

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛蒲萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品品 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征

孙厚云^{1,2}, 卫晓锋^{2*}, 孙晓明^{1,3}, 贾凤超², 李多杰², 李健²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 北京矿产地地质研究院, 北京 100012; 3. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要: 选取承德中部典型钒钛磁铁矿集中区为研究区, 分尾矿库复垦土地、尾矿库周边农用地和对照区农用地系统采集了土壤样品和玉米样品各 86 件, 尾矿砂样品 50 件, 矿石和矿石围岩样品 33 件。在分析土壤和玉米籽实样品 Fe、Cu、Ni、Cd、Cr、Pb、Zn、Hg、Ti、Mn 和 Mo 元素含量和土壤、尾矿砂和矿石围岩重金属赋存形态基础上, 采用描述性统计、地累积指数、RDA 分析和生物富集系数等方法论述了钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤和玉米重金属迁移富集特征。结果表明, 尾矿库复垦土地及周边土壤元素地累积程度由强至弱为: $P > Cu > Fe_2O_3 > Cr > Ti > V > Ni > Mn > Cd > Zn > Mo > As > Pb > Hg$, 重金属地累积程度总体属无累积-中度累积水平, 土壤 Cr 和 Cu 元素超农用地土壤污染筛选值比例为 2.32% 和 1.16%。尾矿库及周边地区玉米籽实 Fe、Ti、As、Pb 和 Mn 元素相对较高, 对照区玉米籽实 Mo、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Cr 元素含量相对较高。玉米籽实 Pb、As 和 Ni 含量超国家食品限量标准比例分别为 18.60%、11.63% 和 1.16%, 均位于尾矿库及其周边区域。尾矿库复垦土地玉米籽实 As、Pb、Cd、Cr、Ti 和 Mn 元素生物富集强度相对最高, 对照区玉米籽实 Cu、Zn 和 Mo 生物富集程度相对较高。尾矿库及周边土壤重金属生物有效态占比 Cd 元素最高, 达 50.17%; 其次为 Ni、Zn 和 Cu, 平均占比为 13.61%、13.23% 和 5.17%。与对照区土壤样品相比, 尾矿库复垦土地土壤样品 Pb、As 和 Hg 元素表现为总量低, 但生物有效性含量和土壤 pH 高; Cu 和 Zn 总量高但生物有效含量和 pH 较低特点, 使得尾矿库及其周边土壤 As 和 Pb 生物富集强度相对增大。在研究矿区尾矿库复垦土地和矿区周边土壤重金属污染生态风险和修复目标值时, 宜以重金属生物有效态限值为评价标准。

关键词: 钒钛磁铁矿; 重金属污染; 土壤; 玉米; 重金属形态; 生物富集系数; 承德

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1166-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007200

Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings

SUN Hou-yun^{1,2}, WEI Xiao-feng^{2*}, SUN Xiao-ming^{1,3}, JIA Feng-chao², LI Duo-jie², LI Jian²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China; 3. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

Abstract: A total of 86 soil samples, 86 corn kernel samples, 50 tailings samples, and 33 ore rock samples were collected in reclaimed land and surrounding areas of typical vanadium-titanium magnetite tailings located in the Chengde Central Region and analyzed for 14 elements (P, Fe, Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn, Hg, Ti, Mn, and Mo) and speciation of heavy metals. This study investigated the bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil-maize system based on a descriptive statistical analysis, a geological accumulative index, bioconcentration factors, and a redundancy analysis. The results showed that the average accumulation index of surface soil followed an order of $P > Cu > Fe_2O_3 > Cr > Ti > V > Ni > Mn > Cd > Zn > Mo > As > Pb > Hg$, while the accumulation level of heavy metals was generally categorized as either no accumulation or moderate accumulation. Compared to China's soil environmental quality standard risk screening values (GB15618-2018), the over-standard rates of Cr and Cu were 2.32% and 1.16%, respectively. The content of Fe, Ti, As, Pb, and Mn in the corn kernels of the tailings and surrounding areas was relatively high, and the content of Mo, Ni, Cu, Zn, Cd, and Cr in the control area was relatively high. The over-standard rates of Ni, Zn, and Cu in the corn kernels were 13.61%, 13.23%, and 5.17% respectively, according to China's national food safety standard limits for contaminants in food (GB 2762-2017). The bioconcentration factors of Fe, Ti, As, Pb, and Mn in the corn kernels of the tailings and the surrounding areas were relatively higher, while the bioconcentration factors of Mo, Ni, Cu, Zn, Cd, and Cr were lower than in control area. The bioactive components of Cd accounted for 50.17%, which was the highest, followed by Ni, Zn, and Cu with average ratios of 13.61%, 13.23%, and 5.17%, respectively. Compared to the control area, the Pb, As and Hg elements in the soil samples of the reclaimed land showed a lower total amount but a higher bioavailability content and soil pH value, while the Cu and Hg elements showed a higher total amount but lower bioavailability content and soil pH value. These differences in total heavy metal concentrations, bioavailability amounts, and soil pH values made the bioconcentration intensity of As and Pb in the tailings reservoir

收稿日期: 2020-07-21; 修订日期: 2020-09-16

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20160229-01, DD20190822)

作者简介: 孙厚云(1990~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生态水文地质, E-mail: shyun2016@126.com

* 通信作者, E-mail: yanchixiaowei@163.com

and surrounding area relatively higher. When studying the ecological risk of heavy metal pollution or determining the remediation target value of reclaimed land in a mine tailings reservoir and the soil around the mine area, the bioavailable state limit of heavy metals should be taken into account as the evaluation standard.

Key words: vanadium-titanium magnetite; heavy metal pollution; soil; maize; speciation of heavy metals; bioconcentration factor; Chengde

重金属元素因其难降解、活动和累积性强且具毒性等特点,使得土壤重金属污染具隐蔽性、持久性、累积性和循环性,影响着农作物质量和人居环境,直接或间接通过食物链威胁着粮食安全和人体健康^[1~3]. 矿业活动是土壤重金属污染的重要来源,金属矿山采选冶活动一方面加速了重金属元素的自然地质地球化学作用过程,改变了元素迁移转化途径;一方面通过冶炼厂、露天采坑和尾矿库扬尘干湿沉降、矿石及围岩风化淋滤、交通运输路面暴雨径流面源污染和污水灌溉等使得重金属元素向周边地区扩散,影响着矿区周边土地质量、粮食作物生长和质量^[4,5]. 尚二萍等^[1]通过对我国四川盆地、长江中游及江淮地区、黄淮海平原、松嫩平原和三江平原五大粮食主产区耕地的土壤重金属污染研究表明,矿区排污是耕地土壤重金属最大的污染源,江西德兴、湖南湘西、湖北大冶、四川攀枝花和广东大宝山等矿产资源集约城市土壤环境不同程度受到重金属污染影响^[6~9].

承德市是京津地区生态安全的绿色屏障,重要的农业、蔬菜和水果基地. 同时,承德市矿产资源分布众多,以铁矿资源最为丰富,是我国仅次于攀枝花的第二大钒钛磁铁矿资源基地^[10]. 区内双滦区大庙镇至滦平县红旗镇一带集中分布大庙式和超贫钒钛磁铁矿两类铁矿床,但矿石铁品位较低,使得区内大型露天开采矿山众多,开采数量大,产生尾矿多;加之资源综合回收利用率较低,尾矿库大面积分布. 山区尾矿库以沟谷型和山坡型为主,而钒钛磁铁矿尾矿粒径较小,尾矿砂在风力作用和水力驱动下向沟谷地势低洼处迁移,对沟谷农用地集中区土壤造成影响^[11~13]. 在矿山开发边开采边治理背景下,部分闭坑停采矿山尾矿库已经复垦重新种植玉米等农作物,研究尾矿库复垦土地及周边土壤-作物系统重金属迁移富集特征,对保障农产品安全、指导后续尾矿库土地复垦和周边土壤污染修复治理具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于承德市中部滦平县、双滦区、双桥区和承德县一带,地形总体西北高、东南低,地貌类型以浅切割的侵蚀-剥蚀中低山丘陵为主. 区内属温带

大陆性季风气候,多年平均降雨量 565.7 mm,地表水系主要为滦河主流及其支流伊逊河、兴洲河、武烈河、白河、柴河和老牛河等. 区内主要出露元古代基性、超基性侵入岩,为超贫磁铁矿和钒钛磁铁矿赋矿岩体. 矿区周围出露侏罗系张家口组流纹岩和熔结凝灰岩;下游出露侏罗系中酸性火山岩和变质岩屑长石砂岩,侏罗系中统长山峪群后城组砾岩和砂砾岩;髫髻山组安山岩和气孔-杏仁状安山岩. 土壤类型以褐土和棕壤为主,沿河道两侧河漫滩分布少量潮土. 农用地主要沿山间沟谷分布,农业耕种方式主要为旱作,农作物以玉米、高粱和谷子为主. 矿山主要集中分布于研究区西北角滦平县红旗镇铁马-小营、张百湾镇周台子以及双滦区大庙镇和承德县头沟-三家一带,具体分布见图 1.

