环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征

马宏宏[1,2,3], 彭敏[1,2,3*], 刘飞[1,2,3], 郭飞[1,2,3], 唐世琪[1,2,3], 刘秀金[1,2,3], 周亚龙[1,2,3], 杨柯[1,2,3], 李括[1,2,3], 杨峥[1,2,3], 成杭新[1,2,3*]

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,廊坊 065000; 2. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心,廊坊 065000; 3. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室,廊坊 065000)

摘要: 为揭示碳酸盐岩地质高背景区土壤重金属生态风险,选择广西典型的成土母岩为碳酸盐岩的土壤重金属高背景区,采集水稻籽实及对应根系土样品68套,在分析测试土壤、农作物籽实样品中砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、汞(Hg)、镍(Ni)、铅(Pb)和锌(Zn) 这8种重金属含量及土壤中重金属赋存形态的基础上,采用统计学、地累积指数、生物富集系数及相关性分析等方法开展土壤重金属生态风险研究. 结果表明,研究区土壤中8种重金属平均含量明显高于全国和广西表层土壤的平均水平,其中Cd、As和Cr超过农用地土壤污染筛选值的比例分别达95.6%、86.8%和69.1%,超过土壤污染管控值的比例分别为27.9%、17.6%和5.9%. 区内土壤中As、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn主要以残渣态为主(残渣态占比>80%),显示出较低的生物活性;Cd的生物活性相对较高,生物有效态组分占20.99%,但仍明显低于全国其它非碳酸盐岩地区的土壤;Hg的潜在生物有效态组分占44.04%,然而土壤中Hg全量较低,因此其潜在生物有效态的绝对含量较低. 与土壤相比,研究区水稻籽实中重金属超标率明显较低,仅部分样品中Cd、Cr、Pb超过国家食品限量标准,超标率分别为8.8%、2.9%和23.5%. 相关性分析显示,研究区土壤重金属全量与对应的水稻籽实中重金属含量不存在显著正相关关系. 水稻籽实重金属生物富集能力普遍较低, 8种重金属生物富集系数(BCF)的均值均小于0.1,其中As、Cr、Hg、Ni和Pb的BCF均值小于0.05. 上述结果表明,对于碳酸盐岩等地质高背景区,相关部门在制定污染土壤管控政策时不能仅以土壤重金属全量作为衡量标准,应综合考虑金属赋存形态、生物活性及农作物超标率等因素.

关键词:碳酸盐岩;土壤-作物系统;重金属形态;生物有效性;生物富集系数

中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0449-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201905040

Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China

MA Hong-hong[1,2,3], PENG Min[1,2,3*], LIU Fei[1,2,3], GUO Fei[1,2,3], TANG Shi-qi[1,2,3], LIU Xiu-jin[1,2,3], ZHOU Ya-long[1,2,3], YANG Ke[1,2,3], LI Kuo[1,2,3], YANG Zheng[1,2,3], CHENG Hang-xin[1,2,3*]

(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: This study uses 68 sets of paddy soil and rice grain samples collected from an area of carbonate rocks in Guangxi Province, China, to explore the ecological risks of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, and Zn) in soils from a high background area. We analyzed the concentrations of these heavy metals in soil and grain samples, and their chemical speciation in soil, and use these data to assess the associated ecological risks by means of statistics, a geo-accumulation index, bioconcentration factors (BCF), and correlation analysis. The arithmetic mean values of heavy metals concentrations in soil samples from the study area were (75.8 ± 50.1), (1.91 ± 1.02), (467.0 ± 253.1), (48.5 ± 9.8), (0.21 ± 0.08), (76.2 ± 28.1), (84.2 ± 25.0), and (258.0 ± 122.6) $mg \cdot kg^{-1}$ for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn, respectively, which were remarkably higher than of those from other regions within Guangxi Province and China. In comparison to China's soil environmental quality standard risk screening values (GB 15618-2018), the over-standard rates of Cd, As, and Cr were 95.6%, 86.8%, and 69.1%, respectively. In comparison to risk intervention values, the over-standard rates of Cd, As, and Cr were 27.9%, 17.6%, and 5.9%, respectively. Speciation analysis on heavy metals indicated that As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were mainly found in a residual form, and accounted for >80% of the total concentrations, and had a low bioavailability. The bioactive components ($F_1 + F_2 + F_3$) of Cd accounted for 21%, and the bioactivity

收稿日期: 2019-05-07; **修订日期**: 2019-08-12
基金项目: 地质矿产资源及环境调查专项(DD20160313, DD20190522);全国土壤污染状况详查示范项目(121201108000168530)
作者简介: 马宏宏(1992~),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为生态地球化学,E-mail:mahonghong@igge.cn
* 通信作者,E-mail:pengmin@igge.cn;chenghangxin@igge.cn

of Cd was higher than other elements. The potential bioavailable components ($F_4 + F_5 + F_6$) of Hg accounted for 44%, with low total concentrations, which are understood to have little potential ecological harm for crops. However, the over-standard rates of Pb, Cd, and Cr in rice grains were only 23.5%, 8.8%, and 2.9%, respectively. Correlation analysis showed that there was no significant correlation between the concentrations of heavy metals in soils and the corresponding rice grains. The mean BCFs of each heavy metal were <0.1, and the BCFs of Hg, Pb, As, Cr, and Ni were <0.05. Overall, we found relatively high concentrations, low activity, and low ecological risks for heavy metals in the study area. For high geological background materials such as carbonate rocks, factors such as metal speciation, biological activity, and crop over-standard rates should be taken into account along with the traditional use of the total amount of heavy metals in a soil as the evaluation standard when formulating pollution control policies.

Key words: carbonate rocks; soil-crop system; speciation of heavy metals; bioavailability; bioconcentration factor

重金属元素具有较强的活动性且难降解,土壤中积累高含量重金属元素对土壤健康、作物质量和生态环境存在不利的影响[1~3]. 通过食物链从土壤-农作物-人体迁移富集是重金属污染危害人体健康的主要途径之一[4]. 例如,长期接触 Cd 会导致肺腺癌、肺癌、肾功能障碍和骨折等疾病[5];长期高剂量摄入 Zn 会影响人体的胆固醇平衡和生育能力[6].

人为污染和地质成因是土壤重金属污染的两大主要来源,前者主要是由于工农业生产、生活垃圾积累和污水排放等人为活动引起的重金属富集,后者是由于本身高含量岩石在风化成土过程中发生重金属的相对富集[7~10]. 有研究表明,人为成因的重金属污染,具有较高的活性,易被植物吸收、富集;而地质成因的土壤重金属活性较低,不易进入植物中,生态风险低[9]. 已有的研究多针对人为污染[6,8],对地质成因的污染研究相对较少,地质高背景区实际生态风险效应不清.

