

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO ₂ 总量控制中的应用	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估	王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析	吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征	施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征	陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM _{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析	周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM _{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析	赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM _{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评估	张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM ₁₀ 及部分化学组成的季节变化	魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征	李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析	石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性	李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例	卢晓斌, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例	梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征	苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系	罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙水库浮游植物群落结构的时空异质性	孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险	于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征	左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析	王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估	董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露	李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价	佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变	刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能	张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氧化和反硝化微生物的影响	李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水	熊晓敏, 吴夏芳, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态	宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响	涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除	刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A ² -MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比	朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷	周彦卿, 郝庆霞, 刘思远, 王雨沙 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升	朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征	闫刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响	王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建	周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例	王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价	陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH ₄ 排放的变化特征及影响因素	柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N ₂ O 排放的影响	冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响	向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉	陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化	温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用	吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响	安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O ₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估	徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展	周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则 (4261) 《环境科学》征订启事 (4270) 信息 (4186, 4404, 4446)	

基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例

王蕊¹, 陈明¹, 陈楠², 刘冠男¹, 张二喜³, 刘晓端⁴, 张佳文¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 环境保护部环境发展中心, 北京 100029; 3. 成都理工大学管理科学学院, 成都 610059; 4. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:以龙岩市适中镇为例,在蓝田-洋东一带采集110个表层土壤样品和61件农作物样品,测试了其中重金属元素Pb、Cd、As的总量,分析了土壤中3种重金属的形态分布规律,结合研究区特定农作物吸收重金属的特征,以重金属赋存形态及其生物可利用性为评价指标,根据地球化学统计学分析原理,建立了基于形态的土壤重金属生态风险评价的新方法,利用新方法评价了土壤重金属的生态风险,并与传统的潜在生态风险指数法(RI)的评价结果进行了对比。结果表明,蓝田-洋东一带的土壤重金属是以自然地质成因为主,人为干扰作用较弱的典型区域。全区基本无重金属Pb、As污染,Cd是最主要的污染因子,污染强度较低。Pb、Cd、As主要以残渣态形式赋存,除残渣态以外的4种生物可利用形态的占比排序为Cd(53.28%)>Pb(43.28%)>As(30.71%)。工作区土壤重金属总量-形态-作物吸收量三者之间的相关分析和回归分析表明,土壤重金属的总量与活性高的离子交换态、碳酸盐结合态等形态的相关度低,甚至表现为非线性相关关系。离子交换态是对薏米和水稻吸收重金属Pb、Cd、As影响最大的形态。从生物可利用的角度来说,基于形态的生态风险评价新方法相比于传统的基于总量的潜在生态风险方法,评价结果更加准确。

关键词:重金属;土壤;生态风险评价;总量;形态

中图分类号:X53;X820.4 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2017)10-4348-12 DOI:10.13227/j.hj.kx.201702137

Comparision of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province

WANG Rui¹, CHEN Ming¹, CHEN Nan², LIU Guan-nan¹, ZHANG Er-xi³, LIU Xiao-duan⁴, ZHANG Jia-wen¹

(1. Ministry of Land and Resources Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Environmental Development Centre of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China; 3. College of Management Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 4. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: A total of 110 topsoil samples and 61 crop samples along the Lantian-Yangdong Villages were collected in Shizhong, Longyan City. The total amount and speciation of heavy metals(Pb, Cd, As) in soil and crops were determined. The characteristics of the absorption of heavy metals by specific crops in the study area were analyzed, and a new method of risk assessment based on the heavy metal speciation and its bioavailability was established by statistical analysis. This new method was used to evaluate the soil ecological risk and to compare it with the traditional method of potential ecological risk index (RI). The results indicated that the Lantian-Yangdong Villages were located in an area where Pb, Cd, and As mainly originate from the natural soil parent material with weak human disturbance. There was no significant Pb or As pollution in the whole region. Cd was the main pollutant with low pollution intensity. Four types of biological components except for the residual form followed the order of Cd(53.28%)>Pb(43.28%)>As(30.71%). Correlation and regression analyses of total metal concentrations, heavy metal speciation, and crop uptake in the study area showed that the correlations between the total amount of heavy metals and the ion exchange state, carbonate state, and other active forms were low; the results even showed nonlinear relationships between those variables. The ion exchange state had the greatest effect on the absorption of Pb, Cd, and As by coix seed and rice. From the perspective of bioavailability, the new method based on the heavy metal speciation was more accurate than the traditional method based on the total amount of heavy metals.

Key words: heavy metals; soil; ecological risk assessment; total amount; speciation

土壤是人类赖以生存的根本,土壤环境质量的好坏直接关系到农产品质量安全,人体健康和国家生态安全^[1]。2014年出台的全国土壤污染状况调查公报显示,我国耕地土壤环境质量总体堪忧,局

收稿日期:2017-02-22;修订日期:2017-05-01

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(K1507);地质矿产调查评价专项(12120115049201)

作者简介:王蕊(1984~),女,博士,主要研究方向为矿山环境调查、风险评估与修复,E-mail:wangrui@cags.ac.cn

部问题突出^[2]。近年来, 土壤污染事件进入高发期, 生态环境已成为全面建成小康社会的突出短板之一^[3]。2016 年颁布的《土壤污染防治行动计划》(“土十条”)表明, 土壤与水、大气污染防治一样, 已经上升为国家战略^[4]。然而, 与大气、水污染相比, 土壤污染具有难以察觉, 扩散缓慢, 易于累积和危害较大的特点, 土壤污染治理周期更长、难度更大、投入更高、效果更慢。因此, 为了解决当前土壤污染问题, “土十条”在强调改善土壤质量的同时, 更加强化了风险管控意识, 遏制污染蔓延的势头, 以此来确保农产品质量和人居环境安全, 最终保障人体健康安全。

土壤污染生态风险评估即是采用概率方法对土壤污染物造成生态系统本身的破坏或生态系统中某些要素出现某种危害后果的可能性进行表征^[5~7]。当前国内外提出了众多重金属污染及风险评价方法^[8~22], 潜在生态危害指数法 (potential ecological risk index, RI) 是瑞典学者 Hakanson 于 1980 年建立的一套基于沉积学原理的重金属污染及风险评价方法, 是国内外沉积物和土壤质量评价中应用最为广泛的方法之一。该方法基于重金属总量, 同时考虑了重金属的毒性、在土壤和沉积物中普遍的迁移转化规律、评价区域对重金属污染的敏感性、以及重金属区域背景值的差异, 是综合反映重金属对生态环境影响潜力的方法^[9,11,12,18~22]。随着研究的不断深入, 人们逐渐发现, 土壤重金属总量虽能反映土壤重金属富集程度, 但重金属的生物有效性在很大程度上取决于它们的化学形态和结合状态^[23]。目前, 国内外基于土壤重金属形态的生态风险评价方法, 广泛应用的有风险评估编码法 (risk assessment code, RAC)、TCLP 法、次生相与原生相比值法等^[24~32], 这些方法一般从分析几大化学相的可能被生物利用部分的占比来判定重金属具有的环境风险性, 因而在进行生态风险评价时具有一定的局限性。例如, 风险评估编码法认为当可交换态或可交换态与碳酸盐结合态之和占总量的比例低于 10% 时, 风险等级为无-低风险, 当占比大于 10% 时, 土壤为中等及以上风险, 当占比大于 50% 时, 对土壤造成的环境风险极高, 极易进入食物链。事实上, 在某些土壤重金属异常区域, 生物可利用部分占比往往不足 10%, 若按照传统的评价方法可能会造成“到处都是低风险”的局面。然而, 在这些“低风险”的土壤中种植的某些农作物, 由于受到重金属种类、作物种类、土壤类型、土壤酸碱度、土

