

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价

李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树*, 吴泉源*

(山东师范大学地理与环境学院, 济南 250014)

摘要: 采集龙口市污水灌溉区农田土壤, 分析测定土壤 pH 和重金属含量, 以采集的 70 个土壤样点为研究对象, 根据多元统计中的相关分析和主成分分析探究研究区重金属的来源; 采用地统计理论与 GIS 空间插值相结合的方法研究重金属元素的空间结构和分布特征; 最后利用内梅罗指数法和改进的模糊综合评判法做重金属污染评价。结果表明, 研究区内 9 种重金属元素在土壤中均有一定程度的富集, 其中重金属 Cd 的均值是当地背景值的 3.06 倍, 富集情况最为明显; 指数法进行的污染评价显示 Cu、Cd 和 Pb 的综合污染指数分别为 7.06、6.10 和 5.54, 三者均属重度污染; 相关分析和主成分分析结果显示, Cu、Zn 和 Pb、Cd 主要受人为因素影响, 污水灌溉是它们的共同污染因素, 前两者为农业生产中化肥农药的过量使用与长时间的累积作用, 而北部煤矿开采和煤矸石的堆积产生的污染以及电镀、机械制造等工业污染是后两者的污染来源; Co、Cr、Mn、Ni 和 As 主要是受成土母质等自然因素的影响; 据模糊综合评判的结果, 研究区 70 个样点, 有 13 个是中污染程度, 23 个属于轻污染, 28 个是警戒程度, 6 个样点处在安全范围内; 从空间分布上看, 重金属含量的高值区主要集中在黄水河下游的诸由观镇和徐福镇, 说明污水灌溉给当地土壤造成了一定程度的重金属污染。

关键词: 污水灌溉区; 污染来源; 模糊综合评价; 地统计; 多元统计; 空间分布

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1018-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201607201

Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City

LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, PAN Jian, LÜ Jian-shu*, WU Quan-yuan*

(College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Farmland soils in sewage irrigation area at Longkou City were collected, soil pH together with the heavy metal content were tested. Taking 70 soil points as the study object, this paper investigated the source of heavy metals in this area based on the correlation analysis and PCA of multivariate statistical analysis theory. We studied the spatial variation and distribution characteristics about heavy metals using both the theory of geostatistics and GIS spatial interpolation method. At last, the heavy metal pollution was evaluated in the way of Nemerow Index and improved fuzzy evaluation method. It turned out that, 9 kinds of heavy metal elements in the soil of research area had a certain degree of enrichment, among them the average of Cd was 3.06 times as high as the background value, and its enrichment was most severe. The result of Nemerow Index showed that, the values of comprehensive pollution index of Cu, Cd and Pb respectively were 7.06, 6.10 and 5.54, and they all belonged to high levels of pollution. According to the results of correlation analysis and principal component analysis, Cu, Zn together with Pb, Cd were mainly affected by human factors, sewage irrigation was their common pollution factor, the pollution sources for the first two heavy metals included excessive use of chemical fertilizers and pesticides in agricultural production and the accumulation of long time, whereas pollution from northern coal mining and coal gangue piled up as well as plating, machinery manufacturing and other industrial pollution were the pollution sources of the latter two elements. Other elements (Co, Cr, Mn, Ni and As) were mainly influenced by natural factors such as parent material. Comprehensive evaluation results showed that, among the 70 points, 13 points had moderate pollution, 23 points belonged to light pollution, 28 points were at alert level, 6 points were in the safe range. From the perspective of spatial distribution, high value areas of heavy metal contents were mainly concentrated in towns of Zhuyouguan and Xufu. This showed that, sewage irrigation caused a certain degree of heavy metal pollution to local soil.

Key words: sewage irrigation areas; pollution source; fuzzy comprehensive evaluation; geostatistics; multivariate statistical analysis; spatial distribution

我国北方缺水地区引污水灌溉农田十分普遍^[1], 污水灌溉不仅能缓解农业用水紧张的压力,

收稿日期: 2016-07-28; 修订日期: 2016-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371395, 41601549); 龙口矿区及周边海岸带遥感监测研究项目(鲁勘字[2012]110号); 黄河三角洲高效生态经济区(潍坊)海咸水入侵调查与监控预警系统建设项目(鲁勘字[2011]14号)

作者简介: 李春芳(1989~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染, E-mail: chunfang890720@163.com

* 通信作者, E-mail: lvjianshu@126.com; wqy6420582@163.com

还可以提高土壤肥力,促进农作物高产,同时也解决城市污水排放问题. 经过长时间的积累,污水中重金属在土壤中富集,不但造成土壤污染,而且通过食物链、呼吸吸入、皮肤接触等途径直接危害人类健康^[2]. 作为判断土壤重金属来源的经典方法^[2],相关分析和主成分分析已经被广泛地应用^[3~13]. 变异函数拟合重金属的空间变异并用克里金插值预估未测点的重金属含量的地统计方法^[14~16],是研究重金属空间分布特征的常用方法,并能进一步解释重金属含量高值区的来源^[17~20]. 土壤重金属污染评价是对区域土壤污染水平总体的衡量,模糊综合评价中引入毒性系数能更好地反映重金属给人类健康带来的影响^[21].

龙口市作为胶东主要的农产品生产基地,以污水灌溉为主的北部平原区近年来随着工农业的发展土壤重金属不断积累,该区土壤中重金属的污染情况、主要来源以及对农田生态产生的影响等都是亟待解决的问题. 本研究对 2015 年 6 月采集的研究区 70 个土壤样点,利用地统计理论和 GIS 方法分析该区 9 种重金属的空间分布状况,结合相关分析和主成分分析判断土壤重金属的来源,并对该区重金属污染做出评价,旨在为当地的工农业绿色生产和生态文明建设提供参考和指导.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区设在山东省龙口市(东经 120°13′~120°44′,北纬 37°27′~37°47′)北部平原区,总面积

409 km²,其中灌区农用地面积约 280 km². 该地区属于温带季风性气候,三面环海,成土条件相同,土壤 pH 值为 6.5~7.5,成土类型包括棕壤土、褐土、风砂,以棕壤土为主,最大的河流是黄水河. 该区种植的农作物主要是小麦、玉米、苹果和葡萄,矿产资源丰富,有煤、金、铅锌、高岭土、氟石、砂矿等,多采矿、铸造、造纸等工业产业. 灌区建立于 1975 年伴随着改革开放的政策实施,龙口市工矿企业迅速发展,到 1984 年该区改为污水灌溉,污水灌溉历史已有 30 年,未处理的工业、生活排水通过黄水河、泳汶河及各支渠灌溉农田. 2002 年以后污灌区建设成再生水灌区,龙口、黄城两座污水处理厂排放的再生水同样经黄水河、泳汶河及各支渠进入农田.