碳酸盐岩中重金属含量高及其在风化成土过程中二次富集,使得其形成的土壤具有显著的重金属富集特征,是地质成因土壤重金属高背景区的主要类型之一[11,12]. Spence 等[13]对牙买加碳酸盐岩覆盖区表层土壤中 Cd 含量统计结果显示,Cd 的均值高达 55.59 $mg \cdot kg^{-1}$. 广西是我国碳酸盐岩分布最为广泛的区域,全国第一次土壤污染详查显示,广西表层土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 分别是全国表层土壤的 2.0、4.5、1.6、1.1、2.6、1.3、1.4 和 1.4 倍,是我国典型的碳酸盐岩地质高背景区[14]. 土壤中重金属高含量可能对农产品生产及人体健康造成危害,查明其实际生态风险,科学合理划定土地安全区划,对确保区域土地资源合理利用、农产品安全生产意义重大. 针对广西碳酸盐岩土壤重金属污染已有了大量的研究,例如,宋波等[15]对广西西部、西南部和北部部分碳酸盐岩分布区水田土壤中 Cd 研究发现,土壤中 Cd 整体偏高,均值为 0.915 $mg \cdot kg^{-1}$,Hakanson 潜在生态风险指数法评价显示,土壤中 Cd 存在低等~高等的潜在生态风险;吴洋等[16]对广西都安县耕地土壤重金属研究发现,土壤重金属总体污染严重,Cd 和 As 的超标率分别为 70.6% 和 42.9%,超标率远远超过全国和广西水平. 然而已有对广西碳酸盐岩区土壤重金属的研究主要集中在对表层土壤重金属的污染评价,不足以反映重金属生物活性及真实生态风险,仅刘旭等[12]报道了广西碳酸盐岩区土壤 Cd 形态分布特征,而关于重金属在土壤-农作物迁移富集特征鲜有报道.

本文在土地质量地球化学调查基础上,在广西碳酸盐岩区选择典型无人为污染的土壤重金属高值区,以区内主要粮食作物水稻及其对应根系土为研究对象,在分析测试土壤、农作物籽实样品中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 这 8 种重金属含量及土壤中重金属赋存形态的基础上,采用统计学、地累积指数、生物富集系数及相关性分析等方法开展土壤重金属生态风险研究. 通过揭示土壤中重金属生物活性、土壤-农作物迁移富集特征、农作物籽实含量及其超标率,评估其实际生态风险,以期为典型碳酸盐岩区制定科学的土壤污染管控政策、合理利用土地资源及确保农产品安全生产提供重要依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

横县位于广西壮族自治区南部,南宁市东部,居郁江的中游,处北回归线以南,是广西北部湾经济区沿江近海靠城的重点县城. 研究区位于广西省横县中北部,面积约 40 km^2,属南亚热带季风气候,年平均气温 21.3℃,年平均降雨量1 450 mm,日照充足,雨量充沛. 地貌以丘陵、平原为主,是典型的喀斯特岩溶区. 区内主要出露地层为泥盆纪唐家湾组、融县组和石炭纪英塘组、都安组、大埔组、黄龙组和马平组,岩性以碳酸盐岩为主;西南部出露小范围南华纪桂平组地层,岩性以碎屑岩为主;中部出露小面积细粒黑云母花岗闪长斑岩(图 1). 区内主要土壤类型为沙壤土,主要土地利用类型为农用地,包括水田、旱地和林地. 该区经济发展以农业为主,种植水稻、玉米等粮食作物,区内无发达工业.

1.2 样品采集与预处理

土壤样品的采集和加工严格按照文献[17]的

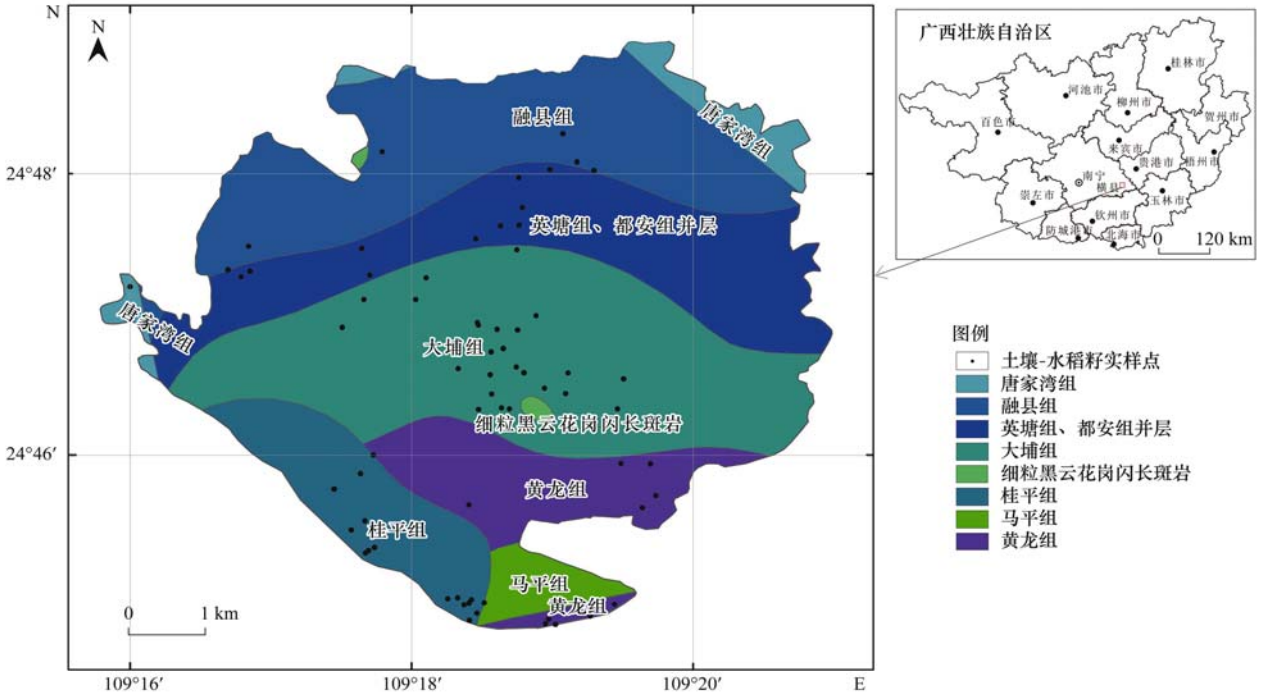

图 1　研究区地层和采样点位示意

Fig. 1　Sampling sites and stratums in the study area

要求进行. 在水稻收获期采集水稻和对应的土壤样品,在选定的田块内布设 3 个以上采样小区,每个小区采集水稻穗 10 ~ 20 株,组合成一件水稻籽实样品,每件水稻样品质量大于 0.5 kg;在采集水稻样品的根系处,对应采集耕层土壤样品(0 ~ 20 cm),等量组合成一件土壤样品,每件土壤样品原始质量大于 1 kg,共采集土壤-水稻籽实样品 68 套(各 68 件,图 1). 采集的土壤样品,悬挂于室内自然阴干,阴干后用木锤碾细,过 10 目(孔径为 2 mm)的尼龙筛,全部过筛后的土样混合均匀,装入瓶中送至实验室. 实验室进一步将土壤样品用球磨机碾碎过 200 目筛,采用 HNO_3-HCl-HF-$HClO_4$ 溶样. 采集的水稻穗样品,晒干后送至实验室,实验室将水稻穗脱粒,用纯净水清洗干净后,烘干脱壳去皮,粉碎至 40 目,经微波消解后测定重金属含量.

1.3　样品分析与质量控制

土壤和水稻籽实样品的分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成. 土壤中各个重金属的分析测试方法和检出限见表 1,分析过程中采用国家一级标准土样监控分析测试的准确度,采用重复样监控分析测试的精密度,所有元素一级标准物质合格率为 100%,重复样合格率符合文献[18]中的样品分析质量控制要求,分析数据质量可靠;水稻籽实中各个重金属的分析测试方法和检出限见表 1,分析质量均符合文献[19]中的生物样品分析质量要求.