地利用方式等诸多因素的制约, 其吸收重金属的量却可能已经危及到农产品的质量和人体健康。

福建省龙岩市新罗区适中镇近年来致力于发展现代生态农业, 建成新罗蓝田闽台生态城核心区是省政府 3 个闽台农业合作重点项目之一。结合该地区表层土壤重金属多目标地球化学调查结果和现场踏勘发现, 适中镇蓝田-洋东一带无成规模的工矿企业, 只是零星分布有养猪场、水泥厂、砖厂等小型企业, 生产规模小, 产业链条短, 资源利用率低, 因而该地区土壤重金属异常是以地质成因为主、人为干扰较弱的典型区域。鉴于前述传统生态风险评价方法的局限性, 本研究旨在从地球化学统计学的思路出发^[33~35], 通过土壤-农作物系统全面采样分析, 建立一种基于形态的生态风险评价新方法, 利用新方法对适中镇蓝田-洋东一带土壤中 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 进行生态风险评价, 并与基于总量的潜在生态风险指数法 (RI) 的评价结果进行对比, 以期为促进当地土地合理利用、改善农业生态环境、确保农作物的安全生产以及生态风险预警提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

适中镇位于福建省龙岩市新罗区西南隅, 全境群山环抱, 中部为长条型的 3 个小盆地, 地势较平坦, 平均海拔 650 m。丘陵山地自然土壤多为残积母质, 易受侵蚀; 耕地土壤则以坡积、洪质和冲积母质为主, 尤以河流两侧及山间盆地多坡积、冲积母质。土壤类型多为黄红壤, 土体深厚, 剖面发生土层分化明显。适中镇矿产储量较多的有石灰石、煤和铁这 3 种。气候类型为低纬度亚热带季风气候, 夏无酷暑, 冬无严寒, 春夏湿润多雨, 气候宜人。当地主要种植的粮食作物为水稻和薏米。本研究工作区地理位置、土壤样品和农作物样品的采样点分布如图 1 所示。

1.2 样品采集及分析方法

研究区内采集 0~20 cm 耕作层土壤地球化学样品 110 件。采用对角线法, 采集当地有代表性的、种植面积大的、与土壤样品配套的谷物类作物——水稻和薏米, 其中, 薏米样品 41 件, 水稻样品 20 件, 于农作物收获期进行多点取样, 采集 5~20 个植株 (即分样点), 然后等量混匀组成一个混合样品。农作物样品的采集量一般为 30~50 g (干重样), 含水率以 80%~90% 来估计。

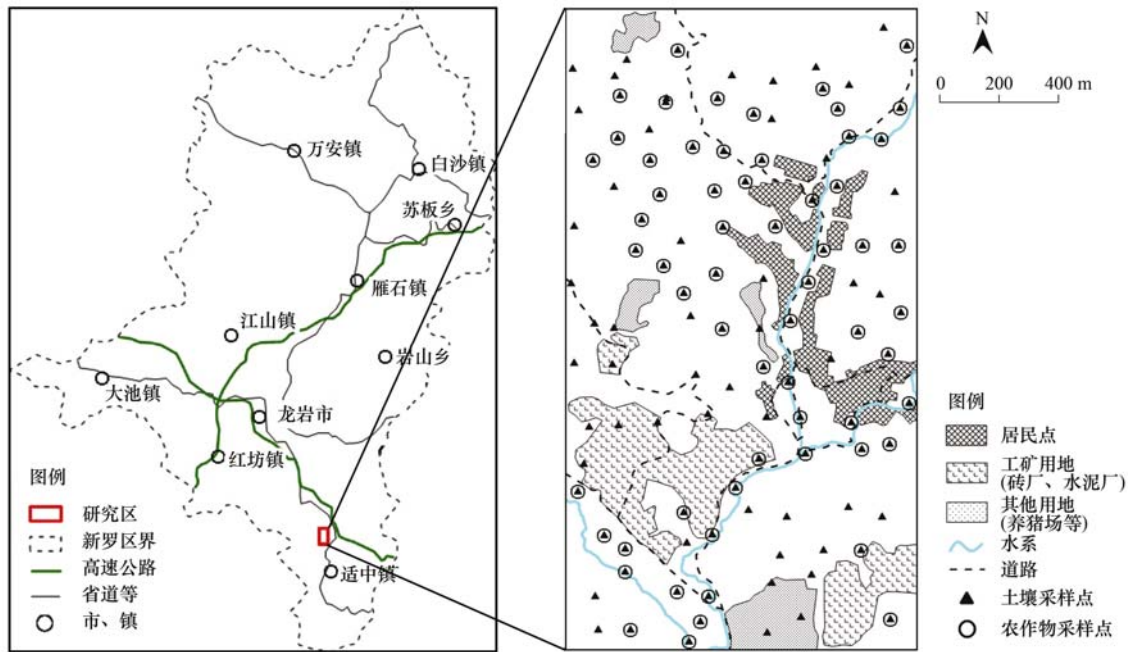


图1 研究区地理位置及采样点分布示意

Fig. 1 Geographical location and sampling points in the study area

土壤重金属 Pb、Cd 全量采用四酸消解法提取, WFS-120B 原子吸收分光光度计测定, 重金属 As 全量采用王水提取法进行提取, AFS-3000 双道原子荧光光度计测定. 采用国家一级标准物质 GSS-1、GSS-5 和 GSS-28 进行质量控制. 重金属 Pb、Cd、As 含量分析结果的标准偏差 RSD 范围为 0.21% ~ 15.74%、3.22% ~ 16.93%、1.64% ~ 12.65%, 重复性样品检验结果的相对双差 RD 范围为 0.19% ~ 21.93%、0.10% ~ 28.89%、0.08% ~ 15.75%.

农作物中的重金属 Pb、Cd 和 As 含量分析分别采用干法消解法^[36,37]提取, 利用加标回收法和重复分析方法进行质量控制. 样品中 Pb、Cd、As 的加标回收率为 95.42% ~ 108.78%、90.33% ~ 102.33%、89.91% ~ 93.73%, 重复样品中的 3 种重金属的相对双差 RD 为 0 ~ 28.57%、0 ~ 28.57% 和 0 ~ 26.56%.

采用改进的 Tessier 方法, 分别利用 MgCl_2 ($\text{pH} = 7.0$)、 NaOAc ($\text{pH} = 5.0$)、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、 H_2O_2 + NH_4OAc ($\text{pH} = 2.0$) 和王水连续提取重金属的 5 种形态: 离子交换态 (E)、碳酸盐结合态 (C)、铁锰氧化物结合态 (F)、有机结合态 (O) 和残渣态 (R)^[38,39]. 土壤中重金属 Pb、Cd、As 的各形态量加和与全量的相对偏差均低于 10%, 形态提取率分别为 92.97% ~ 104.79%、92.15% ~ 103.64%、92.54% ~ 104.97%. 以上分析结果均符合规范要

求^[37,40,41], 测试结果可靠.