1.2 样品采集与分析

首先根据土地利用现状图和实地勘察情况,采用蛇形布点法初步确定采样点位置. 实际采样的过程中,选择开阔的农田或者果园,以 30 m×30 m 为一个样方选取样方内对角线上的 5 个点,清理土壤表面,用木铲挖取 0~20 cm 的表层土壤. 去除土壤中的砾石、植物根系以及土壤动物等杂物,均匀混合这 5 个点的土壤,用四分法取 1 kg 装入干净布袋中贴好标签,记录 GPS 上的地理坐标、周围环境和植被类型,采样点的分布如图 1 所示.

土壤的化验在实验室内进行,首先将土壤放在木质平台上拣出其中杂物,在玛瑙研钵研磨后过 100 目尼龙筛,称取筛后的 0.500 0 g 土样检验重金属含量. 用 HNO₃-HCl-HClO₄ 微波消解土样,土壤消解结束后进行蒸发,接近干时冷却至常温常压,用超纯

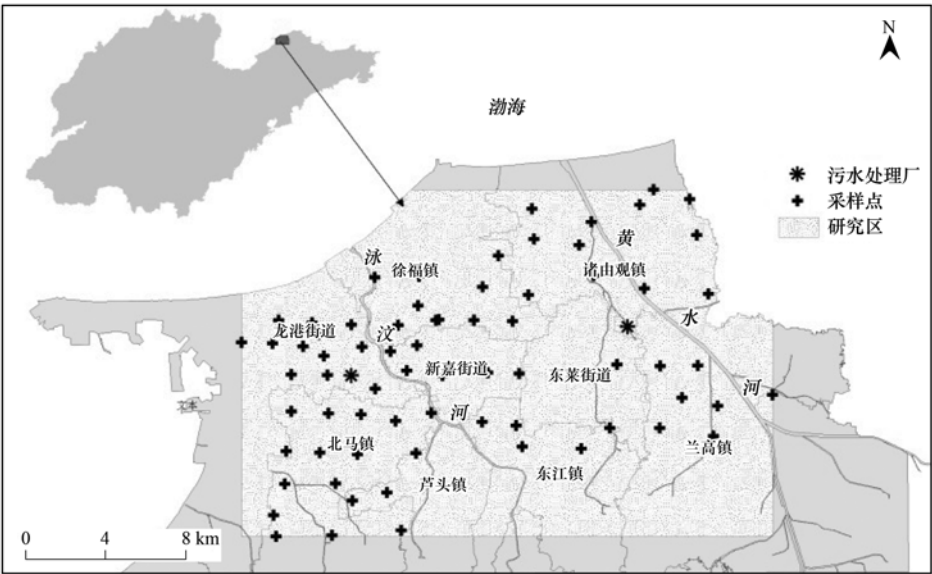


图 1 研究区采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the research area

水溶解并置于 50 mL 容量瓶中定容,采用原子荧光光谱法测定 As 元素含量,用石墨原子吸收分光光度法测定 Cd、Pb 的含量,其余 6 种元素 (Co、Cr、Cu、Mn、Ni 和 Zn) 采用火焰原子吸收分光光度法. 最后用国家土壤样品标准 (GBW07401) 对分析方法的准确度和精密度进行检验,结果符合监控要求^[2].

1.3 数据处理方法

土壤重金属含量数据统计分析采用 SPSS 20.0 软件;正态分布检验和空间变异分析利用 GS + 软件;空间分布克里格插值运用 ArcGIS 10.2 中的地统计模块 (Geostatistical Analyst Tools),采样点分布图与重金属污染程度分布图利用 ArcGIS 10.2 绘制.

1.4 土壤重金属污染评价方法

目前对于重金属污染的评价方法有很多,根据评价结果反映的主体可分为两类:以重金属元素为主体的评价方法和以采样点为主体的评价方法. 前一种方法主要有:单因子指数法、内梅罗指数法、富集因子法、地积累指数法和潜在生态危害指数法;后一种主要是基于模型的方法,包括:模糊综合评判、灰色聚类模型以及层次分析法等. 另外,随着地理信息技术的发展,基于 GIS 和地统计学的评价也正在逐渐被应用. 本文选用单因子及内梅罗指数法对每种重金属元素进行评价,又利用改进的模糊综合评判的方法对每个采样点做出了评价,最后结合 GIS 技术和地统计学的理论对以上两种方法做出的评价进行了分析和结果展示.

1.4.1 单因子及内梅罗污染指数法

单因子污染指数法是对单个污染因子的污染程度进行评价,它以土壤元素的背景值作为评价标准,其表达式为:

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

式中, P_i 为采样点某污染因子的污染指数值, C_i 为该污染因子的实际测定值, S_i 为该污染因子的背景标准值,本研究采用代杰瑞等^[22]于 2011 年对山东省东部的土壤地球化学研究所得到的土壤环境背景值. 若 $P_i > 1.0$,说明土壤中该重金属含量已超标,土壤已被污染;当 $P_i \leq 1.0$ 时,说明该重金属含量尚在背景值含量范围之内,目前未受污染; P_i 的值越大,表明该重金属含量污染越严重. 在单因子指数的基础上对重金属污染的综合评价方法——内梅罗指数法其计算公式为:

$$P = \sqrt{\frac{P_{i \max}^2 + P_{i \text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中, P 为采样点的内梅罗综合污染指数, $P_{i \max}$ 和 $P_{i \text{ave}}$ 为 i 因子污染指数的最大值和均值. 按照 $P \leq 0.7$, $0.7 < P \leq 1$, $1 < P \leq 2$, $2 < P \leq 3$ 和 $P > 3$ 将污染程度由低到高分安全、警戒线、轻污染、中污染和重污染共 5 类.