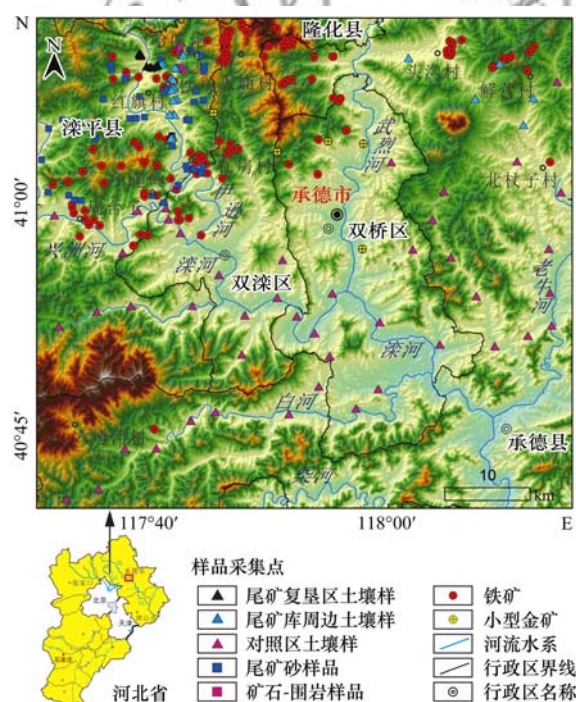


图 1 研究区位置和采样点分布示意

Fig. 1 Geographic location and sampling sites in the study area

1.2 样品采集及检测

本研究共采集土壤样品和玉米样品各 86 件,其中红旗-大庙-头沟一带尾矿库内及周边地区共采集土壤-玉米样品 41 组,含尾矿库内样品 13 组,尾矿库下部农田内样品 28 组;双滦-双桥-承德县对照区土壤-玉米样品 45 组. 另外,为明确钒钛磁铁矿重金属丰度特征,对比分析尾矿砂、赋矿岩体-围岩、矿区

土壤重金属含量特征,采集尾矿砂样品 50 件,矿石和矿石围岩样品 33 件,具体采样位置分布见图 1. 土壤样品采集深度为 0 ~ 20 cm,采样时利用“S”或“X”形组合 3 ~ 5 个子样点混合成一件样品,经清洁棉布样袋编码保存自然风干,去除碎石、杂物、植物残体后过 10 目尼龙筛经聚乙烯自封袋封装送样. 矿石和围岩采集露天采坑和农用地周边出露的原位基岩样品,同一岩性单元 5 ~ 10 m 内采集 3 ~ 5 处岩石样品组合为一个样品. 所有样品送样后经实验室研磨、过筛加工至 200 目后测试. 作物样品采集时以 0.1 ~ 0.2 km² 为采样单元,在采样单元内选取 5 ~ 10 株玉米植株,每株植株纵向四分,从其中一份的上、中、下、内、外各侧均匀采摘,装入聚乙烯自封袋混合成样;室内用自来水快速冲洗 3 遍后,用去离子水再清洗 2 遍,沥干水分风干后送实验室分析测试.

土壤、尾矿砂、矿石和围岩样品测试指标为重金属元素 Cu、Ni、Cd、Cr、Pb、Zn、Hg、V、Ti、Mn、Mo 及土壤 pH,类重金属元素 As,钒钛磁铁矿富集元素 P 和 Fe₂O₃. 玉米籽实干样测试指标为 Fe、Cu、Ni、Cd、Cr、Pb、Zn、Hg、Ti、Mn 和 Mo. 样品 Mn、Ti 和 P 元素采用波长色散 X 荧光光谱仪 (ARL Advant XP + /2413) 测定,As 含量使用氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS),检出限 0.05 mg·kg⁻¹; Hg 采用冷蒸气原子荧光光谱法 (CVAFS),检出限 0.001 mg·kg⁻¹. 其它元素含量使用高分辨等离子体质谱仪 (HR-ICP-MS, X series 2/SN01831C) 测定, Cd 检出限 0.001 mg·kg⁻¹, Pb、Zn 和 Cr 检出限 0.1 mg·kg⁻¹, Cu、Co、Mo 和 Ni 检出限 0.05 mg·kg⁻¹. 选取 20 组土壤样品,10 件尾矿砂样品和 5 组矿石样品进行重金属形态分析,按文献[14]要求,采用七步顺序提取法按生态地球化学评价样品分析技术要求 (DD 200503) [15] 进行测试. 形态分析样品以水

为提取剂提取水溶态,以氯化镁溶液为提取剂提取离子交换态,以醋酸-醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态,以焦磷酸钠为提取剂提取腐殖酸结合态,以盐酸氢胺为提取剂提取铁锰氧化物结合态,以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态,以及以氢氟酸提取残渣态. 样品分析测试按规范要求加 10% 空白样与平行样控制,样品回收率在 95% ~ 105% 之间,分析方法准确度和精密度采用国家一级土壤标准物质 (GBW07349) 控制,各重金属的加标回收率均在国家标准参比物质的允许范围内.

1.3 评价标准与方法

1.3.1 评价标准

本研究以滦河流域土壤重金属环境地球化学基线 [16] 为标准评价土壤重金属累积程度,根据中国地质环境总站 (1990 年) 确定的河北省背景值 [17] 和黄淮海平原土壤生态地球化学基准值 [18] 为标准评价土壤 P 和 Fe₂O₃ 的相对累积程度,并结合全国地球化学基准网确立的浅层土壤元素基准值 [19] 比较分析土壤元素总体含量丰度特征. 采用文献 [20] 中旱地污染筛选值分土壤 pH 范围评价土壤重金属污染超标情况. 根据文献 [21] 中谷物重金属限量标准评价玉米籽实样品重金属含量超标情况.

1.3.2 评价方法

本研究采用地累积指数法 [22] (geo-accumulation index, I_{geo}) 评价土壤重金属以及类重金属中 As、P 和 Fe₂O₃ 的累积程度,地累积指数计算方法为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]$$

式中, I_{geo} 为地累积指数; C_n 为沉积物中第 n 种元素的实测含量, mg·kg⁻¹; B_n 为第 n 种元素的背景值, mg·kg⁻¹; 常数 k 为考虑到成土母岩差异可能引起的背景值变动系数,本研究取值 1.5. 根据 I_{geo} 的计算结果,重金属的污染累积程度共分为 7 级 [23] (表 1).

表 1 Müller 地累积指数分级

Table 1 Grading of the geoaccumulation index

I_{geo}	<0	0 ~ 1	1 ~ 2	2 ~ 3	3 ~ 4	4 ~ 5	>5
累积程度	无	无-中度	中度	中-强	强	强-极强	极强

采用生物富集系数 (bioconcentration factor, BCF) 评价土壤-玉米籽实系统中的重金属富集程度,其计算方法为:

$$BCF = [X_i]_p / [X_i]_s$$

式中, $[X_i]_p$ 和 $[X_i]_s$ 分表示作物样品和土壤样品中元素 i 的含量,按照生物富集系数的大小,可将作物对土壤元素的摄取强度分为 4 个等级: BCF > 1.0 时为强烈摄取, 0.1 < BCF ≤ 1.0 时为中等摄取, 0.01 < BCF ≤ 0.1 为微弱摄取, BCF < 0.01 时为极弱摄

取 [24,25].