1.3 土壤重金属风险评价方法

以福建省表层土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的背景值做参比^[42,43], 利用公式(1)计算综合潜在生态风险指数 RI 值^[9,11,12,18~22].

$$RI_j = \sum_{i=1}^n E_j^i = \sum_{i=1}^n (T^i \times C_j^i) = \sum_{i=1}^n \left(T^i \times \frac{c_j^i}{c_i^i} \right) \quad (1)$$

式中, RI_j 为 j 采样点多种重金属综合潜在生态风险指数, $RI_j < 150$ 为轻微风险, $RI_j > 150$ 为中等及以上风险^[9]; E_j^i 为 j 采样点重金属 i 的单项潜在生态风险指数; T^i 为重金属 i 的毒性系数 (本文涉及的重金属毒性响应系数分别为 $T^{\text{Cd}} = 30$, $T^{\text{Pb}} = 5$, $T^{\text{As}} = 10$); C_j^i 为重金属 i 的污染指数; c_j^i 为 j 采样点重金属 i 的实测含量; c_i^i 为重金属 i 的参比值 (本文涉及的重金属元素 Pb、Cd、As 的背景值分别取值 34.90、0.05、5.78 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

本研究结合工作区特定农作物吸收土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的特征, 采用地球化学统计学分析原理, 划定基于形态的土壤重金属生态风险区域. 将土壤中重金属元素可被作物利用的形态数据均值 $\bar{x}$ 和标准离差 s 作为确定风险等级的参数^[33]. 首先, 对表层土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的形态分析数据进行正态检验, 服从正态或对数正态分布的, 分别用算数平均值或几何平均值代表 $\bar{x}$, 不服从正

态分布的, 按照 5% 截尾剔除异常值, 算数平均值或几何平均值代表 $\bar{x}$, 剔除后仍不符合正态分布的, 则以众值代表 $\bar{x}$. 参考前人的研究资料, 将各污染因子的生态风险强度以 $\bar{x}$ 、 $\bar{x} + s$ 、 $\bar{x} + 2s$ 、 $\bar{x} + 3s$ 、 $\bar{x} + 4s$ 作为划分清洁、基本清洁、轻度风险、中等风险和重度风险等级的界限^[34,35]. 为了更加简明、直观地与传统的基于总量的潜在生态风险指数法的评价结果对比, 以 $\bar{x} + 2s$ 作为中等及以上风险区的下限值.

1.4 农作物安全性评价方法

分别利用单因子指数法[公式(2)]和内梅罗综合指数法[公式(3)]计算薏米和水稻对土壤重金属的富集强度.

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(C_i/S_i)_{\text{max}}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2}{2}} \quad (3)$$

式中, P_i 为重金属元素 i 在农作物中的富集强度, $P_i \leq 1$ 为无富集, $1 < P_i \leq 2$ 为轻微富集, $2 < P_i \leq 3$ 为轻度富集, $3 < P_i \leq 4$ 为中度富集, $P_i > 4$ 为重度富集; $P_{\text{综}}$ 为各种重金属元素在农作物中的综合富集强度, $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 为无富集, $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$ 为轻微富集, $1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 为轻度富集, $2 < P_{\text{综}} \leq 4$ 为中度富集, $P_{\text{综}} > 4$ 为重度富集; C_i 为农作物富集重金属 i 的量; S_i 为《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2012)中规定的谷物类样品 Pb、Cd、As 的含量限值.

1.5 土壤重金属总量、形态、农作物吸收量之间相互关系的分析方法

前人研究表明, 多元相关分析方法常被用来揭示多个变量之间的相互关系^[44]. 由于土壤重金属总量、形态、农作物吸收量之间的关系是非常复杂的, 受到众多影响因素的制约, 因而单纯用 Pearson 简单相关分析考察上述物理量之间线性关系的程度可能不准确, 甚至会得出错误结论^[45-50]. 本研究结合偏相关分析的思想, 即在剔除其他变量的干扰后, 考察土壤重金属各形态之间、总量与不同形态之间以及土壤与农作物重金属之间的相关性. 同时, 为了深入探索工作区土壤重金属各形态与农作物吸收量之间的联系, 分别将薏米和水稻吸收重金属的量与配套土壤样品中的 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 的形态含量进行回归分析. 以农作物样品中的重金属含量为因变量, 配套土壤样品中重金属形态的测试数据为自变量, 选择逐步引入-剔除法^[51],

建立“最优”的回归模型, 确定对薏米和水稻吸收量有显著影响的土壤重金属形态. 将重金属的 5 种形态一个一个引入, 每引入一种形态后, 对已选入的形态数据进行逐个检验, 当原引入的形态数据由于后面形态的引入而变得不再显著时, 将其剔除, 直到既无对作物吸收重金属产生显著影响的形态选入回归模型, 也无不显著的形态变量从回归模型中剔除为止^[44].

1.6 数据处理方法

选用 Excel 2007 和 SPSS 19.0 软件对土壤重金属含量数据进行处理和统计分析, 利用 K-S 非参数检验方法检验数据的正态分布情况. 采用普通克里金插值法对研究区内土壤重金属的生态风险进行插值, 采样点分布与重金属风险区域空间分布特征图采用 Surfer 11.0 绘制.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属元素含量参数统计

110 个耕作层土壤样本中, 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 的含量范围分别为 6.03 ~ 374.84、0.03 ~ 1.48、2.93 ~ 32.61 mg·kg⁻¹, 含量均值分别为 46.33、0.40、11.47 mg·kg⁻¹, 变异系数 (coefficient of variation, CV) 分别为 73.50%、56.10% 和 46.80%. 研究表明, 土壤母质、灌溉及生物活动 (包括人类) 的差异往往是使土壤性质产生变异的主要原因. 变异系数越大, 说明受人类活动影响越大. 一般认为, CV ≤ 10% 为弱变异性, 10% < CV < 100% 为中等变异性, CV ≥ 100% 为强变异性^[19]. 可见, 研究区 3 种重金属含量在各样点间呈现中等变异, 土壤中 3 种重金属元素的空间分布离散性不显著, 较为均匀, 受到外界因素的影响较小. 根据每个采样点位的土地利用类型和土壤酸碱度, 将 110 个土壤样本中重金属元素 Pb、Cd、As 的含量分别与《农用地土壤环境质量标准 (三次征求意见稿)》(未正式公布) 进行对比. 结果表明, 耕作层土壤重金属元素 Pb 和 As 含量超标率很低, 其中, Pb 超标率仅为 0.91%, As 含量均未超标, Cd 含量相对超标情况较为明显, 超过农用地土壤环境质量标准的样本数占总样本数的百分比为 23.64%.

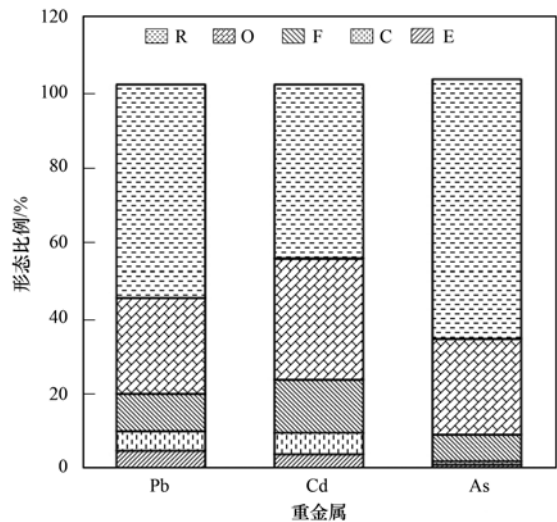
2.2 土壤重金属形态分布特征

研究区耕作层土壤 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 形态含量数据统计结果如表 1 所示, 形态比例分布关系如图 2 所示.