1.4.2 模糊综合评价的方法

改进了针对土壤重金属污染评价的模糊数学模型和评价因子权重的计算方法,提出基于污染物浓度和毒性的双权重因子的模糊综合评价法:

$$B = R \cdot W \quad (3)$$

式中, W 表示各评价因子对评价等级的隶属度; R 表示各评价因子的权重构成的向量; B 表示评价样品对评价等级的隶属度^[21].

首先,隶属度的刻画用 S 形函数表示:

$$W(x, a, b) = \begin{cases} 1 & x \leq S_{ij} \\ 2 \left[\frac{x - S_{ij}}{x - S_{ij+1}} \right]^2 & S_{ij} < x \leq \frac{S_{ij} + S_{ij+1}}{2} \\ 1 - 2 \left[\frac{x - S_{ij}}{x - S_{ij+1}} \right]^2 & \frac{S_{ij} + S_{ij+1}}{2} < x \leq S_{ij+1} \\ 0 & S_{ij+1} < x \end{cases} \quad (4)$$

式中, x 为污染因子的实测浓度; S_{ij} 为第 i 个污染因子的 j 级指标; S_{ij+1} 为第 i 个污染因子的 $j+1$ 级指标. 本次评价采用土壤重金属元素背景值和临界含量确定的评价标准如表 1.

表 1 土壤重金属污染程度分级标准^[21]/mg·kg⁻¹

污染因子	安全 (I)	警戒 (II)	轻污染 (III)	中污染 (IV)	重污染 (V)
Co	8.23	10.48	18	25	40
Cr	74.88	99.54	150	350	500
Cu	28.37	40.63	120	280	400
Mn	563	820	980	1 150	1 300
Ni	25.82	36.50	50	75	90
Pb	23.35	36.09	150	350	500
Zn	83.68	116.75	240	560	800
As	6.71	8.92	13	30	45
Cd	0.120 4	0.252 3	0.6	1.4	2

其次,各评价因子权重向量 R 的确定.

重金属污染评价权重的确定常用的方法是污染物浓度超标赋权法. 考虑到不同的重金属,污染物个体的毒性不同,污染物浓度超标赋权法对一些低浓度组分的毒性有掩盖,把重金属的毒性级别加到权重计算上来可以更好地反映重金属浓度和毒性的综合作用,本研究的重金属生物毒性指数参照林丽

钦^[23]关于应用毒理学安全评价数据推算重金属毒性系数的探讨来确定,如表 2 所示. 因此,可以考虑将污染物浓度和毒性级别加权叠加然后做归一化处理,其计算公式为:

$$r_i = \frac{C_i/f_i}{\sum_{i=1}^n C_i/f_i}$$

(5)

$$C_i = \frac{x_{ij}/\sum_{j=1}^m s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_{ij}}{\sum_{j=1}^m s_{ij}}}$$

(6)

表 2 重金属生物毒性指数^[23]

Table 2 Biological toxicity index of heavy metals									
污染因子	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	Cd
毒性指数	5	10	3	3	5	15	1	20	30

普通克里格插值作为一种无偏估计的方法,在每种重金属元素含量符合正态分布的情况下,可以模拟每种重金属的空间结构,并直观地展示重金属含量的空间分布,在此基础上还可以解释重金富集现象^[25]. 半变异函数与克里金法计算公式分别为:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]$$

(7)

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i)$$

(8)

式中, $\gamma(h)$ 为半变异函数, $N(h)$ 为样点对的个数, $Z(x_i)$ 与 $Z(x_i + h)$ 分别是区域化变量 $Z(x)$ 在空间位置 x_i 和 $x_i + h$ 上的观测值 $[i = 1, 2, \cdots, N(h)]$; $\hat{Z}(x_0)$ 为预测位置模拟值, λ_i 为第 i 个位置处的测量值的未知权重, N 为样点个数.

式中, x_i 为第 i 个污染因子的实测浓度; f_i 为第 i 个污染因子的毒性级别指数; r_i 为第 i 个污染因子的权重值. 并且:

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n r_i = 1$$

1.5 地质统计学方法

地质统计学简称地统计学,它是以区域化变量为理论基础,以变异函数为主要工具,研究自然现象的空间结构与变异的一门学科^[24]. 地统计方法在研究土壤重金属方面,将变异函数与普通克里格插值相结合,可以模拟重金属空间结构和空间变异.

2 结果与讨论

2.1 重金属含量统计分析

对 9 种重金属元素做描述性统计,结果如表 3 所示,土壤样本中除 Mn 元素以外其余 8 种重金属元素含量的均值都大于背景值,说明这些重金属元素极有可能在该区富集,人类活动对其造成了一定的影响. 9 种重金属按超标率由大到小的顺序依次为 Cd、Pb、As、Ni、Cu、Co、Cr、Zn、Mn,其中 Cd 的超标率达到了 100%,超标情况最为明显,样本均值是背景值的 3.06 倍,其它元素的均值和背景值的差别并不大,除 Mn 元素外的 7 种元素虽然超标但富集情况并不是特别严重.

表 3 土壤重金属含量统计特征

Table 3 Characteristics of soil heavy metal content									
元素	最大值 /mg·kg ⁻¹	最小值 /mg·kg ⁻¹	中值 /mg·kg ⁻¹	均值 /mg·kg ⁻¹	标准差	背景值 ^[22] /mg·kg ⁻¹	变异系数 /%	超标率 /%	K-S 检验 P 值
Co	19.7	5.7	11.5	11.8	2.6	11.0	22.2	65.7	0.191
Cr	108.1	31.6	61.5	61.4	14.9	56.2	24.3	64.3	0.825
Cu	193.4	14.6	22.7	29.7	24.6	19.6	82.6	68.6	0.000
Mn	888.8	229.3	447.3	461.7	110.5	552.0	23.9	11.4	0.602
Ni	74.6	12.3	28.2	29.4	8.8	23.5	29.9	85.7	0.036
Pb	195.7	11.4	30.4	36.1	23.5	25.4	65.0	98.6	0.000
Zn	187.7	29.4	58.4	62.7	24.2	56.1	38.5	62.9	0.006
As	20.48	4.55	7.72	8.04	2.29	6.30	28.5	87.1	0.395
Cd	0.87	0.14	0.33	0.33	0.11	0.108	33.3	100.0	0.818