1.4 数据处理方法

本研究通过地累积指数表征土壤重金属累积特征,以生物富集系数表征玉米籽实重金属累积程度,并结合重金属形态特征探讨重金属生物有效性对土壤-玉米系统重金属迁移转化的影响. 分尾矿库复垦土地、尾矿库周边土壤、对照区土壤比较不同分区土壤重金属污染累积特征,玉米籽实重金属超标情况,重金属形态差异和土壤-玉米系统重金属迁移富集特

征差异,识别重金属污染源.采用 SPSS 21 软件对土壤重金属总量、地累积指数、玉米籽实含量、生物富集指数和重金属形态分析占比进行描述性统计,利用 Canoco 5.0 软件对土壤重金属数据进行 RDA 分析.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属累积特征

2.1.1 土壤重金属总体含量特征

对土壤样品、尾矿砂、矿石和围岩样品测试数据进行 Kolmogorov-Smirnov 检验与描述性统计,样品

重金属含量均有检出,数据符合正态分布,统计信息见表 2. 从中可知,尾矿库复垦土地土壤 pH 范围为 7.88~8.36,平均为 8.18,总体偏碱性;尾矿库周边土壤 pH 值范围为 4.42~8.32,平均为 7.65,低于尾矿库内土壤;对照区土壤 pH 范围为 4.76~8.40,平均为 7.16,相对最低,呈中性-弱碱性.86 件土壤样品中,仅 2 处样品 Cr 含量高于农用地土壤重金属风险筛选值,超标倍数为 1.02 和 1.22;1 处样品 Cu 元素超农用地土壤重金属风险筛选值,超标倍数为 1.23,3 处超标点均位于尾矿库下部农田内.

表 2 研究区不同类型样品重金属含量统计¹⁾

Table 2 Concentrations of heavy metals in different types of samples												
项目	尾矿库复垦土壤				尾矿库周边土壤				对照区土壤			
	Min	Max	Mean	Cv	Min	Max	Mean	Cv	Min	Max	Mean	Cv
P/mg·kg ⁻¹	561.30	8 503.00	1 810.98	1.147	390.20	3 996.00	1 413.10	0.649	400.70	1 339.00	711.79	0.314
Ti/mg·kg ⁻¹	4 296.00	17 870.00	6 295.54	0.577	4 235.00	8 712.00	5 278.96	0.221	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ /%	3.83	13.60	6.73	0.416	4.10	8.65	5.79	0.205	2.96	6.74	5.12	0.139
Mn/mg·kg ⁻¹	561.70	1 679.00	912.78	0.342	592.00	998.90	783.78	0.139	405.10	848.00	641.27	0.137
V/mg·kg ⁻¹	74.23	420.10	140.80	0.631	72.51	216.30	117.24	0.315	45.94	167.80	78.25	0.231
Cr/mg·kg ⁻¹	58.82	225.20	95.09	0.557	49.15	308.20	84.97	0.674	31.76	117.40	54.80	0.240
Ni/mg·kg ⁻¹	22.49	74.38	38.10	0.428	22.14	97.58	35.38	0.463	14.51	36.30	27.63	0.182
Cu/mg·kg ⁻¹	20.81	155.50	48.50	0.811	21.14	80.76	36.94	0.427	13.45	37.62	23.98	0.193
Zn/mg·kg ⁻¹	58.55	134.50	79.82	0.285	58.03	96.55	74.23	0.125	38.33	118.10	74.81	0.201
Mo/mg·kg ⁻¹	0.22	1.39	0.70	0.387	0.52	1.35	0.70	0.230	0.38	1.58	0.83	0.361
Pb/mg·kg ⁻¹	1.58	22.15	17.23	0.356	16.43	24.04	21.59	0.088	15.21	30.47	22.97	0.129
As/mg·kg ⁻¹	1.03	10.44	7.48	0.453	5.83	11.45	9.02	0.167	4.64	12.99	8.35	0.245
Cd/mg·kg ⁻¹	0.09	0.21	0.12	0.255	0.09	0.16	0.13	0.127	0.05	0.58	0.14	0.520
Hg/mg·kg ⁻¹	0.01	0.06	0.02	0.717	0.01	0.06	0.03	0.408	0.02	0.29	0.05	1.086
pH	7.88	8.36	8.18	0.017	4.42	8.32	7.65	0.117	4.76	8.40	7.16	0.129

项目	尾矿砂				矿石与矿石围岩				滦河流域基线	河北背景值 ^[18]	黄淮海平原 ^[19]	全国浅层 ^[20]
	Min	Max	Mean	Cv	Min	Max	Mean	Cv				
P/mg·kg ⁻¹	489.10	10 406.74	3 955.69	0.654	144.57	21 108.28	4 007.64	1.067	—	—	517.00	570.00
Ti/mg·kg ⁻¹	1 167.90	26 984.06	9 651.76	0.640	60.50	16 437.23	9 524.79	0.519	3 810.16	3 600.00	3 844.00	3 498.00
Fe ₂ O ₃ /%	5.29	34.72	13.21	0.375	0.15	28.31	16.09	0.509	—	2.82	3.71	2.80
Mn/mg·kg ⁻¹	427.08	3 442.18	1 305.37	0.428	112.43	2 253.48	1 195.82	0.426	754.78	608.00	705.00	569.00
V/mg·kg ⁻¹	22.92	2 165.00	368.34	0.989	2.36	924.20	372.29	0.692	84.68	73.20	82.00	70.00
Cr/mg·kg ⁻¹	9.21	740.20	77.64	1.506	2.04	104.50	9.90	1.948	50.78	68.30	66.00	53.00
Ni/mg·kg ⁻¹	14.45	105.50	42.53	0.529	1.26	127.20	19.74	1.442	24.99	30.80	32.00	24.00
Cu/mg·kg ⁻¹	24.70	374.80	137.29	0.654	2.14	1 127.00	191.14	1.304	19.59	21.80	23.00	20.00
Zn/mg·kg ⁻¹	38.59	5 781.00	246.43	3.301	14.18	200.00	130.82	0.431	72.65	78.40	62.00	66.00
Mo/mg·kg ⁻¹	0.08	4.56	0.88	1.197	0.08	1.86	0.45	0.917	—	0.70	0.52	0.70
Pb/mg·kg ⁻¹	1.74	202.72	14.20	1.960	3.88	33.08	11.25	0.460	23.31	21.50	22.00	22.00
As/mg·kg ⁻¹	0.10	6.13	0.69	1.475	0.10	1.35	0.50	0.652	8.53	13.60	11.00	9.00
Cd/mg·kg ⁻¹	0.44	1.51	0.98	0.775	0.02	3.36	2.05	0.541	0.122	0.094	0.113	0.137
Hg/mg·kg ⁻¹	0.03	3.68	1.99	0.409	1.23	4.90	2.75	0.316	26.97	36.00	20.00	26.00
pH	7.83	8.05	7.94	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Min 表示最小值,Max 表示最大值,Mean 表示均值,Cv 表示变异系数,下同;pH 无量纲;“—”表示无数据

将尾矿库复垦土地、尾矿库周边区域和对照区土壤样品元素含量进行对比分析可知,尾矿库复垦区土壤 P、Ti、Fe₂O₃、Mn、V、Cr、Ni、Cu 和 Zn 元素含量高于尾矿库周边和对照区土壤样品;尾矿库周边土壤 As 元素含量相对最高,P、Fe₂O₃、Mn、V、Cr、Ni 和 Cu 含量低于尾矿库复垦区土壤,Zn 元素

含量低于对照区土壤.对照区土壤 Pb、Cd 和 Mo 元素含量高于尾矿库复垦区和周边土壤.尾矿库复垦区土壤 P、Cu、Hg、V 和 Ti 含量波动相对较大;尾矿库周边土壤 P 和 Cr 含量波动相对较大,变异系数分别为 0.649 和 0.674;对照区土壤 Hg 和 Cd 含量波动范围相对较大,变异系数分别为 1.086 和

0.520. 尾矿砂和矿石围岩样品 P、Ti、 Fe_2O_3 、Mn、V、Cu、Zn、Cd 和 Hg 元素含量明显高于土壤样品, 主要与铁矿石及其伴生矿物磷灰石含量较高有关. 尾矿砂样品中 Cr 元素含量低于尾矿库复垦土地和周边土壤, 高于对照区土壤, 矿石围岩中 Cr 元素含量则相对最低. 尾矿砂样品 Ni 元素含量明显高于土壤样品, 矿石围岩中 Ni 元素含量则低于土壤样品. 将矿石围岩样品与尾矿砂样品含量对比发现, 选矿过程中, Fe_2O_3 、Cu 和 Cd 含量相对降低; P、V 和 Ti 元素含量与矿石围岩相近, 仍保存于尾矿砂中; 而 Mn、Pb 和 As 元素含量相对升高, Cr、Ni、Zn 和 Mo 元素含量明显升高, 其中 Cr 含量平均升高 7.84 倍.

