in the exchangeable and residual fractions, and Cr was mainly present in the residual fraction. The ecological risk assessment showed that the XX04 and XX06 samples were seriously polluted. Finally, Cd is the main heavy metal pollutant in Xiangxi River sediments.

Keywords: heavy metal; fraction; ecological risk assessment; sediment; Xiangxi River

收稿日期:2017-03-02

作者简介:王林泉(1993—),男,福建福安人,硕士研究生,主要从事生态水文学研究。E-mail:505331304@qq.com

*通信作者:黄应平 E-mail:chem_ctgu@126.com

基金项目:国家水专项子课题(2012ZX07104-003-04);国家重点研发计划(2016YFD08009002);科技惠民计划项目(S2013GMD100042);湖北省创新群体项目(2015CFA021)

Project supported: Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment in the Nation Twelfth Five-year Plan of China (2012ZX07104-003-04); National Key Research and Development Plan(2016YFD08009002); Technology Benefit Plan(S2013GMD100042); Natural Science Foundation for Innovation Group of Hubei Province, China(2015CFA021)

重金属大多具有较强的地球化学活性,容易在水体、悬浮颗粒物及沉积物中迁移,同时还有很强的生物活性,能够在生物链内逐级富集,作为非降解元素型污染物,重金属对水生生物具有致畸、致癌、致死的危害,甚至会危害到人类的健康及生存^[1-3]。人类活动产生的大量重金属和有机污染物等进入河流,经过吸附、絮凝、生物累积等过程,转移到河流沉积物,从而对生态环境产生影响^[4]。沉积物不但是重金属迁移转化的主要归宿^[5],同时在外界条件适宜时,沉积物中的重金属会重新释放进入水体,并造成二次污染。

水体沉积物中重金属总量分析可以提供沉积物受污染状况,但不能真实反映其潜在的生态危害性^[6]。不同赋存形态重金属的环境行为和生态效应也不同^[7],水体沉积物中重金属的迁移转化、毒性及其潜在环境危害更大程度上取决于其赋存形态^[8-9]。因此,对沉积物中重金属形态组成的分析,不仅能有效识别重金属的人为污染情况,而且能在一定程度上对重金属的潜在生态风险作出评价。目前常用的潜在生态风险评价可以了解重金属的污染程度,但是难以区分沉积物中重金属的自然来源和人为来源。这些方法未考虑不同形态重金属的生物可利用性、毒性的差异,因而难以真实评价其潜在的生物毒性和生态风险。本文采用基于形态分析的次生相/原生相分布比值法(以存在于各次生相中的金属总百分含量与存在于原生相中百分含量的比值来评价沉积相金属的来源及污染水平)来进行评估。

随着三峡水利枢纽工程的兴建,形成了世界上最大的人工水库——三峡水库,香溪河作为库区中较大的支流,其生态环境问题更是引起了国内外诸多学者的广泛关注。目前对沉积物中的重金属研究多集中在对局部地区的表层重金属的含量分析,而对于沉积物中重金属形态的分布特征与来源分析研究较少。对香溪河流域的研究主要集中在对消落带土壤中重金属的空间分布及污染评价^[10-13],淹水前后的含量变化^[14-15]和重金属的迁移转化。

本文通过对香溪河流域5个样点中4种主要重金属含量的分析,研究其分布特征及来源。同时采用五步连续提取法研究香溪河流域沉积物中重金属的形态分布及空间分布特征,利用基于形态学研究的次生相和原生相比值法对香溪河沉积物中重金属进行了生态风险评价,以期为合理预防和治理香溪河重金属污染提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2016年6月利用“三峡环研号”在香溪河流域设站考察,根据不同水质类别的差异性与岸边周围的环境特点从下游(香溪河与长江交汇处)至上游(平邑口)共设置5个样带,样点分布见图1,依次为水库干流与香溪河交汇处(XXCJ),三岔沟(XX01)接近支流与干流交汇处,消落带主要为荒地,上缘有住户,这两个样点位于香溪河流域下游;贾家店(XX04)为采样流域中段,消落带有农业种植,上缘为林地,上游的峡口镇是磷矿开采与加工的主要地区;峡口(XX06),紧靠峡口镇,居民集中,平邑口(XX08)上游有黄磷矿,两样点间设有一货运码头与高速口。样品采集过程中使用无扰动的沉积物采样器采取柱状样,每个样点按深度不同分为6层,分别为0~3、4~6、7~9、10~12、13~15、16~18 cm,每个样点取3个平行样混合。将样品自然风干,剔除植物等杂物后,过100目筛,保存于干燥自封袋中,备用。