变异系数是标准差的无量纲化的表达,能更好地反映重金属含量数据的波动情况,变异系数越大表明重金属含量受外界因素影响越大. 由表 3 可

知,9 种重金属元素的变异系数由大到小为: Cu (82.6%) > Pb (65.0%) > Zn (38.5%) > Cd (33.3%) > Ni (29.9%) > As (28.5%) > Cr

(24.3%) > Mn(23.9%) > Co(22.2%), Cu 的变异系数最大,它和 Pb 元素都属于强变异性,其变异程度高,重金属含量数据空间分布离散性大且分布不均匀,可能受人为因素的影响;其它 4 种元素的变异系数较小,变异程度较低样本数据的空间离散性较小,重金属含量空间分布较均匀。

2.2 重金属来源分析

多元统计分析方法将一类相关性较高的数据用一项综合指标代替,即简化了数据又客观实际地反映出数据之间的关联,是判断土壤重金属自然和认为来源的经典统计学方法^[20],相关分析和主成分分析相互验证,使得结果更符合客观实际。

2.2.1 土壤重金属相关性分析

重金属元素之间相互关联,并且通过元素间的相关性体现出来,有利于分辨重金属的来源。

表 4 是土壤重金属含量相关分析的结果,由相关矩阵可知 Cr-Co、Mn-Co、Co-Ni、Co-As、Cr-Mn、Cr-Ni、Cu-Zn、Mn-As、Pb-Cd 的相关系数分别是 0.830、0.910、0.628、0.577、0.778、0.769、0.634、0.610、0.648,并且通过了水平为 0.01 的显著性检验,这说明 Co、Cr、Mn、Ni、As 元素两两之间以及 Cu 和 Zn 之间、Pb 和 Cd 之间具有很强的相关性,重金属元素来源相似性较高,要更精确地判断重金属来源,需作进一步的验证分析。

表 4 重金属含量相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation analysis of heavy metal content

	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	As	Cd
Co	1								
Cr	0.830 **	1							
Cu	-0.115	-0.111	1						
Mn	0.910 **	0.778 **	-0.068	1					
Ni	0.628 **	0.769 **	-0.051	0.589 **	1				
Pb	0.227 *	0.266 *	-0.032	0.192	0.148	1			
Zn	0.058	0.215 *	0.634 **	0.145	0.493 **	0.039	1		
As	0.577 **	0.558 **	0.285 **	0.610 **	0.427 **	0.364 **	0.335 **	1	
Cd	0.204 *	0.395 **	0.138	0.269 *	0.219 *	0.648 **	0.259 *	0.310 **	1

1) * 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关

2.2.2 土壤重金属主成分分析

由表 5 看出根据污染物浓度提取了 3 个主成分因子,且主成分因子的累积贡献率为 80.5%,这说明用这 3 个主成分因子可以反映 9 种污染物的污染情况。第一主成分的贡献率为 42.3%,在 Cr、Co、Mn、Ni、As 的含量上的载荷较高,Cr 的载荷最高为 0.906,且每种重金属与其他 4 种的相关性都比较高,再加上这 5 种重金属的块金效应值,分析判断出第一主成分中载荷较高的这 5 种重金属可能受到相同的污染源影响。一般来讲,Cr 和 Ni 在土壤中的含量受成土母质的含量影响,而这两种元素在基性岩和超基性岩中的含量远远高于其它母质,根据 Alloway^[25]、Lv 等^[26]和 Cai 等^[27]的研究,在冲积平原为主的区域,化肥、农药以及有机肥料的使用对土壤中 Cr 和 Ni 含量的影响比土壤本底影响要小,我国土壤重金属污染中这两种元素的污染程度最低,且多数地区受到的人类活动影响不明显,Co 元素含量是由成土母质因素控制。结合研究区情况,第一主成分中 Cr、Co 和 Ni 等的来源为以成土母质为主的自然来源,污水灌溉对这些元素在土壤中的富集几乎没有影响。第二主成分的贡献率为

19.9%,其中 Cu 的载荷为 0.878,Zn 的载荷为 0.779,这两种元素在 0.01 水平上呈显著相关,杀菌类农药和水溶性肥料中含有一定的 Cu 和 Zn 元素^[28],研究区种植小麦等作物,多葡萄、苹果等果园,农民大量甚至过量地使用农药化肥,加上长时间的积累,使得重金属的富集效应更加明显。据姜萍等^[29]发现猪粪便中 Cu 和 Zn 的含量均较高,且两者作为牲畜饲料添加剂 95% 以上会随粪便排出^[30,31],因此,第二主成分主要代表了农业生产过程中使用农药和肥料的残留对土壤中重金属含量的影响,再加上灌溉水源中也含有一定量的 Cu 和 Zn,使得这两种元素在土壤中的积累更加明显。第三主成分的贡献率为 18.3%,Pb 的载荷最大为 0.809,且 Pb 与 Cd 在 0.01 水平上显著相关但与其它重金属的相关性并不强,结合变异系数和空间分布特征值判断这两种元素的富集主要受人为因素控制。研究区北部是煤矿区,长期开采过程中产生的废水携带一定量的重金属等污染物流入泳汶河,大量的煤矸石废渣经雨水冲刷淋溶导致的重金属迁移和粉尘在风力作用下的迁移都是这些土壤重金属的主要来源;另外研究区内多冶炼、电镀等工业企业,污灌

初期工厂废水未经处理直接排入黄水河及其支流,重金属在农田土壤中不断积累;近年来经处理的污水有机污染物的浓度明显降低,但重金属浓度降低较少,大量重金属随农业灌溉进入农田;因此,污水灌溉等人为因素是 Pb 和 Cd 在农田土壤中富集的主要原因.

