

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

**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

2010~2015年我国水泥工业NO<sub>x</sub>排放清单及排放特征 ..... 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)

兰州市煨炕污染物排放清单及其对PM<sub>2.5</sub>浓度贡献 ..... 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)

北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)

郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 ..... 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)

菏泽市冬季PM<sub>2.5</sub>中二元羧酸类SOA的昼夜变化特征 ..... 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)

我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 ..... 温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)

嘉兴市2015年人为源VOCs排放清单 ..... 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)

上海某石化园区周边区域VOCs污染特征及健康风险 ..... 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)

SBR工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 ..... 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)

太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 ..... 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)

巢湖2016年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 ..... 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)

蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 ..... 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)

三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 ..... 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)

纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 ..... 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)

澜沧江流域水体悬浮颗粒物δ<sup>15</sup>N空间差异及成因分析 ..... 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)

潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 ..... 耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)

蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 ..... 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)

典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 ..... 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)

农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 ..... 李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)

城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 ..... 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)

不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 ..... 葛德, 张守红 (5015)

四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 ..... 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)

厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 ..... 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)

光助二茂铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 ..... 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)

基于同位素技术的短程硝化过程N<sub>2</sub>O产生途径 ..... 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)

基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 ..... 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)

厌氧/好氧SPNDPR系统实现低C/N城市污水同步脱氮除磷的优化运行 ..... 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)

污水处理厂SNAD工艺小试 ..... 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)

盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 ..... 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)

中试ANAMMOX-ASBR处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 ..... 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)

碳氮比对颗粒污泥CANON反应器脱氮性能和N<sub>2</sub>O释放的冲击影响 ..... 付昆明, 姜姍, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)

污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 ..... 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)

重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 ..... 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)

韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布 ..... 刘佳, 丁洋, 祁士华, 翟程凯 (5127)

有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 ..... 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)

纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的α-HCH ..... 姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)

株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 ..... 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)

生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 ..... 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)

生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 ..... 俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)

颗粒有机质对水稻稻吸收及转运的影响 ..... 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)

施肥对向日葵吸收积累Cd的影响 ..... 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)

不同水稻品种对重金属的积累特性 ..... 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄久如 (5198)

芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 ..... 曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)

三峡库区典型河流水-气界面CO<sub>2</sub>通量日变化观测及其影响因素分析 ..... 罗佳宸, 李思悦 (5217)

富营养化湖区CH<sub>4</sub>排放特征及其影响因素 ..... 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)

短期放牧对半干旱草地生态系统CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)

覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 ..... 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)

臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 ..... 冯兆忠, 袁相洋 (5257)

地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 ..... 杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)

污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 ..... 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)

《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

# 重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析

伍福琳<sup>1</sup>, 陈丽<sup>2</sup>, 易廷辉<sup>2</sup>, 杨志敏<sup>1</sup>, 陈玉成<sup>1\*</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400716; 2. 重庆市农业生态与资源保护站, 重庆 401120)

**摘要:** 为了确定重庆市农地土壤重金属基线值, 了解重金属积累情况, 明确优先控制元素, 本研究基于地球化学基线原理, 根据分层抽样采集 6 个土壤类型的表层土样共 214 个; 在严格质量控制下, 测定各个样品 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的含量。采用数理统计法、迭代剔除法和累积频率曲线法确定 8 种重金属的基线值, 并应用地球化学基线因子污染指数法和地质累积指数法评估了重庆市农地土壤重金属积累状况。结果表明, 重庆市农地土壤 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的基线值分别为 5.83、0.25、66.78、25.45、0.069、29.90、26.18、78.44 mg·kg<sup>-1</sup>。地球化学基线因子指数法评估表明土壤 As、Hg、Zn 积累最为突出, 分别有 14.65%、11.82%、3.88% 样点达重度积累; 地质累积指数法评估表明 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 超过 93% 的样点处于无积累, Hg、Zn、As 轻度积累比例分别为 26.60%、21.84%、21.21%, 仅 As 和 Zn 有 5.56% 和 0.49% 的样点为中度积累。水稻土、紫色土与潮土、黄壤、石灰岩土相比重金属积累程度轻。渝东北大巴山石灰岩中低山区、渝东南武陵山石灰岩低山区 As、Zn 点位积累率较高, 渝西窟窿丘陵台地区、渝中中高丘平行岭谷区 Hg、As 点位积累率较高。两种评估方法均表明重庆市农地土壤主要积累重金属为 As, 其次为 Hg、Zn, 应加强管理防范。

**关键词:** 土壤; 农地; 重金属; 基线值; 积累

中图分类号: X142; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5116-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803205

## Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing

WU Fu-lin<sup>1</sup>, CHEN Li<sup>2</sup>, YI Ting-hui<sup>2</sup>, YANG Zhi-min<sup>1</sup>, CHEN Yu-cheng<sup>1\*</sup>

(1. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Station of Agricultural Ecology & Resources Protect, Chongqing 401120, China)

**Abstract:** In order to understand the accumulation of heavy metals of agricultural land in Chongqing and make clear priority control elements, the soil heavy metal baseline values need to be determined. Based on geochemical baselines, a total of 214 surface soil samples of six soil types were collected according to stratified sampling. Under strict quality control, the As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn content in each sample was measured. The baseline values of eight heavy metals were determined using mathematical statistics, iterative culling, and cumulative frequency curve methods. The accumulation of heavy metals in agricultural soils in Chongqing was evaluated using the geochemical baseline pollution and geological accumulation index methods. The mean baseline values of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn in agricultural land in Chongqing were 5.83, 0.25, 66.78, 25.45, 0.069, 29.90, 26.18, and 78.44 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively, which agreed with the historical findings. Evaluation of the geochemical baseline pollution index method showed that the accumulation of As, Hg, and Zn in soil was the most prominent, with 14.65%, 11.82%, and 3.88% of the samples reaching severe accumulation, respectively. The proportions of moderate accumulation of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn were 12.12%, 6.50%, 3.79%, 6.50%, 15.27%, 5.29%, 5.45%, and 17.96%, respectively, of which As, Hg, and Zn were relatively large. The geological accumulation index indicated that more than 93% of the samples of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb were in a state of no accumulation. The proportions of mild accumulation of Hg, Zn, and As were 26.60%, 21.84%, and 21.21%, respectively. Only 5.56% and 0.49% of the samples had moderate accumulation of As and Zn. Different soil types have different properties. All soil types in the sample had different degrees of accumulation of the eight kinds of heavy metals. The accumulation of heavy metals in paddy and purple soils was lower than that in other soil types. For the soils of different geological and geomorphic types, the  $K_i$  values of As in the limestone middle and low mountain area of Daba Mountain in Northeast Chongqing and the low mountain area of the limestone of Wuling Mountain in Southeast Chongqing were relatively large; the rest were not significantly different, and all belonged to the non-accumulation and mild accumulation ranges. Both evaluation methods showed that the main accumulated heavy metals in agricultural land soil in Chongqing was As, followed by Hg and Zn, and management and prevention of the accumulation of these elements should be strengthened.