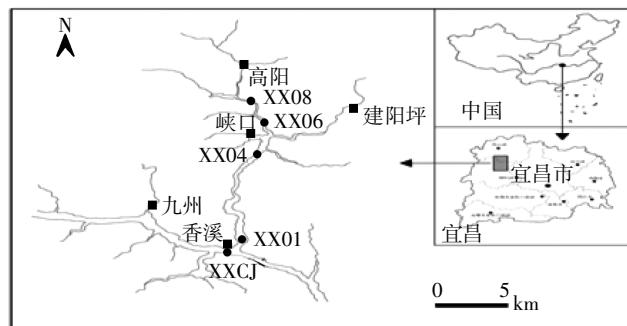


图1 香溪河沉积物样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites for sediments in Xiangxi River

1.2 样品分析

土壤中重金属本底值采用HF-HNO₃消解-原子吸收分光光度法测定(Pinnacle 900T, PerkinElmer型原子吸收光谱仪),土壤总磷采用碱熔-钼锑抗分光光度法(HJ 632—2011)测定,总氮采用半微量凯氏法(LY/T 1228—1999)测定。根据多年来对不同形态重金属的研究,本文采用五步连续提取法^[16]。

可交换态(F1):称取1.00 g样品于50 mL离心管中,加入8 mL 1 mol·L⁻¹的MgCl₂溶液(pH=7.0),25℃连续振荡1 h,4000 r·min⁻¹离心20 min,分离上层清液,转入50 mL容量瓶,残渣用5 mL去离子水清洗,

离心分离上清液转入容量瓶,定容至50 mL待测。

碳酸盐结合态(F2):在F1的残渣中加入8 mL 1 mol·L⁻¹的NaAc溶液(HAc调pH=5.0),25℃连续振荡5 h,4000 r·min⁻¹离心20 min,分离上层清液转入50 mL容量瓶,残渣用5 mL去离子水清洗,离心分离上清液转入容量瓶中,定容至50 mL待测。

Fe-Mn氧化物结合态(F3):在F2的残渣中加入含20 mL 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl的HAc(25%)溶液,(96±2)℃下恒温水浴6 h,每30 min搅动1次,4000 r·min⁻¹离心20 min,分离上层清液转入50 mL容量瓶,残渣用5 mL去离子水清洗,离心分离上清液转入容量瓶中,定容至50 mL待测。

有机物及硫化物结合态(F4):在F3的残渣中加入3 mL 0.02 mol·L⁻¹的HNO₃,5 mL 30%的H₂O₂,(85±2)℃下恒温水浴2 h,每30 min搅动1次,再加3 mL 30%的H₂O₂,继续水浴3 h(期间搅动1次),取出冷却到室温后加含5 mL 3.2 mol·L⁻¹ NH₄Ac的HNO₃(20%)溶液,25℃连续振荡30 min,4000 r·min⁻¹离心20 min,分离上层清液转入50 mL容量瓶,残渣用5 mL去离子水清洗,离心分离上清液转入容量瓶中,定容至50 mL待测。

残渣态(F5):将F4所剩残渣转移到50 mL聚四氟乙烯坩埚中,用HF+HNO₃消解,过滤定容于50 mL容量瓶中,待测。

1.3 数据处理

基于形态学研究的次生相与原生相比值法^[17],对香溪河沉积物中重金属进行生态风险评价:

$$P=M_{\text{sec}}/M_{\text{prim}} \quad (1)$$

M_{sec} 是沉积物次生相(即形态分析中可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn氧化物结合态、有机物及硫化物结合态的统称)的重金属含量, M_{prim} 是沉积物原生相(即形态分析中的残渣态)中的重金属含量。评价标准: $P<1$ 为无污染, $1\leq P<2$ 为轻度污染, $2\leq P<3$ 为中度污染, $P\geq 3$ 为重度污染。这样,通过计算研究区域次生相与原生相的比值,可以区分重金属污染的来源,更能反映和评价沉积物中重金属的污染水平。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属含量的分布特性

变异系数作为反映统计数据波动大小特征的参数,可在一定程度上对该元素的污染状况特征进行描述,结果见表1。监测样点沉积物中重金属Pb平均含量为46.38 mg·kg⁻¹,Cd为0.98 mg·kg⁻¹,Cu为53.88

表1 沉积物中重金属含量(mg·kg⁻¹)

Table 1 Content of heavy metals in sediments(mg·kg⁻¹)