表 5 重金属含量主成分分析

Table 5 Principal component analysis of heavy metal contents			
项目	第一主成分	第二主成分	第三主成分
Co	0.866	-0.347	-0.146
Cr	0.906	-0.211	-0.072
Cu	0.069	0.878	-0.206
Mn	0.866	-0.261	-0.151
Ni	0.786	-0.022	-0.293
Pb	0.430	0.123	0.809
Zn	0.388	0.779	-0.307
As	0.752	0.215	-0.001
Cd	0.504	0.312	0.671
方差贡献	3.810	1.789	1.646
贡献率/%	42.3	19.9	18.3
累积贡献率/%	42.3	62.2	80.5

2.3 重金属空间分布特征分析

本文根据地统计的理论,将变异函数拟合和克里金插值预测结合的方法应用到土壤重金属的空间结构和变异分析上来,以求更加直观地表示出重金属在空间上的分布特征,并以此为基础分析重金属的来源.

2.3.1 变异函数拟合

进行变异函数拟合和克里金插值的前提要求数据要符合正态分布,经 SPSS 软件分析,Co、Cr、Mn、As 和 Cd 符合正态分布,可直接进行半变异函数拟合和空间插值计算,其它 4 种元素需经过对数变换后再做拟合和插值. 研究区范围小且土壤类型基本一致,因此在 ArcGIS 中选择各向异性进行空间插值

分析. 变异函数通常有线性、指数、高斯和球状等理论模型^[32],在每种模型中,块金值 C_0 表示由非自然等人为测量误差影响的重金属非连续性随机的空间变异. C 是结构变异,表示自然因素对空间变异的影响程度;基台值 $C_0 + C$ 是随机性变异与结构性变异之和,表示系统内的总方差. $C_0/(C_0 + C)$ 为块金值与基台值之比称为块金效应,是随机变异占总体变异的比重,表示系统的空间变异程度,反映自然因素和人为因素对空间异质性的影响^[33]. 块金效应值小于 0.25 表示空间变异主要以结构性变异为主,各采样点具有很强的空间相关性,在 0.25 与 0.75 之间表明重金属具有中等空间相关性,大于 0.75 说明空间相关性较弱,变异主要由随机变异组成. 决定系数 R^2 表示变异函数模型的拟合精度,其值越接近于 1 越好.

表 6 是研究区土壤重金属变异函数拟合的模型和参数统计,根据各参数给出了 9 种重金属的最优变异函数模型,Ni、Mn、Cr 和 Cd 符合高斯模型,Cu 和 Zn 以球状模型的拟合效果最佳,而 Co、As 和 Pb 的最优函数是指数模型. 9 种元素的有效变程在 4 892 ~ 18 492 m 之间,且残差平方均接近于 0,决定系数在 0.517 以上,符合模型选择的要求. 分析每种元素的块金效应值,Ni、As 和 Mn 的分别是 0.033 0、0.154 3 和 0.140 0 均小于 0.25,可知每种重金属采样点之间的空间变异是以自然因素为主的结构性变异;Cr、Cu、Cd、Co 和 Zn 元素的块金效应值分别为 0.271 7、0.276 8、0.496 9、0.293 3、0.263 6,均介于 0.25 ~ 0.75 之间,说明这些重金属各样点为中等空间相关性,一方面受土壤母质、地质水文、地形、气候等因素影响,另一方面又受人为等非自然因素如矿区开采、污水灌溉、土地复垦等影响,但具体来源还需深入探索.

表 6 土壤重金属含量变异函数模型统计

Table 6 Variation function model of soil heavy metal content							
元素	模型选择	块金值 C_0	基台值 $C_0 + C$	块金效应 $C_0/(C_0 + C)$	有效变程 /m	残差平方 (RSS)	决定系数 (R^2)
Co	指数	0.025	0.069	0.293 3	18 110	0.024 7	0.795
Ni	高斯	0.001	0.03	0.033 0	4 892	0.000 4	0.780
As	指数	0.462	2.994	0.154 3	8 670	0.013 6	0.728
Mn	高斯	0.0063	0.045	0.140 0	5 095	0.002 8	0.597
Cr	高斯	0.033	0.046	0.271 7	5 719	0.002	0.569
Cu	球形	0.023	0.128	0.276 8	10 492	0.011	0.912
Pb	指数	0.085	0.436	0.185 0	6 900	0.042	0.517
Cd	高斯	0.013	0.103 2	0.496 9	7 494	0.002	0.779
Zn	球形	0.012	0.044	0.263 6	6 160	0.003	0.576