**Key words:** soil; agricultural land; heavy metals; baseline value; accumulation

收稿日期: 2018-03-29; 修订日期: 2018-05-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801004)

作者简介: 伍福琳(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: 949675901@qq.com

\* 通信作者, E-mail: chenycheng@swu.edu.cn

自《土壤污染防治行动计划》发布后,我国土壤污染防治基础性研究工作陆续展开。制约土壤污染防治的一个明显短板就是土壤标准值的缺失。我国幅员辽阔,土壤类型多样,沿用国家土壤环境质量标准(GB 15618-1995)和《中国土壤元素背景值》中相关背景值无法统一衡量全国各地土壤重金属污染状况,越来越多的人建议采用区域性标准,因此土壤背景值、土壤基线值、土壤起始值、土壤对照值等越来越受到广泛的重视。目前反映人为活动对土壤重金属的积累状况最敏感的指标当属土壤重金属基线值。土壤重金属基线值是指在一定的时空范围内,在未直接受到工业排放物污染的情况下土壤中重金属的含量<sup>[1,2]</sup>,它被定义为地球化学背景(未受人类活动干扰)的上限值,或人类活动影响的下限值,是评估人类活动对地球表层重金属元素富集的重要参考,并为后续的环境风险评价提供重要的依据<sup>[3]</sup>。

国内外对土壤重金属地球化学基线均进行了大量研究,国内报道的地区有青岛<sup>[4]</sup>、上海崇明岛<sup>[5]</sup>、合肥<sup>[6,7]</sup>、哈尔滨<sup>[8]</sup>、攀枝花<sup>[9]</sup>、大庆<sup>[10]</sup>、贵阳<sup>[11]</sup>等,国外包括芬兰<sup>[12]</sup>、希腊<sup>[13]</sup>、西班牙<sup>[14]</sup>、新西兰<sup>[15]</sup>等,而有关农地土壤重金属地球化学基线研究较少,Micó等<sup>[3]</sup>在地中海农业地区阿利坎特将重金属基线值作为在区域层面确定和评估土壤污染过程的基础,Nunes等<sup>[16]</sup>研究了地中海地区农田土壤表层Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn的有效水平,建立地球化学基准含量、背景水平和参考值,并探讨了其与土壤性质的相关性。国内这方面研究报道较少。罗艳等<sup>[17]</sup>建立了遵义东南部农业土壤重金属Cd、Pb、Cr、Hg、As的环境地球化学基线模型,发现土壤受到了轻微扰动。张小敏等<sup>[18]</sup>的研究结果显示我国重金属空间分布具有明显的区域特征,西南地区土壤重金属含量较高,其他地区相对较低。与各省的土壤背景值相比较农田土壤Pb和Cd的含量明显高于背景值。

重庆市直辖的20余年间,关于土壤重金属背景或基线值的研究较少,地方标准缺失,且相关研究多集中在城区。重庆是我国中西部地区特大中心城市之一,是典型的“大城市带大农村”,城乡二元结构矛盾突出。农村居民多,农业活动强,农产品风险大。因此,关注重庆市农地现状和农产品安全,并对农地土壤重金属基线值进行厘定十分有必要。

本文拟通过数理统计法、迭代剔除法和累积频率曲线法确定重金属地球化学基线,并采用地球化学基线因子指数法和地质累积指数法,评估重庆市

农地重金属积累状况,通过摸清重庆市农地重金属现状,以期重庆市农地土壤污染治理与修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

重庆市位于我国西南部,地跨东经 $105^{\circ}11'$ ~ $110^{\circ}11'$ 、北纬 $28^{\circ}10'$ ~ $32^{\circ}13'$ 之间的青藏高原与长江中下游平原的过渡地带。境内国土面积823.4万 $\text{hm}^2$ ,其中农用地74.85%、建设用地6.42%和未利用地18.73%。地貌以山地(76%)、丘陵(22%)为主,在216.274万 $\text{hm}^2$ 的农地土壤中,主要有水稻土、紫色土、黄壤、石灰(岩)土、潮土、黄棕壤、老冲积黄壤共7个类型。

### 1.2 样点分配

以土壤分布比例为基础,根据基线值的含义,采用分层抽样,按照区县和土壤类型布点,在远离工业区和城郊区的一般农地上,选择人类干扰小、生产水平低、耕作强度弱的地块,采集表层土壤样品214个,在实际采样时根据样点周围实际情况加以调整,确保土壤样品符合要求(图1)。其中紫色土76个,水稻土68个,石灰(岩)土21个,黄壤29个,潮土17个,黄棕壤3个。

### 1.3 样品采集制备

按照土壤环境监测技术规范(HJ/T 166-2004)用“S”形布点法采集农地表层土壤(采样深度0~20 cm)。经自然风干,除去石砾、植物残渣等杂质后,用四分法取均匀样品400~500 g,按标准制备程序取得0.15 mm粒径土样。

### 1.4 样品分析和质量控制

As根据原子荧光法(GB/T 22105.2-2008)使用分光光度计(722型)测定,Cd根据石墨炉原子吸收分光光度法(GB/T 17141-1997)使用原子吸收光谱仪(TAS-990)测定,Cr、Pb根据王水回流消解原子吸收法(NY/T 1613-2008)使用原子吸收光谱仪(TAS-990)测定,Cu、Ni、Zn根据火焰原子吸收分光光度法(GB/T 17138-1997)使用原子吸收光谱仪(TAS-990)测定,Hg根据原子荧光测定法(GB/T 22105.1-2008)使用测汞仪(F732-VJ)测定。采用GSS-14国家标准物质进行分析质量控制,加标回收率在95%~105%,相对标准偏差均 $<10\%$ ,符合农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T 395-2012)的精度要求。