土壤重金属的形态分析测试工作由安徽省地质实验研究所完成. 重金属形态的测试采用七步顺序提取法,操作步骤见表 2. 详细的操作步骤见文献[19]. 采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法

表 1　土壤及水稻籽实样品分析方法和检出限

Table 1　Instrumental methods and detection limits for soil and rice grain samples

项目	元素	检测方法	检出限	项目	元素	检测方法	检出限
土壤样品	As	氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)	1 $mg \cdot kg^{-1}$	水稻籽实样品	As	氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)	0.1 $mg \cdot kg^{-1}$
	Cd	等离子体质谱法(ICP-MS)	20 $ng \cdot g^{-1}$		Cd	等离子体质谱法(ICP-MS)	10 $ng \cdot g^{-1}$
	Cr	压片法 X-射线荧光光谱(XRF)	5 $mg \cdot kg^{-1}$		Cr	等离子体光谱法(ICP-OES)	0.2 $mg \cdot kg^{-1}$
	Cu	等离子体质谱法(ICP-MS)	1 $mg \cdot kg^{-1}$		Cu	等离子体质谱法(ICP-MS)	1 $mg \cdot kg^{-1}$
	Hg	冷蒸气-原子荧光光谱法(CV-AFS)	2 $ng \cdot g^{-1}$		Hg	冷蒸气-原子荧光光谱法(CV-AFS)	0.5 $ng \cdot g^{-1}$
	Ni	等离子体质谱法(ICP-MS)	2 $mg \cdot kg^{-1}$		Ni	等离子体质谱法(ICP-MS)	0.2 $mg \cdot kg^{-1}$
	Pb	等离子体质谱法(ICP-MS)	2 $mg \cdot kg^{-1}$		Pb	等离子体质谱法(ICP-MS)	0.5 $mg \cdot kg^{-1}$
	Zn	等离子体质谱法(ICP-MS)	2 $mg \cdot kg^{-1}$		Zn	等离子体质谱法(ICP-MS)	2 $mg \cdot kg^{-1}$

表 2 重金属化学形态分析步骤

Table 2 Analysis steps to determine the chemical speciation of heavy metals

分析步骤	分析形态	提取剂	具体操作
F_1	水溶态	蒸馏水	25 mL,摇匀,振荡 30 min,离心 20 min,过滤
F_2	离子交换态	1 mol·L^{-1}氯化镁溶液	25 mL,摇匀,振荡 30 min,离心 20 min,过滤
F_3	碳酸盐结合态	1 mol·L^{-1}醋酸钠溶液	25 mL,摇匀,振荡 1 h,离心 20 min,过滤
F_4	腐殖酸结合态	0.1 mol·L^{-1}焦磷酸钠溶液	50 mL,摇匀,振荡 40 min,放置 2 h,离心 20 min,过滤
F_5	铁锰氧化物结合态	0.25 mol·L^{-1}盐酸羟胺-盐酸混合液	50 mL,摇匀,振荡 1 h,离心 20 min
F_6	强有机结合态	30% 过氧化氢、(1+1)硝酸溶液、3.2 mol·L^{-1} 醋酸铵-硝酸混合液	3 mL HNO_3、5 mL H_2O_2,摇匀,恒温水浴 1.5 h,补加 3 mL H_2O_2,恒温水浴 70 min,加入 2.5 mL 醋酸铵-硝酸溶液,稀释至 25 mL,放置 10 h,离心 20 min,过滤
F_7	残渣态	—	F_6 剩余残渣态风干,磨细,称重

(ICP-OES,IRIS Intrepid Ⅱ,美国赛默飞世尔科技有限公司)测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的各形态含量;采用氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS,XGY-1011A,廊坊开元高技术开发公司)测定 As 和 Hg 的各形态含量.

1.4 评价标准与方法

1.4.1 评价标准

采用文献[20]中的水田污染风险筛选值和污染风险管控值作为土壤重金属污染风险阈值. 根据土壤 pH 值范围,分区评价土壤环境质量.

采用文献[21]中稻谷重金属限量指标作为污染阈值,评价水稻籽实的安全性. 暂无稻谷中 Cu、Ni 和 Zn 这 3 种重金属的限量指标.

1.4.2 评价方法

(1)生物富集系数(BCF) 可以反映农作物从土壤中吸收富集重金属的能力,用农作物某部位重金属含量与对应土壤中重金属含量的比值表示[22]. 其表达式为:

$$\mathrm{BCF} = \frac{C_R}{C_S}$$

式中,BCF 为生物富集系数;C_R 为作物中重金属的含量,本研究为水稻籽实中重金属的含量;C_S 为对应土壤中同一重金属的含量. BCF 越大,表明作物对重金属的富集能力越强.

(2)地累积指数(I_{geo}) 最初被用于定量评价水环境沉积物中的重金属污染程度,由于该评价方法的科学性和直观性,近年来被学者们广泛地用于土壤重金属污染评价[23]. 其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2\left[\frac{C_i}{k \times B_i}\right]$$

式中,I_{geo}为地累积指数;C_i 为 i 元素含量的实测值;B_i 为 i 元素含量的背景值;k 为修正系数,一般取 1.5. 地累积指数污染评价的分级标准见表 3. 深层土壤受到人为因素影响较小,重金属含量特征主要受地质背景的影响,因此本文以广西深层(C 层)土壤重金属含量的算术平均值作为背景值[24],评价研究区表层土壤中重金属的污染情况.

表 3 地累积指数分级标准

Table 3 Classification criterions for the geo-accumulation index

地累积指数	污染程度	地累积指数	污染程度
$I_{geo} \leq 0$	无污染	$3 < I_{geo} \leq 4$	严重污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	无污染-中度污染	$4 < I_{geo} \leq 5$	严重-极严重污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	中度污染	$I_{geo} > 5$	极严重污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	中度-严重污染		

1.5 图形与数据处理

在研究中用 SPSS 19.0 和 Excel 2013 进行描述性统计和相关性分析;用 CorelDRAW X7 进行图形处理. 采用偏度、峰度和 Kolmogorov-Smirnove(K-S)对 As、Cd 和 Cr 等 8 种重金属含量进行正态分布检验.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属富集特征

Kolmogorov-Smirnove(K-S)正态分布检验结果显示:研究区土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 和有机质(OM)的含量与 pH 值均符合正态分布,故采用元素含量的算术平均值作为统计参数,各参数统计结果见表 4.