表 1 耕作层土壤中重金属元素 Pb、Cd、As 的形态含量数据统计¹⁾

Table 1 Descriptive statistics of speciation distribution of heavy metals Pb, Cd, As in surface soil											
元素	形态	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	算数均值 /mg·kg ⁻¹	几何均值 /mg·kg ⁻¹	标准 离差	变异 系数/%	偏度	峰度	K-S 检验	Sig. 值
Pb	E	0.29	29.91	2.41	1.80	2.97	123.23	7.45	68.28	对数正态	0.897
	C	0.46	23.43	2.61	2.19	2.33	89.27	6.75	59.14	对数正态	0.607
	F	0.39	48.47	5.02	4.30	4.59	91.43	7.93	74.98	对数正态	0.300
	O	1.55	95.13	12.97	11.19	9.64	74.32	6.01	49.08	对数正态	0.086
	R	3.51	181.98	28.53	24.96	18.84	66.03	5.27	40.79	对数正态	0.131
Cd	E	0.01	0.07	0.02	0.01	0.01	50.00	1.73	6.59	对数正态	0.400
	C	0.01	0.11	0.02	0.02	0.01	50.00	2.37	13.62	正态	0.575
	F	0.01	0.24	0.06	0.05	0.03	50.00	1.79	7.05	正态	0.254
	O	0.01	0.46	0.14	0.11	0.08	57.14	1.15	2.61	正态	0.105
	R	0.01	0.61	0.19	0.16	0.11	57.89	1.14	2.04	对数正态	0.077
As	E	0.04	0.34	0.15	0.15	0.03	20.00	2.44	20.33	非正态	0.000
	C	0.04	0.16	0.06	0.06	0.02	33.33	2.10	9.12	非正态	0.002
	F	0.27	1.92	0.82	0.79	0.24	29.26	1.60	5.30	对数正态	0.220
	O	0.62	8.39	3.26	2.93	1.51	46.31	0.98	0.92	正态	0.121
	R	2.07	24.12	8.87	7.99	4.35	49.04	1.54	2.86	对数正态	0.817

1) E、C、F、O、R 表示元素的 5 种形态:离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态,下同



E、C、F、O、R 表示元素的 5 种形态:离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态

图 2 耕作层土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的形态比例分布关系

Fig. 2 Distribution of various fractions of heavy metals Pb, Cd, As in surface soil

表 1 显示, 重金属总量和除残渣态以外的组分含量排序均为: Pb > As > Cd. 从 3 种重金属形态原始含量数据的正态分布检验结果看, 重金属 Pb、Cd 的 5 种形态含量均呈正态分布或对数正态分布, 重金属 As 除了离子交换态和碳酸盐结合态不呈正态分布外, 其它 3 种形态也呈正态分布或对数正态分布. 经过统计学方法处理后, As 的离子交换态和碳酸盐结合态的含量分布也呈对称型. 一般认为, 重金属的 5 种形态与土壤矿物结合的强度从小到大排列为: 离子交换态 < 碳酸盐结合态 < 铁锰氧化物结

合态 < 有机结合态 < 残渣态, 残渣态最稳定, 对土壤中重金属迁移性和生物可利用性贡献很小, 而除残渣态以外的 4 种形态在一定条件下都可被生物利用, 且排在较后面的形态常常可以转化为排列较靠前的形态^[52]. 图 2 表明, 工作区土壤 3 种重金属 Pb、Cd 和 As 均在很大比例上以残渣态形式赋存. 重金属 Pb、Cd 的 5 种形态比例大小关系为: 残渣态 > 有机结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 离子交换态, 重金属 As 的 5 种形态比例大小关系为: 残渣态 > 有机结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 离子交换态 > 碳酸盐结合态. 虽然相比 Pb 和 As, 重金属 Cd 的总量最低, 但除了残渣态以外的 4 种生物可利用形态组分所占比例均值最高, 为 53.28%, 其次为 Pb, 所占比例均值为 43.28%, As 的生物可利用形态组分占比最低, 为 30.71%.

3 种重金属元素总量与其 5 种形态之间的相关关系如表 2 所示.

表 2 显示, 重金属元素 Pb、Cd、As 的总量与离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态这 4 种生物可利用形态之间的偏相关系数均小于对应的 Pearson 相关系数, 可见, Pearson 相关系数有夸大的成分, 而偏相关系数与实际更加吻合^[44]. 由重金属总量与各形态的偏相关系数可以看出, Pb、Cd、As 的总量与残渣态、有机结合态呈线性相关关系, 相关系数可达 0.8 ~ 0.9 以上. 但是, 这 3 种重金属与活动性更高的离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的偏相关系数较

低,甚至表现为典型的非线性相关关系^[52~54],可以判断,工作区耕作层土壤重金属 Pb、Cd、As 总量的空间分布与(潜在)活动态的分布存在差异性,在

某些重金属总量高的点位,(潜在)活动态重金属含量较低,相反地,有些重金属总量低的区域,(潜在)活动态重金属却呈现明显的异常高值。

表2 耕作层土壤重金属 Pb、Cd、As 总量与其 5 种形态间的相关关系¹⁾

Table 2 Correlation matrix of the total heavy metals Pb, Cd, As and their five forms in surface soil

重金属形态	重金属总量					
	Pb		Cd		As	
	Pearson 相关系数	偏相关系数	Pearson 相关系数	偏相关系数	Pearson 相关系数	偏相关系数
E	0.857 **	0.711	0.822 **	0.106	0.305 **	0.048
C	0.928 **	0.604	0.916 **	0.496	0.816 **	-0.076
F	0.950 **	0.545	0.862 **	0.825	0.683 **	0.160
O	0.983 **	0.789	0.965 **	0.894	0.966 **	0.832
R	0.988 **	0.956	0.976 **	0.957	0.994 **	0.964

1) ** 表示 $P < 0.01$ 的相关水平; $n = 110$

2.3 农作物中重金属元素的安全性评价

本研究结果表明,在工作区范围内,无论是薏米还是水稻,富集重金属能力的差异较大. 41 个薏米籽粒样本中,有 1 个样点 Pb 超标 1.07 倍. 2 个样点 Cd 的超标倍数分别为 1.27 和 1.05 倍. 另有 1 各样点在 20 个水稻籽粒样本中 Cd 超标 1.44 倍. 重金属 As 在薏米籽粒和水稻籽粒中均未超标. 从薏米和水稻的综合富集指数来看,薏米籽粒呈轻微富集等级(综合富集指数介于 0.7~1 之间)的样本

数占总样本数的 4.87%,呈轻度富集等级(综合污染指数介于 1~2 之间)的样本数占比为 2.43%;水稻籽粒呈轻度富集等级的样本数占比为 5.00%. 因此,从农作物安全评价结果看,仍要注意该区土壤重金属产生的生态效应。

2.4 农作物与土壤中重金属元素的统计分析结果

薏米和水稻吸收的重金属与配套土壤样品中的 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 的总量及形态的相关性结果如表 3 和表 4 所示。

表3 土壤中重金属元素 Pb、Cd、As 含量与薏米吸收量的相关性¹⁾

Table 3 Correlation matrix of heavy metals Pb, Cd, As in surface soil and coixseed