### 1.5 数据分析

数据在分析之前使用箱式图逐步排除处于1.5

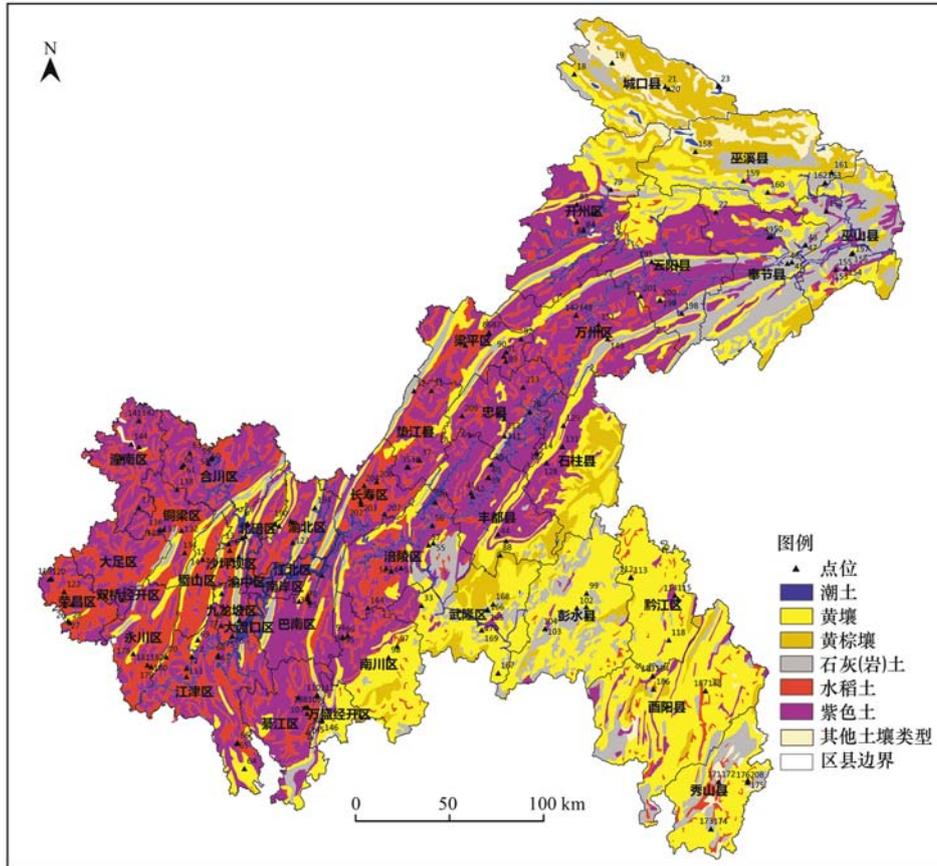


图 1 重庆市农地土壤采样点位示意

Fig. 1 Distribution of sampling plots in agricultural land in Chongqing

倍四分位数差之外的异常值. 采用 SPSS、Excel 和 Origin 8.5 软件进行数据处理与分析. 采用 ArcGIS 绘图.

## 1.6 基线值计算方法

### 1.6.1 数理统计法<sup>[19]</sup>

统计重金属元素的算术平均值、几何平均值和中位值等相关参数, 并对元素进行分布检验. 若服从正态分布, 基线值用算术平均值表示; 若服从对数正态分布, 用几何平均值表示; 若是偏态分布, 用中位值表示.

### 1.6.2 迭代剔除法<sup>[20]</sup>

计算每个重金属元素的算术均值( $\bar{x}$ )和标准差( $S_1$ ). 按  $\bar{x} \pm 2S_1$  的条件剔除高值与低值后获得一个新数据集, 再计算新数据集的均值( $\bar{x}$ )和标准差( $S_1$ ). 重复前面步骤, 直到不再有特高值、特低值出现; 或者剩下的数据集符合正态分布(或对数正态分布)为止. 以最终保留数据的算术均值( $\bar{x}$ )或几何均值( $\bar{x}_g$ )作为基线值.

### 1.6.3 累积频率曲线法<sup>[8,21]</sup>

Bauer 等<sup>[22]</sup>建立了相对累积频率分析来求地球

化学基线的方法, 经国内外学者不断改进, 现已成为较成熟的研究方法. 该方法不仅能够得到土壤重金属的地球化学基线, 还能够区分人为活动的影响. 该方法以元素含量为 X 轴, 累积频率为 Y 轴在十进制坐标上绘制累积频率曲线.

本研究中的拐点采用 Wei 等<sup>[21]</sup>和范凯等<sup>[23]</sup>改进的通过累积频率曲线直线拟合的可决系数  $R^2$  的方法来确定. 当累积频率曲线存在一个拐点时, 拐点以下所有点作为样本计算基线值; 当曲线存在两个拐点时, 还需要继续确定作为基线值计算上限的拐点; 分别比较两个拐点之间频率分布形态与第一个拐点之前及第二个拐点之后频率分布形态的相似性, 接近第一个拐点前的, 则选第一个拐点作为基线值计算的上限, 反之选第二个拐点<sup>[21,23]</sup>. 用选定拐点下的样点含量的平均值作为元素在研究区域的地球化学基线值.

## 1.7 积累评估方法

1.7.1 应用地球化学基线因子污染指数法对重庆市农地土壤重金属的积累评估

基线因子积累指数计算表达式见式(1), 按照

积累指数  $K_i$  值的大小，可以具体分为 4 个等级<sup>[24]</sup> (表 1)。

$$K_i = \frac{C_i}{B_i} \quad (1)$$

式中， $K_i$  为重金属  $i$  的积累指数； $C_i$  为土壤重金属  $i$  的测量值； $B_i$  为土壤重金属的理论基线值。

### 1.7.2 应用地质累积指数法对重庆市农地土壤重金属的积累评估

地质累积指数 ( $I_{geo}$ ) 是 Muller<sup>[25]</sup> 提出用于定量

评价沉积物，并规定了相应的积累程度级别划分标准(表 2)。此方法也可用来评价土壤中重金属的积累程度及其分级情况<sup>[26]</sup>。该指数不仅反映了重金属分布的自然变化特征，而且可以判别人为活动对环境的影响，是区分人为活动影响的重要参数。其表达式见式(2)。

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1.5 BE_n] \quad (2)$$

式中， $C_n$  表示样品中元素的含量， $BE_n$  表示基线含量，1.5 为修正指数。

表 1 积累指数  $K_i$  等级划分

Table 1 Classification of the accumulation index,  $K_i$  grade

类型	$K_i \leq 1.2$	$1.2 < K_i \leq 1.5$	$1.5 < K_i \leq 2.0$	$K_i > 2.0$
程度	无积累	轻度积累	中度积累	重度积累

表 2 Muller 地积累指数分级

Table 2 Grading of the geoaccumulation index

类型	$I_{geo} < 0$	$0 \leq I_{geo} < 1$	$1 \leq I_{geo} < 2$	$2 \leq I_{geo} < 3$	$3 \leq I_{geo} < 4$	$4 \leq I_{geo} < 5$	$I_{geo} \geq 5$
积累程度	无积累	无~中度积累	中度积累	中~强积累	强积累	强~极强积累	极强积累

## 2 结果与分析

### 2.1 样点重金属基线值分布特征

重庆市农地土壤重金属基线值的基本统计特征如表 3 所示，As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 平均含量分别为 7.40、0.26、67.19、25.50、0.081、30.11、27.64、90.61  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。重金属在自然背景环境中含量很低，多呈对数正态分布，而在人为影

响情况下可能大量富集，造成含量的概率分布向高含量方向偏斜。使用 Kolmogorov-Smirnov 正态性检验来判断重金属元素的分布形态。除 Pb 外，变异系数均超过 30%，其中 As 和 Hg 超过 50%，可见重庆农地重金属空间异质性较明显，表明土壤中这些重金属含量存在一些地域差异并有一定的人为扰动。因而，对重庆市农地重金属基线进行厘定，摸清重庆市农地重金属基线现状，为合理评估人类活

表 3 重庆市农地土壤重金属基线值的统计结果

Table 3 Statistical data for heavy metals in the surficial soil of Chongqing agricultural land