2.3.2 土壤重金属含量的普通克里金插值

根据上述变异函数拟合的结果和参数,本文选用普通克里金方法进行空间插值预测,在 ArcGIS

10.2 的支持下得到研究区 9 种重金属的空间分布特征,如图 2。

从图2可以看出,9种重金属中Cd和Pb的空

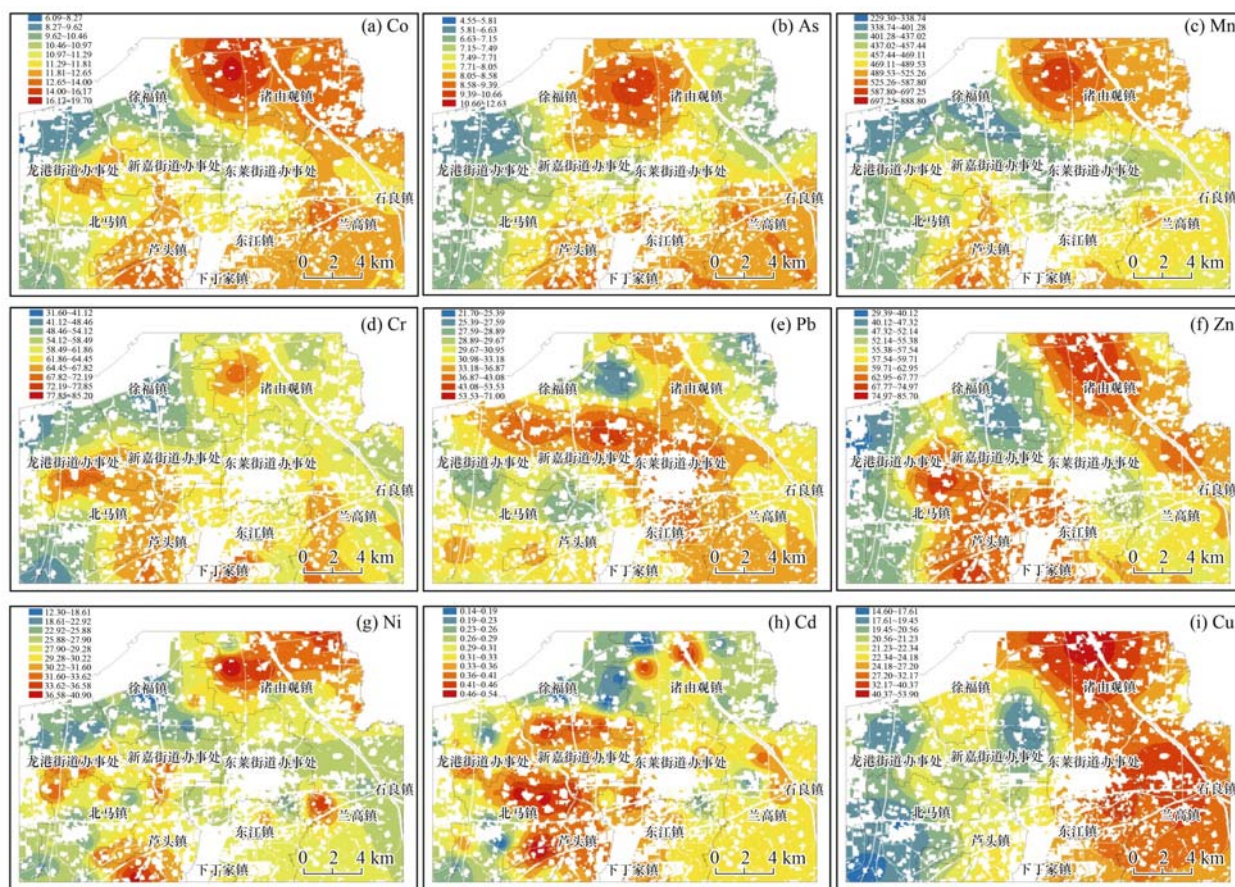


图2 9种重金属的空间分布特征

Fig. 2 Spatial distribution characteristics of 9 kinds of heavy metals

间分布格局基本一致,最高值出现在新嘉街道办事处与徐福镇交汇处,整个东莱街道办事处的污染物含量都较高。随着城市不断向外扩张,该区交通线密集,大量新的工业园区在这里建造,交通排放和工业污染导致了 Pb 和 Cd 在此集聚^[34]。而这些地区农业灌溉前期主要来源于泳汶河河水,后期大部分为龙口污水处理厂的再生水,长时间的积累造成了土壤中 Pb 和 Cd 的富集。另外,由前文主成分分析 Pb 的这种片区状富集可能是由于工业排放等人为因素的影响,农业中含 Cd 磷肥和地膜的长期不恰当地使用也会造成土壤污染^[35]。整个东部地区 Cu 的浓度都比较高,而且它在第二主成分的载荷最高,经实地的采样调查发现,黄水河流经兰高镇和诸由观镇,河流两岸多苹果园和葡萄园,重金属 Cu 除来自这些果园中农药化肥的大量长期使用外,黄城污水处理厂排放到黄水河的再生水也加剧了土壤中 Cu 的积累。Zn 分布的区域性比较明显,集中分布在研

究区的东北部和西南部,东北部主要受龙口煤矿区开采带来的粉尘、煤矸石及洗煤水造成的污染,黄水河河水进行的污水灌溉对 Zn 的富集也产生一定影响;西南地区是农业生产中化肥农药的利用以及生活污水灌溉所致,生活垃圾的堆积使得 Zn 在这些地区富集。Cr 和 Ni 的高值区主要分布在芦头镇北马镇和龙港街道办事处,其它地区的含量均较低,这两种重金属在第一主成分的载荷均较高。第一主成分中载荷较高的其它 3 种重金属元素 (Co、As 和 Mn) 的空间布局类似,高值区都是北部的徐福镇和诸由观镇,超标率都在 30% 以下,其中 Mn 元素的样本均值低于当地的背景值,再次证明它们受人类活动影响很小,在北部地区的富集是由于该区的地质环境条件引起的;因此,研究区污水灌溉对土壤中 Cr、Ni、Co、As 和 Mn 含量影响并不明显。

2.4 重金属污染评价分析

利用单因子污染指数法和内梅罗指数法来评价

每种重金属的污染程度,用改进的模糊综合评判法评价每个样点的综合污染程度,指数法计算结果如表 7 所示. 从中可见,Cu 的污染指数最大,内梅罗指数达到了 7.06,它和 Cd、Pb 元素属于重污染程度,所以从污染物角度研究区内重金属 Cu、Cd 和

Pb 的污染程度最高;其次是 Zn、Ni 和 As,这 3 种重金属的污染指数在 0.524~3.175 范围内,且内梅罗指数在 2~3 之间,属于中污染程度;最后是 Co、Cr 和 Mn,其环境背景值较高,污染指数较小,再加上内梅罗指数均在 1~2 之间,属于轻度污染.

表 7 土壤重金属污染评价

元素	单因子污染指数			内梅罗指数	污染程度	背景值 /mg·kg ⁻¹
	最小值	最大值	平均值			
Co	0.52	1.79	1.07	1.47	轻污染	11.0
Cr	0.56	1.92	1.10	1.56	轻污染	56.20
Cu	0.74	9.87	1.52	7.06	重污染	19.60
Mn	0.42	1.61	0.84	1.28	轻污染	552.0
Ni	0.52	3.18	1.25	2.41	中污染	23.5
Pb	0.45	7.70	1.42	5.54	重污染	25.4
Zn	0.53	3.35	1.12	2.49	中污染	56.1
As	0.72	3.25	1.28	2.47	中污染	6.3
Cd	1.26	8.06	3.05	6.10	重污染	0.108

根据前述的模糊综合评判的方法将污染物的毒性系数加权到污染权重的计算上来,结合表 7,虽然由于 Cu 和 Pb 的污染物浓度较高导致其污染程度最高,但 Cu 和 Pb 的毒性系数较低,在利用模糊综合评判的方法计算得到的各采样点的污染程度并不高;同样 Zn 和 Cr 的污染程度虽然不高但毒性系数较大,模糊综合评判做出的各采样点的污染程度也不低;针对不同对象,不同的计算方法得到的结果存在差异,也是合理的. 对模糊综合评

判法得到的采样点污染程度进行统计分析知,研究区 70 个样点,13 个样点重金属污染达到了中污染的程度,23 个样点属于轻污染,28 个样点处于警戒范畴,只有 6 个样点是安全的. 从而可以判断研究区虽然受到了污染,但污染的程度并不是很严重. 从空间分布上如图 3,研究区东北部诸由观镇和西部龙港街道办事处的污染程度相对来说比较高,北马镇的污染处于警戒程度,该区应严格控制,防止污染.

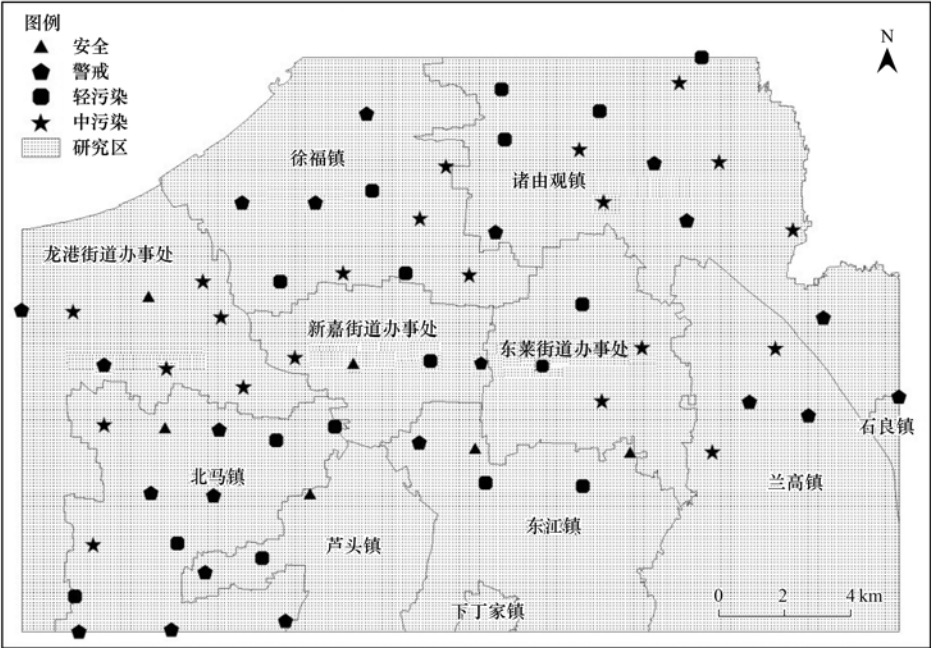


图 3 模糊综合评价结果
Fig. 3 Fuzzy comprehensive evaluation results

3 结论

(1)污水灌溉区农田土壤除 Mn 元素以外其余 8 种重金属含量均值都超过当地土壤环境背景值, Cd、Pb 富集状况明显,其它 6 种元素虽有一定程度的富集却尚未达到污染的程度。

(2)土壤中重金属 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的富集是由人为因素引起的,Pb 和 Cd 主要来自工业生产过程中产生的污染,Cu 和 Zn 则源于农药化肥的过度使用,污水灌溉加剧了这 4 种元素的积累;其它元素的积累则受成土母质等自然因素的影响较大。

(3)在空间分布上,研究区中西部和东北部的污染比较严重,其它地区的污染程度较轻。结合污染物来源分析,污水灌溉增大了这些地区重金属污染的程度。

(4)基于指数法显示,每种元素都有一定程度的污染,Cu 的污染指数最大,其次是 Cd 和 Pb,它们都属于重度污染,Ni、As 和 Zn 属于中度污染,其它元素属于轻污染。根据模糊综合评判法得到的结果,研究区重金属污染大部分处于轻污染和警戒程度,相关部门应根据重金属污染的来源及时采取措施,防止污染程度进一步加深。

参考文献:

- [1] 辛术贞,李花粉,苏德纯.我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律[J].农业环境科学学报,2011,30(11): 2271-2278.
Xin S Z, Li H F, Su D C. Concentration characteristics and historical changes of heavy metals in irrigation sewage in China [J]. Journal of Agro-environment Science, 2011, 30(11): 2271-2278.
- [2] 吕建树,张祖陆,刘洋,等.日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J].地理学报,2012,67(7): 971-984.
Lv J S, Zhang Z L, Liu Y, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City[J]. Acta Geographica Sinica, 2012, 67(7): 971-984.
- [3] Salman S R, Abu Ruka'h Y H. Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan[J]. Environmental Geology, 1999, 38(3): 265-270.
- [4] Inigo V, Andrades M, Alonso-Martirena J I, et al. Multivariate statistical and GIS-based approach for the identification of Mn and Ni concentrations and spatial variability in soils of a humid Mediterranean environment: La Rioja, Spain[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 222(1): 271-284.
- [5] Liu W X, Li X D, Shen Z G, et al. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary [J]. Environmental Pollution, 2003, 121(3): 377-388.
- [6] Qishlaqi A, Moore F, Forghani G. Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 374-384.
- [7] Zhang C B, Wu L H, Luo Y M, et al. Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: role of pollutant migration and soil physicochemical properties[J]. Environmental Pollution, 2008, 151(3): 470-476.
- [8] Šajn R, Halamić J, Peh Z, et al. Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 110(3): 278-289.
- [9] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. Environmental Pollution, 2001, 114(3): 313-324.
- [10] Borůvka L, Vacek O, Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils [J]. Geoderma, 2005, 128(3-4): 289-300.
- [11] 章明奎,王浩,张慧敏.浙东海积平原农田土壤重金属来源辨识[J].环境科学学报,2008,28(10): 1946-1954.
Zhang M K, Wang H, Zhang H M. Distinguishing different sources of heavy metals in soils on the coastal plain of Eastern Zhejiang Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(10): 1946-1954.
- [12] 赵彦锋,郭恒亮,孙志英,等.基于土壤学知识的主成分分析判断土壤重金属来源[J].地理科学,2008,28(1): 45-50.
Zhao Y F, Guo H L, Sun Z Y, et al. Principle component analyses based on soil knowledge as a tool to indicate origin of heavy metals in soils[J]. Scientia Geographica Sinica, 2008, 28(1): 45-50.
- [13] 谢小进,康建成,李卫江,等.上海宝山区农用土壤重金属分布与来源分析[J].环境科学,2010,31(3): 768-774.
Xie X J, Kang J C, Li W J, et al. Analysis on heavy metal concentrations in agricultural soils of Baoshan, Shanghai [J]. Environmental Science, 2010, 31(3): 768-774.
- [14] Diodato N, Ceccarelli M. Multivariate indicator Kriging approach using a GIS to classify soil degradation for Mediterranean agricultural lands[J]. Ecological Indicators, 2004, 4(3): 177-187.
- [15] Wackernagel H. Multivariate geostatistics [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [16] Alary C, Demougeot-Renard H. Factorial kriging analysis as a tool for explaining the complex spatial distribution of metals in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 593-599.
- [17] Nanos N, Rodríguez Martín J A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain)[J]. Geoderma, 2012, 189-190: 554-562.
- [18] 张海珍,唐宇力,陆骏,等.西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征[J].环境科学,2014,35(4): 1516-1522.
Zhang H Z, Tang Y L, Lu J, et al. Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu scenic area[J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1516-1522.
- [19] 王幼奇,白一茹,王建宇.引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例[J].环境科

- 学, 2014, **35**(7): 2714-2720.
- Wang Y Q, Bai Y R, Wang J Y. Distribution of Soil heavy metal and pollution evaluation on the different sampling scales in farmland on Yellow river irrigation area of Ningxia: a case study in Xingqing county of Yinchuan city[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2714-2720.
- [20] Lu A X, Wang J H, Qin X Y, *et al.* Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2012, **425**: 66-74.
- [21] 窦磊, 周永章, 王旭日, 等. 针对土壤重金属污染评价的模糊数学模型的改进及应用[J]. 土壤通报, 2007, **38**(1): 101-105.
- Dou L, Zhou Y Z, Wang X R, *et al.* Improvement and application of a fuzzy mathematical model for assessment of heavy metal pollution in soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, **38**(1): 101-105.
- [22] 代杰瑞, 庞绪贵, 喻超, 等. 山东省东部地区土壤地球化学基准值与背景值及元素富集特征研究[J]. 地球化学, 2011, **40**(6): 577-587.
- Dai J R, Pang X G, Yu C, *et al.* Geochemical baselines and background values and element enrichment characteristics in soils in eastern Shandong Province[J]. Geochimica, 2011, **40**(6): 577-587.
- [23] 林丽钦. 应用毒理学安全评价数据推算重金属毒性系数的探讨[A]. 见: 2009 重金属污染监测、风险评价及修复技术高级研讨会论文集[C]. 青岛: 中华环保联合会, 2009.
- [24] Goovaerts P. Geostatistics for natural resources evaluation[M]. New York: Oxford University Press, 1997.
- [25] Alloway B J. Heavy metals in soils (2nd ed.) [M]. London: Chapman and Hall, 1995.
- [26] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, *et al.* Distinguishing anthropogenic and natural sources of trace elements in soils undergoing recent 10-year rapid urbanization: a case of Donggang, Eastern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(14): 10539-10550.
- [27] Cai L M, Xu Z C, Ren M Z, *et al.* Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, **78**: 2-8.
- [28] 于文金, 邹欣庆. 王港潮滩重金属 Pb、Zn 和 Cu 积累规律及污染评价[J]. 地理研究, 2007, **26**(4): 809-820.
- Yu W J, Zou X Q. The accumulation law and pollution estimation of heavy metals of Pb, Cu and Zn from Wanggang tidal flat[J]. Geographical Research, 2007, **26**(4): 809-820.
- [29] 姜萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(5): 942-947.
- Jiang P, Jin S Y, Hao X Z, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables[J]. Journal of Agro-environment Science, 2010, **29**(5): 942-947.
- [30] 朱亦君, 郑袁明, 贺纪正, 等. 猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价[J]. 应用生态学报, 2008, **19**(12): 2751-2756.
- Zhu Y J, Zheng Y M, He J Z, *et al.* Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in Northeast China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, **19**(12): 2751-2756.
- [31] 闫秋良, 刘福柱. 通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染[J]. 家禽生态, 2002, **23**(3): 68-70.
- Yan Q L, Liu F Z. Reduction environmental pollution of animal production by adjustment of nutrition[J]. Ecology of Domestic Animal, 2002, **23**(3): 68-70.
- [32] Panagopoulos T, Jesus J, Antunes M D C, *et al.* Analysis of spatial interpolation for optimising management of a salinized field cultivated with lettuce [J]. European Journal of Agronomy, 2006, **24**(1): 1-10.
- [33] Yasrebi J, Saffari M, Fathi H, *et al.* Evaluation and comparison of Ordinary Kriging and Inverse Distance Weighting methods for prediction of spatial variability of some soil chemical parameters [J]. Research Journal of Biological Sciences, 2009, **4**(1): 93-102.
- [34] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 土壤有效态 Cd、Cu、Pb 的分布特征及影响因素研究[J]. 地理科学, 2010, **30**(2): 254-260.
- Zhong X L, Zhou S L, Li J T, *et al.* Soil available Cd, Cu, Pb distribution characteristic and its influencing factors[J]. Scientia Geographica Sinica, 2010, **30**(2): 254-260.
- [35] 杜习乐, 马建华, 吕昌河, 等. 污灌农田土壤动物及其对重金属污染的响应——以开封市化肥河污灌区为例[J]. 地理研究, 2010, **29**(4): 617-628.
- Du X L, Ma J H, Lv C H, *et al.* Soil animals and their responses to soil heavy metal pollution in sewage irrigated farmland: a case study of the sewage irrigated area of Huafei River, Kaifeng City[J]. Geographical Research, 2010, **29**(4): 617-628.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)