研究区土壤中 8 种重金属含量变化范围均较大,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 含量的平均值分别为(75.8±50.1)、(1.91±1.02)、(467.0±253.1)、(48.5±9.8)、(0.21±0.08)、(76.2±28.1)、(84.2±25.0)和(258.0±122.6)mg·kg^{-1}. Cr 和 Zn 含量相对较高,这主要与其在地壳的丰度有关. 研究区土壤 pH 值在 4.6~7.8 之间(表 5),平均值为 6.1±0.9,近 60% 的土壤样品呈酸性(pH 值 <6.5). 土壤有机质(OM)含量在 2.5%~10.4% 之间,平均值为 5.5% ±1.5%. 变异系数(CV)的大小可以反映元素在土壤中的均匀性和变异性,CV 值小于 15% 为轻度变异, 15%~35% 为中度变异,大于 35% 为高度变异[25,26]. 研究区位于西南山区,地势差异较大,可能受基岩风化过程中重金属的相对富

表 4　土壤重金属含量统计结果/mg·kg^{-1}

Table 4　Concentrations of heavy metals from study area/mg·kg^{-1}

项目	元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
研究区	最小值	13.2	0.47	141.8	26.5	0.08	27.2	33.8	71.3
	最大值	242.1	5.15	1127.2	70.9	0.37	145.7	128.4	566.5
	平均值	75.8	1.91	467.0	48.5	0.21	76.2	84.2	258.2
	标准差	50.1	1.02	253.1	9.8	0.08	28.1	25.0	122.6
	变异系数/%	66.2	53.4	54.2	20.3	38.3	36.9	29.7	47.5
	地累积指数	0.7	2.6	1.6	0.0	-0.5	0.6	1.2	0.9
	超筛选值/%	86.8	95.6	69.1	20.6	0	35.3	22.1	55.9
	超管控值/%	17.6	27.9	5.9	—	0	—	0	—
广西土壤元素背景值[24]	平均值	24.8	0.18	86.3	31.8	0.18	30.3	23.6	83.3
广西表层土壤[14]	平均值	23.7	1.046	112.9	29.3	0.225	37.7	42.4	110.5
全国表层土壤[14]	平均值	12.1	0.23	68.5	27.1	0.087	29.6	31.2	79.0
贵州喀斯特山区[28]	平均值	21.7	0.28	202.98	—	0.22	—	56.19	—
广西岩溶区[9]	平均值	61.4	0.80	—	42.3	—	51.6	77.6	177
重庆黑色岩系区[29]	平均值	—	9.16	344	33.2	—	93.9	54.9	193

表 5　土壤理化性质含量特征

Table 5　Physico-chemical properties of soil samples

项目	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%
pH 值	4.6	7.8	6.1	0.9	14.7
OM/%	2.5	10.4	5.5	1.5	26.2

集和地形等因素的影响，土壤重金属的空间变异性以中高度为主. 其中 Cu 和 Pb 的 CV 值在 15%～35%之间，属中度变异，其余 6 种重金属 CV 值大于 35%，属高度变异.

地累积指数(I_{geo})通常被用作评估重金属的污染水平[27]，本文采用文献[24]中广西 C(深)层土壤元素的含量作为自然土壤背景值，重金属平均 I_{geo} 大小顺序为 Cd(2.6) > Cr(1.6) > Pb(1.2) > Zn(0.9) > As(0.7) > Ni(0.6) > Cu(0) > Hg(-0.5). Cd、Cr、As 和 Zn 的 $I_{geo}>2$(中度污染以上)的样品分别占 75.0%、41.2%、8.8% 和 1.5%，其中 Cd 的 $I_{geo}>3$(严重污染以上)的样品占到了 44.1%；Pb 和 Ni 的 $1<I_{geo}\leq 2$(中度污染)的样品分别占 67.6% 和 36.8%；所有样品中 Cu 和 Hg 的 I_{geo} 均小于 1，处于中度以下污染水平. 可见研究区土壤不同重金属的污染程度相差较大，Cd 的污染最严重，以中度-严重污染以上为主；其次是 Cr，以中度污染为主；Cu 和 Hg 的污染程度最低. 按 pH 值对重金属含量分段后，与文献[20]中水田的污染风险筛选值相比，除 Hg 外，其他重金属均存在污染风险，其中 Cd 的污染风险最高，超标率达到了 95.6%；As 次之，超标率为 86.8%；Pb 和 Cu 的超标率较低，分别为 22.1% 和 20.6%，表明研究区土壤可能存在污染风险. 与水田的污染风险管控值相比，Cd、As 和 Cr 存在超标情况，超标率分别为 27.9%、17.6% 和 5.9%.

碳酸盐岩重金属背景值高和风化过程中的次生富集被认为是喀斯特地区土壤重金属的重要来源. 全国第一次土壤污染调查显示，广西表层土壤重金属含量远高于全国平均水平(表 4)[14]，而研究区土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 含量分别是全国表层土壤的 6.3、8.3、6.8、1.8、2.4、2.6、2.7 和 3.3 倍，是广西表层土壤的 3.2、1.8、4.1、1.7、0.9、2.0、2.0 和 2.3 倍. 可见研究区土壤重金属含量普遍较高，其中 Cd、As 和 Cr 较其他元素更富集. 罗慧等[11]对中国南方 8 个省(市、区)喀斯特地貌分布区的土壤中 Cd 研究发现，喀斯特区土壤中 Cd 的含量显著高于非喀斯特地区，喀斯特区碳酸盐岩分布面积一定程度上决定了 Cd 含量的高低，人为活动影响较小. Chen 等[14]的研究结果同样表明，我国西南省份表层土壤重金属含量相对其他区域较高，主要与地质背景有关. 何腾兵等[28]对贵州喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤重金属含量差异研究发现，碳酸盐岩系石灰岩发育的土壤中 Cd、Cr 和 As 的含量较高，这与本文的研究结果相似. 但是除 Hg 外，本研究区 Cd、As、Cr 和 Pb 的含量明显高于其研究结果，Cd 更是其的 6.8 倍(表 4). 与唐豆豆等[9]对广西岩溶区土壤重金属研究结果相比，本研究区除 Cd 含量明显高以外(本研究区表层土壤 Cd 含量是广西岩溶区的 2.4 倍)，其他元素含量相差不大. 有研究显示，碳酸盐岩母质发育的土壤中 Cd、As 和 Cr 等重金属含量高与碳酸盐岩成土过程中重金属的次生富集相关，土壤成熟度越高，重金属富集越显著[12]. 可见，碳酸盐岩发育的土壤普遍存在 Cd、As 和 Cr 等重金属富集的情况，但是由于风化程度和环境条件等的不同，同一重金属含量存在较大的差异.

西南黑色岩系区土壤同样被认为是由于母岩风化等自然条件下引起的 Cd 等重金属的富集,与刘意章等[29]对重庆黑色岩系区土壤重金属含量研究结果相比,黑色岩系区土壤 Cd 的含量是本研究区的 4.8 倍. 可见不同的土壤母质由于物质组成的不同,发育的土壤中重金属含量差异较大.

Perason 相关性系数是反映两个变量线性相关程度的统计量,常被用来分析不同重金属含量之间线性相关程度[30,31]. Pearson 双变量相关性分析结果显示(表 6),研究区土壤 8 种重金属,除 As 和 Hg 的相关系数低,不存在显著的相关性外,其他重金属之间存在显著正相关性($P<0.01$),这表明研究区土壤重金属来源相似,重金属含量主要受成土母质(碳酸盐岩)的影响.