样点	深度/m	Pb	Cd	Cu	Cr
XXCJ	0~3	28.85	1.13	63.22	56.20
	4~6	45.99	1.15	57.25	58.25
	7~9	49.55	1.18	59.84	61.69
	10~12	64.58	1.41	53.65	52.04
	13~15	41.65	1.18	56.83	58.92
	16~18	30.99	1.35	89.12	48.34
	XX01	52.53	0.92	91.55	55.03
XX04	0~3	64.32	1.21	90.71	54.18
	4~6	69.65	0.86	95.15	65.30
	7~9	58.94	1.25	55.50	74.41
	10~12	48.52	0.64	104.81	29.22
	13~15	37.65	0.63	82.08	37.65
	16~18	52.98	1.22	40.80	116.45
	XX06	62.50	0.95	41.20	100.50
XX08	7~9	80.49	1.29	43.16	102.82
	10~12	71.68	1.38	38.31	102.17
	13~15	71.85	0.65	33.28	104.22
	16~18	68.78	0.58	38.52	101.00
	0~3	77.85	1.38	47.29	116.84
	4~6	39.74	1.41	45.22	113.45
	7~9	17.45	1.46	46.71	113.07
平均值	10~12	17.38	0.94	46.44	107.41
	13~15	27.03	1.17	47.87	115.68
	16~18	22.48	1.14	37.24	114.76
	0~3	55.13	0.37	30.55	89.31
	4~6	46.52	0.58	34.09	81.08
	7~9	14.80	0.46	37.25	71.31
	10~12	16.10	0.43	35.95	81.72
标准差	13~15	30.71	0.43	37.17	93.53
	16~18	24.67	0.50	35.52	77.68
	0~3	46.38	0.98	53.88	81.81
	4~6	20.94	0.37	20.06	25.24
	7~9	0.45	0.38	0.37	0.31

mg·kg⁻¹,Cr为81.81 mg·kg⁻¹。各重金属的变异系数大小为Pb>Cd>Cu>Cr,均大于20%,其中Pb的变异系数则达到45.3%。说明香溪河沉积物重金属空间分布具有一定的差异性,Pb在各采样点沉积物之间的变异性较大,反映了各点位间Pb污染有较大的差异,同时在一定程度上揭示了沉积物中Pb受人为的污染较大,Cr的变异性最小则反映了各点位之间Cr污染程度相似性较大。

为了探究各样点重金属污染的接近程度,利用SPSS 20.0对香溪河沉积物30个样品中的4种重金属

进行聚类分析。如图2所示,香溪河点位沉积物中重金属的污染大体可分为3类,即XX04样点分为1类,XX06和XX08分为1类,XXCJ与XX01分为1类。实地调查可知,XX04点位于采样流域中段,峡口镇下游,而峡口镇又是磷矿开采与加工的主要地方,部分开采、炼矿技术相对落后。据文献报道,Cd广泛存在于各种矿石中,尤其是磷矿^[18],而且香溪河流域中小型企业未处理废水排放量一度达到5 820.50 t·d⁻¹^[19],污水经尾矿沉淀池简单处理后直接排入香溪河中,从而导致重金属特别是Cd的污染加重^[20]。XX06与XX08位于流域上游,峡口(XX06)紧靠峡口镇,居民集中,平邑口(XX08)上游有黄磷矿,这两个样点也与磷矿的加工有关,而且两样点间设有一货运码头与高速公路口,船行量与车流量较大,轮船与汽车的尾气排放、工业废水、生活污水的排放都会导致这段流域的生态问题。最后将XXCJ与XX01分为一类,因为这两个样点位于流域下游,两岸消落带主要为荒地,上缘有住户,主要的污染来源可能为生活废水与柑橘加工打蜡场^[10,19]。

2.2 沉积物中各重金属含量相关性分析

重金属在土壤中的地球化学行为与土壤性质相关^[21],同时由于地球化学条件的相似性,以及造成土

壤污染的污染源中金属元素共存性,导致土壤重金属在总量上存在一定的相关^[22]。

沉积物中重金属的来源主要有因素与自然来源,其中人为因素如工业、农业和交通等直接或间接排放的重金属对环境污染起着主要的作用。地表的重金属又将通过径流随着颗粒物进入水体,并在沉积物中积累^[23-24]。

为了进一步分析香溪河沉积物中4种重金属的空间相关性及来源,采用SPSS 20.0软件对沉积物中重金属含量及部分理化性质进行了Pearson相关性分析,重金属之间显著性相关关系说明其具有相似的污染程度和污染源^[25],结果见表2。Cu与Cr在0.01水平上呈显著负相关,Pb、Cd、Cu之间不存在显著性相关关系,总磷与Cd、Cu、Cr,总氮与Cu、Cr均存在显著性相关,也从另一个侧面反映了Cd的污染可能与磷矿的开采和应用有关。香溪河沿岸分布着农业林用地,季节性施加的氮肥、磷肥以及喷洒的农药对香溪河库岸重金属的污染有一定的贡献^[26],由于三峡库区周期性的蓄水,库岸中的重金属也将进入水体,从而影响沉积物中重金属的含量。香溪河流域矿产资源丰富,据报道,Cu、Cr主要来源于香溪河流域的自然矿石风化^[27],