将研究区土壤元素含量与滦河流域重金属地球化学基线值^[16], 河北省土壤重金属背景值^[17], 黄淮海平原土壤生态地球化学基线值^[18], 全国浅层土壤地球化学基线值^[19]进行对比, 结果表明: 研究区尾矿库及周边土壤 P、Ti、 Fe_2O_3 、V、Mn、Cr、Ni、Cu 和 Cd 含量高于滦河流域、河北省、黄淮海平原和全国浅层土壤元素基准值或背景值. 尾矿库及周边区域土壤 Zn 含量低于滦河流域和河北省背景值, 高于黄淮海平原和全国浅层土壤背景值; Pb 元素含量与滦河流域、河北省、黄淮海平原和全国浅层土壤基线值或背景值相近, 而 As 元素含量低于河北省与黄淮海平原土壤背景值, Hg 元素含量略低于河北省背景值. 对照区土壤 Pb、Cd 和 Hg 元素含平均量高于滦河流域、河北省、黄淮海平原和全国浅层土壤基线值或背景值.

2.1.2 土壤重金属累积特征

由地累积指数计算统计分析得到各元素地累积程度分布(图2), 从图2可知, 尾矿库复垦土地与周边地区表层土壤 14 种元素的总体累积程度由强至弱为: $\text{P} > \text{Cu} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Hg}$, 其中 Mn、Cd、Zn、Mo、As、Pb 和 Hg 元素地累积指数平均值($I_{\text{geo-ave}}$)小于 0, 基本无累积; P、Cu、 Fe_2O_3 、Cr、Ti、V 和 Ni 地累积指数大于 1.0, 表现为不同程度累积. P 元素 $I_{\text{geo-ave}}$ 值为 1.846, 尾矿库内存在 1 处点属强-极强累积($I_{\text{geo}} > 4$); 存在 4 处样品点属强累积, 占总样品的 9.76%; P 元素达中度-强累积水平样品占比为 21.95%. Cu 元素存在 1 处样品点属强累积, 19.51% 样品点属中度-强累积. 土壤 Fe_2O_3 总体属无累积-中度累积水平, 仅 4.88% 样品达中度-强累积. Cr 元素总体属无累积-中度累积水平, 达中度-强累积水平样品占比为 7.32%. V、Ti 和 Ni 元素各存在 2.44%、2.78% 和 7.32% 的土壤样品达到中-强累积水平. Mn、Cd、Zn、Mo、As、Pb 和 Hg 元素所有样品 I_{geo} 值均小于

2.0, 累积程度较小, 仅存在 12.20% 样品 Mn 元素、2.44% 样品 Cd 元素、4.88% 样品 Zn 元素、9.76% 样品 Mo 元素、2.44% 样品 As 元素和 9.76% 样品 Hg 元素达到中度累积水平.

对照区表层土壤各元素总体累积程度由强至弱依次为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Hg} > \text{P} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{V} > \text{Mn}$, 除 Fe_2O_3 和 Hg 元素地累积指数平均值大于 1.0 外, 其它元素地累积指数平均值均小于 1.0. 对照区土壤重金属元素处于中等以下累积水平($I_{\text{geo}} < 2$), 仅存在 Cd 元素中-强累积点 1 处; Hg 元素中-强累积点 3 处, 强累积点和强-极强累积点各 1 处. 对照区 Mo、Pb、As、Cd 和 Hg 元素总体累积程度略高于尾矿库及其周边地区表层土壤, 其它元素累积程度则明显低于尾矿库及其周边地区土壤, 可能与对照区为城镇聚居、农业生产活动密集区, 主要污染源为交通运输、农业生产等, 使得特征污染物为 Pb、As、Cd 和 Hg, 但总体累积程度较低, 以点状零星分布.

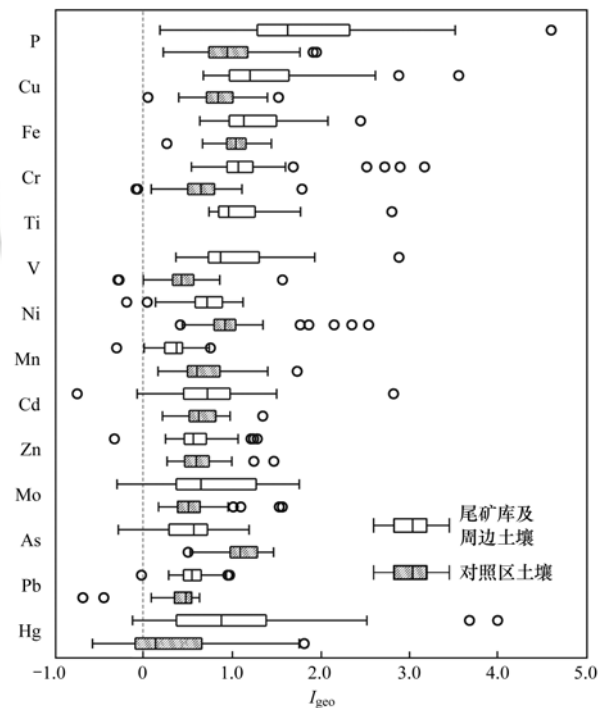


图2 土壤重金属地累积指数分布箱线图

Fig. 2 The I_{geo} statistical boxplot of soil heavy metals

2.1.3 土壤重金属元素相关关系

为进一步判断重金属元素与矿区高地质背景元素相关关系, 通过冗余分析(redundancy analysis, RDA)识别尾矿库及周边土壤 14 种元素的内部相关性^[26], 识别重金属污染源. RDA 分析(图3)内指示线长度表征各变量因子主成分分析(PCA)的特征向量大小, 变量因子指示线间夹角的余弦值表征其相关系数. 由表层土壤 14 种元素进行主成分分析提

取 2 个主成分, 主成分 PC1 和 PC2 特征值方差分别为 53.87% 和 18.33%, 可有效解释分析变量, 代表性较高. 表层土壤 P、V、Ti、 Fe_2O_3 、Cu、Zn 和 Mn 元素总体为一组, 相关性较高. 其中 P 元素含量和 V、Ti 含量密切相关, 相关系数分别为 0.958 和 0.922, 呈显著相关关系; Fe_2O_3 和 Cu、Zn、Mn 呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.968、0.953 和 0.905. 浅层土壤 Fe_2O_3 含量与 P、Ti 和 V 元素含量亦相关性较高, 相关系数分别为 0.818、0.861 和 0.797; Pb 和 As 元素为一组, 相关性较高, 相关系数数值为 0.854; 但与土壤 Fe_2O_3 含量呈明显负相关关系, 相关系数分别为 -0.875 和 -0.777. 土壤 Cd、Ni、Hg、Cr 和 Mo 为第三组, 正相关关系不明显.

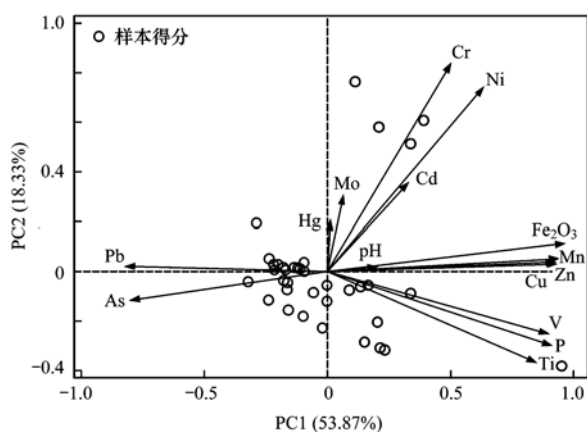


图3 土壤重金属含量 RDA 分析

Fig. 3 RDA ordination graph of heavy metals in the soil

土壤 P、V、Ti、 Fe_2O_3 、Cu、Zn 和 Mn 元素呈显著正相关关系, 与钒钛磁铁矿族元素及伴生矿物元素丰度高地质背景有关. 大庙-红旗-黑山大型钒钛磁铁矿矿体围岩, 除含钒钛磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿, 钛铁矿普遍被赤铁矿交代外, 还含少量黄铜矿. 土壤矿物磷灰石 [$\text{Ca}_5-(\text{PO}_4)_3\text{OH}$]、钛铁矿 (FeTiO_3) 和磁铁矿含量较高, 且存在部分黄铜矿 (CuS); 钒钛磁铁矿化学成分为 Fe 、 TiO_2 、 V_2O_5 、Co、Ni、S 和 P, 磁铁矿物结构式为 $\text{Fe}_3[\text{Fe}_{21}-x\text{Fe}_{31}-2x\text{Ti}_{4x}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$), 其中 Fe 的类质同像代替有 Al、Ti 和 V 等; 替代 Fe 的有 Mn、Zn、Ni、Co 和 Cu 等, 岩石风化成壤使得区内土壤 P、V、Ti、 Fe_2O_3 、Cu、Zn 和 Mn 元素具高地背景特征^[27,28], 与前文所述尾矿库、矿石围岩中相应元素明显高于土壤样品, 尾矿库和周边地区土壤相应元素累积程度高于对照区结论相一致. As 和 Pb 元素与矿区高地背景元素呈负相关关系, 受原生高自然高背景值影响较小, 且对照区累积程度相对高于矿区周边; 对照区为承德市双桥-双滦市区所在位置, 属城市居民聚居区, 推测 As 和 Pb 元素主要来源于交通运输