表 6 土壤重金属含量 Pearson 相关系数[1)]

Table 6 Pearson correlation coefficients of heavy metals in soil samples

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1							
Cd	0.478 **	1						
Cr	0.575 **	0.809 **	1					
Cu	0.521 **	0.753 **	0.744 **	1				
Hg	0.170	0.635 **	0.444 **	0.719 **	1			
Ni	0.408 **	0.912 **	0.803 **	0.877 **	0.739 **	1		
Pb	0.765 **	0.717 **	0.745 **	0.857 **	0.599 **	0.752 **	1	
Zn	0.517 **	0.943 **	0.893 **	0.865 **	0.680 **	0.970 **	0.792 **	1

1) * * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

2.2 土壤重金属赋存形态特征

土壤重金属的赋存形态为研究重金属的来源、赋存状态和生物有效性提供了重要的信息[32]. 通过对土壤样品进行连续地化学提取分析,获得重金属 7 种赋存形态,其中水溶态(F_1)、离子交换态(F_2)和碳酸盐结合态(F_3)被认为是生物有效组分,可被植物利用;腐殖酸结合态(F_4)、铁锰氧化物结合态(F_5)和强有机结合态(F_6)被认为是潜在生物有效组分,在强酸介质中可被植物利用;残渣态(F_7)亦称为稳定态,存在于矿物晶格中,难以释放不能被植物利用[33]. 研究区 68 件土壤中重金属各化学形态占总量的百分比见图 2 和表 7.

结果显示,研究区土壤中 As、Cr、Cu、Ni 和 Zn 主要存在于残渣态中,F_7 分别占总量的 92.32% ± 3.80%、94.14% ± 2.2%、83.00% ± 4.91%、89.39% ±8.36% 和 93.36% ±2.19%,不能被生物所利用的组分所占比例极高,而这些重金属生物有效组分($F_1+F_2+F_3$)占全量比例均低于 5%. 地质因素引起的重金属残渣态比例极高[34],这说明研究区土壤重金属可能主要来源于母岩的自然风化过程. Pb 的残渣态所占比例也极高(81.40% ± 4.07%),生物有效态组分略高于 As、Cr 和 Cu 等重金属,但也只占到了总量的 5.70% ±3.13%. 与 Pb 相比,Cd 和 Hg 的 F_7 占比较低,分别为 58.11% ± 13.25% 和 54.05% ±8.36%. Hg 的生物有效组分较低,仅占总量的 1.91% ±0.70%,而潜在生物有效组分($F_4+F_5+F_6$)较其他元素高,占到总量的 44.04% ±8.23%,这与 Zhang 等[35]对四会市农田土壤的研究结果相似,四会市土壤中 Hg 的潜在生物有效性组分占到总量的 62.3% ±45.0%,生物有效组分仅占 1.66% ±0.28%(表 7). 虽然研究区土壤中 Hg 的潜在生物有效态组分占比较高,但是土壤中 Hg 含量极低,不会对粮食安全产生威胁. Cd 的生物有效组分占比相对较高,为 20.99% ±7.24%,其中离子交换态占 16.33% ±6.52%,此外,Cd 的潜在生物有效态组分占比也相对较高,为 20.90% ± 8.10%,这与刘意章等[29]的研究结果相似,在西南黑色岩系区,Cd 的水溶态和弱酸提取态之和(生物有效性组分)占 27.62% ±6.40%,显著高于其他元素. 湖北宣恩县[36]土壤 Cd 同样表现出高生物活性,生物有效态组分达到了 44.44%,显著高于其他重金属,且是本研究区 Cd 生物有效态组分的近 2 倍,由此可见,Cd 的生物活性一般较其他元素高.

与其他非地质高背景地区土壤重金属形态含量特征相比,本研究区土壤重金属的残渣态占总量的百分比明显较高,而重金属的生物有效态组分和潜在生物有效态组分占比则明显较低[35~39]. 例如:研究区土壤中 As、Cu、Hg、Ni 和 Pb 的残渣态占总量的百分比明显高于四会市[35]土壤(Cu 最高相差 28.0%,Ni 最低相差 15.2%)(表 7),除 Hg 的潜在有效态组分占比高于四会市外,其他重金属的生物有效态组分和潜在生物有效态组分占比则均低于四会市土壤;研究区 As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的残渣态占比同样明显高于湖北宣恩县[36]土壤(Pb 最高相差 42.95%,Hg 最低相差 3.09%),除 Cu 的生物有效态组分占比高于宣恩县外,其他重金属的生

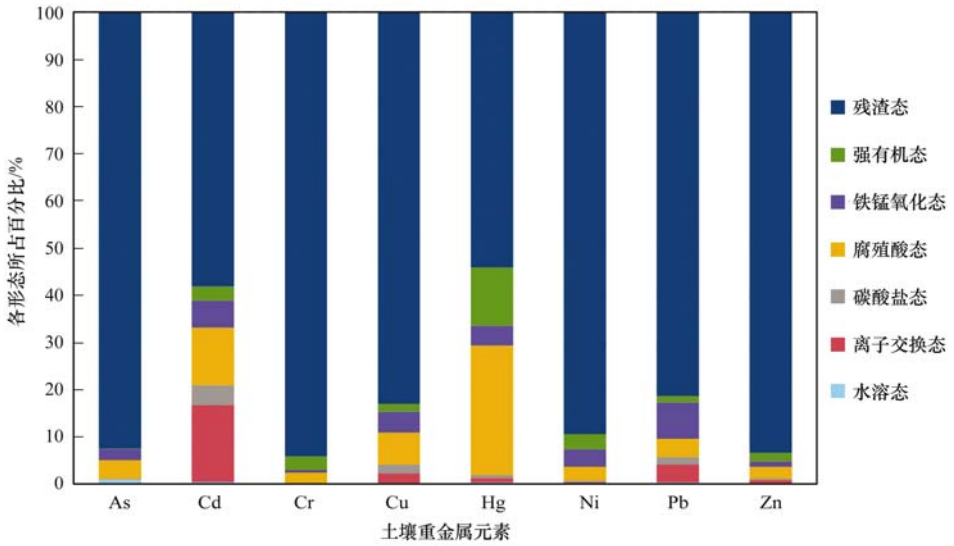

图 2　土壤重金属各赋存形态分布特征

Fig. 2　Chemical fractions of heavy metals in the soil samples

表 7　土壤重金属各组分质量分数/%

Table 7　Mass fraction of different chemical species of heavy metals/%

项目	元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
研究区	$F_1+F_2+F_3$	1.12	20.99	0.17	4.10	1.91	0.80	5.70	1.17
	$F_4+F_5+F_6$	6.56	20.90	5.69	12.90	44.04	9.81	12.90	5.47
	F_7	92.32	58.11	94.14	83.00	54.05	89.39	81.40	93.36
广东四会市[35]	$F_1+F_2+F_3$	1.2	—	—	5.9	1.66	10.8	13.3	—
	$F_4+F_5+F_6$	24.8	—	—	39.3	62.3	15.0	33.3	—
	F_7	74.0	—	—	54.8	36.04	74.2	53.4	—
湖北宣恩县[36]	$F_1+F_2+F_3$	1.18	44.44	—	1.60	2.71	—	6.93	2.45
	$F_4+F_5+F_6$	36.25	33.34	—	30.25	46.33	—	54.62	21.38
	F_7	62.57	22.22	—	68.15	50.96	—	38.45	76.17

物有效态组分和潜在生物有效态组分占比则均低于宣恩县土壤. 总体而言,研究区土壤重金属多以 F_7 存在,生物有效性组分占比相对较低,虽然重金属的总量较大,但是这些重金属的生物有效性相对较低.