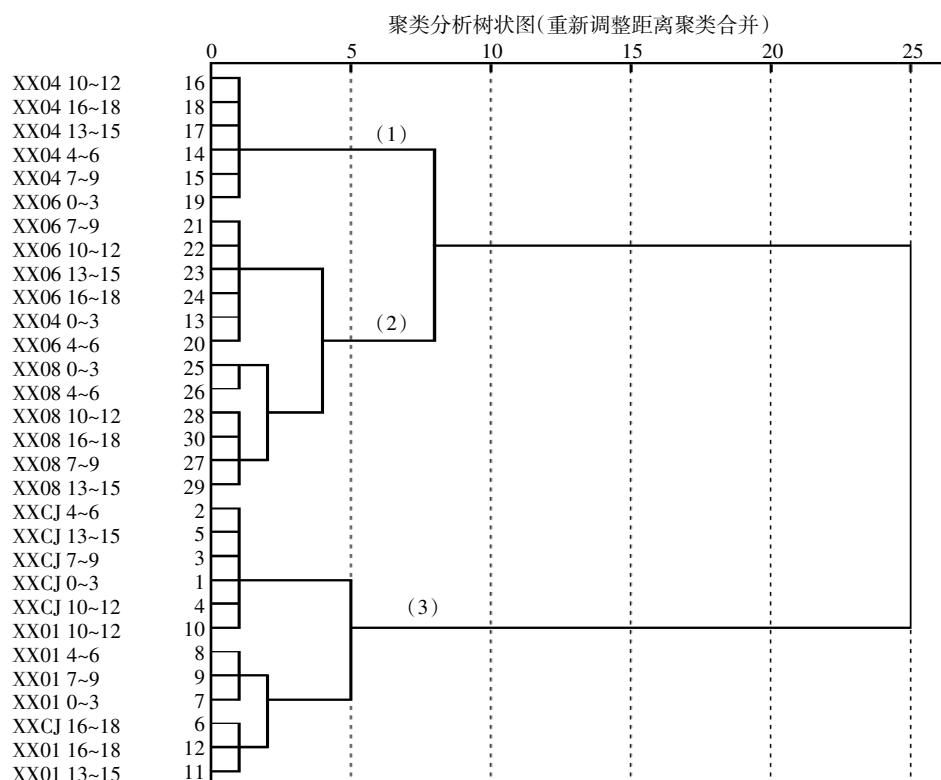


图2 聚类分析结果

Figure 2 Dendrogram indicating relatedness of sites with heavy metal contamination among samples

表2 沉积物中各重金属含量的相关性($n=30$)
Table 2 Correlation of different heavy metals concentration
in sediments ($n=30$)

	Pb	Cd	Cu	Cr	总磷	总氮
Pb	1					
Cd	0.023	1				
Cu	0.134	0.218	1			
Cr	0.031	0.029	-0.720**	1		
总磷	0.005	0.385*	-0.442*	0.759**	1	
总氮	-0.041	-0.261	-0.523**	0.498**	0.197	1

注: * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

一些矿区废水和矿渣堆也可能同时含有 Cu、Cr^[28-29]。沉积物中 Pb、Cd、Cu 的来源比较广泛, 可能受到多方面的影响, 并不属于同一污染来源。

2.3 沉积物中重金属的不同形态

2.3.1 各形态比例分布

对沉积物中重金属形态组成的分析, 不仅能有效识别重金属的人为污染情况, 而且能在一定程度上对

重金属的潜在生态风险作出评价, 根据上述五步连续提取法进行试验, 结果见图 3。

Cu 主要以有机物-硫化物结合态(9.1%~27.5%)和残渣态存在, 说明香溪河中有机物及硫化物对 Cu 的吸持能力较强, 与相关文献结果一致^[30]。这可能和 Cu 具有相对较强的络合能力有关, 更容易与沉积物中的腐殖质等有机物形成络合物或螯合物, 从而被沉积物所附着, 因此沉积物中的 Cu 较多的存在于有机物相中。

