

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

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

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价

张红桔^{1,2}, 赵科理^{1,2,3*}, 叶正钱^{1,2}, 许斌^{1,2}, 赵伟明⁴, 顾晓波⁵, 张华锋⁵

(1. 浙江农林大学省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 临安 311300; 2. 浙江农林大学浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 临安 311300; 3. 浙江大学浙江省亚热带土壤与植物营养重点研究实验室, 杭州 310058; 4. 杭州市林业科学研究院, 杭州 310058; 5. 杭州市临安区农林技术推广中心, 临安 311300)

摘要: 山核桃(*Carya cathayensis*)是我国特有的高档干果和木本油料植物, 目前关于山核桃林地土壤重金属污染研究鲜有报道. 本研究以典型山核桃产区临安为研究区, 系统采集了 188 个山核桃土壤样品, 采用地统计学以及 Moran's I 等空间分析方法研究土壤重金属的空间异质性, 并对山核桃林土壤重金属潜在生态风险进行评价. 结果表明, 重金属 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 平均含量分别为 0.37、40.76、87.61、30.10、28.33、56.57 mg·kg⁻¹, 其中 Cd、Cu 平均值分别是背景值的 1.33 和 2.87 倍. 单因子污染指数、内梅罗污染指数及潜在生态风险评价结果显示研究区土壤重金属均有样点超过土壤背景值, 且 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni 有部分样点超过土壤环境质量二级标准, 表明研究区土壤已具有 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 不同程度的累积特征, 局部土壤已受到 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni 的污染, 其中 Cd 最为严重, 达到了强生态危害程度, Cu 次之, 总体上重金属呈中等生态危害程度. 基于半方差函数分析得出, Cd、Cu、Pb、Ni、Cr 具有强烈的空间自相关, 而 Zn 属于中等空间相关性. Moran's I 指数以及克里格插值结果揭示重金属 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 均存在明显的空间分布格局和局部空间聚集现象, 高值主要集中在太阳、岛石、清凉峰、河桥以及湍口几个乡镇, 且以重金属 Cd、Cu 污染风险概率较高. 土壤 Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 高值分布主要与矿区开采有关, 而 Pb 与钾肥的施用密切相关. 可见, 研究区重金属空间分布特征受人为活动影响明显.

关键词: 山核桃产区; 土壤重金属; 空间分布特征; 污染风险; 地统计学; Moran's I

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2893-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707115

Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical *Carya cathayensis* Production Area

ZHANG Hong-ju^{1,2}, ZHAO Ke-li^{1,2,3*}, YE Zheng-qian^{1,2}, XU Bin^{1,2}, ZHAO Wei-ming⁴, GU Xiao-bo⁵, ZHANG Hua-feng⁵

(1. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 3. Key Laboratory of Subtropical Soil and Plant Nutrition of Zhejiang Province, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. Forestry Science Research Institute of Hangzhou, Hangzhou 310058, China; 5. Agriculture and Forestry Technology Extension Center in Lin'an District, Hangzhou City, Lin'an 311300, China)

Abstract: In recent years, the problem of soil pollution has become more and more serious. The problem of soil heavy metal pollution and its related human health risks has become a hot spot at home and abroad. *Carya cathayensis* is a unique high-grade woody nut and oil tree from China, and there are few reports on heavy metal pollution in *Carya cathayensis* plantation soils. Therefore, in order to study the spatial variability of heavy metals and the risk of pollution in *Carya cathayensis* soil and to promote the sustainable development of the *Carya cathayensis* industry, Lin'an, a typical *Carya cathayensis* plantation area, was selected for this study. A total of 188 soil samples were collected from the study area. We systematically studied the spatial heterogeneity of soil heavy metal content in the study area based on GIS technology, geostatistics, Moran's I, and other spatial analysis methods. The single factor pollution index method, the Nemerow comprehensive pollution index method, and the potential ecological risk assessment method were used to evaluate the heavy metal pollution in the study area. The results indicated that the mean content of soil cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb), nickel (Ni), and chromium (Cr) were 0.37, 40.76, 87.61, 30.10, 28.33, 56.57 mg·kg⁻¹, respectively. The average values of Cd and Cu were 1.33 and 2.87 times of the background values, respectively, and the average content of other heavy metals did not exceed the background values. The results of the single factor Nemerow pollution index and potential ecological risk assessment methods showed that heavy metals in the study area exceeded the soil background values in some samples, and the second grade standard of soil environmental quality was exceeded for Cd, Cu, Zn, Pb, and Ni in 31.38%, 31.38%, 2.65%, 0.53%, and 17.02% of the samples, respectively. This indicated that the soils in the study area had different accumulation characteristics for Cd,

收稿日期: 2017-07-14; 修订日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41201323); 浙江省科技计划公益技术研究项目(2015C33051)

作者简介: 张红桔(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为产地土壤环境质量与农产品安全, E-mail: zhanghongju1022@163.com

* 通信作者, E-mail: kelizhao@zafu.edu.cn

Cu, Zn, Pb, Ni, and Cr, and the local soil had reached pollution levels for Cd, Cu, Zn, Pb, and Ni. Among them, Cd was the most serious, reaching the degree of strong ecological damage, followed by Cu. In general, the heavy metal contents indicated a moderate degree of ecological damage. Based on the analysis of the semi-variance function, the Cd, Cu, and Ni in the soil were best fit with exponential models, the Zn and Pb were better fit with the Gaussian model, and Cr was consistent with the spherical model. Cd, Cu, Pb, Ni, and Cr had the strong spatial autocorrelation, with Nugget/Sill ratios of 12.1%, 4.6%, 14.9%, 2.6%, and 11.2%, respectively, while the Nugget/Sill ratio of Zn was 48.8%, indicating a medium spatial autocorrelation. Moran's I and Kriging interpolation results found that the heavy metals Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, and Cr all had obvious spatial distribution patterns and local spatial aggregation phenomena. The high values of heavy metals in soils were mainly found in Taiyang, Daoshi, Qingliangfeng, Heqiao, and Tuankou, and the probability of the risk for contamination by Cd and Cu was higher in the study area. The high values of Cd, Cu, Zn, Ni, and Cr were mainly related to mining, while Pb was closely related to the application of potassium.

Key words: *Carya cathayensis* stands; heavy metals in soils; spatial distribution characteristics; pollution risk; geostatistics; Moran's I

近年来,土壤重金属污染及其相关的人体健康风险问题已成为国内外关注的热点^[1-3].随着城市化发展,工业“三废”污染日趋严重,加上不合理地使用化肥和农药,使得农业土壤重金属污染问题更加严峻.土壤重金属具有难降解的特点,能持久存在于土壤中,具有较高的毒害性,并能通过食物链被人体吸收,威胁人体健康^[4,5].由于受到多种因素的共同影响,土壤重金属含量在多尺度上存在较大的空间异质性,致使土壤重金属污染防控难度增大.因此,开展土壤重金属空间变异结构研究,对重金属污染防治和农业生产可持续发展具有重要意义.

目前,地统计学结合GIS技术被广泛应用于土壤重金属空间变异和风险评价等方面的研究.如文献^[6-10]分别对银川、龙口市、阿尔及利亚、广东、天津表层土壤重金属污染空间分布特征及污染风险进行了研究.以上研究表明,地统计学结合GIS技术是识别土壤重金属空间分布特征和潜在风险行之有效的方法.但是,这些研究主要集中在大工业区或耕地区域,而对于林地土壤重金属研究相对缺乏.

临安为我国山核桃主要产区,山核桃作为我国特有的高档干果和木本油料植物,其独特的生态学习性可能导致产区林地土壤存在潜在的重金属污染风险^[11].此外,山核桃是当地农村经济发展和农民增收的支柱产业,随着山核桃经济价值的提高,林农为了提高产量,盲目施肥,导致土壤质量退化明显^[12],大量使用含有重金属的化肥以及有机肥不仅增加了重金属污染风险,还加剧了重金属含量的空间变异.因此,本文以临安山核桃林地土壤为研究对象,基于GIS技术,结合地统计学以及Moran's I等多种空间分析方法对研究区土壤重金属含量的空间异质性以及生态风险进行了系统地评价研究,以期为提高山核桃产地土壤环境质量,指导山核桃

安全生产布局以及保障农产品安全,维护人体健康提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

浙江省临安市(30°14'N, 119°42'E)被誉为“山核桃之乡”,山核桃是临安的主要经济作物,其面积和产量分别占全国60%和70%以上,其山核桃主要分布在西部山区的湍口、清凉峰、河桥、昌化、龙岗、岛石和太阳这7个乡镇(图1).临安属季风型气候,光照充足,雨量充沛,四季分明,年平均温度为16.4℃,7月平均温度29.1℃,1月平均气温4.1℃,年平均降水量1628.6 mm,降雨集中在4~9月,年平均日照时数1847.3 h,无霜期235 d.山核桃林地多分布在海拔50~1200 m的丘陵山地,土壤类型主要为油黄泥、黄红泥、钙质页岩土、黄泥土^[13].

1.2 样品采集与分析

本研究选取山核桃种植面积较广、分布较为集中的湍口镇、清凉峰镇、河桥镇、昌化镇、龙岗镇、岛石镇、太阳镇为山核桃土壤采集区域.通过采样方案优化,在山核桃林地按照1 km²布设一个样点,形成了研究区山核桃林地采样布点,并于2013年3、4月,山核桃林地施肥前,采用差分GPS野外采样导航和定位,结合山核桃实际分布和种植情况,在7个乡镇共采集土壤样品188个.按“梅花”型布点,在10 m半径范围内,采集5个子样点表层土壤样品(0~20 cm),混合均匀后组成一个混合土样,每个样品的重量为1 kg左右,同时记录采样点所在林地的立地条件、土壤情况、农户施肥管理情况等.

土壤样品在室内常温晾摊自然风干,捡除石块、根系等异物,用木棒磨碎,过2 mm尼龙筛,装于塑封袋中,保存备用.土壤理化性状的测定均采

用常规分析方法, 土壤 pH 采用 1:2.5 土水比的悬浊液测定; 土壤有机质采用重铬酸钾外加热法测定; 土壤氮采用碱解扩散法测定; 土壤磷采用 HCl-NH₄F 浸提, 钼锑抗比色法测定; 土壤钾采用醋酸铵浸提, 火焰光度计测定. 土壤重金属全量采用 HNO₃-HCl-HF-HClO₄ 消解, 土壤 Cd 的测定采用石墨炉原子吸收分光光度法 (GFAAS, Perkin Elmer AA800, USA), 其余元素测定采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES, Optima 7000, Perkin Elmer, USA)^[14]. 所用试剂均为优级纯, 通过采用空白、标准样品 (GSS-8) 以及平行样品的方式, 进行分析测定的质量控制.

1.3 土壤重金属污染评价方法

单因子污染指数计算公式^[15]:

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

式中, P_i 为污染物 i 的污染指数; C_i 为污染物 i 的实测值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); S_i 为污染物 i 的评价标准; 当 $P_i \leq 1$, 表示土壤未受污染; 若 $P_i > 1$, 表示土壤已受到污染, 且 P_i 值越大污染越严重.

内梅罗综合污染指数计算公式:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{(P_{\text{imax}}^2 + P_{\text{iave}}^2)/2} \quad (2)$$

式中, $P_{\text{综}}$ 为样点 i 的内梅罗综合污染指数值, P_{imax} 和 P_{iave} 分别为样点 i 所有元素单因子污染指数中的最大值和平均值.

内梅罗综合污染指数反映了各污染物的作用, 同时突出了高浓度污染物对环境质量的影响, 内梅罗污染指数可分为 5 个等级, $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 时表示土壤

仍清洁, $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$ 表示土壤尚清洁 (警戒限), $1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$ 表示土壤轻度污染, $2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$ 表示土壤中度污染, $P_{\text{综}} > 3.0$ 表示土壤受到重污染.

1.4 土壤重金属潜在生态危害评价方法

潜在生态危害指数法是由瑞典学者 Hakanson^[16] 建立的一套评价重金属污染及其生态危害的方法. 该方法不仅考虑到土壤重金属含量, 而且将重金属的生态效应、环境效应与毒理学联系在一起, 按照单因子污染物生态风险指标 E_i 和总的潜在生态风险 RI 指标进行生态风险分级, 其计算公式如下:

单种重金属的潜在生态危害系数:

$$E_i = T_r^i \times (C_i/C_{0i}) \quad (3)$$

式中, C_i 、 C_{0i} 、 T_r^i 分别为重金属元素 i 的实测含量、参比值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和毒性系数, 本研究以浙江省土壤背景值为参比值, 毒性系数采用 Hakanson 制定的标准化重金属毒性响应系数 ($\text{Zn} = 1$ 、 $\text{Cr} = 2$ 、 $\text{Pb} = \text{Cu} = \text{Ni} = 5$ 、 $\text{Cd} = 30$).

某区域多个重金属的潜在生态危害指数:

$$\text{RI} = \sum E_i \quad (4)$$

根据任华丽等^[17] 所规定的潜在生态危害评价指标, 当 $E_i \leq 40$ 表示轻微危害, $40 < E_i \leq 80$ 为中等危害, $80 < E_i \leq 160$ 为强危害, $160 < E_i \leq 320$ 时, 危害程度很强, $E_i > 320$ 时危害程度极强. $\text{RI} \leq 90$ 表示轻微危害, $90 < \text{RI} \leq 180$ 为中等危害, $180 < \text{RI} \leq 360$ 为强危害, $360 < \text{RI} \leq 720$ 时, 危害程度很强, $\text{RI} >$

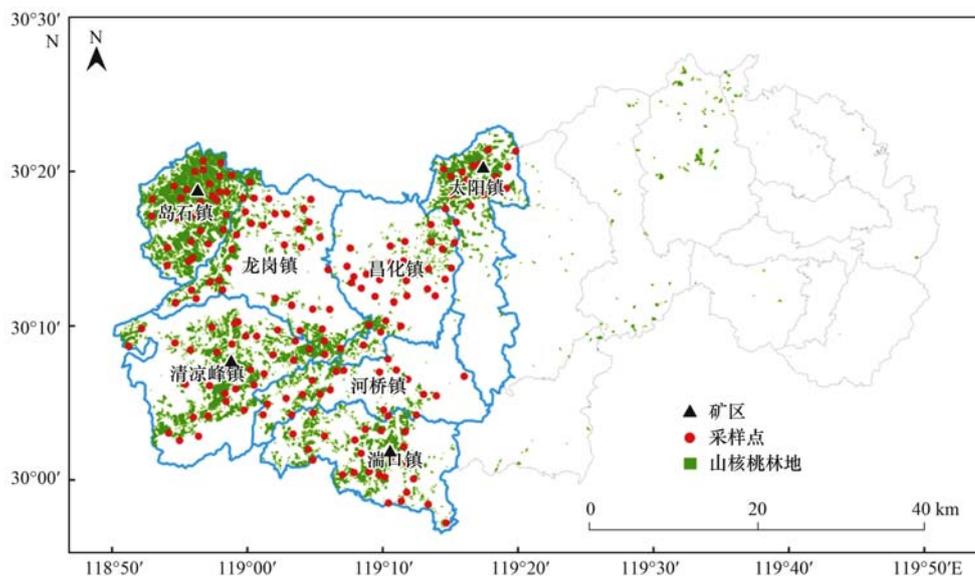


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Spatial distribution map of soil sampling sites

720 时危害程度极强。

1.5 空间自相关

空间自相关分析是研究不同空间位置的变量与其相邻位置的变量是否具有相关性的一种方法,通常用 Moran's I 指数来表示,分为全局和局部 Moran's I 两种指标。全局 Moran's I 是指对空间自相关的全局进行评估,使用单一的值来反映区域空间相关程度,忽视了小范围不稳定性所带来的影响。而局部 Moran's I 分析可以计算每个空间单元与邻近单元的空间相关程度,弥补了全局性分析的不足^[18, 19]。

$$\text{全局 Moran's I} = \frac{N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} (z_i - \bar{z})(z_j - \bar{z})}{\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} \right) \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (5)$$

$$\text{局部 Moran's I} = \frac{z_i - \bar{z}}{\sigma^2} \sum_{j=1, j \neq i}^n [W_{ij}(z_j - \bar{z})] \quad (6)$$

式中, \bar{z} 为变量 z 的平均值; z_i 、 z_j 分别是变量在空间 i 、 j 处的数值 ($i \neq j$); σ^2 是变量 z 的方差; W_{ij} 是 z_i 与 z_j 之间的空间权重函数,在选定尺度内时赋予权重值 1,超过尺度时权重值为 0。当 Moran's I > 0 ,表示目标样点与邻近点的观测值比较相似,即空间集聚区;当 Moran's I < 0 ,表示空间区域异常。本研究采用全局 Moran's I 值来体现研究区土壤重金属的空间自相关水平,并用局部空间自相关类型图来体现局部 Moran's I 的自相关水平。

1.6 地统计学

地统计学是以区域化变量理论为基础,以变异函数为主要工具,研究那些在空间分布上即有随机

性又有结构性,或空间相关性和依耐性的自然现象的科学^[20],是分析土壤特性空间分布特征及其变异规律最为有效的方法之一。普通克里格是地统计学中最常用的最优无偏插值法,通过已知数据以及半方差函数计算未采样区域数据,能有效估测变量的空间变异特征^[21]。本研究采用普通克里格进行土壤重金属空间分布图的绘制。指示克里格方法用以估计土壤重金属含量超过指定阈值的概率,从而用来表征区域环境风险。

1.7 数据分析与处理

本研究中,采用 Microsoft Office Excel 2010 和 SPSS 18.0 统计分析软件进行数据的描述统计分析、正态分布检验、Pearson 相关性分析以及风险评价指数计算等;利用 GS + 7.0 地统计软件完成地统计分析,半方差模型拟合,以及空间相关性分析;用 ArcGIS10.2 地理信息系统软件进行 Kriging 空间最优无偏插值和空间分布图的绘制。

首先,本研究采用阈值法对数据进行异常值检验。研究区数据异常值在 3 个以下(表 1),证明采样合理。

地统计学中,要求研究变量的数据符合正态分布,否则可能产生比例效应,会影响基台值和块金值,降低估算精度^[22]。由表 1 可见重金属 Ni、Cr 原始数据已服从正态分布 ($P > 0.05$),采用峰度偏度以及 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 联合法对异常值处理后的其余 4 种元素进行检验,检验结果发现 Cu 已符合正态分布 ($P > 0.05$)。对仍不符合正态分布的 Cd、Pb、Zn 数据进行对数转换,转换后数据均能较好的符合正态分布 ($P > 0.05$) (表 1)。

表 1 土壤重金属异常值个数及偏度和峰度

Table 1 Abnormal value of soil heavy metals, skewness, and kurtosis

元素	异常值个数	原始数据			处理及对数转换后		
		偏度	峰度	K-S(P)	偏度	峰度	K-S(P)
Cd	1	8.29	90.92	0.00	0.47	-0.57	0.12
Cu	3	2.50	12.76	0.06	0.74	0.24	0.11
Zn	2	7.70	79.80	0.00	0.39	0.18	0.35
Pb	3	6.92	57.16	0.00	-0.28	0.99	0.27
Ni	1	-0.25	-0.03	0.33	—	—	—
Cr	1	0.80	0.18	0.11	—	—	—

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量统计分析

研究区 6 种重金属含量见表 2。Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 含量平均值分别为 0.37、40.76、87.61、30.10、28.33、56.57 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中,重金属 Cd 和

Cu 平均含量均超过研究区自然背景值,分别是背景值的 1.33 和 2.87 倍,累积情况严重。Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 含量最大值分别为背景值的 27.33、8.39、7.68、9.74、2.79、1.40 倍,说明这些元素存在明显的局部累积现象,这与樊新刚等人的研究结果较为一致^[23],表明研究区已受到人为活动的影

响而导致土壤重金属累积. Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 变异系数分别为 186.49%、76.57%、76.84%、95.42%、50.94%、39.61%，其中 Cu、Zn、Cr、Ni 这 4 种元素均属于中等变异，而 Pb、Cd 属于高度变异^[24]，说明 Pb、Cd 元素含量最大值与最小值差异显著。

相关性分析(表 3)表明，土壤 pH 值与 Pb 存在显著正相关关系($P < 0.05$)，与其余 5 种重金属呈极显著正相关关系($P < 0.01$)。土壤碱解氮与 Cd、Pb、Ni 存在极显著正相关关系，与 Cu、Zn 呈显著

正相关关系。除 pH、碱解氮之外，土壤有机质、有效磷以及速效钾对重金属也存在一定程度的影响，这表明土壤重金属易受土壤 pH 等各种理化性质的影响。

土壤 Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 之间均存在极显著正相关关系，且相关系数大于 0.5，进一步证明了 5 种重金属可能拥有共同的来源^[25] ($P < 0.01$)，Pb 与除 Cr 之外的其余 4 种重金属存在极显著正相关关系，但是相关系数较小，可能来自不同的污染源。

表 2 土壤重金属含量描述性统计分析

Table 2 Descriptive statistics for heavy metals in soil

元素	平均值 /mg·kg ⁻¹	标准差 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	最小值 /mg·kg ⁻¹	变异系数 /%	背景值 /mg·kg ⁻¹	标准值 /mg·kg ⁻¹
Cd	0.37	0.69	8.20	0.02	186.49	0.13	0.30
Cu	40.76	31.21	256.25	0.19	76.57	30.54	50.00
Zn	87.61	67.32	828.34	28.05	76.84	107.79	200.00
Pb	30.10	28.72	296.59	5.72	95.42	30.46	250.00
Ni	28.33	14.43	101.62	2.26	50.94	36.48	40.00
Cr	56.57	22.41	134.06	6.37	39.61	95.91	150.00

表 3 土壤重金属与土壤理化性状的相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation between soil heavy metals and soil properties

	pH	有机质	碱解氮	有效磷	速效钾	Cd	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr
pH	1										
有机质	—	1									
碱解氮	0.255 **	0.774 **	1								
有效磷	—	0.150 *	0.160 *	1							
速效钾	—	—	0.193 **	0.328 **	1						
Cd	0.644 **	0.197 **	0.330 **	0.169 *	—	1					
Cu	0.556 **	—	0.156 *	0.161 *	—	0.704 **	1				
Zn	0.486 **	—	0.167 *	—	—	0.620 **	0.639 **	1			
Pb	0.165 *	—	0.216 **	—	0.159 *	0.255 **	0.218 **	0.419 **	1		
Ni	0.555 **	—	0.188 **	—	—	0.656 **	0.861 **	0.688 **	0.218 **	1	
Cr	0.500 **	—	—	—	—	0.376 **	0.690 **	0.567 **	—	0.816 **	1

1) “* *”、“* *”、“—”分别表示在 0.01 水平下显著相关、0.05 水平下显著相关、相关系数不显著

2.2 土壤重金属风险评价

由于本研究土壤 pH 平均值为 5.23，属于酸性土壤，因此采用浙江省土壤背景值以及《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 二级标准中 pH < 6.5 的含量限值作为污染判断阈值(表 2)。

由表 4 可知，以浙江省背景值为评价标准时，研究区土壤 Cd、Cu 单因子污染指数平均值均大于 1，说明土壤 Cd、Cu 在研究区内累积严重。6 种元素超标率 Cu > Cd > Pb > Ni > Zn > Cr，其中 Cu、Cd 超标率达到 59.57% 和 57.45%，表明研究区土壤重金属已具有不同程度的累积特征。以国家二级标准为参考依据时，Cd 污染指数平均值大于 1，表明

研究区 Cd 在土壤中的累积已影响到山核桃果实的安全，而 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni 均有部分样品超过国家二级标准，以 Cd 和 Cu 超标数目最多，超标率均为 31.38%，Ni 的超标率也达到 17.02%，表明研究区局部土壤已受到了 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni 污染，尤其是 Cd、Cu、Ni 这 3 种重金属。

表 5 为研究区土壤重金属内梅罗综合污染指数评价结果。以背景值为评价标准时，34% 的样品属于轻度污染，9% 的样品为中度污染，21% 的样品达到重度污染。以国家二级为标准时，研究区重金属污染程度主要处在清洁和尚清洁两个等级，占样品总数的 67%，其次为轻度污染，占总数的 20%，

表 4 土壤重金属单因子污染指数评价结果

Table 4 Evaluated results of single factor pollution index for soil heavy metals

元素	以浙江土壤背景值为参考				以国家二级标准为参考			
	平均值	最大值	最小值	超标率/%	平均值	最大值	最小值	超标率/%
Cd	2.85	63.56	0.15	57.45	1.23	27.33	0.06	31.38
Cu	1.33	8.39	0.01	59.57	0.82	5.12	0.003	31.38
Zn	0.81	7.68	0.26	21.80	0.44	4.14	0.14	2.65
Pb	0.99	9.74	0.19	34.57	0.12	1.19	0.02	0.53
Ni	0.78	2.79	0.06	24.47	0.71	2.54	0.06	17.02
Cr	0.59	1.40	0.07	1.06	0.38	0.89	0.04	0.00

表 5 研究区土壤重金属总体评价结果/%

Table 5 Overall evaluation results of soil heavy metals in the study area/%

标准	清洁	警戒线	轻度污染	中度污染	重度污染
	$I < 0.7$	$0.7 < I < 1$	$1 < I < 2$	$2 < I < 3$	$I > 3$
背景值	12	24	34	9	21
国家二级	53	14	20	7	6

但仍有部分样品属于中度污染和重度污染, 分别占样品总数的 7% 和 6%, 可见研究区部分区域重金属污染严重。

2.3 土壤重金属潜在生态风险评价

单种重金属潜在生态危害系数 E_i 值如表 6 所

表 6 潜在生态风险指数评价结果

Table 6 Evaluation results of potential ecological risk index

项目	E_i			不同危害程度样点比例/%				
	平均值	最大值	最小值	轻微	中等	强	很强	极强
Cd	85.51	1906.73	4.34	54	18	14	10	4
Cu	6.67	41.95	0.03	99.5	0.5	0	0	0
Zn	0.81	7.68	0.26	100	0	0	0	0
Pb	4.94	48.68	0.94	99	1	0	0	0
Ni	3.88	13.93	0.31	100	0	0	0	0
Cr	1.18	2.79	0.13	100	0	0	0	0

2.4 土壤重金属空间变异结构

结构性因素(如地形地貌、土壤类型、母质、气候等)和随机性因素(如施肥、耕作、种植制度、土地利用强度等各种人为活动)是影响土壤特性空间变异的决定因素。本研究采用地统计学方法对土壤重金属含量空间变异性进行研究。通过对 6 种重金属进行半方差模型拟合, 得到土壤重金属半方差函数理论模型及相关参数。由表 7 可知 Cd、Cu、Ni 符合指数模型, Zn、Pb 较好地符合高斯模型, 而 Cr 则符合球状模型。

块金值表示由人为活动等非自然因素引起的变异, 属于随机变异; 基台值表示系统内的总变异; 块基比 $[C_0/(C_0 + C)]$ 表示土壤重金属空间异质程度, 是指随机因素引起的空间变异在系统变异中所占的比例, 是反应区域化变量空间相关性程度的

示, 土壤 Cd 的平均潜在生态危害系数最大, 为 85.51, 达到强生态危害程度, 而 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 都为轻微危害。研究区土壤 Zn、Ni、Cr 所有样点均属于轻微危害, 土壤 Cu、Pb 轻微危害所占比例分别为 99.5%、99%。而研究区土壤 Cd 轻微、中等、强、很强、极强危害程度所占比例分别为 54%、18%、14%、10%、4%, 几乎一半达到中等及以上危害程度, 潜在危害性较大, 与众多研究结果一致^[26, 27], 土壤 Cd 潜在危害最强, 这可能与 Cd 毒性系数较大有关。6 种重金属元素潜在生态危害指数 RI 显示 ($RI = 103$), 研究区土壤总体达到中等危害程度。

重要指标。当 $[C_0/(C_0 + C)] < 25\%$ 时, 表明变量具有强烈的空间自相关, 即主要受到结构性变异的影响; 当 $[C_0/(C_0 + C)]$ 介于 25% ~ 75% 之间时, 变量属于中等程度空间自相关; 当 $[C_0/(C_0 + C)] > 75\%$, 变量空间自相关程度较弱, 即主要受随机因素影响^[28]。变程是空间变异性研究的重要参数和指标之一, 表示变量在一定尺度上空间变异的范围。由表 7 可见, Cd、Cu、Pb、Ni、Cr 块基比均小于 25%, 具有较强的空间自相关, 表明这 5 种重金属元素变化主要是受结构性因素控制, 如地形、母质、母岩、土壤矿物质等对其影响较大。但是 Cd、Cu、Ni、Cr 的变程都较小, 分别为 11.01、12.93、15.12、12.51 km, 明显小于重金属 Pb 的变程(138.67 km), 可以看出受人为活动的影响, 其空间相关性已被大大削弱。Pb 的变程最大, 表明 Pb 受到土壤母质等结

构性因素的影响较大. Zn 的块基比为 48.8%，介于 25% ~75%，属于中等程度空间自相关，其变程为 39.94 km，说明 Zn 可能受到结构性和随机性因素的双重作用，比 Pb 的相关性要弱.

表 7 土壤重金属半方差函数理论模型及其相关参数

Table 7 Theoretical semi variance function model and its related parameters for soil heavy metals

元素	理论模型	块金值 (C_0)	基台值 ($C_0 + C$)	块基比 [$C_0 / (C_0 + C)$]/%	变程/km	决定系数
Cd	指数模型	0.024	0.198	12.1	11.01	0.869
Cu	指数模型	33.000	712.400	4.6	12.93	0.945
Zn	高斯模型	0.020	0.041	48.8	39.94	0.936
Pb	高斯模型	0.030	0.202	14.9	138.67	0.909
Ni	指数模型	5.600	213.800	2.6	15.12	0.947
Cr	球状模型	64.000	570.900	11.2	12.51	0.933

2.5 土壤重金属空间分布格局和集聚效应

图 2 为利用普通克里格绘制的研究区土壤重

金属空间分布. 6 种土壤重金属均具有明显的空间异质性，且高值区域明显. 研究区表层土壤不同重

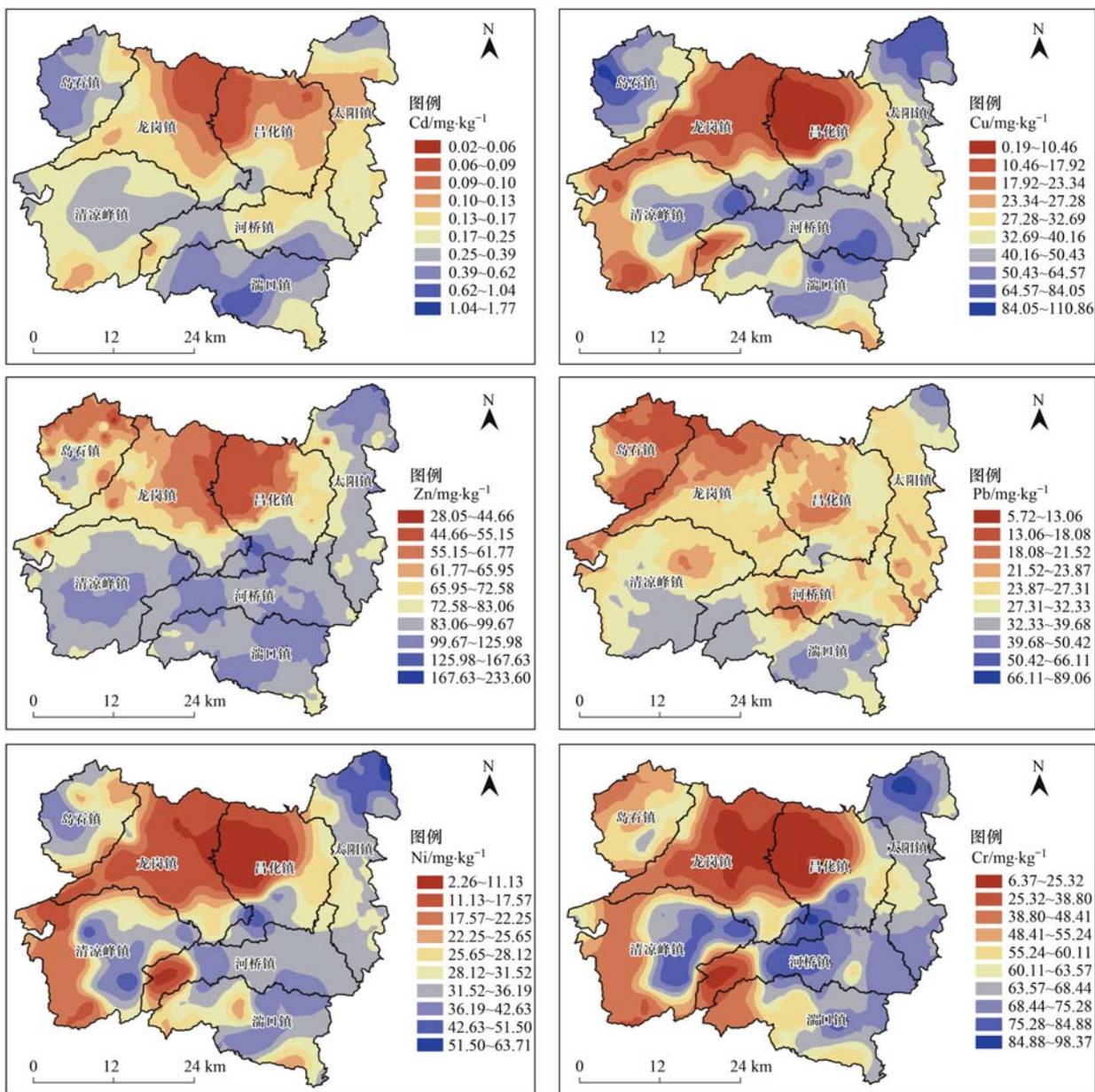


图 2 土壤重金属含量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of the heavy metal concentrations in soil

金属空间变异具有一定共性,土壤 Cu、Ni 和 Cr 的空间分布规律极为相似,呈现出条带与块状相结合的空间分布规律. 河桥西部、龙岗昌化交界具有两个明显的低值区域,而高值区域主要分布在岛石、清凉峰、太阳北部、河桥湍口交界的部分区域. 土

壤 Cd 和 Zn 的空间格局较为相似,呈明显的 U 型空间分布规律,低值区域主要分布在研究区北部的龙岗昌化交界一带,并向四周发散,含量逐渐增加,高值区域分布在太阳、河桥、湍口、清凉峰和岛石. 由此可见 Cu、Zn、Cd、Ni、Cr 在太阳、清凉峰、岛

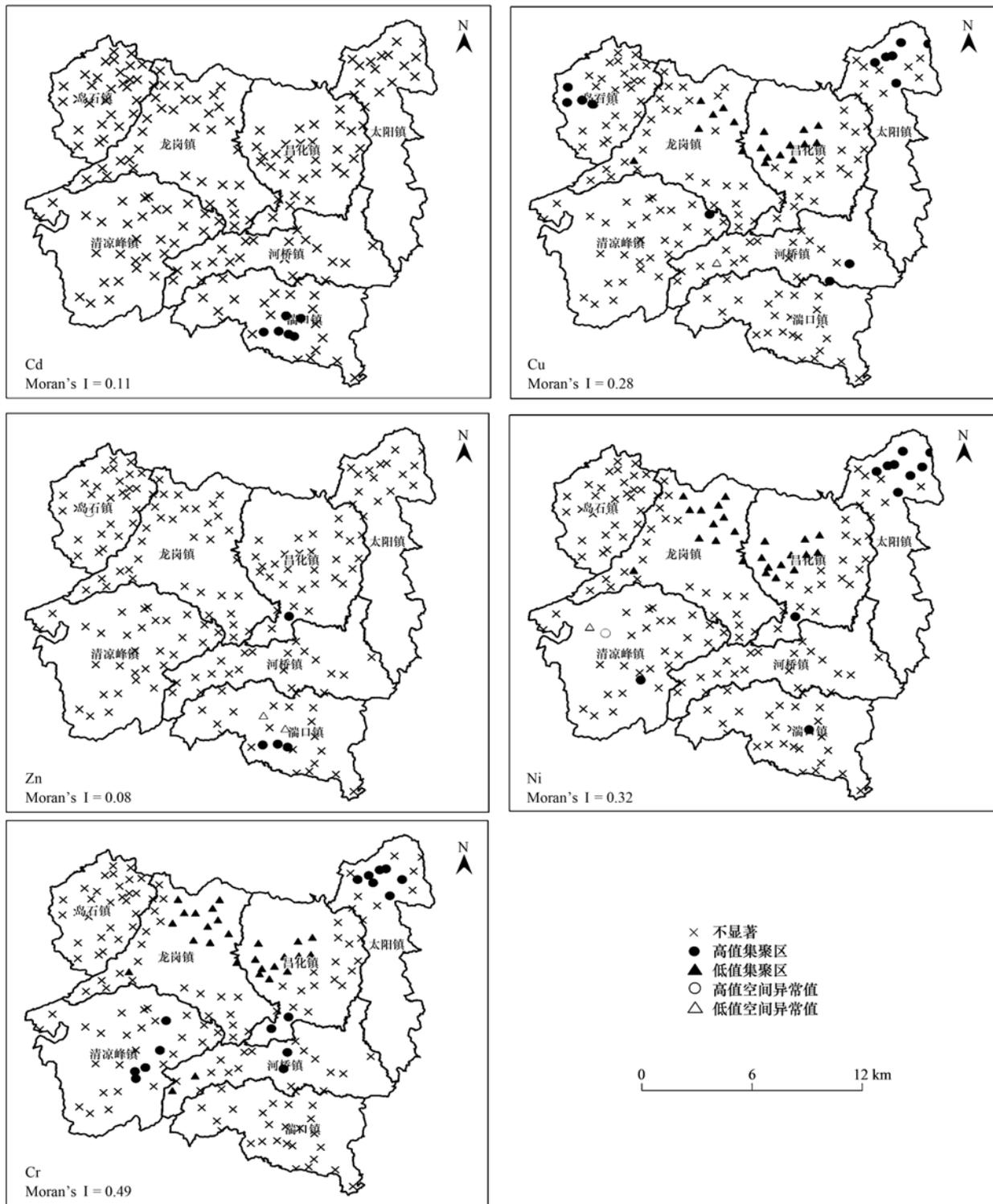


图3 土壤中 Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 含量的 LISA 局部空间自相关类型

Fig. 3 Local indicators of spatial association in terms of Cd, Cu, Zn, Ni, and Cr values in soil

石、湍口、河桥均呈现明显的高值区,表现出显著的集聚效应.而 Pb 的空间分布特征明显不同于 Cu、Zn、Cd、Ni 和 Cr,较为分散. Pb 在湍口以及清凉峰与河桥交界区域含量较高,而岛石含量较低,总体呈东南-西北递减的空间分布特征.

全局 Moran's I 指数表明除 Pb 外,土壤 Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 都具有空间自相关性,即高值或低值在空间上趋于集中分布,且均极显著 ($P < 0.01$),而 Pb 没有明显的高值和低值集聚,分布较为分散,这与 Pb 的空间分布特征吻合.

局部 Moran's I 空间分布如图 3 所示,土壤重金属 Cu、Ni、Cr 的高值集聚区主要位于太阳镇北部,其中 Cu、Cr 分别在西北部的岛石镇、西南部的清凉峰以及河桥也存在明显高值集聚区. Cd 和 Zn 的高值集聚区分布在研究区南部的湍口镇. Cu、Ni、Cr 的低值集聚区位于研究区的北部,而 Cd 和 Zn 没有明显的低值集聚区.

据调查发现(图 1),岛石、清凉峰、太阳北、河桥以及湍口存在大量金银矿、铅锌矿、钨钼矿以及铜等多金属矿,金属矿的分布与重金属高值区位置吻合.随着距离金属矿污染源的直线距离的增加,土壤重金属含量呈现递减的趋势,说明了矿区开采对重金属累积的显著影响.王菲^[18]、徐友宁^[29]及柯海玲^[30]等人的研究结果也认为金属矿的存在及采矿产生的粉尘、废水和尾矿渣在大气、河流中迁移搬运对研究区土壤重金属的含量和分布存在一定

影响.有研究发现长期施用化肥以及有机肥在一定程度上会造成土壤重金属累积^[31,32],临安山核桃分布面积较广,多为分散经营,不同林农在施肥类型和施肥量方面存在巨大差异.本研究相关分析显示,重金属 Cu、Zn、Cd、Ni 和 Cr 与 pH、有机质、碱解氮、有效磷存在不同程度的相关关系,与速效钾无相关关系,而 Pb 与速效钾存在显著相关关系,可见肥料的施用尤其是钾肥是造成研究区土壤 Pb 累积的重要影响因素.

2.6 土壤重金属环境风险分析

利用 GIS 技术和指示克里格方法绘制了研究区土壤 Cd、Cu 环境风险概率分布图(图 4).以国家土壤环境质量二级标准所规定的含量限值为标准,土壤 Cd 的高风险区位于研究区东南部的湍口以及西北部的岛石,其风险概率为 0.77~1.而 Cu 主要高风险区位于东北和西北两个区域,并在南部有多个高风险斑块区,风险概率为 0.76~1.根据 Qishlaqi 等^[33]所划分的风险等级,风险概率超过 40% 为中等风险,60%~80% 为较高风险,80%~100% 为高风险,可见研究区重金属 Cd、Cu 中等风险及以上的区域在研究区广泛分布,这与风险评价结果一致,研究区 Cd、Cu 的风险概率较高,通过指示克里格得到的风险概率结果同空间聚类分析结果基本一致, Cd、Cu 高风险区与矿区分布位置基本吻合,采矿对研究区土壤重金属含量现状和发展的影响不可忽视.

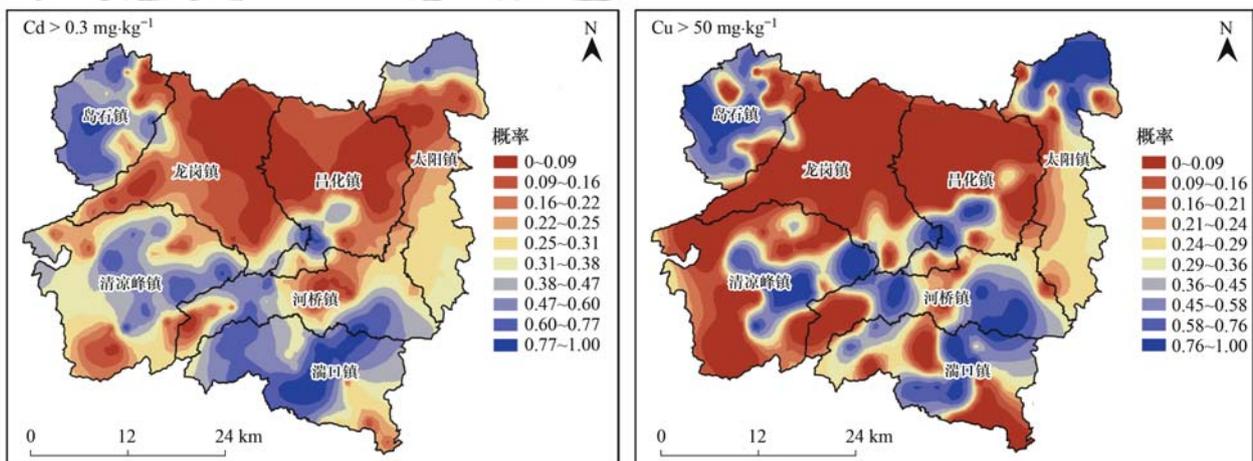


图 4 土壤 Cd 和 Cu 估计概率

Fig. 4 Estimated probability map of Cd and Cu in soil

3 结论

(1)研究区土壤重金属 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 平均含量分别为 0.37、40.76、87.61、30.10、

28.33、56.57 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其最大值分别是背景值的 27.33、8.39、9.74、7.68、2.79、1.40 倍,其中 Cd、Cu 平均含量超过背景值,累积情况严重.

(2)研究区土壤重金属含量不同程度超过土壤

背景值及土壤环境质量二级标准, 已具有 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 不同程度的累积特征, 局部土壤已达到了 Cd、Cu、Zn、Pb、Ni 的污染程度, 其中 Cd 和 Cu 污染较为严重, 尤其是 Cd 处于强生态风险水平, 总体上研究区土壤具有重金属中等生态危害程度。

(3) 研究区土壤重金属均具有较好的空间变异结构和空间分布格局, 土壤 Cd、Cu、Ni 符合指数模型, Zn、Pb 较好的符合高斯模型, 而 Cr 则符合球状模型。土壤重金属 Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 高值区较为集聚, 主要分布在太阳、岛石、清凉峰、河桥以及湍口几个乡镇, 这与矿区分布和开采密切相关; 重金属 Pb 空间分布较为分散, 高值区域可能与钾肥施用有关。

参考文献:

- [1] Chai Y, Guo J, Chai S L, *et al.* Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng-Songyuan area, Jilin Province, Northeast China [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 67-75.
- [2] 宋金茜, 朱权, 姜小三, 等. 基于 GIS 的农业土壤重金属风险评价研究——以南京市八卦洲为例 [J]. *土壤学报*, 2017, **54**(1): 81-91.
- Song J X, Zhu Q, Jiang X S, *et al.* GIS-based heavy metals risk assessment of agricultural soils—a case study of Baguazhou, Nanjing [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, **54**(1): 81-91.
- [3] 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 metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 1037-1044.
- [4] 肖雪, 赵南京, 袁静, 等. 淮河流域某镇农业土壤重金属含量特征及污染评价 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, **34**(7): 1785-1788.
- Xiao X, Zhao N J, Yuan J, *et al.* Analysis of heavy metals distribution characteristics and pollution assessment in agricultural region soils of Huaihe Basin [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(7): 1785-1788.
- [5] Abuduwaili J, Zhang Z Y, Jiang F Q. Assessment of the distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the dry surface sediment of Aibi Lake in Northwest China [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(3): e0120001.
- [6] 王幼奇, 白一茹, 王建宇. 基于 GIS 的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 710-716.
- Wang Y Q, Bai Y R, Wang J Y. Distribution of urban Soil heavy metal and pollution evaluation in different functional zones of Yinchuan City [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 710-716.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 张金莲, 丁疆峰, 卢桂宁, 等. 广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2633-2640.
- Zhang J L, Ding J F, Lu G N, *et al.* Heavy Metal contamination in farmland soils at an E-waste disassembling site in Qingyuan, Guangdong, South China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2633-2640.
- [10] 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.
- [11] 钱新标, 徐温新, 张圆圆, 等. 山核桃果仁微量元素分析初报 [J]. *浙江林学院学报*, 2009, **26**(4): 511-515.
- Qian X B, Xu W X, Zhang Y Y, *et al.* Trace elements in kernels of Chinese hickory (*Carya cathayensis*) grown in limestone and non-limestone soils [J]. *Journal of Zhejiang Forestry College*, 2009, **26**(4): 511-515.
- [12] 马闪闪, 赵科理, 丁立忠, 等. 临安市不同山核桃产区土壤肥力状况的差异性研究 [J]. *浙江农林大学学报*, 2016, **33**(6): 953-960.
- Ma S S, Zhao K L, Ding L Z, *et al.* Soil fertility in *Carya cathayensis* orchards for major towns of Lin'an city, China [J]. *Journal of Zhejiang A & F University*, 2016, **33**(6): 953-960.
- [13] 陈卫新, 鄢奇峰, 黄仁仁, 等. 临安市山核桃林地土壤肥力状况及存在问题 [J]. *中国农技推广*, 2013, **29**(6): 45-46.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [15] 郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 等. 呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1561-1567.
- Guo W, Sun W H, Zhao R X, *et al.* Characteristic and evaluation of soil pollution by heavy metal in different functional zones of Hohhot [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1561-1567.
- [16] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [17] 任华丽, 崔保山, 白军红, 等. 哈尼梯田湿地核心区水稻土重金属分布与潜在的生态风险 [J]. *生态学报*, 2008, **28**(4): 1625-1634.
- Ren H L, Cui B S, Bai J H, *et al.* Distribution of heavy metal in paddy soil of Hani Terrace core zone and assessment on its potential ecological risk [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, **28**(4): 1625-1634.
- [18] 王菲, 吴泉源, 吕建树, 等. 山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3144-3150.

- Wang F, Wu Q Y, Lü J S, *et al.* Spatial characteristics and environmental risk of heavy metals in typical gold mining area of Shandong Province[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3145-3150.
- [19] 高智群, 张美剑, 赵科理, 等. 土壤—水稻系统重金属空间异质性研究——以浙江省嵊州市为例[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 215-224.
- Gao Z Q, Zhang M J, Zhao K L, *et al.* Heavy metal contamination in soil-rice system and its spatial variation in Shengzhou City[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 215-224.
- [20] 史舟, 李艳. 地统计学在土壤学中的应用[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [21] 赵科理, 傅伟军, 叶正钱, 等. 电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3151-3159.
- Zhao K L, Fu W J, Ye Z Q, *et al.* Spatial variation of soil heavy metals in an E-waste dismantling area and their distribution characteristics [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3151-3159.
- [22] 高玉蓉, 许红卫, 周斌. 稻田土壤养分的空间变异性研究[J]. *土壤通报*, 2005, **36**(6): 822-825.
- Gao Y R, Xu H W, Zhou B. Investigation on spatial variability of soil nutrients in paddy field [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, **36**(6): 822-825.
- [23] 樊新刚, 米文宝, 马振宁, 等. 宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1887-1894.
- Fan X G, Mi W B, Ma Z N, *et al.* Spatial and temporal characteristics of heavy metal concentration of surface soil in Hebin industrial park in Shizuishan Northwest China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1887-1894.
- [24] Zhang X Y, Sui Y Y, Zhang X D, *et al.* Spatial variability of nutrient properties in black soil of Northeast China [J]. *Pedosphere*, 2007, **17**(1): 19-29.
- [25] 朱建军, 崔保山, 杨志峰, 等. 纵向岭谷区公路沿线土壤表层重金属空间分异特征[J]. *生态学报*, 2006, **26**(1): 146-153.
- Zhu J J, Cui B S, Yang Z F, *et al.* Spatial distribution and variability of heavy metals contents in the topsoil along roadside in the Longitudinal Range-Gorge Region in Yunnan Province [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, **26**(1): 146-153.
- [26] 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.
- [27] 何东明, 王晓飞, 陈丽君, 等. 基于地积累指数法和潜在生态风险指数法评价广西某蔗田土壤重金属污染[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, **31**(2): 126-131.
- He D M, Wang X F, Chen L J, *et al.* Assessment on heavy Metals contaminations of sugarcane soil in Guangxi Province by the Geo-accumulation index and potential ecological risk index [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, **31**(2): 126-131.
- [28] Cambardella C A, Moorman T B, Parkin T B, *et al.* Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, **58**(5): 1501-1511.
- [29] 徐友宁, 张江华, 刘瑞平, 等. 金矿区农田土壤重金属污染的环境效应分析[J]. *中国地质*, 2007, **34**(4): 716-722.
- Xu Y N, Zhang J H, Liu R P, *et al.* Environmental effects of heavy metal pollution of farmland soils in gold mining areas [J]. *Geology in China*, 2007, **34**(4): 716-722.
- [30] 柯海玲, 李贤, 徐友宁, 等. 小秦岭金矿带农田土壤重金属的时空变异趋势及其意义[J]. *地质通报*, 2014, **33**(8): 1196-1204.
- Ke H L, Li X, Xu Y N, *et al.* Temporal and spatial variation of heavy metal contamination of farmland soil along the Xiaoling gold ore belt and its significance [J]. *Geological Bulletin of China*, 2014, **33**(8): 1196-1204.
- [31] Atafar Z, Mesdaghinia A, Nouri J, *et al.* Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **160**(1-4): 83-89.
- [32] 任顺荣, 邵玉翠, 高宝岩, 等. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响[J]. *水土保持学报*, 2005, **19**(4): 96-99.
- Ren S R, Shao Y C, Gao B Y, *et al.* Effects of long-term located fertilization on heavy-metal content of soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, **19**(4): 96-99.
- [33] Qishlaqi A, Moore F, Forghani G. Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1): 374-384.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)