作物吸收重金属种类	相关性指标	Z	T	E	C	F	O	R
Pb	Z	1						
	T	0.884 **	1					
	E	0.889 **	0.994 **	1				
	C	0.852 **	0.986 **	0.986 **	1			
	F	0.867 **	0.987 **	0.982 **	0.989 **	1		
	O	0.888 **	0.992 **	0.992 **	0.981 **	0.976 **	1	
	R	0.887 **	0.997 **	0.989 **	0.973 **	0.978 **	0.983 **	1
Cd	Z	1						
	T	0.621 **	1					
	E	0.816 **	0.908 **	1				
	C	0.653 **	0.943 **	0.929 **	1			
	F	0.564 **	0.961 **	0.839 **	0.924 **	1		
	O	0.546 **	0.974 **	0.858 **	0.889 **	0.907 **	1	
	R	0.649 **	0.986 **	0.907 **	0.914 **	0.929 **	0.947 **	1
As	Z	1						
	T	0.174	1					
	E	0.609 **	0.228	1				
	C	0.283	0.944 **	0.384 *	1			
	F	0.219	0.887 **	0.278	0.883 **	1		
	O	0.018	0.955 **	0.153	0.856 **	0.825 **	1	
	R	0.208	0.996 **	0.240	0.950 **	0.885 **	0.929 **	1

1) Z 为作物吸收的重金属含量, T 为土壤中重金属的总量,下同; * 和 ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 的相关水平; $n = 41$

表 3 和表 4 显示,在工作区的土壤环境中,薏米吸收 Pb 和 Cd 的量与土壤重金属元素全量之间

均呈现极显著的正相关关系,相关系数分别为 0.88 和 0.62. 与 Pb 的各形态含量的相关系数大

小差异不显著, 相关系数均达到 0.85 以上. 与 Cd 的 4 种生物可利用形态含量的相关系数大小排序依次为离子交换态 > 碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态. 薏米吸收的 As 仅与离子交换态呈极显著正相关, 相关系数为 0.61. 水稻吸收的 Pb 与土壤中 Pb 全量和各形态之间表现为极显著的正相关关系, 相关系数大于 0.75, 而 Cd 与

离子交换态、碳酸盐结合态呈极显著正相关关系, 相关系数分别为 0.81 和 0.56, 与其它形态无显著相关关系. As 仅与离子交换态、铁锰氧化物结合态表现为显著正相关关系, 相关系数分别为 0.53 和 0.49.

作物吸收土壤重金属 Pb、Cd、As 的回归分析结果如表 5 所示.

表 4 土壤中重金属元素 Pb、Cd、As 含量与水稻吸收量的相关性¹⁾
Table 4 Correlation matrix of heavy metals Pb, Cd, As in surface soil and rice

作物吸收重金属种类	相关性指标	Z	T	E	C	F	O	R
Pb	Z	1						
	T	0.794 **	1					
	E	0.874 **	0.953 **	1				
	C	0.823 **	0.945 **	0.931 **	1			
	F	0.819 **	0.956 **	0.944 **	0.902 **	1		
	O	0.821 **	0.973 **	0.960 **	0.973 **	0.940 **	1	
	R	0.758 **	0.990 **	0.933 **	0.923 **	0.925 **	0.945 **	1
Cd	Z	1						
	T	0.251	1					
	E	0.813 **	0.496 *	1				
	C	0.562 **	0.847 **	0.746 **	1			
	F	0.211	0.959 **	0.457 *	0.783 **	1		
	O	0.114	0.964 **	0.359	0.774 *	0.905 **	1	
	R	0.247	0.985 **	0.443	0.808 **	0.965 **	0.940 **	1
As	Z	1						
	T	0.207	1					
	E	0.526 *	0.565 **	1				
	C	0.409	0.672 **	0.794 **	1			
	F	0.485 *	0.545 *	0.491 *	0.357	1		
	O	0.178	0.981 **	0.595 **	0.713 **	0.460 *	1	
	R	0.191	0.989 **	0.592 **	0.671 **	0.537 *	0.978 **	1

1) * 和 ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 的相关水平; $n = 20$

表 5 作物吸收土壤重金属 Pb、Cd、As 的回归分析结果¹⁾
Table 5 Regression analysis of crops uptake of heavy metals Pb, Cd, As in soil

作物种类	因变量	模型	非标准化系数		标准化系数	t 值	Sig. 值	相关系数
			偏回归系数	标准误差				
薏米	Y(Pb)	常数	-0.023	0.006		-3.669	0.001	0.902
		E	0.016	0.004	1.799	4.249	0.000	
		C	-0.010	0.005	-0.922	-2.179	0.036	
	Y(Cd)	常数	-0.042	0.009		-4.548	0.000	0.883
		E	7.415	0.972	1.621	7.630	0.000	
		O	-0.263	0.111	-0.409	-2.378	0.023	
	Y(As)	C	-1.685	0.822	-0.490	-2.051	0.047	0.609
		常数	-0.070	0.025		-2.786	0.008	
		E	0.747	0.156	0.609	4.800	0.000	
水稻	Y(Pb)	常数	-0.053	0.016		-3.222	0.005	0.874
		E	0.062	0.008	0.874	7.629	0.000	
	Y(Cd)	常数	-0.126	0.028		-4.486	0.000	0.813
		E	7.974	1.346	0.813	5.923	0.000	
	Y(As)	常数	-0.079	0.059		-1.336	0.198	0.526
		E	0.991	0.377	0.526	2.626	0.017	

1) 因变量: 作物吸收的重金属总量用 Y 表示

由表 5 所示工作区种植的薏米和水稻吸收土壤重金属的回归模型参数可以看出, 对水稻吸收 3 种重金属影响最大的均为离子交换态. 根据偏回归系数大小判断, 对薏米吸收 Pb 贡献最大的为离子交换态和碳酸盐结合态; 对薏米吸收 Cd 的贡献由大到小依次为离子交换态、碳酸盐结合和有机结合态; 对薏米吸收 As 影响最大的是离子交换态, 其它形态的重金属可能因为与农作物吸收量之间的相关性较小而在回归过程中被筛选掉了. 可见, 离子交换态重金属是对作物产生直接危害效应的关键, 从生物可利用性角度看, 应作为评价研究区土壤重

金属生态风险的重要指标.

2.5 基于总量与形态的生态风险评价结果对比

本研究依据土壤重金属形态的统计分析结果, 结合当地广泛种植的粮食作物——薏米和水稻对土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的吸收特征, 利用基于形态的生态风险评价新方法, 对工作区土壤重金属 Pb、Cd、As 产生的综合生态风险进行评价, 并与传统的基于总量的潜在生态风险指数法的评价结果进行对比. 同时, 将作物吸收土壤重金属的超标点位及占标率大于 80% 的点位作为衡量指标, 考察两种方法的差异性, 结果如图 3 所示.