Pb 在沉积物中主要以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态以及残渣态存在, 其中铁锰氧化物结合态 Pb 可以达到 14.3%~51.3%。研究表明^[25], 碳酸盐结合态重金属对环境因子 pH 较为敏感, 随着 pH 的降低, 碳酸盐中的重金属将会解吸进入到水体中。铁锰氧化物主要受环境氧化还原电位影响, 有研究显示, 沉积物间隙水中的 Pb 主要来自于还原性溶解铁锰氧化物, 使得吸附于其上的 Pb 解吸下来^[31-32]。

Cd 主要以可交换态与残渣态存在, 可交换态比例较高说明其形态稳定性较差^[34], 香溪河沉积物中

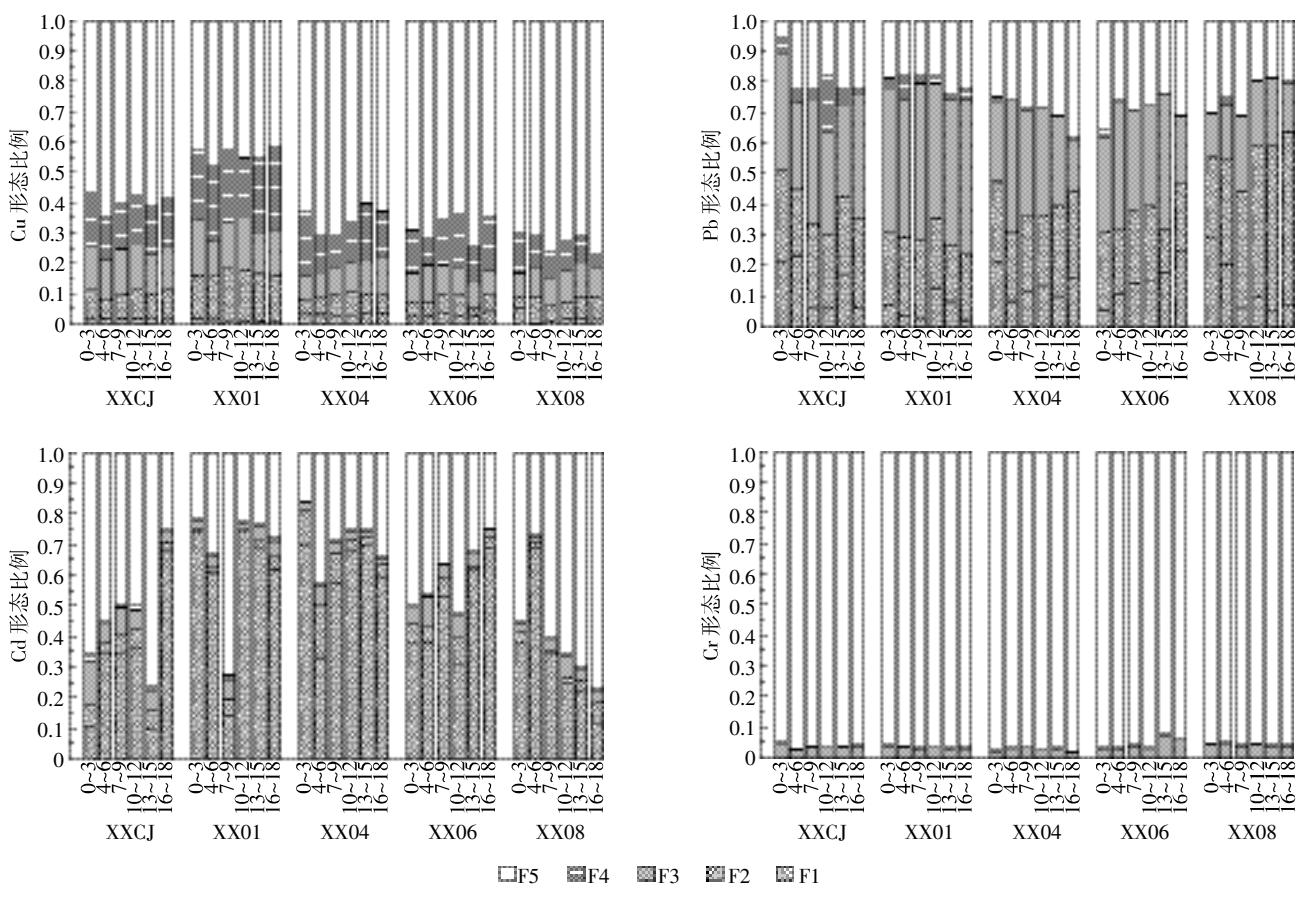


图3 重金属各形态的比例分布
Figure 3 Distribution ratio of heavy metal fractions

Cd 的形态呈现较大的生物可利用性,生态风险较大。

与其他 3 种重金属相比,沉积物中 Cr 的可交换态、碳酸盐结合态并未检测到,其主要以残渣态存在,可达到 94.9%以上,与文献报道一致^[34-36]。由于残渣态重金属存在于矿物晶格中,只有风化过程才能将其释放,而风化过程是以地质年代计算的,相对于生命周期来说,残渣态基本上不为生物所利用,较难发生解吸进入水环境中^[37],因而在沉积物中的 Cr 重金属生态风险最低。

2.3.2 次生相与原生相分布比值法

利用基于形态学研究的次生相与原生相比值法对香溪河沉积物进行分析,考虑了在重金属的生物地球化学循环中不同存在形态差异所产生的影响,能更为直观地反映沉积物中金属的活性和生物可利用性,进而评价其潜在的生物毒性和生态风险^[38-39]。由图 4 可见,香溪河沉积物中,Cr 的次生相与原生相比值均在 0.084 以下,Pb 的比值在 0.059~0.613 之间,两重金属 P 值均在 1 以下,而 Cu 仅在 XX01 点位有样品 P 值在 1~2 之间。说明香溪河沉积物中 Cr、Pb 及 Cu 的大部分样点无污染,Cu 在 XX01 有轻度污染。对于 Cd 来说,有 5 个样品属于重度污染,8 个样品属于中度污染,7 个样品属于轻度污染,从点位来分析,相比于其他点位,Cd 在 XX04 与 XX06 上污染更为严重。这是因为这两个样点紧靠磷矿开采与加工的主要地区峡口镇,且两岸分布着大面积的果园,化肥与农药的使用会带来一定量的 Cd 污染,同时样点紧靠峡口镇,人口密集,两岸公路交通繁忙,汽车也会带来一定量的 Cd 污染^[27],这均说明 Cd 受人类活动较为显著。而随着垂直深度的增加,样点污染程度在深度为 12 cm 之上增加较大,可能是近代人为排放干扰更为显

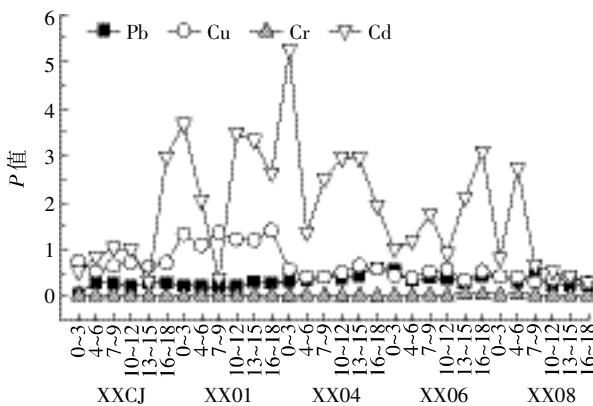


图 4 香溪河沉积物 P 值(次生相与原生相分布比值)的变化

Figure 4 The P concentration(the ratio of secondary phase and primary phase) in the sediments of Xiangxi River

著和多样造成^[40],说明沉积物中重金属呈现纵向迁移的趋势,表层沉积物重金属的活性成分较高。

3 结论

(1) 监测样点沉积物中各重金属的变异系数大小为 Pb>Cd>Cu>Cr。聚类分析将样点分为 3 类,从空间分布上来看,重金属含量较高的区域主要为人口密集地区,说明沉积物中重金属污染具有明显的地域性,与人类活动相关。

(2) 对重金属形态比例进行分析,Cd、Cu、Pb 的沉积物次生相比例大部分大于 50%,有较高的二次释放潜力,沉积物中 Cr 的原生相比例达到了 94.9%,说明 Cd、Cu、Pb 的活性较大,极有可能发生严重的污染,而 Cr 的污染风险较低。

(3) 由次生相与原生相分布比值法结果可知,在香溪河流域沉积物中,Cr 与 Pb 无污染,Cu 仅在 XX01 点处有轻度污染,Cd 在 XX04 与 XX06 污染较为严重。综合来看,Cd 是香溪河沉积物污染较为严重的重金属,对其潜在危害应高度重视。

参考文献:

- Zhu H N, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(6):1470-1477.
- 王文雄,潘进芬. 重金属在海洋食物链中的传递[J]. 生态学报, 2004, 24(3):600-605.
- WANG Wen-xiong, PAN Jin-fen. The transfer of metals in marine food chains[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(3):600-605.
- 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性[J]. 生态学报, 2005, 25(2):243-248.
- LIU Zong-ping. The bioactivity of environment heavy metal pollutants in the vicinity of non-ferrous metal smelters[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(2):243-248.
- 马德毅,王菊英. 中国主要河口沉积物污染及潜在生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5):521-525.
- MA De-yi, WANG Ju-ying. Evaluation on potential ecological risk of sediment pollution in main estuaries of China[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):521-525.
- Altindag A, Yigit S. Assessment of heavy metal concentrations in the food web of Lake Beysehir, Turkey[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(4):552-556.
- Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti River sediments atrbutary of the Ganges, India[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 312(1):14-27.
- Fan W H, Wang W X, Chen J S, et al. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of Northern China[J]. *Marine*

- Pollution Bulletin*, 2002, 44(8):820–826.
- [8] Akcay H, Oguz A, Karapire. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz River sediments[J]. *Water Research*, 2003, 37(4):813–822.
- [9] Farkas A, Erratico C, Vigano L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(4):761–768.
- [10] 张晓华, 肖邦定, 陈珠金, 等. 三峡库区香溪河中重金属元素的分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2002, 11(3):269–273.
ZHANG Xiao-hua, XIAO Bang-ding, CHEN Zhu-jin, et al. Characteristics of the distribution of Cu, Pb, Cd, Cr, Zn in Xiangxi River[J]. *Resources and Environment of the Yangtze River Basin*, 2002, 11(3):269–273.
- [11] 王业春, 雷波, 杨三明, 等. 三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价[J]. 环境科学, 2012, 33(2):612–616.
WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, et al. Concentrations and pollution assessment of soil heavy metals at different water-level altitudes in the draw-down areas of the Three Gorges Reservoir[J]. *Journal of Environmental Science*, 2012, 33(2):612–616.
- [12] 刘丽琼, 魏世强, 江韬. 三峡库区消落带土壤重金属分布特征及潜在风险评价[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7):1204–1211.
LIU Li-qiong, WEI Shi-qiang, JIANG Tao. Distribution of soil heavy metals from water-level-fluctuating zone in Three-Gorge Reservoir area and their evaluation of potential ecological risk[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(7):1204–1211.
- [13] 张雷, 秦延文, 赵艳明, 等. 三峡澎溪河回水区消落带岸边土壤重金属污染分布特征[J]. 环境科学学报, 2012, 32(12):3021–3029.
ZHANG Lei, QIN Yan-wen, ZHAO Yan-ming, et al. Distribution and characteristics of heavy metals in soils of water-level-fluctuating zone of Pengxi River, Three Gorge Reservoir[J]. *Journal of Environmental Science*, 2012, 32(12):3021–3029.
- [14] 储立民, 常超, 谢宗强, 等. 三峡水库蓄水对消落带土壤重金属的影响[J]. 土壤学报, 2011, 48(1):192–196.
CHU Li-min, CHANG Chao, XIE Zong-qiang, et al. Effect of impounding of the Three-Gorges Reservoir on soil heavy metals in its hydro-fluctuation belt[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(1):192–196.
- [15] Ye C, Li S Y, Zhang Y L, et al. Assessing soil heavy metal pollution in the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191(1/2/3):366–372.
- [16] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844–851.
- [17] 李桂海. 厦门海域现代沉积环境及重金属元素的环境地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
LI Gui-hai. Environmental geochemistry of heavy metals and depositional environment in Xiamen seas[D]. Xiamen: Ocean University of China, 2007.
- [18] 马榕. 重视磷肥中重金属镉的危害[J]. 磷肥与复肥, 2002, 17(6):5–6.
MA Rong. Pay attention to the hazardous cadmium in phosphate fertilizer[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2002, 17(6):5–6.
- [19] 王海云. 三峡水库蓄水对香溪河水环境的影响及对策研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(2):233–237.
WANG Hai-yun. Effects of the Three Gorges Reservoir on the water environment of the Xiangxi River with the proposal of countermeasures [J]. *Resources and Environment of the Yangtze River Basin*, 2005, 14(2):233–237.
- [20] 肖尚斌, 刘德富, 王雨春, 等. 三峡库区香溪河库湾沉积物重金属污染特征[J]. 长江流域资源与环境, 2011, 20(8):983–989.
XIAO Shang-bin, LIU De-fu, WANG Yu-chun, et al. Characteristics of heavy metal pollution in sediments at the Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir[J]. *Resources and Environment of the Yangtze River Basin*, 2011, 20(8):983–989.
- [21] 王祖伟, 李宗梅, 王景刚, 等. 天津污灌区土壤重金属含量与理化性质对小麦吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4):1406–1410.
WANG Zu-wei, LI Zong-mei, WANG Jing-gang, et al. Absorption to heavy metals by wheat and influencing features in sewage-irrigated soil in Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1406–1410.
- [22] 李莞勘, 吕平毓. 三峡库区沉积物中重金属元素测定的前处理方法研究[J]. 三峡环境与生态, 2011, 33(1):18–20.
LI Wan-jie, LÜ Ping-yu. Preliminary treatment method for heavy metal element measuring in Three Gorge Reservoir basin deposition[J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2011, 33(1):18–20.
- [23] Hu Y A, Cheng H F. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47:3752–3760.
- [24] Tang W Z, Shan B Q, Zhang H, et al. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley[J]. *East China J Hazard Mater*, 2010, 176:945–951.
- [25] Gallon C, Tessier A, Gobeil C, et al. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield Lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(17):3531–3545.
- [26] 熊俊, 王飞, 梅朋森, 等. 三峡库区香溪河消落区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2011, 24(11):1318–1324.
XIONG Jun, WANG Fei, MEI Peng-sen, et al. Ecological risk assessment of heavy metal pollution in soils from the fluctuation belt of Xiangxi River in the Three Gorges Reservoir[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(11):1318–1324.
- [27] 胡焘. 三峡库区香溪河区域重金属污染溯源、风险评价及植物修复初步研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
XU Tao. Preliminary research on source tracing, risk, assessment, and phytoremediation of heavy metal in Xiangxi River zone, Three Gorges Reservoir area[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [28] 陶笈汛, 张学洪, 罗昊. 李氏禾对电镀污泥污染土壤中铬铜镍的吸收和积累[J]. 桂林理工大学学报, 2010, 30(1):144–147.
TAO Ji-xun, ZHANG Xue-hong, LUO Hao. Accumulation of Cr, Cu and Ni by *Leersia hexandra* Swartz in soil contaminated with electroplating sludge[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2010, 30:

(1):144–147.

- [29] 王丹,魏威,梁东丽,等.土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J].环境科学,2011,32(10):3113–3120.

WANG Dan, WEI Wei, LIANG Dong-li, et al. Transformation of copper and chromium in co-contaminated soil and its influence on bioavailability for Pakchoi (*Brassica chinensis*) [J]. *Journal of Environmental Science*, 2011, 32(10):3113–3120.

- [30] 王图锦,杨清伟,潘瑾,等.三峡库区消落带沉积物重金属形态分布特征[J].环境与健康杂志,2012,29(10):905–909.

WANG Tu-jin, YANG Qing-wei, PAN Jin, et al. Chemical fraction composition characteristics of heavy metals in sediments of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir area[J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(10):905–909.

- [31] 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.

- [32] 冯素萍,鞠莉,沈永,等.沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J].化学分析计量,2006,15(4):72–74.

FENG Su-ping, JU Li, SHEN Yong, et al. Study on speciation analysis method of the heavy metal in sediments[J]. *Chemical Analysis Measurement*, 2006, 15(4):72–74.

- [33] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等.九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险[J].环境科学,2017,38(3):1002–1009.

LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, et al. Speciation and ecological risk of heavy metals in surface sediments from Jiulong River[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 38(3):1002–1009.

- [34] Passos E A, Alves J C, Santos I S, et al. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction tech-

nique and principal component analysis[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96:50–57.

- [35] Cuang D, Obbard J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(8):1335–1346.

- [36] Li R Y, Yang H, Zhou Z G, et al. Fractionation of heavy metals in sediments from Dianchi Lake, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(2):265–272.

- [37] 孔明,董增林,晁建颖,等.巢湖表层沉积物重金属生物有效性与

生态风险评价[J].中国环境科学,2015,35(4):1223–1229.

KONG Ming, DONG Zeng-lin, CHAO Jian-ying, et al. Bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Chaohu[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4):1223–1229.

- [38] 杨秋丽,于瑞莲,胡恭任,等.厦门筼筜湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价[J].环境科学,2017,38(3):1010–1017.

YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, et al. Fractionation and contamination assessment of metal elements in the surface sediments of Yundang Lagoon in Xiamen[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 38(3):1010–1017.

- [39] 陈明,蔡青云,徐慧,等.水体沉积物重金属污染风险评价研究进展[J].生态环境学报,2015,24(6):1069–1074.

CHEM Ming, CAI Qing-yun, XU Hui, et al. Research progress of risk assessment of heavy metals pollution in water body sediments[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2015, 24(6):1069–1074.

- [40] 常华进,曹广超,陈克龙,等.青海湖流域沙柳河下游沉积物中重金属污染风险评价[J].地理科学,2017,37(2):259–265.

CHANG Hua-jin, CAO Guang-chao, CHEN Ke-long, et al. Pollution and potential ecological risk of heavy metals in sediment from the lower reaches of Shaliuhe River, Qinghai Lake Watershed[J]. *Journal of Geographical Science*, 2017, 37(2):259–265.