2.3　水稻籽实重金属含量富集特征

研究区水稻籽实中重金属含量特征见表 8. 与文献[21]中谷类重金属污染阈值相比,水稻籽实中 Cd 和 Cr 的超标率为 8.8% 和 2.9%,明显低于土壤中两者的超标率(95.6% 和 69.1%),土壤中超标率较高的 As(86.8%)在水稻籽实中无超标样点. 由以上数据可以看出,虽然研究区土壤中重金属的超标率较高,但是水稻籽实超标率低,如果仅以表层土壤中重金属含量的高低划分污染风险区和污染管控区会造成土地资源的严重浪费,应综合考虑土壤中重金属赋存形态以及作物对重金属的吸收富集情况. 研究区水稻籽实中 Pb 的超标率最高,为 23.5%,略高于土壤中 Pb 的超标率(22.1%),见图 3. 这可能与 Pb 的来源有关,已有研究表明,植物中 Pb 除了来自根系吸收外,大气干湿沉降可能是其重要的来源途径[40, 41].

Pearson 相关系数显示,土壤和水稻籽实中同一种重金属含量之间没有显著的相关性,水稻籽实中重金属含量可能受到了重金属化学性质和土壤性质等的影响.

表 8　水稻籽实重金属含量特征/mg·kg^{-1}

Table 8　Concentrations of heavy metals in rice grains/mg·kg^{-1}

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
最小值	0.10	0.01	0.04	0.50	0.002	0.09	0.03	9.96
最大值	0.32	0.41	1.93	11.15	0.006	1.72	2.98	19.44
平均值	0.16	0.07	0.29	2.64	0.003	0.40	0.19	14.82
污染阈值[21]	0.5	0.2	1.0	—	0.02	—	0.2	—
超标率/%	0	8.8	2.9	—	0	—	23.5	—

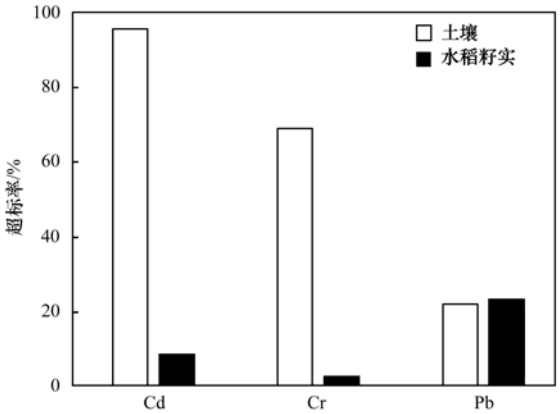

图 3 土壤和水稻籽实中重金属含量超标率对比

Fig. 3 Comparison of heavy metals concentrations in soil and rice grain samples

土壤中重金属向农作物中迁移富集是人类通过食物链接触重金属的一个关键过程[42]. 研究区水稻籽实中重金属的生物富集系数(BCF)见表 9. 水稻籽实中 8 种重金属 BCF 平均值均小于 0.1,其中 As、Cr、Ni 和 Pb 的 BCF 小于 0.01,水稻籽实中重金属的富集能力普遍较低. 其中 Zn 和 Cd 的 BCF 相对较高,分别为 0.079 和 0.076,说明水稻籽实中更容易富集 Cd 和 Zn,这与前人的研究结果相似[9,10]. 通过 Pearson 相关性分析发现,水稻籽实中 Zn 和 Cd 在 0.01 水平(双侧)具有显著的相关性(相关性系数为 0.384),说明 Zn 和 Cd 可能具有协同变化的关系,这与刘意章等[29]的研究结果相似.

进一步比较不同研究区水稻籽实中重金属的 BCF 大小(表 9). 与唐豆豆等[9]对广西岩溶区水稻籽实中重金属 BCF 研究结果相比,因为本研究区与其具有相似的地质背景(碳酸盐岩),两者同一重金属的 BCF 相差较小;与 Lu 等[10]对湖南某镇水稻籽实中重金属 BCF 研究结果相比,湖南某镇水稻籽实中 Cd 的 BCF 同样明显高于其他元素,但是除 Pb 外,Cd、As 和 Hg 的 BCF 明显高于本研究区的研究结果,Cd 的 BCF 更是相差近 10 倍;与王腾云等[40]对福建沿海地区的研究结果相比,福建沿海水稻籽实中 8 种重金属的 BCF 均明显高于本研究,Cd 的 BCF 是本研究区的近 11 倍. 可见,水稻籽实中重金属的生物富集系数(BCF)明显低于非地质高背景区的研究结果.

地质成因的土壤重金属主要以残渣态形式存在,活性较低,不易被植物吸收和富集[43],研究区土壤重金属的赋存形态分析结果证实了这一观点. 研究区土壤中 As、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 残渣态组分均 >80%,明显高于 Zhang 等[35]对广东四会市和夏伟等[36]对湖北宣恩非地质高背景区的研究结果(表 7). Cd 的生物活性相对较高,研究区土壤 Cd 生物有效态组分占 20.99%,但也明显低于湖北宣恩县土壤 Cd 的生物有效态组分(44.44%,表 7). 研究区土壤重金属多以残渣态存在,生物可利用性低,可能是水稻籽实超标率低的主要原因. 也有研究显示,在石灰岩区土壤中,Cd 与 Ca 易发生类质同象置换,Cd 进入矿物晶格中,多以稳定态存在,不易被植物吸收[44].

研究区作为碳酸盐岩母质重金属地质高背景区,土壤中高度富集 Cd、As 和 Cr 等重金属,但是重金属多以残渣态存在,在土壤-水稻籽实的迁移富集能力显著低于其他地区,生物可利用性低,具有较低的生态污染风险.

表 9 水稻籽实重金属生物富集系数(BCF)

Table 9 Bioconcentration factor (BCF) of heavy metals in rice grain samples

项目	元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
研究区	最小值	0.001	0.003	<0.001	0.008	0.005	0.001	<0.001	0.026
	最大值	0.013	0.735	0.003	0.227	0.065	0.020	0.029	0.242
	平均值	0.003	0.076	0.001	0.056	0.019	0.006	0.002	0.079
广西岩溶区[9]	平均值	0.004	0.083	—	0.071	—	0.008	0.001	0.131
湖南某镇[10]	平均值	0.006	0.742	—	—	0.030	—	0.001	—
福建沿海地区[40]	平均值	0.03	0.81	0.009	0.28	0.04	0.064	0.003	0.34

2.4 重金属在土壤-作物系统迁移转化特征与影响因素

重金属生物有效组分($F_1+F_2+F_3$)被认为是最具有迁移能力和生物可利用性的部分[45]. 土壤中重金属生物有效态组分占总量的百分比与水稻籽实中对应重金属的生物富集系数(BCF)的关系见图 4. 可以看出,As、Cd、Hg 和 Zn 的生物有效态组分占比与其 BCF 呈显著正相关性,相关系数 r 分别为 0.65、0.24、0.66 和 0.57,可见重金属的生物有效态组分会对作物吸收重金属起到明显的促进作用. 其他 4 种重金属中,除 Cr 的生物有效态组分占比与其 BCF 呈负相关性外,Cu、Ni 和 Pb 均呈正相关性,但相关性低,考虑其他因素对重金属 BCF 的影响较大.