等人为活动. 对照区土壤 Cd 和 Hg 存在点源污染, 累积程度相对高于矿区周边土壤, 主要分布在城市区域和工业区域, 其污染累积受成土母岩、农业活动和交通运输等人为因素共同作用影响. 滦河流域上游存在部分金矿矿山, 受河流搬运水系沉积物运移堆积于滦河河漫滩影响, 河漫滩部分地区土壤 Cd 和 Hg 含量相对较高. 白河上游六道河村处为研究区最高峰, 为一花岗岩侵入岩体, Cd 元素背景值含量较高. 与此同时, 对照区农用地主要位于滦河河谷河漫滩上, 农业化肥施用和地膜使用亦是土壤 Cd 元素来源之一^[17].

2.2 土壤重金属赋存形态特征

重金属含量总体特征和地累积指数评价主要针对土壤中重金属总量的超标和富集情况进行评价, 对重金属元素的生物有效性以及污染风险影响受体作物等因素考虑较少, 面向重金属迁移能力以及对作物吸收潜在危害程度评价的重金属形态分析和生物有效性评价十分必要^[9,29,30]. 本研究尾矿库及周边土壤、尾矿砂和矿石围岩样品中 10 种重金属各形态占总量的质量分数见图 4.

重金属 7 种化学形态中, 水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态这 3 种形态为生物有效组分, 可迁移性最强, 易被植物利用; 腐殖酸结合态、铁锰氧化态和强有机结合态为潜在生物有效组分, 受环境介质酸碱度影响较大, 在强酸性环境下可被植物利用; 残渣态为重金属较稳定化学形态, 迁移性差, 难以被植物利用^[29]. 10 种重金属元素的水溶态含量均相对较小, 尾矿库复垦区及周边土壤中 Cd、As 和 Pb 元素水溶态比例相对较高, 分别为 1.27%、0.90% 和 0.74%. 尾矿砂中 As 和 Pb 元素水溶态相对较高, 但均低于表层土壤, 且 Cd 水溶态低于检出限; 矿石围岩中 Pb 和 As 水溶态占比相对较高, 分别为 2.01% 和 0.32%, Pb 水溶态含量占比较土壤和尾矿砂高, 岩石风化淋滤使得 Pb 易于向土壤中迁移. 表层土壤中 Cd 离子交换态占比最高, 达 14.85%, 其次为 Ni 和 Mn; 尾矿砂中 Ni 和 Co 离子交换态占比较高, 分别为 5.16% 和 3.21%, 高于土壤样品. 重金属碳酸盐结合态, 表层土壤中 Cd 占比最高, 达 34.05%, 其次为 Zn 和 Ni, 分别占 12.58 和 10.53%; 尾矿砂中 Pb、Cd 和 Ni 相对最高, 但远低于土壤样品. 表层土壤中 Hg 元素腐殖酸结合态占比相对较高, 为 36.13%, 其次为 As、Cu 和 Cd, 分别占 16.88%、16.46 和 13.73%; 尾矿砂中 Cd 和 As 元素腐殖酸结合态占比较高, 分别为 18.81% 和 18.21%.

重金属的铁锰氧化态、强有机结合态与残渣结

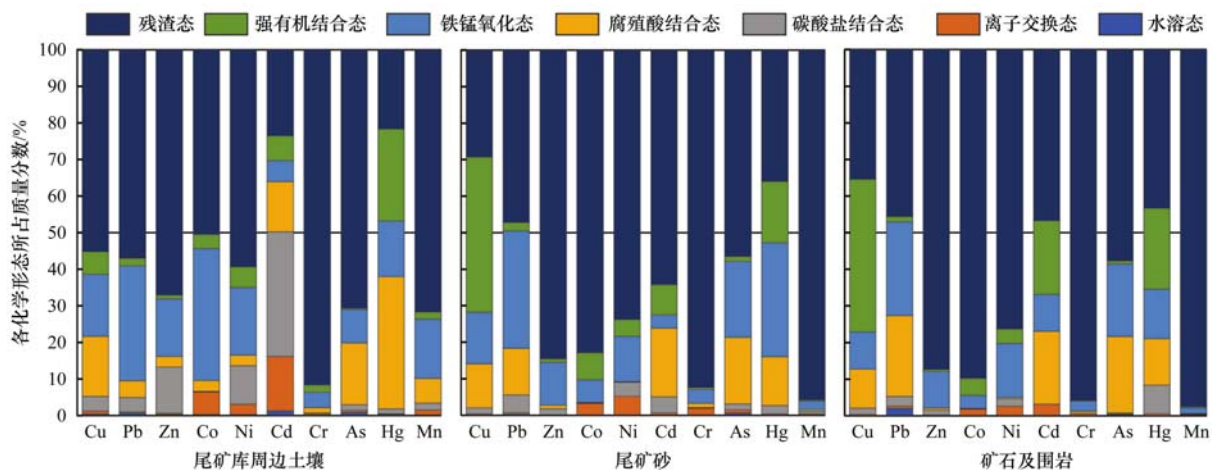


图4 土壤、尾矿砂与矿石围岩重金属各赋存形态分布特征

Fig. 4 Chemical fractions of heavy metals in the soil, tailings, and ore rock samples

合态占比均较高. 土壤层 Pb 和 Co 元素铁锰氧化态占比较高, 平均为 31.45% 和 36.10%; 尾矿砂中 Pb、Hg 和 As 铁锰氧化态占比分别为 32.20%、31.19% 和 20.86%; 矿石围岩中元素铁锰氧化态占比低于土壤和尾矿砂样品, Pb 和 As 占比相对较高, 分别为 25.63% 和 19.81%. 土壤样品中 Hg 强有机结合态占比最高, 达 25.16%; 尾矿砂中 Cu 和 Hg 强有机结合态占比最高分别为 42.46% 和 16.78%. 土壤样品中 Cr、Mn 和 As 残渣态占比分别为 91.71%、71.73% 和 70.71%; 尾矿砂中 Mn、Cr、Zn 和 Co 元素残渣态占比均高于 82%, 其中 Mn 和 Cr 达 95.82% 和 92.47%; 矿石围岩中 Cr 和 Mn 残渣态占 95.77% 和 97.64%, Zn、Co 和 Ni 占比分别为 87.44%、89.82% 和 76.32%; 与攀枝花地区土壤及矿物 Ni、Cr 和 Zn 元素残渣态含量比例 52.77% ~ 97.17% 特征较为一致^[30].

土壤样品中重金属生物有效组分占比大小关系为: $Cd > Ni > Zn > Co > Cu > Pb > Mn > As > Hg > Cr$, 其中 Cd 元素有效态含量占比最高, 达 50.17%, 其次为 Ni、Zn 和 Cu, 分别为 13.61%、13.23% 和 5.17%, 其余元素则均小于 5.00%. 潜在生物有效组分 Hg 元素占比相对最高, 其次为 Cu、Pb、Ni 和 As, 受环境介质 pH 变化影响较大. 尾矿砂中 Pb、As 和 Hg 生物有效态占比略高于土壤样品, 分别为 5.58%、3.09% 和 2.65%, 其余元素生物有效态占比则均低于土壤样品. 矿石围岩重金属生物有效态组分占比范围为 0.41% ~ 8.38%, 其中 Hg、Pb、Ni 和 Cd 相对较高, 分别为 8.38%、5.24%、4.58% 和 3.16%. 土壤样品中 Cd 元素的生物毒性较强, 生物有效性和潜在生态危害性较大, 但土壤中 Cd 元素总量有限, 使得玉米籽实中 Cd 元素富集含量较小. 矿石围岩中 Hg 和 Pb 生物有效态含量较高, 在岩石

风化淋滤过程中易迁移转化, 是土壤重金属污染潜在来源之一. 矿石选矿过程中, 重金属有效态含量 Cu、Cr、As 和 Mn 元素生物有效态占比相对升高, Ni、Cd 和 Zn 生物有效态占比则下降最为明显, 潜在生态危害降低.

2.3 玉米籽实重金属含量富集特征

2.3.1 玉米籽实重金属含量特征

研究区各区玉米籽实重金属元素含量特征见表 3, 尾矿库复垦土地内玉米籽实 Ti、As、Pb 和 Mn 元素含量相对较高, 对照区玉米籽实样品则 Mo、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Cr 元素含量相对较高. 根据文献 [21] 中谷物类标准, 86 处玉米籽实样品中存在 16 处 Pb 元素超标点, 其中尾矿内样品 7 处, 占尾矿库内玉米籽实样品的 53.85%, 超标倍数为 1.09 ~ 8.63; 尾矿库周边土壤样品 9 处, 占该区域玉米籽实样品的 32.14%, 超标倍数为 1.12 ~ 11.67, 对照区 Pb 则均未超标. 所有样品中存在 10 处样品 As 元素超标, 其中尾矿库内样品 3 处, 尾矿库周边样品 7 处, 分别占各自分区内玉米籽实样品的 23.08% 和 25.00%; 对照区 45 件玉米籽实样品中仅 1 处样品检出 As 元素, 含量为 $0.056 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均未超标. 所有样品中存在 1 处样品 Ni 元素超标, 位于尾矿库下部, 超标倍数为 5.95. 86 件玉米籽实样品 Cd 元素含量均未超标, 其中尾矿库内玉米籽实 Cd 含量范围为 $1.400 \sim 8.000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $3.477 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 尾矿库周边玉米籽实样品 Cd 平均含量分别为 $2.335 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 对照区玉米籽实样品仅有 5 处检出 Cd 元素, 平均含量为 $6.470 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 玉米籽实样品中 Hg 均未检出.

2.3.2 土壤-玉米籽实重金属生物富集特征

采用生物富集系数 BCF 表征玉米籽实中金属元素的富集程度, 根据生物富集系数统计显示 (图

表 3 研究区玉米籽实重金属含量
Table 3 Concentrations of heavy metals in corn kernels

分区	项目	Mo / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Ni / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cu / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cr / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	As / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mn / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
尾矿库内玉米 ($n=13$)	Min	0.077	1.400	0.115	0.579	6.771	0.031	0.095	0.328	2.737
	Max	0.665	8.000	0.344	3.051	16.381	1.726	0.456	0.636	7.547
	Mean	0.220	3.477	0.236	1.213	12.147	0.325	0.216	0.470	3.979
	Cv	0.839	0.741	0.239	0.595	0.244	1.364	0.489	0.190	0.29
尾矿库周边玉米 ($n=28$)	Min	0.076	1.100	0.092	0.662	9.210	0.014	0.028	0.226	2.482
	Max	0.296	4.900	5.951	2.414	18.210	2.333	0.448	0.636	6.112
	Mean	0.188	2.335	0.464	1.260	12.548	0.274	0.187	0.420	3.532
	Cv	0.312	0.351	2.336	0.416	0.177	1.627	0.581	0.284	0.211
对照区玉米 ($n=45$)	Min	0.032	5.030	0.090	0.586	7.537	0.020	0.026	0.056	—
	Max	2.071	7.582	0.533	3.111	21.710	0.144	0.517	0.056	—
	Mean	0.345	6.470	0.204	1.337	12.515	0.042	0.107	0.056	—
	Cv	0.906	0.164	0.497	0.370	0.264	0.537	0.699	—	—
污染阈值(谷物)		—	200	—	—	—	0.2	1.0	0.5	—

5),尾矿库内玉米籽实样品元素 BCF 平均值大小关系为: $\text{Zn} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Mo}$, 其中 Zn 元素 BCF 值范围为 0.073 ~ 0.239; As 元素 BCF 值范围为 0.041 ~ 0.419; Zn 和 As 富集系数较其它元素高 1 ~ 3 个数量级, 总体为中等摄取. Pb、Cu 和 Cd 元素 BCF 平均值分别为 0.039、0.033 和 0.027, 从土壤中摄取元素强度为微弱摄取; Ni、Mn 和 Cr 元素 BCF 平均值分别为 0.006 9、0.004 6 和 0.002 5, 玉米籽实从土壤中摄取元素强度为极弱摄取. 尾矿库内玉米籽实 Pb、As 和 Mo 元素富集程度相对波动较大, 生物富集系数 BCF 统计变异系数分别为 2.061、1.057 和 0.915. 尾矿库周边玉米籽实样品元素 BCF 平均值大小关系为: $\text{Zn} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Mo}$, 除 Pb 元素外, 其它元素富集程度基本一致. 尾矿库周围玉米籽实样品 Ni、Cu、Fe 和 Zn 元素 BCF 平均高于尾矿库内籽实样品, 其中 Zn 元素 BCF 值

范围为 0.112 ~ 0.273, 平均为 0.171, 表现为中等强度摄取; Ni 和 Cu 元素 BCF 平均值为 0.014 和 0.041, 均表现为微弱摄取. Mn 和 Cr 元素生物富集系数与尾矿库内玉米籽实样品相近, 富集强度为极弱摄取. Ti、Cr、As 和 Pb 富集强度弱于尾矿库内玉米籽实样品, 其中 Pb 元素富集程度相差最大, BCF 值范围为 0.000 8 ~ 0.101 1, 平均为 0.012, 显著低于尾矿库内; Cr 和 As 元素 BCF 平均值分别为 0.002 4 和 0.047. 对照区玉米籽实样品元素生物富集强度关系为: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mo}$, 其中 Cu、Zn 和 Mo 生物富集强度高于尾矿库及其周边玉米籽实样品; Ni 元素 BCF 值高于尾矿库内玉米籽实样品, 低于尾矿库周边玉米籽实样品, 平均值 0.007 7, 为极弱摄取; Pb、Cr 和 Cd 元素富集强度则明显弱于尾矿库及其周边地区玉米籽实样品.

综合对比尾矿库内、尾矿库周边和对照区玉米籽实样品 BCF 大小关系, 尾矿库内玉米籽实样品

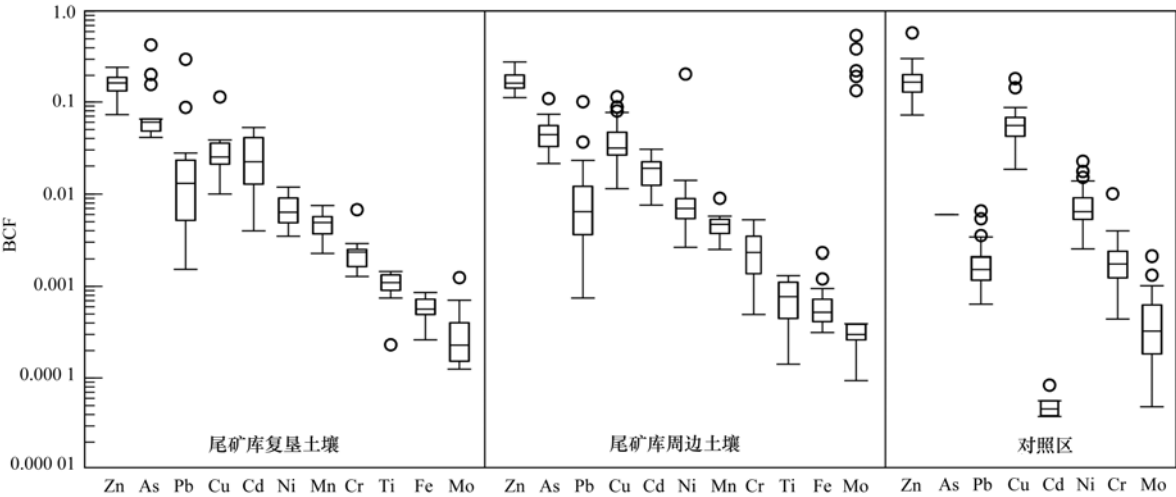


图 5 土壤-玉米籽实元素生物富集系数分布箱线图

Fig. 5 Bioconcentration factor statistical boxplot of heavy metals in a soils-corn kernels system

As、Pb、Cd、Cr、Ti 和 Mn 元素富集程度相对最高,尾矿库周边土壤 Fe 和 Ni 元素相对富集程度最高,对照区玉米籽实样品 Cu、Zn 和 Mo 样品生物富集程度相对最高.总体上,玉米籽实元素生物富集强度 Zn 和 As 为中等摄取,Cu、Pb 和 Cd 为微弱摄取,其它元素为极弱摄取.

2.4 土壤-玉米系统重金属迁移转化影响因素

由土壤与玉米籽实样品重金属总体含量特征可以看出,尾矿库及其周边土壤 As、Pb 和 Cd 地累积程度相对低于对照区,但在玉米籽实样品中含量却相对较高;对照区土壤 Cu 和 Zn 含量低于尾矿库及其周边土壤,但玉米籽实生物富集程度同比却相对较高,土壤-玉米籽实中重金属元素含量特征表现的上述差异与重金属生物有效性、土壤理化性质和 pH,以及矿区大气干湿沉降和污水灌溉等因素有关^[9,29].玉米籽实样品中 Hg 均未检出,As 和 Cd 元素检出样品较少,此处仅探讨 Zn、Cu、Ni、Pb、Cr 和 Mn 元素土壤-玉米籽实重金属总量与生物有效态含量关系.由尾矿库及周边土壤重金属有效态含量与总量关系图 6 可知,Cu、Ni、Pb、Cr 和 Mn 元素生物有效态含量与重金属总量呈正相关关系,其中 Ni 和 Pb 元素相关系数(R^2)达 0.611 和 0.586; Zn

元素生物有效态含量与重金属总量呈负相关关系.玉米籽实重金属总量与土壤重金属生物有效态含量关系显示,玉米籽实 Ni、Pb、Cr 和 Mn 元素含量与土壤相应元素生物有效态含量呈正相关关系,而玉米籽实 Cu 和 Zn 含量与土壤生物有效态含量呈负相关关系,玉米籽实重金属组成很大程度上继承了生长土壤重金属的生物有效组分特征.一方面,尾矿库与周边土壤 Cu、Zn、Ni 和 Mn 元素含量高于对照区土壤,Pb 和 As 含量低于对照区土壤,矿集区沟谷地带矿山采选与交通运输等大气沉降,路面暴雨径流面源污染和污水灌溉等因素对玉米籽实重金属含量的贡献一定程度上导致尾矿库和周边玉米籽实重金属 Pb 和 As 富集程度较高.另一方面,土壤样品中 Cu 和 Zn 元素生物有效态含量高于尾矿砂样品,土壤中 Cu 和 Zn 生物有效态占比平均达 12.63% 和 13.95%.Pb 和 As 生物有效态明显低于 Cu 和 Zn,表层土壤 Pb 元素生物有效态占 2.78%~8.24%,平均为 4.94%;As 元素生物有效态占 0.98%~6.16%,平均为 2.89%;但尾矿砂中 Pb 和 As 生物有效态占比略高于土壤样品,故对照区 Pb 和 As 土壤重金属总量相对较高,但玉米籽实重金属富集程度较低;而 Cu 和 Zn 元素含量较低,但玉米籽实重

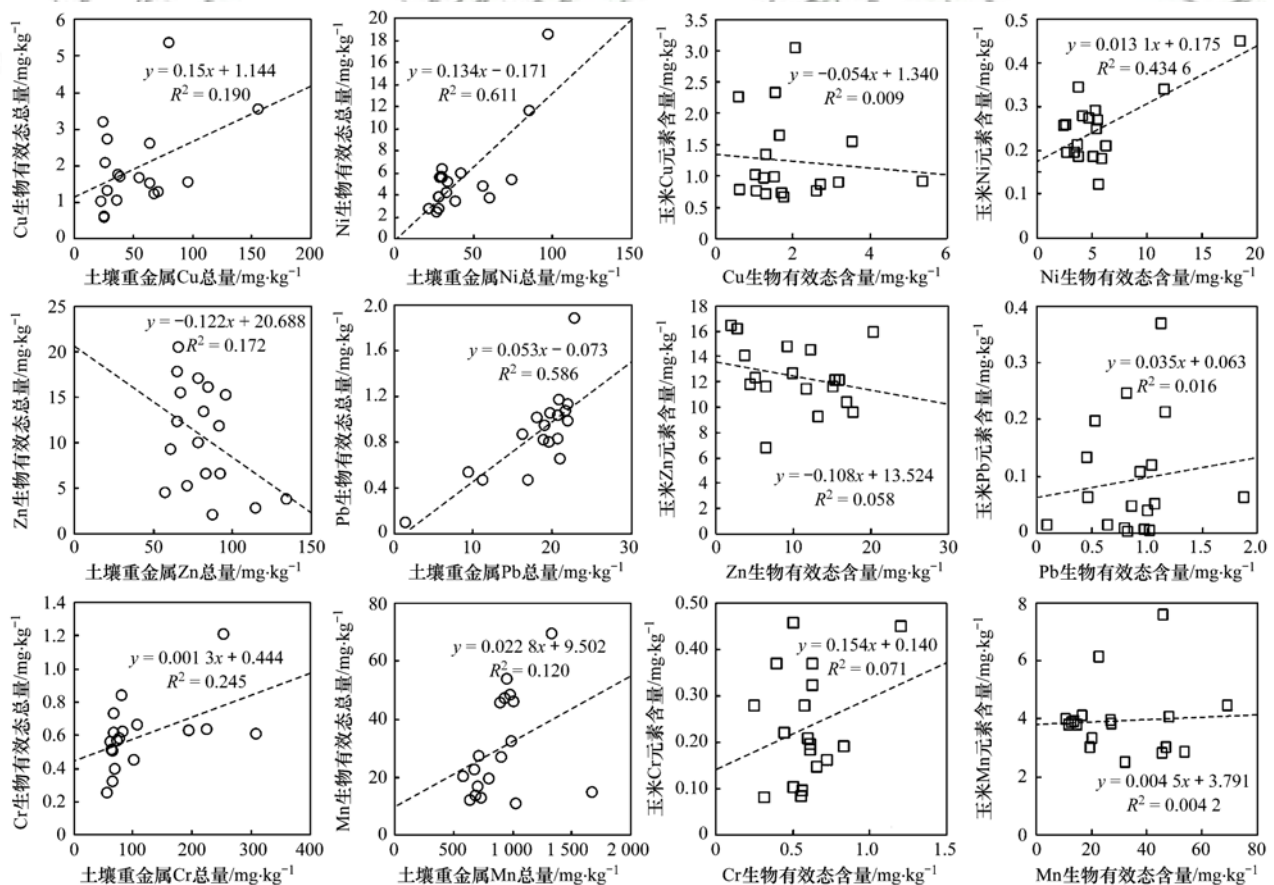


图 6 土壤重金属生物有效组分与土壤重金属总量及玉米籽实重金属含量关系

Fig. 6 Relationships between bioavailable forms, total concentrations in soil, and concentrations in corn kernels of heavy metals

金属富集程度较高. Mn、Cr 和 Ni 元素生物活性相对较低, Mn 和 Cr 元素形态以残渣态为主, Cr 元素残渣态占比平均达 92.27%, Mn 元素残渣态占比 60.14%~97.06%, 玉米籽实对 Mn 和 Cr 元素为极弱摄取, 玉米籽实重金属含量随相对较低含量的生物有效态 Mn 和 Cr 含量升高而升高. Ni 元素生物有效态平均占比为 13.31%, 其次为残渣态占 59.95%, 潜在危害受 pH 影响较大.

土壤 pH 降低会使腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态和强有机结合态等潜在生物有效组分从土壤中解析, 使得重金属迁移活动性增强. 马宏宏等^[29]的研究表明, 随着土壤 pH 值的降低, 重金属的生物有效态组分会明显地增加. 研究区尾矿库复垦区、尾矿库周边与对照区土壤 pH 平均分别为 8.18、7.65 和 7.16, 相对依次减小, 使得对照区重金属迁移和生物可利用风险相对升高. As 作为类金属元素, 在土壤中主要以阴离子形态存在, As 元素解吸量随土壤 pH 升高而增大, 生物有效性随着增强^[31,32]; 尾矿库内和周边土壤 pH 高于对照区, As 生物有效性亦明显高于对照区, 故尾矿库及周边土壤玉米籽实 As 富集程度强于对照区. Cu 和 Zn 元素碱性环境下主要以矿物晶格、硅胶以及有机结合态存在, 很少以粘土矿物等专性吸附的形态存在^[32], 其玉米籽实含量与土壤生物有效态含量呈负相关关系, 但对照区土壤 pH 相对降低, 使得对照区玉米籽实 Cu 和 Zn 元素生物富集程度高于尾矿库及周边土壤. 为避免土壤重金属总量污染累积评价与农作物重金属实际富集程度不符, 使得土壤-植物系统重金属污染生态风险指示出现差异, 在评价矿区尾矿库复垦土地和矿区周边土壤重金属污染生态风险和修复目标值时, 宜以重金属的生物有效态含量限值为标准.

3 结论

(1) 研究区尾矿库复垦土地及周边土壤元素地累积程度由强至弱为: $P > Cu > Fe_2O_3 > Cr > Ti > V > Ni > Mn > Cd > Zn > Mo > As > Pb > Hg$. 重金属元素总体属无累积-中度累积水平, 2.32% 土壤样品 Cr 元素和 1.16% 样品 Cu 元素超农用地土壤重金属污染筛选值标准, 超标倍数分别为 1.02~1.22 和 1.23. 尾矿库及周边土壤样品 Mo、Pb、As、Cd 和 Hg 元素地累积程度弱于对照区, 其它元素则强于对照区.

(2) 尾矿库及周边玉米籽实 Fe、Ti、As、Pb 和 Mn 元素相对较高, 对照区玉米籽实样品 Mo、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Cr 元素含量相对较高. 玉米籽实 Pb、As 和 Ni 超标率分别为 18.60%、11.63% 和 1.16%,

均位于尾矿库及其周边区域. 尾矿库内玉米籽实 As、Pb、Cd、Cr、Ti 和 Mn 元素生物富集强度相对最高, 尾矿库周边土壤 Fe 和 Ni 元素生物富集强度相对最高, 对照区玉米籽实 Cu、Zn 和 Mo 生物富集程度相对最高.

(3) 土壤重金属生物有效态占比 Cd 元素最高, 达 50.17%; 其次为 Ni、Zn 和 Cu, 平均占比为 13.61%、13.23% 和 5.17%. 与对照区土壤样品相比, 尾矿库复垦土地土壤样品 Pb、As 和 Hg 元素表现为总量低, 但生物有效性含量高; Cu 和 Zn 总量高但生物有效含量相对较低特点, 使得尾矿库及其周边土壤 As 和 Pb 生物富集强度明显增大. 在评价矿区尾矿库复垦土地和矿区周边土壤重金属污染生态风险和修复目标值时, 宜以重金属的生物有效态含量限值为评价标准.

参考文献:

- [1] 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 等. 中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4670-4683.
Shang E P, Xu E Q, Zhang H Q, et al. Spatial-temporal trends and pollution source analysis for heavy metal contamination of cultivated soils in five major grain producing regions of China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4670-4683.
- [2] Niu L L, Yang F X, Xu C, et al. Status of metal accumulation in farmland soils across China: from distribution to risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2013, **176**: 55-62.
- [3] Rai P K, Lee S S, Zhang M, et al. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management [J]. Environment International, 2019, **125**: 365-385.
- [4] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 843-853.
- [5] Ashraf S, Ali Q, Zahir Z A, et al. Phytoremediation: environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **174**: 714-727.
- [6] 陈世宝, 王萌, 李杉杉, 等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘, 2019, **26**(6): 35-41.
Chen S B, Wang M, Li S S, et al. Current status of and discussion on farmland heavy metal pollution prevention in China [J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(6): 35-41.
- [7] 常玉虎, 赵元艺, 曹冲, 等. 德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价[J]. 地质学报, 2015, **89**(5): 889-908.
Chang Y H, Zhao Y Y, Cao C, et al. Characteristics of heavy metals content and assessment of health risk in different environment media in the Dexing copper mining area [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, **89**(5): 889-908.
- [8] 陈洁宜, 刘广波, 崔金立, 等. 广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5629-5639.
Chen J Y, Liu G B, Cui J L, et al. Mobilization of heavy metals in a soil-plant system and risk assessment in the Dabaoshan mine area, Guangdong Province, China [J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5629-5639.

- [9] 杨胜香, 袁志忠, 李朝阳, 等. 湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1718-1724.
Yang S X, Yuan Z Z, Li Z Y, *et al.* Heavy metal contamination and bioavailability in Huayuan manganese and lead/zinc mineland, Xiangxi[J]. Environmental Science, 2012, **33**(5): 1718-1724.
- [10] Zhang Z C, Santosh M, Li J W. Iron deposits in relation to magmatism in China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, **113**: 951-956.
- [11] 杨金燕, 黄龙, 唐亚, 等. 钒钛磁铁矿尾矿及尾矿坝周边土壤中重金属的淋滤特征[J]. 环境化学, 2014, **33**(3): 440-446.
Yang J Y, Huang L, Tang Y, *et al.* Leaching characteristics of metals from soil and vanadium titanomagnetite tailings [J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(3): 440-446.
- [12] Yu C J, Li H Q, Jia X P, *et al.* Improving resource utilization efficiency in China's mineral resource-based cities: a case study of Chengde, Hebei province[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, **94**: 1-10.
- [13] Conesa H M, Faz á, Arnaldos R. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2016, **366**(1): 1-11.
- [14] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].
- [15] DD 2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].
- [16] 孙厚云, 卫晓峰, 甘凤伟, 等. 承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3753-3763.
Sun H Y, Wei X F, Gan F W, *et al.* Determination of heavy metal geochemical baseline values and its accumulation in soils of the Luanhe River Basin, Chengde[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3753-3763.
- [17] 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.
- [18] 朱立新, 马生明, 王之峰. 中国东部平原土壤生态地球化学基准值[J]. 中国地质, 2006, **33**(6): 1400-1405.
Zhu L X, Ma S M, Wang Z F. Soil eco-geochemical baseline in alluvial plains of eastern China[J]. Geology in China, 2006, **33**(6): 1400-1405.
- [19] 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, **43**(5): 1469-1480.
Wang X Q, Zhou J, Xu S F, *et al.* China soil geochemical baselines networks; data characteristics[J]. Geology in China, 2016, **43**(5): 1469-1480.
- [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] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 108-118.
- [23] 孙厚云, 吴丁丁, 毛启贵, 等. 新疆东天山某铜矿区土壤重金属污染与生态风险评价[J]. 环境化学, 2019, **38**(12): 2690-2699.
Sun H Y, Wu D D, Mao Q G, *et al.* Soil heavy metal pollution and ecological risk assessment in a copper mining area in East Tianshan, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(12): 2690-2699.
- [24] Yang Y, Zhou X H, Tie B Q, *et al.* Comparison of three types of oil crop rotation systems for effective use and remediation of heavy metal contaminated agricultural soil [J]. Chemosphere, 2017, **188**: 148-156.
- [25] Midhat L, Ouazzani N, Hejjaj A, *et al.* Accumulation of heavy metals in metallophytes from three mining sites (Southern Centre Morocco) and evaluation of their phytoremediation potential[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **169**: 150-160.
- [26] Neiva A M R, Carvalho P C S, Antunes I M H R, *et al.* Assessment of metal and metalloid contamination in the waters and stream sediments around the abandoned uranium mine area from Mortórios, central Portugal [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, **202**: 35-48.
- [27] He H L, Yu S Y, Song X Y, *et al.* Origin of nelsonite and Fe-Ti oxides ore of the Damiao anorthosite complex, NE China: evidence from trace element geochemistry of apatite, plagioclase, magnetite and ilmenite[J]. Ore Geology Reviews, 2016, **79**: 367-381.
- [28] Li L X, Li H M, Zi J W, *et al.* Role of fluids in Fe-Ti-P mineralization of the Proterozoic Damiao anorthosite complex, China: insights from baddeleyite-zircon relationships in ore and altered anorthosite[J]. Ore Geology Reviews, 2019, **115**, doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.103186.
- [29] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 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[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 449-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, *et al.* Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 449-459.
- [30] 杨杰, 鲁荔, 杨金燕, 等. 攀枝花地区土壤及矿物中3种重金属形态及健康风险[J]. 安全与环境学报, 2014, **14**(1): 242-247.
Yang J, Lu L, Yang J Y, *et al.* Bioaccessibility of heavy metals in soils and minerals in Panzhihua City, Sichuan, South-western China[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, **14**(1): 242-247.
- [31] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, *et al.* The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(1): 84-91.
- [32] Chen H Y, Yuan X Y, Li T Y, *et al.* Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil-crop systems of the industrialization region, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **126**: 193-201.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses; A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polys to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)