项目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
算术平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	7.40	0.26	67.19	25.50	0.081	30.11	27.64	90.61	
几何平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	6.44	0.24	64.44	23.92	0.070	28.45	26.94	85.55	
中位值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	5.91	0.25	66.00	26.37	0.071	30.55	26.85	82.70	
标准差/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	4.38	0.08	18.72	7.97	0.045	9.38	6.39	30.98	
变异系数/%	59.2	30.9	27.9	31.2	55.1	31.2	23.1	34.2	
偏度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.55	0.34	0.21	-0.26	1.026	0.03	0.74	0.75	
峰度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.84	-0.04	-0.30	0.17	1.133	-0.11	1.00	0.16	
范围/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	20.27	0.40	100.70	42.35	0.249	45.40	36.50	157.90	
最小值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.53	0.08	17.40	4.75	0.018	9.00	13.10	27.70	
最大值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	22.80	0.48	118.10	47.10	0.267	54.40	49.60	185.60	
不同百分位数的含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	5%	3.19	0.13	39.12	10.31	0.026	13.09	17.98	51.04
	10%	3.57	0.16	44.30	14.13	0.031	18.72	20.43	57.64
	25%	4.41	0.20	53.20	20.02	0.045	23.78	23.28	68.90
	50%	5.91	0.25	66.00	26.37	0.071	30.55	26.85	82.70
	75%	9.01	0.30	80.30	30.57	0.105	36.28	31.00	110.78
	90%	14.62	0.36	92.64	34.71	0.149	42.64	36.59	134.91
95%	18.11	0.40	99.14	39.11	0.167	44.96	39.49	154.00	
分布特征	偏态	正态	正态	偏态	对数正态	正态	对数正态	偏态	
P	0.000	0.200	0.200	0.031	0.020	0.200	0.020	0.000	

动带来的重金属积累和制定相应标准保护粮食安全和人类健康提供可靠参数。

## 2.2 区域基线值计算结果

### 2.2.1 数理统计法

经统计与分布检验(表3), Cd、Cr、Ni 服从正态分布, 用算术平均值表示其基线值; Hg、Pb 服从对数正态分布, 用几何平均值表示; As、Cu、Zn 服从偏态分布, 用中位值表示。因此, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的基线值结果分别为 5.91、0.26、67.19、26.37、0.070、30.11、26.94、85.55  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 2.2.2 迭代剔除法

迭代 1~2 次后, Cr、Cu、Ni 服从正态分布, 基线值以算术平均值表示; As、Cd、Hg、Pb、Zn 服从对数正态分布, 以几何平均值表示。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的基线值结果分别为 5.93、0.25、67.4、25.8、0.073、30.3、26.0、77.8  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

表 4 采用 3 种方法确定的地球化学基线值及基线均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Geochemical baseline values determined by three methods and mean baseline values/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

元素	累积频率曲线法		基线值	迭代剔除法	数理统计法	基线均值
	第 1 拐点	第 2 拐点		基线值	基线值	
As	7.90	10.20	5.66	5.93	5.91	5.83
Cd	0.36	—	0.24	0.25	0.26	0.25
Cr	101.70	—	65.74	67.40	67.19	66.78
Cu	17.60	35.05	24.17	25.80	26.37	25.45
Hg	0.116	—	0.065	0.073	0.070	0.069
Ni	45.40	—	29.28	30.30	30.11	29.90
Pb	33.20	—	25.61	26.00	26.94	26.18
Zn	94.50	—	71.98	77.80	85.55	78.44

## 2.3 积累评估结果

### 2.3.1 应用地球化学基线因子污染指数法对重庆市农地土壤重金属的积累评估

采用式(1)算出各个样点的基线因子积累指数  $K_i$  值, 并按表 1 的划分标准统计出 8 种重金属元素不同积累等级样品的百分数来进行农地土壤积累评估(图 3)。由计算结果可知, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的  $K_i$  平均值分别为 1.27、1.02、1.01、1.00、1.18、1.01、1.06、1.16。按照积累评估标准, 整体来看, 除了 As 的  $K_i$  值稍大于 1.2, 属于轻度积累外, 农地的其余 7 种重金属元素均在正常水平。

各个样品按基线因子污染指数法进行积累评估结果显示: 8 种元素超过 59% 的样品的  $K_i$  值小于 1.2, 处于无积累水平, Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 元素  $K_i$  值小于 1.5 的样品比例达到 93% 以上, 说明农地土壤中这几种元素积累较小。As、Cd、Cr、Cu、Hg、

### 2.2.3 累积频率曲线法

通过 SPSS、Origin 8.5 软件绘制频率分布与相对累积频率图(图 2)。

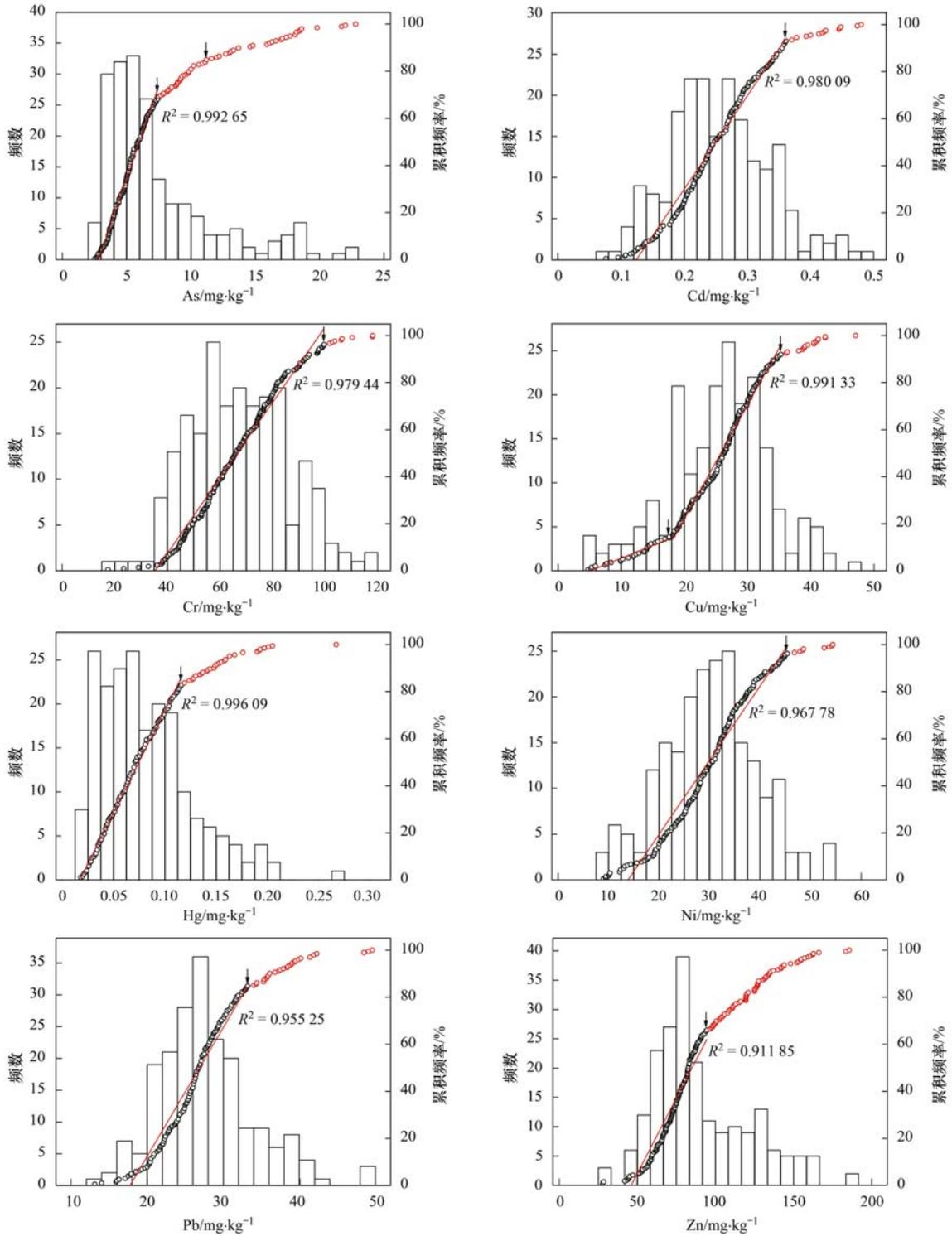
从累积频率曲线法得到的结果来看, As、Cu 有两个拐点, Cd、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn 只有一个拐点。有部分数据落在了曲线的第一个或第二个拐点之外, 表明这部分样品受到了一定的人为影响。然而这部分样品的累积频率大多在 80% 之上, 可见其比例很低。该方法确定 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的基线值结果分别为 5.66、0.24、65.74、24.17、0.065、29.28、25.61、71.98  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

采用 3 种方法计算农地重金属的基线值结果(表 4)大小顺序为: 累积频率曲线法 < 迭代剔除法 < 数理统计法, 这是由于高值的剔除导致的。但总体上, 基线值结果都相差不大, 表明本研究的计算结果是有效的。

Ni、Pb、Zn 中度积累的比例分别为 12.12%、6.50%、3.79%、6.50%、15.27%、5.29%、5.45%、17.96%, 其中 As、Hg、Zn 元素的比例相对较大。仅 As、Hg、Zn 分别有 14.65%、11.82%、3.88% 的样品  $K_i$  值大于 2, 属于重度积累, 应该加强防范意识, 合理保护农地, 避免进一步地积累产生。因此农地主要积累元素为 As, 其次为 Hg、Zn。

### 2.3.2 应用地质积累指数法对重庆市农地土壤重金属的积累评估

根据式(2)算出样品的地质积累指数  $I_{\text{geo}}$ , 对照相应的积累程度级别标准, 得出各个重金属的积累状况(图 4)。由评估结果可知, 8 种重金属在土壤中整体较洁净, 土壤样品中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 超过 93% 处于无积累状态。As、Hg 和 Zn 无积累的比例仅为 73.23%、72.91% 和 78.16%。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的无~中度积累比例分别为 21.21%、6.50%、3.79%、6.50%、26.60%、



箭头指示拐点位置

图2 表层土壤重金属含量频率分布、累积频率分布及其拐点示意

Fig. 2 Frequency distribution and cumulative frequency curves of heavy metals in the studied soils, arrows indicate positions of inflexion

5.29%、5.45%、21.84%；As、Hg、Zn 的比例超过 20%；仅有 As 和 Hg 存在 5.56% 和 0.49% 的中度积累，应加强管理防范。因此农地优先控制元素为 As，其次为 Hg、Zn。这与地球化学基线因子污染指数法评价结果一致。

### 3 讨论

#### 3.1 基线值的比较

将本次基线值计算结果和区域内已有研究结果进行比较(表 5)，发现整体介于历史研究结果之

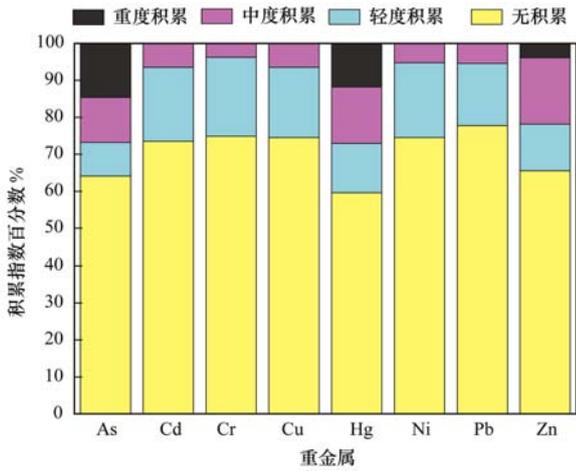


图3 各金属元素的基线因子积累指数百分数直方

Fig. 3 Percentage histograms of the baseline factor accumulation index of heavy metals

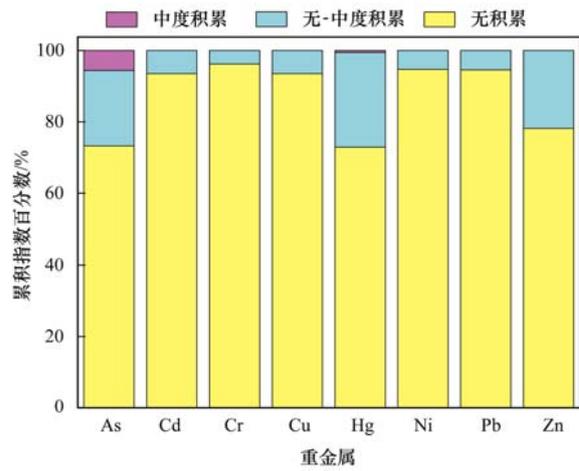


图4 各金属元素的地质积累指数频率

Fig. 4 Frequency histograms of the geological accumulation index of heavy metals

表5 重庆土壤基线值与区域内已有研究结果的比较/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 5 Comparison of soil baseline values in Chongqing with the results of existing studies in the region/mg·kg<sup>-1</sup>

重金属	本研究	果园土壤 <sup>[27]</sup>	重庆地球化学背景 <sup>[19]</sup>	重庆市农地 <sup>[28]</sup>	主城区 <sup>[29]</sup>	渝西片区 <sup>[30]</sup>
As	5.83	8.65	5.00	11.17	5.96	5.87
Cd	0.25	0.21	0.28	0.54	0.29	0.22
Cr	66.78	63.82	71.00	53.80	73.57	71.60
Cu	25.45	21.34	29.00	24.13	25.64	24.40
Hg	0.069	0.034	0.098	0.092	0.082	0.068
Ni	29.90	34.79	30.00	32.85	30.29	33.10
Pb	26.18	19.96	31.00	56.40	29.62	28.00
Zn	78.44	73.13	95.00	103.08	84.72	84.00

间,表明本研究的基线值的基本准确,对农地重金属污染有一定的参考价值.其中As元素的值仅高于重庆市地球化学背景研究中的基线值;Cd仅高于果园土壤和渝西片区基线值;Cr仅低于重庆地球化学背景、主城区和渝西片区基线值;Cu仅低于重庆地球化学背景的研究结果和主城区基线值;Hg仅高于果园土壤和渝西片区基线值;Ni的基线值结果最低,与重庆地球化学背景的结果接近;Pb、Zn仅高于果园土壤基线值.

在重庆范围内土壤总体上具有一定的均一性,

研究结果差异不明显.不同研究结果之间的差异是多种原因造成的,土壤区域、土壤利用方式、采样方式、样本量大小均会影响结果.果园土壤和重庆市农地的As含量较高,这可能与农药化肥的使用导致As在研究区域土壤中积累有关.主城区的8种重金属元素含量均相对偏高,这与主城区城市扩张、人类活动频繁、交通以及城市热岛效应等均有一定关联.

将本次基线值计算结果和其他省市进行比较(表6),发现各个地区的基线值具有一定地域差

表6 重庆土壤基线值与其他省市的比较/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 6 Comparison of Chongqing soil baseline values with those of other cities/mg·kg<sup>-1</sup>

重金属	本研究	青岛 <sup>[4]</sup>	上海崇明岛 <sup>[5]</sup>	合肥 <sup>[6,7]</sup>	哈尔滨 <sup>[8]</sup>	攀枝花 <sup>[9]</sup>	大庆 <sup>[10]</sup>	贵阳 <sup>[11]</sup>
As	5.83	—	8.34	10.23	7.60	11.27	5.43	9.04
Cd	0.25	0.251	0.190	0.152	0.135	—	0.063	0.068
Cr	66.78	42.74	71.97	—	—	81.04	—	44.00
Cu	25.45	32.75	31.32	26.62	—	32.69	—	18.80
Hg	0.069	0.053	—	0.073	0.083	—	0.020	0.045
Ni	29.90	16.36	—	—	—	43.72	—	17.00
Pb	26.18	50.28	24.79	25.82	32.4	28.18	18.79	14.80
Zn	78.44	120.82	86.43	58.00	—	71.34	—	46.30

异. 本研究所得重庆市 As 的基线值结果仅高于黑龙江大庆; Cd 与山东青岛相当, 且高于其他地区; Cr 仅高于青岛和贵阳; Cu 仅高于贵阳; Hg 仅低于合肥和哈尔滨; Ni 仅低于攀枝花; Pb 仅低于青岛、哈尔滨和攀枝花; Zn 仅低于青岛和上海崇明岛.

不同成土母质<sup>[31]</sup>、土壤类型<sup>[32]</sup>对土壤重金属含量有一定影响, 重庆市以紫色土和水稻土为主. 合肥地区以黄棕壤、水稻土为主. 哈尔滨的黑土分布最广、数量最多. 黄壤和石灰土是贵阳的主要土壤类型. 此外, 不同区域土地利用类型<sup>[33]</sup>、耕种模式<sup>[32]</sup>、植被类型<sup>[34]</sup>和气候条件等均有一定差异. 各个区域的特异性表明建立区域性标准的重要性.

### 3.2 积累特征分析

不同类型的土壤性质有所差异, 各类土壤的  $K_i$  平均值如表 7 所示, 其中黄棕壤样本量少, 本研究不作分析. 水稻土和紫色土中 8 种重金属元素的  $K_i$  值均小于 1.2, 与潮土、黄壤、石灰岩土相比积累程度轻. 石灰岩土 As 的平均积累指数较高, 达到重度积累. 应用地质累积指数法对不同类型土壤重金属进行积累分析得到各类土壤重金属的点位积累率(表 8). 除潮土 Cd、Cr、Ni、Pb 外, 样点中所有类型的土壤对 8 种重金属均有不同程度的积累. 其中, As、Hg 和 Zn 积累率较其他金属高, 这与样点整体积累分析结果一致.

表 7 重庆市不同类型土壤重金属  $K_i$  平均值

Table 7 Average values of heavy metals  $K_i$  in different types of soils in Chongqing

土壤类型	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
潮土	1.58	0.97	0.85	0.91	1.41	0.81	0.95	1.15
黄壤	1.69	1.02	1.01	1.00	1.59	0.92	1.11	1.15
石灰岩土	2.71	1.15	1.16	1.24	1.68	1.20	1.24	1.25
水稻土	1.03	1.03	0.96	0.98	1.06	1.00	1.08	1.15
紫色土	0.97	1.00	1.00	0.99	0.94	1.03	1.00	1.14

表 8 重庆市不同类型土壤重金属点位积累率/%

Table 8 Accumulation rate of heavy metals in different types of soils in Chongqing/%

土壤类型	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
潮土	52.94	0.00	0.00	6.25	46.67	0.00	0.00	18.75
黄壤	52.38	7.69	11.11	12.00	42.86	3.85	3.70	23.08
石灰岩土	93.33	16.67	5.00	17.65	55.56	20.00	21.05	31.58
水稻土	13.64	6.25	1.47	3.03	15.38	4.41	4.62	22.39
紫色土	9.21	5.33	3.95	5.48	20.27	4.05	4.05	14.29

按照地质地貌类型不同可以将重庆分为 4 个地质地貌类型区, 分别是渝西窟窿丘陵台地区、渝中中高丘平行岭谷区、渝东北大巴山石灰岩中低山区、渝东南武陵山石灰岩低山区. 其积累分析结果(表 9)表明, 除渝东北大巴山石灰岩中低山区和渝东南武陵山石灰岩低山区土壤 As 的  $K_i$  值相对较大外, 其余均相差不大, 均属于无积累和轻度积累范围. 应用地质累积指数法得到不同地质地貌类型土壤重金属点位积累率(表 10), 结果显示, 渝东北大巴山石灰岩中低山区和渝西窟窿丘陵台地区 Pb 所有样点均处于无积累. 渝东北大巴山石灰岩中低山

区、渝东南武陵山石灰岩低山区 As 积累率最高, 其次为 Zn, 渝西窟窿丘陵台地区、渝中中高丘平行岭谷区 Hg 积累率最高其次为 As, 表明 As、Hg、Zn 为主要积累金属.

土壤重金属有多重来源. 地表岩石通过风化作用和成土过程形成土壤. 在背景含量的基础上, 大气沉降, 工农业生产各种活动均会导致土壤重金属积累. 约 20 年前, 重庆钢铁化工等大量工业企业聚集城区, 属于酸雨重污染区, 大气污染严重, 重金属经大气运输沉降在土壤中. 目前大气污染及酸雨情况虽有了极大改善, 但土壤重金属的积累已经产

表 9 重庆市不同地质地貌类型土壤重金属  $K_i$  平均值

Table 9 Average  $K_i$  of soil heavy metals in different geological and geomorphological types in Chongqing

地质地貌类型	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
渝东北大巴山石灰岩中低山区	1.78	1.01	1.22	1.14	1.04	1.18	0.96	1.38
渝东南武陵山石灰岩低山区	1.86	0.98	1.04	1.04	1.21	0.99	1.15	1.41
渝西窟窿丘陵台地区	1.08	1.01	0.96	1	1.27	0.98	1.01	1.02
渝中中高丘平行岭谷区	1.12	1.04	0.97	0.96	1.16	0.99	1.08	1.09

表 10 重庆市不同地质地貌类型土壤重金属点位积累率/%

Table 10 Accumulation rate of heavy metals in different geological and geomorphological types in Chongqing/%

地质地貌类型	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
渝东北大巴山石灰岩中低山区	52.38	4.35	8.70	9.09	8.33	8.70	0.00	43.48
渝东南武陵山石灰岩低山区	48.28	7.69	5.88	3.23	31.03	3.03	18.52	46.67
渝西褶皱丘陵台地区	15.22	4.26	4.17	11.11	31.82	6.25	0.00	4.17
渝中中高丘平行岭谷区	20.59	7.69	1.89	4.90	28.30	4.81	5.71	18.10

生。此外,农灌水、化肥农药的使用、城市垃圾与污泥农用堆肥等农业活动也会导致农地土壤重金属积累。

两种积累评估结果均表明农地优先控制元素为 As,其次为 Hg、Zn。有相关调查显示,重庆市农地 Hg 主要来源于肥料,其次为灌溉水和大气沉降,在肥料中以化肥为主,且磷肥所占比例较高,这与传统湿法所制磷肥的施用<sup>[35]</sup>密切相关。Zn 以肥料贡献最大,且有机肥 > 化肥,其次为大气沉降和灌溉水;汽车轮胎磨损、含锌燃料(润滑油)燃烧(泄漏)使 Zn 进入大气<sup>[36]</sup>,一般来说,重庆市大气中颗粒物沉降量湿沉降约为 80%~90%,干沉降只占 10%~20%<sup>[37]</sup>,而降水中的 Zn 沉积量较大<sup>[38]</sup>也会导致土壤 Zn 积累。畜禽养殖中高剂量 Zn、As 添加剂可导致动物排泄物中金属元素含量提高,农家肥的施用致使土壤 Zn 和 As 积累。As 来源较为复杂,以灌溉水最高,表现为灌溉水 > 肥料 > 大气沉降。此外,一些杀虫剂、除草剂等常含有 As 的农用制剂,虽已被禁止使用多年,但由于在个别地区的长期使用,已导致了 As 在农田中的积累<sup>[39]</sup>。

#### 4 结论

(1)采用数理统计法、迭代剔除法和累积频率曲线法确定重庆市农地土壤 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的地球化学基线值分别为 5.83、0.25、66.78、25.45、0.069、29.90、26.18、78.44 mg·kg<sup>-1</sup>,其与重庆区域内前期研究的结果具有一致性。

(2)应用研究确定的重金属基线值,采用地球化学基线因子污染指数法和地质累积指数法进行积累特征分析的结果表明,重庆市农地土壤优先控制重金属为 As,其次为 Hg、Zn,应加强管理防范。

#### 参考文献:

[1] 滕彦国,倪师军,张成江. 环境地球化学基线研究简介[J]. 物探化探计算技术, 2001, 23(2): 135-139.  
Teng Y G, Ni S J, Zhang C J. Introduction to the study of environmental geochemical baseline[J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2001, 23(2):

135-139.

- [2] Salminen R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 60(1): 91-98.
- [3] Micó C, Peris M, Recatalá L, et al. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region[J]. Science of the Total Environment, 2007, 378(1-2): 13-17.
- [4] 王新艳,李新民. 青岛地区土壤重金属地球化学基线的确定及其应用[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2012, 26(2): 11-15.  
Wang X Y, Li X M. Determination and application of geochemical baseline of heavy metal in soils in Qingdao area[J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition), 2012, 26(2): 11-15.
- [5] 刘久臣,刘晓端,徐清,等. 上海崇明岛表层土壤重金属元素分布特征与环境地球化学基线值研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 245-249.  
Li J C, Liu X D, Xu Q, et al. Distribution characteristics of heavy metals and their environmental geochemical baselines in top soils from Chongming Island of Shanghai City[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 245-249.
- [6] 李湘凌,张颖慧,周涛发,等. 合肥地区典型城镇土壤中 As、Hg 的环境地球化学基线[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 154-159.  
Li X L, Zhang Y H, Zhou T F, et al. Environmental geochemical baselines of soil metal elements in typical towns in Hefei area, Anhui Province[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(1): 154-159.
- [7] 袁峰,张颖慧,周涛发,等. 典型城镇土壤重金属元素环境地球化学基线研究——以合肥地区为例[J]. 地质论评, 2010, 56(1): 114-124.  
Yuan F, Zhang Y H, Zhou T F, et al. Environmental geochemical baseline of soil metallic elements in typical towns: a case of Hefei area[J]. Geological Review, 2010, 56(1): 114-124.
- [8] 汤洁,天琴,李海毅,等. 哈尔滨市表土重金属地球化学基线的确定及污染程度评价[J]. 生态环境学报, 2010, 19(10): 2408-2413.  
Tang J, Tian Q, Li H Y, et al. Determination of geochemical baseline and pollution assessment of surficial soil heavy metals in Harbin City[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(10): 2408-2413.
- [9] 滕彦国,庾先国,倪师军,等. 地球化学基线的确定方法研究——以攀枝花地区为例[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2003, 30(4): 422-428.  
Teng Y G, Tuo X G, Ni S J, et al. Approach of determining