重金属的迁移性和生物可利用性与土壤性质密切相关. 因为部分重金属的生物有效态组分占总量的百分比不满足正态分布,这里采用 Spearman 相关

性分析土壤 pH 值和 OM 与重金属生物有效态组分的关系(表 10). 结果显示,土壤 pH 值与 8 种重金属的生物有效态组分均呈负相关性,其中与 Cr、Cu、Hg、Ni 和 Pb 呈显著的负相关性($P<0.01$),随着 pH 值的降低,重金属的生物有效态组分会明显地增加. 一般认为,土壤 pH 降低会将潜在生物可利用态的重金属从土壤中解析出来(或降低表面带负电荷矿物对重金属的吸附),从而增加重金属的活动性[46],因此,防止土壤酸化是降低土壤重金属污染风险的重要方法. OM 与 Hg 呈显著负相关性($P<0.01$),与 Pb 呈显著正相关($P<0.05$),与其他重金属无明显相关性. 在 OM 含量低的土壤中,Hg 有向生物有效态组分富集的趋势,而 Pb 则相反,一般认为,土壤 OM 具有大量的吸附位点(例如:含氧基团——羧基),可以通过吸附和与金属形成络合物而降低重金属的活性和生物可利用性[47],然而这与本文 OM 与 Pb、Cd 等重金属生物有效态组分呈正相关性的研究结果不符. 余贵芬等[48]的研究认为,OM 可以固定土壤中 Cd,但同时因为低分子量的有机酸和低分子量的腐殖酸组分也会将 Cd 活化,提高 Cd 的溶解性和活性;Frohne 等[49]的研究认为 OM 可以向土壤溶液提供低分子量的有机物,与重金属形成螯合物,可提高重金属生物有效性. 可见,OM 对土壤重金属的生物有效态组分的影响是双向的,通过增加有机质含量来吸附治理重金属污染存在较大的风险.

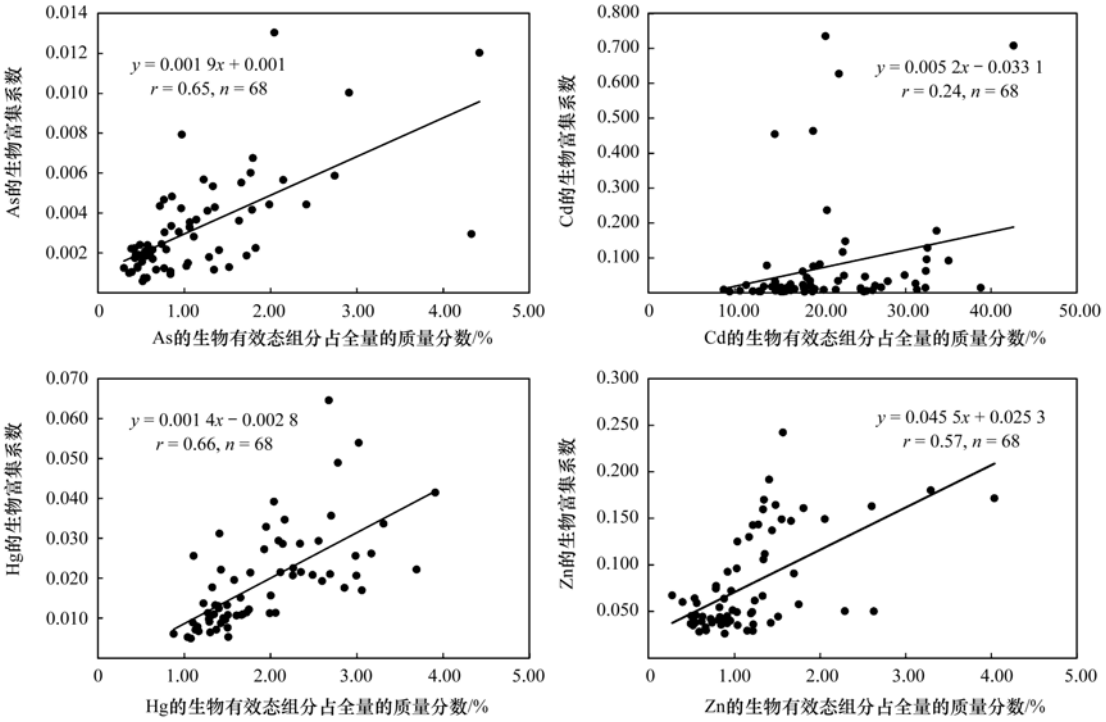

图 4　重金属生物有效态组分与生物富集系数的关系

Fig. 4　Relationships between available forms and bioconcentration factor of heavy metals

表 10　土壤 pH 值和 OM 与重金属生物有效态组分的相关性1)

Table 10　Relationships between available forms of heavy metals and physicochemical properties

项目	As-a	Cd-a	Cr-a	Cu-a	Hg-a	Ni-a	Pb-a	Zn-a
pH 值	−0.104	−0.077	−0.338**	−0.694**	−0.403**	−0.393**	−0.352**	−0.223
OM	0.106	0.225	−0.020	−0.191	−0.488**	−0.078	0.291*	−0.134

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;As-a 表示 As 的生物有效态组分占全量的百分比,以此类推

3　结论

(1)碳酸盐岩母质发育的土壤中 Cd、As 和 Cr 等重金属显著富集,研究区土壤 Cd、Cr 和 As 的 $I_{geo}>2$(中度污染以上)的样品分别占 75.0%、41.2% 和 8.8%. 土壤中 Cd、As 和 Cr 超过农用地(水田)污染风险筛选值的比例分别为 95.6%、86.8% 和 69.1%,超过污染风险管控制的比例分别为 27.9%、17.6% 和 5.9%.

(2)研究区土壤中重金属多以残渣态存在,As、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 80% 以上存在于残渣态中,生物有效性低;Cd 的生物有效态组分($F_1+F_2+F_3$)占

比 20.99%,生物有效性相对较高,但明显低于全国其他非碳酸盐岩地区;Hg 的潜在生物有效态组分($F_4+F_5+F_6$)占全量的 44.04%,但土壤中 Hg 的含量极低,对作物的危害较低.

(3)与土壤相比,水稻籽实中重金属的超标率明显较低,Pb、Cd 和 Cr 的超标率分别为 23.5%、8.8% 和 2.9%.研究区水稻籽实中重金属生物富集系数(BCF)均小于 0.1,重金属生物富集能力较低.研究区土壤重金属总体表现出高含量、低活性和低生态风险的特点,有必要结合重金属生态效应,制定新的区域土壤重金属污染风险阈值.

参考文献:

[1] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, *et al*. Soil testing for heavy metals[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, **31**(11-14): 1661-1700.

[2] Gray C W, McLaren R G, Shiowatana J. The determination of labile cadmium in some biosolids-amended soils by isotope dilution plasma mass spectrometry[J]. Soil Research, 2003, **41**(3): 589-597.

[3] Rezapour S, Atashpaz B, Moghaddam S S, *et al*. Cadmium accumulation, translocation factor, and health risk potential in a wastewater-irrigated soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) system[J]. Chemosphere, 2019, **231**: 579-587.

[4] Wozniak D J, Huang J Y C. Variables affecting metal removal from sludge[J]. Water Pollution Control Federation, 1982, **54**(12): 1574-1580.

[5] Zukowska J, Biziuk M. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake[J]. Journal of Food Science, 2008, **73**(2): 21-29.

[6] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, *et al*. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(4): 2261-2273.

[7] Alloway B J. Sources of heavy metals and metalloids in soils[A]. In: Alloway B (Ed.). Heavy Metals in Soils[M]. Dordrecht: Springer, 2013. 11-50.

[8] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 507-515.
Dai B, Lü J S, Zhan J C, *et al*. Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, Eastern China[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 507-515.