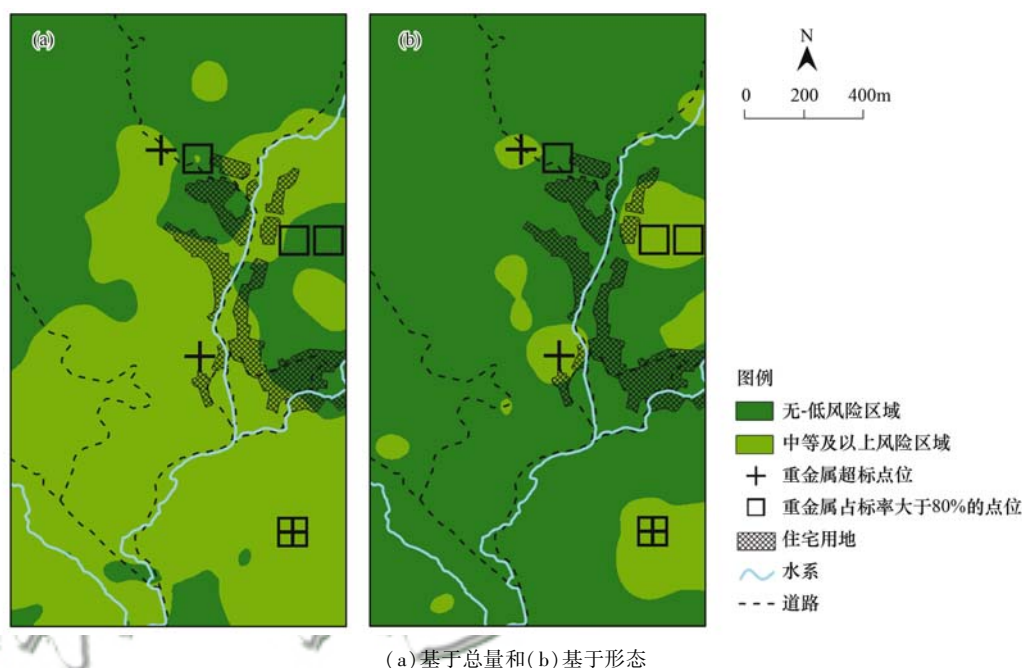


图 3 基于总量和形态的耕作层土壤重金属 Pb、Cd、As 的综合生态风险区域分布

Fig. 3 Spatial distribution of the potential ecological risk based on the total amount and speciation of heavy metals Pb, Cd, As in surface soil

由图 3 可以看出, 基于重金属的赋存形态和其在总量中所占比例划分的风险区域与基于重金属总量、毒性等划分的中等及以上风险区域范围差异较大. 基于总量的潜在生态风险评价方法划分的中等及以上级别的风险区域分布范围更广, 主要集中在工作区的南部, 样点占全部点位的 55.45%. 而基于形态的生态风险评价方法划分的中等及以上级别的风险区域范围相对较小, 重金属 Pb、Cd、As 在中等及以上级别风险区内的样点所占比例为 19.08%. 将基于总量和基于形态的风险评价方法划分的风险区域与作物吸收重金属的警示点叠合后发现, 基于总量划分的中等及以上潜在风险区内未包含全部作物吸收重金属的警示点, 虽然部分区域重金属的生态风险等级为无-低生态风险, 但是作物吸收的重金属却已经危及到农产品的质量安全[图 3(a)], 中

等及以上生态风险区域指示出的作物吸收重金属的警示点约占全部警示点的 62.5%. 而基于形态划分的中等及以上风险区内基本包含了全部作物吸收重金属的警示点[图 3(b)], 指示比例约为 87.5%. 可见, 从生物可利用的角度来说, 在工作区特定的土壤环境条件下, 基于形态的生态风险评价新方法相比于传统的基于总量的潜在生态风险方法, 评价结果更加准确.

需要指出的是, 上述两种评价方法, 在同一点位土壤重金属 Cd 均未达到中等及以上风险级别水平, 但是作物对 Cd 的吸收量已经接近食品安全标准. 一般来说, 作物吸收的重金属一般来源于土壤和大气沉降, 由于工作区无大规模的工矿企业, 推测产生这种现象的原因可能是因为农业生产活动中喷洒的农药不均匀造成个别点位作物中的重金属

Cd 出现异常情况, 而 Cd 常常作为化肥农药的标识性元素^[20].

3 讨论

重金属在土壤-农作物系统中的迁移是一个极其复杂的过程, 作物吸收重金属产生的差异的原因主要有土壤类型、土壤 pH 值、重金属污染元素、污染程度、作物品种差异、作物不同部位、不同区域的差异性^[47, 48, 55~57], 这些因素共同影响着重金属的生物可利用性. 因此, 厘清特定环境条件下土壤重金属总量-形态-作物吸收重金属这三者之间的联系, 是开展土壤重金属的污染与生态风险评价工作的重要环节. 本研究关于工作区土壤重金属总量-形态-作物吸收重金属之间的相关分析和回归分析进一步证实, 土壤重金属总量与活动性高的如离子交换态、碳酸盐结合态等形态的相关度低, 甚至表现为非线性相关关系. 农作物选择性地吸收不同形态的土壤重金属也因作物类型、污染元素种类等因素表现出显著的差异性, 因而单纯用重金属 Pb、Cd、As 的总量来评价工作区的土壤质量及生态风险是不合适的.

通过现场踏勘及对土壤-作物的系统采样分析可知, 龙岩市适中镇蓝田-洋东一带的土壤重金属是以地质成因为主, 人为干扰作用较弱的区域. 从农田生态化学污染角度看, 研究区基本无重金属 Pb、As 污染, 主要污染元素为 Cd, 且重金属 Cd 相对于 Pb 和 As, 毒性系数最高, 因而 Cd 是最主要的污染因子和生态风险因子. 利用传统的基于总量的潜在生态风险评价方法, 更加突出了高毒性重金属 Cd 产生的风险, 却弱化了 Pb 和 As 可能存在的潜在风险, 在部分无-低生态风险等级区域, 作物吸收的重金属已经危及到了农产品的质量安全, 出现过度评价和遗漏风险的现象, 导致评价结果不准确.

工作区土壤中 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 的生物可利用形态含量占总量的比例均低于 10%, 显然无法利用传统的基于形态的风险评价编码法进行生态风险评价^[26, 27]. 本研究针对工作区每种农作物吸收土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的特性, 采用地球化学统计学分析原理, 建立了基于形态的土壤重金属生态风险评价的新方法. 利用该方法划分的中等及以上风险区内基本包含了全部作物吸收重金属的警示点, 从生物可利用的角度来说, 评价结果更加准确. 而基于形态的新方法与基于总量的潜在生态风险指数法的评价结果存在差异的点位主要是由重

金属 As 引起的. 研究表明, 在弱碱性-中性-弱酸性土壤中, Pb 和 Cd 主要以氢氧化物如 $Pb(OH)_2$ 、碳酸盐如 $PbCO_3$ 、硫化物如 PbS 等形式沉淀存在, 当土壤 pH 值降低时, H^+ 将已固定的 Pb 和 Cd 重新释放出来, 导致可溶态含量增加. 而 As 在土壤弱酸性-中性-碱性条件下, As 可呈 AsO_4^{3-} 和 AsO_2^- 水溶性阴离子形式存在于土壤溶液中, 土壤碱性越强, 水溶态 As 含量越高^[58]. 工作区为弱酸性-中性土壤, pH 值主要集中在 5.67~6.85 范围内, 平均值约为 6.16, 低值区域主要分布在工作区南部, 与砖厂、水泥厂等企业空间位置叠合, 个别点位的 pH 值低至 5.50 以下. 对于林地, 土壤 pH 值范围在 5.50~6.84 之间变化, 3 种重金属主要以残渣态、有机结合态等稳定形态存在, 离子交换态 Pb、Cd 占总量的比例在 3% 以下, 离子交换态 As 的占比在 1.5% 以下, 对生态系统的危害很小. 对于农耕地, 土壤 pH 值集中在 5.62~6.85 范围内变化, 其中在 pH 值大于 6.0 的土壤中, 离子交换态 Pb、Cd 占总量的比例约为 3%~6%, 随着 pH 值降低, 特别是当个别点位土壤 pH 值降至低于 5.5 时, 离子交换态 Pb、Cd 占总量的比例迅速上升, 该值可达 8%~10%, 而离子交换态 As 的变化趋势正好相反, 当 pH 值小于 6.5 时, 离子交换态 As 占总量的比例在 1.5% 以下, 当土壤 pH 值升高至 6.5 以上时, 活动态 As 占总量的比例相对弱酸性土壤有上升趋势, 可达到 4%~5%.

虽然基于形态的生态风险评价新方法考虑了重金属赋存形态在生物可利用性方面的重要性, 但是没有考虑重金属的绝对量, 且生物可利用性并不能等同于生物毒性; 传统的潜在生态风险指数法同时考虑土壤中不同重金属含量、生物毒性、结合了背景值的空间异质性, 能反映重金属对环境生物的危害^[22], 但是该方法未考虑土壤重金属的赋存形态对生物可利用性的影响. 因此, 在进行此类土壤重金属污染风险评价时, 兼顾重金属元素含量和形态分布影响极为必要, 综合考虑土壤重金属种类、总量、生物毒性、生物可利用性等参数指标, 才能更客观、科学地评价土壤重金属的环境风险, 进而采取正确、恰当的分类风险管控措施, 阻断灾害链的发生和传播.

4 结论

(1) 研究区土壤中 3 种重金属元素 Pb、Cd、As 的含量空间分布离散性不显著, 主要来源于自然背

景下的成土母质, 受到外界人为干扰作用较弱。从农田生态化学污染角度看, 基本无重金属 Pb、As 污染, Cd 是最主要的污染因子, 但是污染强度较低。从农作物安全性评价结果看, Pb、Cd、As 在薏米籽粒和水稻籽粒中呈轻微-轻度富集等级, 因而仍要注意该地区土壤重金属产生的生态效应。

(2) 土壤重金属 Pb、Cd、As 主要以残渣态形式赋存, 除残渣态以外的 4 种生物可利用形态的占比排序为 $Cd > Pb > As$ 。偏相关分析表明, 3 种重金属的总量与残渣态、有机结合态呈线性相关关系, 但是与活动性更高的如离子交换态、碳酸盐结合态等形态的相关度低, 甚至表现为非线性相关关系, 因而单纯用重金属总量来评价土壤质量及生态风险会导致评价结果有偏差。

(3) 土壤重金属总量-形态-作物吸收重金属三者之间的相互关系复杂。农作物吸收土壤重金属与重金属元素全量和不同的生物可利用形态间的相关性因作物类型、污染元素种类等因素表现出较大差异性。作物吸收重金属的回归模型参数表明, 在研究区的土壤环境条件下, 对薏米和水稻吸收重金属 Pb、Cd、As 影响最大的是离子交换态, 应作为评价土壤重金属生态风险的重要指标。

(4) 结合研究区特定农作物吸收土壤重金属元素 Pb、Cd、As 的特征, 采用地球化学统计学分析原理, 以重金属赋存形态及其生物可利用性为评价指标, 建立了基于形态的土壤重金属生态风险评价的新方法。从生物有效性的角度来说, 该方法的评价结果相比传统的基于总量的潜在生态风险评价方法更加准确。

参考文献:

- [1] 李丽, 张兴, 李军宏, 等. 土壤污染现状与土壤修复产业进展及发展前景研究[J]. 环境科学与管理, 2016, **41**(3): 45-48.
Li L, Zhang X, Li J H, *et al.* Current status of soil pollution and progress of soil reclamation industry[J]. Environmental Science and Management, 2016, **41**(3): 45-48.
- [2] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(8): 1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, *et al.* At critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(8): 1465-1473.
- [3] 于子豪. 常州外国语学校土壤污染事件中的达标、合法背后的掩耳盗铃[J]. 世界环境, 2016, (3): 86.
Yu Z H. Ostrichism behind attainment and compliance in soil contamination incident in Changzhou Foreign Languages School [J]. World Environment, 2016, (3): 86.
- [4] 李鹏辉. “土十条”向土壤污染宣战[J]. 世界环境, 2016, (4): 14.
Li P H. Action plan on prevention and control of soil pollution declares war on soil contamination [J]. World Environment, 2016, (4): 14.
- [5] 章海波, 骆永明, 李志博, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅲ. 污染土壤的生态风险评估[J]. 土壤学报, 2007, **44**(2): 338-349.
Zhang H B, Luo Y M, Li Z B, *et al.* Study on soil environmental quality guidelines and standards Ⅲ. Ecological risk assessment of polluted soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, **44**(2): 338-349.
- [6] Norton S B, Rodier D J, van der Schalie W H, *et al.* A framework for ecological risk assessment at the EPA [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1992, **11**(12): 1663-1672.
- [7] Dearfield K L, Bender E S, Kravitz M, *et al.* Ecological risk assessment issues identified during the U. S. environment protection agency's examination of risk assessment practices[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2005, **1**(1): 73-76.
- [8] Vaezi A R, Karbassi A R, Valavi S, *et al.* Ecological risk assessment of metals contamination in the sediment of the Bamdezh wetland, Iran [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, **12**(3): 951-958.
- [9] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [10] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 108-118.
- [11] Yuan G L, Sun T H, Han P, *et al.* Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: typical urban renewal area in Beijing, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, **136**(1): 40-47.
- [12] Gowd S S, Reddy M R, Govil P K. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **174**(1-3): 113-121.
- [13] Guo W H, Liu X B, Liu Z G, *et al.* Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin [J]. Procedia Environmental Sciences, 2010, **2**(1): 729-736.
- [14] Dragović R, Gajić B, Dragović S, *et al.* Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia) [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, **84**(1): 550-562.
- [15] Park B Y, Lee J K, Ro H M, *et al.* Effects of heavy metal contamination from an abandoned mine on nematode community structure as an indicator of soil ecosystem health [J]. Applied Soil Ecology, 2011, **51**(6): 17-24.
- [16] Benhaddya M L, Hadjel M. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface soils of Hassi

- Messaoud, Algeria[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(3): 1473-1486.
- [17] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, *et al.* Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index [J]. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980, **33**(1-4): 566-575.
- [18] 齐雁冰, 楚万林, 蒲洁, 等. 陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1453-1460.
- Qi Y B, Chu W L, Pu J, *et al.* Accumulation characteristics and evaluation of heavy metals in soil-crop system affected by wastewater irrigation around a chemical factory in Shenmu County [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1453-1460.
- [19] 刘硕, 吴泉源, 曹学江, 等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 270-279.
- Liu S, Wu Q Y, Cao X J, *et al.* Pollution assessment and spatial distribution characteristics of heavy metals in soils of coal mining area in Longkou City [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 270-279.
- [20] 张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 等. 大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4232-4240.
- Zhang Q, Chen Z J, Peng C S, *et al.* Heavy metals pollution in topsoil from Dagang Industry Area and its ecological risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4232-4240.
- [21] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 1037-1044.
- Li Y M, Ma J H, Liu D X, *et al.* Assessment of heavy metals pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 1037-1044.
- [22] 吴洋, 杨军, 周小勇, 等. 广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 2964-2971.
- Wu Y, Yang J, Zhou X Y, *et al.* Risk assessment of heavy metal contamination in farmland soil in Du'an Autonomous County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 2964-2971.
- [23] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, **24**(12): 1499-1502.
- Han C M, Wang L S, Gong Z Q, *et al.* Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, **24**(12): 1499-1502.
- [24] Jin Z S, Liu T Z, Yang Y G, *et al.* Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **104**: 43-50.
- [25] 陈璐, 文方, 程艳, 等. 铅锌尾矿中重金属形态分布与毒性浸出特征研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2017, **31**(3): 89-94.
- Chen L, Wen F, Cheng Y, *et al.* Characteristics of speciation distribution and toxicity leaching of heavy metals in Pb-Zn tailings [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2017, **31**(3): 89-94.
- [26] Gusiatin Z M, Kulikowska D. The usability of the R_{AC} , R_{AC} and MRI indices of heavy metal distribution to assess the environmental quality of sewage sludge composts [J]. *Waste Management*, 2014, **34**(7): 1227-1236.
- [27] 龙海洋, 王维生, 韦月越, 等. 矿区周边土壤中重金属形态分析及污染风险评价[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2016, **41**(5): 1676-1682.
- Long H Y, Wang W S, Wei Y Y, *et al.* Speciation analysis and pollution risk assessment of heavy metals in the soils surrounding mine area[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2016, **41**(5): 1676-1682.
- [28] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 152-156.
- Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(3): 152-156.
- [29] 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 等. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金属污染: 浸提剂的选择及其与重金属形态的关系[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2015, **51**(1): 109-115.
- Yue C, Wang Q H, Yuan L, *et al.* Assessment of heavy metal contaminated soils from the lead-zinc mine by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2015, **51**(1): 109-115.
- [30] 李东艳, 庞少鹏, 徐心远, 等. 煤矸石山周围农田土壤重金属形态分布及风险评价[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2015, **34**(5): 722-729.
- Li D Y, Pang S P, Xu X Y, *et al.* Morphology distribution and risk assessment of heavy metals in agricultural soils around coal gangue heap [J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science Edition)*, 2015, **34**(5): 722-729.
- [31] 黄莹, 李永霞, 高甫威, 等. 小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2046-2053.
- Huang Y, Li Y X, Gao F W, *et al.* Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments from the heavily polluted area of Xiaoqing River [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2046-2053.
- [32] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1707-1717.
- Gao Y X, Feng J G, Tang L, *et al.* Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun reservoir upstream[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1707-1717.
- [33] 王存龙, 夏学齐, 赵西强, 等. 山东省小清河沿岸土壤重金属污染分布及迁移规律[J]. *中国地质*, 2012, **39**(2): 530-538.
- Wang C L, Xia X Q, Zhao X Q, *et al.* Distribution and migration regularity of soil heavy metal pollution along the Xiaoqing watershed, Shandong Province[J]. *Geology in China*, 2012, **39**(2): 530-538.
- [34] 陈国光, 梁晓红, 周国华, 等. 土壤元素污染等级划分方法及其应用[J]. *中国地质*, 2011, **38**(6): 1631-1639.
- Chen G G, Liang X H, Zhou G H, *et al.* Grade division method for soil geochemical contamination and its application [J]. *Geology in China*, 2011, **38**(6): 1631-1639.
- [35] 奚小环. 土壤污染地球化学标准及等级划分问题讨论[J]. *物探与化探*, 2006, **30**(6): 471-474.
- Xi X H. A discussion on the geochemical standard and grade

- division of soil pollution [J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2006, **30**(6): 471-474.
- [36] 蒋昭琼, 程方平, 罗芳, 等. 干法消解测定大米中的铅镉铬 [J]. *食品研究与开发*, 2016, **37**(14): 136-139.
- Jiang Z Q, Cheng F P, Luo F, *et al.* Determination of plumbum, cadmium and chromium in rice by dry digestion process [J]. *Food Research and Development*, 2016, **37**(14): 136-139.
- [37] DD 2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行) [S].
- [38] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [39] Nogueirol R C, Alleoni L R F, Nachtigall G R, *et al.* Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 931-937.
- [40] DZ/T 0011-2015, 地球化学普查规范(1:50000) [S].
- [41] DD 2005-01, 多目标区域地球化学调查规范(1:250000) [S].
- [42] 何瑞婷. 福州市某区土壤重金属污染特征及成因解析 [J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2013, **22**(6): 414-417.
- He R T. Study on the characteristics and the analysis of causes of soil heavy metal pollution in Fuzhou urban core [J]. *Journal of Yunnan Nationalities University (Natural Science Edition)*, 2013, **22**(6): 414-417.
- [43] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1992, **13**(4): 70-75.
- Chen Z J, Chen C X, Liu Y Q, *et al.* Study on soil environmental background values in Fujian Province [J]. *Environmental Science*, 1992, **13**(4): 70-75.
- [44] 汪冬华. 多元统计分析与SPSS应用 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010. 93-139.
- [45] Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **101**(1): 226-232.
- [46] Xu Y, Liang X F, Xu Y M, *et al.* Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review [J]. *Pedosphere*, 2017, **27**(2): 193-204.
- [47] Wang S, Huang D Y, Zhu Q H, *et al.* Speciation and phytoavailability of cadmium in soil treated with cadmium-contaminated rice straw [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(4): 2679-2686.
- [48] Yang W T, Zhou H, Gu J F, *et al.* Effects of a combined amendment on Pb, Cd, and As availability and accumulation in rice planted in contaminated paddy soil [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2017, **26**(1): 70-83.
- [49] Kim J, Kim Y S, Hyun S, *et al.* Influence of an iron-rich amendment on chemical lability and plant (*Raphanus sativus* L.) availability of two metallic elements (As and Pb) on mine-impacted agricultural soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(20): 20739-20748.
- [50] 张晶, 于玲玲, 辛术贞, 等. 根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 685-691.
- Zhang J, Yu L L, Xin S Z, *et al.* Phytoavailability and chemical speciation of cadmium in different Cd-contaminated soils with crop root return [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 685-691.
- [51] Zurada J, Levitan A S, Guan J. A comparison of regression and artificial intelligence methods in a mass appraisal context [J]. *Journal of Real Estate Research*, 2011, **33**(3): 349-387.
- [52] 陈明, 冯流, 周国华, 等. 缓变型地球化学灾害: 特征、模型和应用 [J]. *地质通报*, 2005, **24**(10-11): 916-921.
- Chen M, Feng L, Zhou G H, *et al.* Delayed geochemical hazards: characteristics, modeling and application [J]. *Geological Bulletin of China*, 2005, **24**(10-11): 916-921.
- [53] Zheng M C, Feng L, He J N, *et al.* Delayed geochemical hazard: a tool for risk assessment of heavy metal polluted sites and case study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**(4): 197-206.
- [54] Salomons W, Stigliani W M. Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. 331-343.
- [55] 窦智勇, 程建华, 周平, 等. 基于总量及有效态的铜陵矿区农田土壤重金属生态风险评价 [J]. *环境污染与防治*, 2015, **37**(11): 6-10.
- Dou Z Y, Cheng J H, Zhou P, *et al.* Ecological risk assessment based on total and available content of heavy metals in farmland soil of Tongling mining area [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, **37**(11): 6-10.
- [56] 何绪文, 王宇翔, 房增强, 等. 铅锌矿区土壤重金属污染特征及污染风险评价 [J]. *环境工程技术学报*, 2016, **6**(5): 476-483.
- He X W, Wang Y X, Fang Z Q, *et al.* Pollution characteristics and pollution risk evaluation of heavy metals in soil of lead-zinc mining area [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, **6**(5): 476-483.
- [57] 李瑞琴, 于安芬, 白滨, 等. 甘肃中部高原露地菜田土壤重金属污染及潜在生态风险分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(1): 103-110.
- Li R Q, Yu A F, Bai B, *et al.* Analysis on current situation and potential ecological risk and the characteristic of heavy metals pollution of soil in the central plateau of Gansu Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(1): 103-110.
- [58] 代杰瑞, 郝兴中, 庞绪贵, 等. 典型土壤环境中重金属元素的形态分布和转化——以山东烟台为例 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, **32**(6): 713-719, 728.
- Dai J R, Hao X Z, Pang X G, *et al.* Distribution and transformation of heavy metals in typical soil environments, a case study in Yantai [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, **32**(6): 713-719, 728.

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparision of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)