- geochemical baselines: a study case from Panzhuhua region[J]. Journal of Chengdu University of Technology ( Science & Technology Edition), 2003, **30**(4): 422-428.
- [10] 王丽颖. 大庆市土壤主要有毒重金属地球化学基线研究与污染评价[D]. 长春: 吉林大学, 2009. 41-51.  
Wang L Y. Geochemical baselines study and pollution assessment of main toxic heavy metals of soil in Daqing City [ D ]. Changchun: Jilin University, 2009. 41-51.
- [11] 王济. 贵阳市表层土壤重金属污染元素环境地球化学基线研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2004. 21-59.  
Wang J. Study of enviromental geochemical baseline of pollutional heavy metals in surficial soil of Guiyang, Guizhou [ D ]. Guiyang: Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Geochemistry), 2004. 21-59.
- [12] Jarva J, Tarvainen T, Reinikainen J, *et al.* TAPIR—Finnish national geochemical baseline database[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(20): 4385-4395.
- [13] Kelepertzis E, Galanos E, Mitsis I. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley ( central Greece ) [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, **125**: 56-68.
- [14] Ramos-Miras J J, Roca-Perez L, Guzmán-Palomino M, *et al.* Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils ( Spain ) [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, **110**(2): 186-192.
- [15] Martin A P, Turnbull R E, Rattenbury M S, *et al.* The regional geochemical baseline soil survey of southern New Zealand: Design and initial interpretation [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, **167**: 70-82.
- [16] Nunes J R, Ramos-Miras J, Lopez-Piñeiro A, *et al.* Concentrations of available heavy metals in mediterranean agricultural soils and their relation with some soil selected properties: A case study in typical Mediterranean soils [ J ]. Sustainability, 2014, **6**(12): 9124-9138.
- [17] 罗艳, 何锦林, 陈志伦, 等. 基于标准化方法的遵义东南部地区农业土壤重金属污染评价[J]. 中国农学通报, 2012, **28**(2): 257-260.  
Luo Y, He J L, Chen Z L, *et al.* Heavy metal pollution evaluation in the agricultural soil in southeast area of Zunyi based on standardized method [ J ]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, **28**(2): 257-260.
- [18] 张小敏, 张秀英, 钟大洋, 等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 692-703.  
Zhang X M, Zhang X Y, Zhong T Y, *et al.* Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 692-703.
- [19] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, **21**(3): 265-306.  
Cheng H X, Li K, Li M, *et al.* Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China[J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(3): 265-306.
- [20] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, **16**(4): 848-852.  
Tang J, Zhong Y P, Wang L. Background value of soil heavy metal in the Three Gorges Reservoir District[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2008, **16**(4): 848-852.
- [21] Wei C Y, Wen H L. Geochemical baselines of heavy metals in the sediments of two large freshwater lakes in China: implications for contamination character and history [ J ]. Environmental geochemistry and health, 2012, **34**(6): 737-748.
- [22] Bauer I, Spernger M, Bor J. Die berechnung lithogener und geonerer schwermetallgehalte von Lößböden am beispiel von Cu, Zn und Pb[J]. Mainzer Geowiss Mitt, 1992, **21**: 7-34.
- [23] 范凯, 韦朝阳, 杨晓松. 长沙市乔口镇土壤重金属地球化学基线值的厘定及应用[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(12): 3076-3083.  
Fan K, Wei C Y, Yang X S. Geochemical baseline of heavy metals in the soils of Qiaokou Town, Changsha City and its application[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(12): 3076-3083.
- [24] 赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 等. 伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2392-2400.  
Zhao X R, Telajin N, Cheng Y Y, *et al.* Environmental geochemical baseline of heavy metals in soils of the Ili River Basin and pollution evaluation [ J ]. Environmental Science, 2014, **35**(6): 2392-2400.
- [25] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, **2**: 108-118.
- [26] 柴世伟, 温琰茂, 张亚雷, 等. 地积累指数法在土壤重金属污染评价中的应用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, (12): 1657-1661.  
Chai S W, Wen Y M, Zhang Y L, *et al.* Application of Index of geoaccumulation (Igeo) to pollution evaluation of heavy metals in soil[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2006, (12): 1657-1661.
- [27] 黄昀. 重庆三峡库区土壤-柑桔系统重金属生态行为研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2003. 48-69.  
Huang Y. Studies on the heavy metal ecological behaviors of soil-citrus system in the Three Gorge Reservoir Region in Chongqing [ D ]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2003. 48-69.
- [28] 何峰. 重庆市农田土壤-粮食作物重金属关联特征与污染评价[D]. 重庆: 西南农业大学, 2004. 27-44.  
He F. Correlation and assessment of heavy metal contamination between agricural soils and food crops in Chongqing [ D ]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2004. 27-44.
- [29] 赵丽娟. 重庆都市经济圈土壤八种重金属元素的背景值特征和分布规律[D]. 成都: 成都理工大学, 2008. 18-49.  
Zhao L J. Background value and enrichment of eight heavy metals in soil of Chongqing Metropolitan Area[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008. 18-49.
- [30] 鲍丽然, 龚媛媛, 严明书, 等. 渝西经济区土壤地球化学基准值与背景值及元素分布特征[J]. 地球与环境, 2015, **43**(1): 31-40.  
Bao L R, Gong Y Y, Yan M S, *et al.* Element geochemical baseline and distributions in soil in Chongqing West Economic Zone, China[J]. Earth and Environment, 2015, **43**(1): 31-40.
- [31] 成晓梦. 云南不同成土母质土壤剖面中重金属元素地球化学行为与风险分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2016. 36-42.  
Cheng X M. Geochemical behavior and risk analysis for heavy

- elements in soil profiles with different parent material, Yunnan Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016. 36-42.
- [32] 赵阿娟, 李宏光, 杨虹琦, 等. 不同类型及耕种模式土壤重金属形态特征分析[J]. 核农学报, 2015, **29**(11): 2178-2183.
- Zhao A J, Li H G, Yang H Q, et al. Analysis on morphology characteristic of heavy metals in the different soil types and cultivation modes[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2015, **29**(11): 2178-2183.
- [33] 陈惠芳, 李艳, 吴豪翔, 等. 富阳市不同类型农田土壤重金属变异特征及风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 2013, **29**(2): 164-169.
- Chen H F, Li Y, Wu H X, et al. Characteristics and risk assessment of heavy metals pollution of farmland soils relative to type of land use[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, **29**(2): 164-169.
- [34] 于光金, 成杰民, 王忠训, 等. 山东省不同植被类型土壤重金属环境容量研究[J]. 土壤通报, 2009, **40**(2): 366-368.
- Yu G J, Cheng J M, Wang Z X, et al. Soil-environmental capacity in different vegetative types in Shandong Province[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, **40**(2): 366-368.
- [35] 常近时. 我国湿法磷酸生产与磷肥施用对环境污染严重[J]. 中国石油和化工, 2013, (7): 26-27.
- [36] 陈玉真, 王峰, 王果. 等. 土壤锌污染及其修复技术研究进展[J]. 福建农业学报, 2012, **27**(8): 901-908.
- Chen Y Z, Wang F, Wang G, et al. Research advances on zinc pollution and remediation of soil system[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2012, **27**(8): 901-908.
- [37] 赵珂. 大气降尘对土壤重金属累积量估算方法探讨——以重庆市綦江县永新冶炼厂为例[J]. 环境科学与管理, 2007, **32**(11): 55-58.
- Zhao K. Discussions on the method of estimating accumulated-quantity of heavy metal in soil caused by dustfall—as Yongxin Smelt Factory an example in Qijiang County of Chongqing[J]. Environmental Science and Management, 2007, **32**(11): 55-58.
- [38] 彭玉龙. 重庆市主城区降水中重金属含量及其沉降量[D]. 重庆: 西南大学, 2014. 34-39.
- Peng Y L. Concentrations and deposition fluxes of heavy metals in precipitation in Core Urban Areas, Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2014. 34-39.
- [39] 曾希柏, 苏世鸣, 吴翠霞, 等. 农田土壤中砷的来源及调控研究与展望[J]. 中国农业科技导报, 2014, **16**(2): 85-91.
- Zeng X B, Su S M, Wu C X, et al. Research and prospect of arsenic source and its regulation in arable land soil[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2014, **16**(2): 85-91.



## CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO <sub>x</sub> from Cement Industry .....	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM <sub>2.5</sub> Pollution in Lanzhou City .....	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou .....	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM <sub>2.5</sub> from Heze City in Winter .....	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China .....	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing .....	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai .....	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process .....	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu .....	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers .....	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms .....	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level .....	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay .....	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the δ <sup>15</sup> N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin .....	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan .....	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin .....	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area .....	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds .....	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China .....	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions .....	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite .....	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions .....	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System .....	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N <sub>2</sub> O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology .....	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification .....	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage .....	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant .....	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics .....	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant .....	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N <sub>2</sub> O Release of Granular Sludge CANON Reactor .....	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis .....	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing .....	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China .....	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City .....	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO <sub>2</sub> .....	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou .....	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil .....	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency .....	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice .....	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers .....	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties .....	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil .....	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO <sub>2</sub> Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir .....	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH <sub>4</sub> Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake .....	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland .....	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field .....	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review .....	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods .....	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment .....	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)