[9] 唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(1): 18-26.
Tang D D, Yuan X Y, Wang Y M, *et al*. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(1): 18-26.

[10] Lu A X, Li B R, Li J, *et al*. Heavy metals in paddy soil-rice systems of industrial and township areas from subtropical China: levels, transfer and health risks[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, **194**: 210-217.

[11] 罗慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, **37**(5): 1538-1544.
Luo H, Liu X M, Wang S J, *et al*. Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in South China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, **37**(5): 1538-1544.

[12] 刘旭, 顾秋蓓, 杨琼, 等. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 2017, **31**(2): 374-385.
Liu X, Gu Q B, Yang Q, *et al*. Distribution and influencing factors of cadmium geochemical fractions of soils at carbonate covering area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi[J]. Geoscience, 2017, **31**(2): 374-385.

[13] Spence A, Hanson R E, Grant C N, *et al*. Assessment of the bioavailability of cadmium in Jamaican soils[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, **186**(7): 4591-4603.

[14] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, *et al*. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Science of the Total Environment, 2015, **512-513**: 143-153.

[15] 宋波, 王佛鹏, 周浪, 等. 广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2443-2452.
Song B, Wang F P, Zhou L, *et al*. Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2443-2452.

[16] 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.

[17] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].

[18] DZ/T 0258-2014, 多目标区域地球化学调查规范(1:250000)[S].

[19] DD 2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].

[20] GB 15618-2018, 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].

[21] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

[22] 李杰, 朱立新, 康志强. 南宁市郊周边农田土壤-农作物系统重金属元素迁移特征及其影响因素[J]. 中国岩溶, 2018, **37**(1): 43-52.
Li J, Zhu L X, Tang Z Q. Characteristics of transfer and their influencing factors of heavy metals in soil-crop system of peri-urban agricultural soils of Nanning, South China[J]. Carsologica Sinica, 2018, **37**(1): 43-52.

[23] 张菊, 陈振楼, 许世远, 等. 上海城市街道灰尘重金属铅污染现状及评价[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 519-523.
Zhang J, Chen Z L, Xu S Y, *et al*. Lead pollution and its assessment in urban street dust of Shanghai[J]. Environmental Science, 2006, **27**(3): 519-523.

[24] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 330-493.

[25] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 599-605.
Liu Y L, Zhang L J, Han X F, *et al*. Spatial variability and evaluation of soil heavy metal contamination in the urban-transect of Shanghai[J]. Environmental Science, 2012, **33**(2): 599-605.

[26] 张仁铎. 空间变异理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 23-39.

[27] Gąsiorek M, Kowalska J, Mazurek R, *et al*. Comprehensive

assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland)[J]. Chemosphere, 2017, **179**: 148-158.

[28] 何腾兵, 董玲玲, 李广枝, 等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(1): 188-193.
He T B, Dong L L, Li G Z, *et al*. Differences of heavy metal contents in soils derived from different parent materials/rocks in Karst Mountain Area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(1): 188-193.

[29] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2877-2884.
Liu Y Z, Xiao T F, Xiong Y, *et al*. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with high geochemical background of cadmium, southwestern China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2877-2884.

[30] 郭颖, 李玉冰, 薛生国, 等. 广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3349-3357.
Guo Y, Li Y B, Xue S G, *et al*. Risk analysis of heavy metal contamination in farmland soil around a bauxite residue disposal area in Guangxi[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3349-3357.

[31] 蓝小龙, 宁增平, 肖青相, 等. 广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 748-757.
Lan X L, Ning Z P, Xiao Q X, *et al*. Spatial distribution, sources and bioavailability of heavy metals in the surface sediments of Longjiang river, southern China[J]. Environmental Science, 2018, **39**(2): 748-757.

[32] Adamo P, Iavazzo P, Albanese S, *et al*. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2014, **500-501**: 11-22.

[33] Zhao K L, Liu X M, Zhang W W, *et al*. Spatial dependence and bioavailability of metal fractions in paddy fields on metal concentrations in rice grain at a regional scale[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, **11**(7): 1165-1177.

[34] Liu G N, Wang J, Liu X, *et al*. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions[J]. Geoderma, 2018, **312**: 104-113.

[35] Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, *et al*. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the Pearl River Delta, South China[J]. Environmental Pollution, 2018, **235**: 710-719.

[36] 夏伟, 吴冬妹, 袁知洋. 土壤-农作物系统中重金属元素迁移转化规律研究——以湖北宣恩县为例[J]. 资源环境与工程, 2018, **32**(4): 563-568.

[37] 吴丽娟, 任兰, 陆喜红, 等. 南京市农用地土壤中重金属形态特征分析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, **30**(4): 57-59, 64.
Wu L J, Ren L, Lu X H, *et al*. Research on the chemical speciation of heavy metals in agricultural soil in Nanjing[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2018, **30**(4): 57-59, 64.

[38] 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, **42**(2): 655-663.
Cui X T, Wang X Q, Luan W L. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. Geology in China, 2015, **42**(2): 655-663.

[39] 方月梅, 张晓玲, 刘娟, 等. 湖北省铜绿山矿区农业土壤重金属形态及生物有效性[J]. 地球与环境, 2017, **45**(6): 634-642.
Fang Y M, Zhang X L, Liu J, *et al*. Speciation and bioavailability of heavy metals in agricultural soil from the Tonglvshan Mining area, Hubei Province[J]. Earth and Environment, 2017, **45**(6): 634-642.

[40] 王腾云, 周国华, 孙彬彬, 等. 福建沿海地区土壤-稻谷重金属含量关系与影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2016, **35**(3): 295-301.
Wang T Y, Zhou G H, Sun B B, *et al*. The relationship between heavy metal contents of soils and rice in coastal areas, Fujian Province, including influencing factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, **35**(3): 295-301.

[41] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, *et al*. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. Science of the Total Environment, 2003, **311**(1-3): 205-219.

[42] Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables[J]. Science of the Total Environment, 2007, **383**(1-3): 81-89.

[43] Kong X Y, Liu T, Yu Z H, *et al*. Heavy metal bioaccumulation in rice from a high geological background area in Guizhou Province, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, **15**(10): 2281.

[44] Zeng F F, Wei W, Li M S, *et al*. Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan Province, China and potential health risks[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, **12**(12): 15584-15593.

[45] Baize D, Van Oort F. Potentially harmful elements in forest soils[A]. In: Bini C, Bech J (Eds.). PHEs, Environment and Human Health: Potentially Harmful Elements in the Environment and the Impact on Human Health[M]. Springer: Netherlands, 2014. 151-198.

[46] 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 等. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, **15**(5): 67-73.
Yu T, Yang Z F, Zhong J, *et al*. Factors affecting the geochemical behavior of heavy metal elements Pb and Cd in soil[J]. Earth Science Frontiers, 2008, **15**(5): 67-73.

[47] 杜明阳, 赵秀兰. 土壤有机质与重金属迁移转化关系文献综述[J]. 南方农业, 2016, **10**(17): 92-94.

[48] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002, **22**(5): 770-776.
Yu G F, Jiang X, Sun L, *et al*. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. Acta Ecologica Sinica, 2002, **22**(5): 770-776.

[49] Frohne T, Rinklebe J. Biogeochemical fractions of mercury in soil profiles of two different floodplain ecosystems in Germany[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, **224**(6): 1591.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS