

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

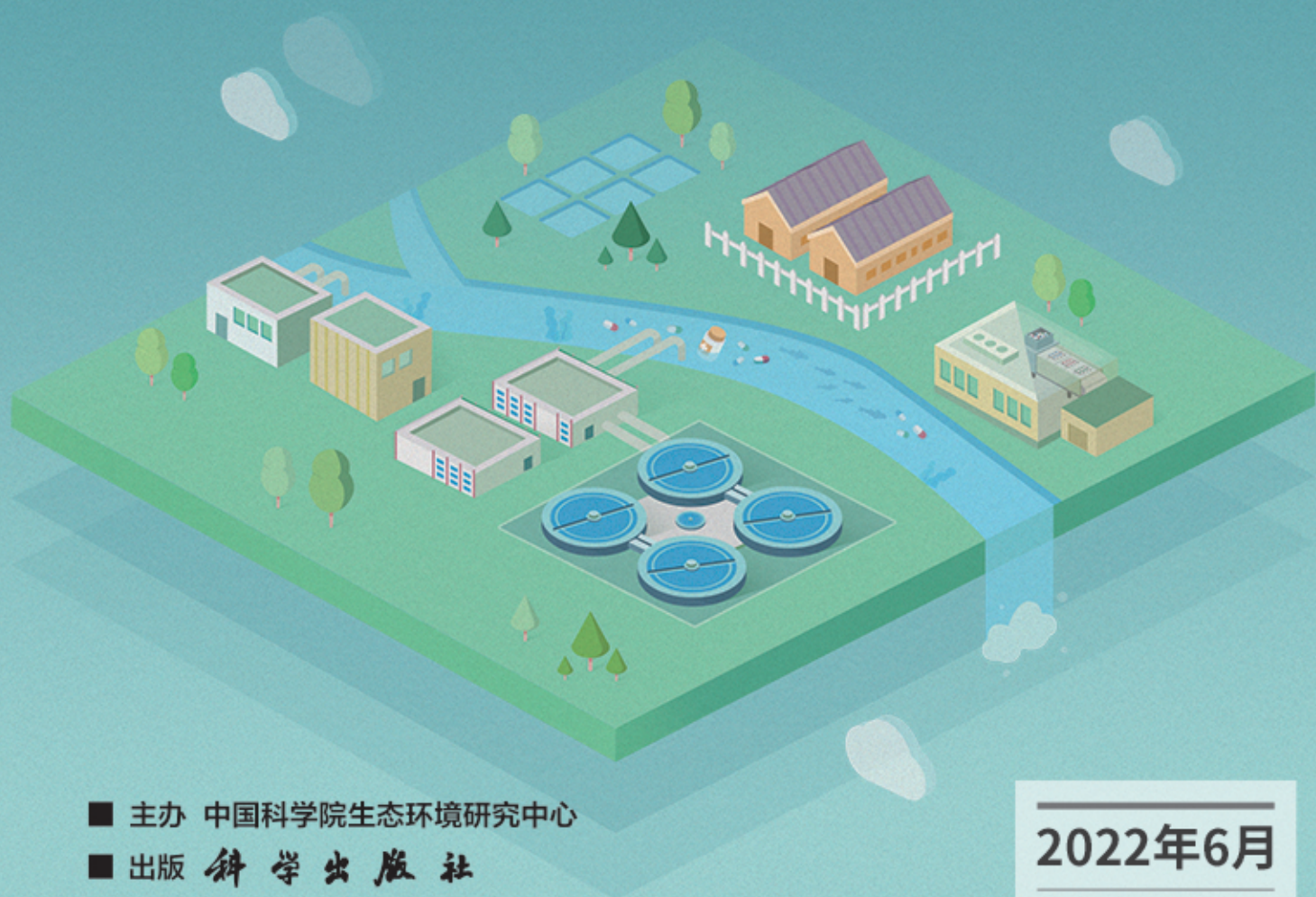
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价

武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年6月

第43卷 第6期
Vol.43 No.6

目次

COVID-19 管控期间气象条件变化对京津冀 PM _{2.5} 浓度影响	邱雨露, 陈磊, 朱佳, 马志强, 李梓铭, 郭恒, 唐颖潇 (2831)
新冠疫情管控措施对郑州市 PM _{2.5} 浓度、粒径分布、组分和来源的影响	黄兵役, 王申博, 和兵, 薛若雨, 高更宇, 张瑞芹 (2840)
COVID-19 管控期间苏州市 PM _{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析	缪青, 杨倩, 吴也正, 魏恒, 周民锋, 张晓华, 邹强 (2851)
2015 ~ 2019 年南京北郊碳质气溶胶组成变化	谢添, 曹芳, 章炎麟, 林煜棋, 范美益, 宋文怀, 鲍孟盈, 项妍琨, 赵祝钰, 杨笑影, 谢锋, 张煜炯, 俞浩然, 张子金, 邢佳莉 (2858)
基于受体和化学传输的综合模型解析重庆 PM _{2.5} 来源	彭超, 李振亮, 曹云攀, 蒲茜, 方维凯, 王晓宸, 汪凌韬 (2867)
保定市冬季 PM _{2.5} 的氧化潜势特征及其影响来源分析	吴继炎, 杨池, 张春燕, 范美益, 吴爱坪, 章炎麟 (2878)
南京江北新区 PM _{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征及其来源	关璐, 丁铖, 张毓秀, 胡建林, 于兴娜 (2888)
广西十万大山背景点 PM _{2.5} 中非极性有机气溶胶组成及来源解析	邢佳莉, 曹芳, 王谦, 张煜炯, 章炎麟 (2895)
大气多环芳烃区域迁移转化模型比较与关键影响因素: 以京津冀地区为例	张馨露, 刘世杰, 韩美丽, 苏超, 张志鹏, 马琳琳, 李洋, 程苗苗 (2906)
基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因	唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 丁净, 樊文雁, 杨旭, 韩素芹 (2917)
天津市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及气象影响分析	肖致美, 李源, 孔君, 李鹏, 蔡子颖, 高璟, 徐虹, 戴运峰, 邓小文 (2928)
2016 ~ 2020 年山东省空气质量时空分布特征及影响因素分析	周梦鸽, 杨依, 孙媛, 张凤英, 李永华 (2937)
河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化	晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 秦凯, 张瑞芹 (2947)
热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响	赵伟, 吕梦瑶, 卢清, 高博, 梁小明, 刘明, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (2957)
武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源	苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 全继宏, 祁士华 (2966)
运城市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 张强, 王姝涛, 马俊杰, 刘新罡 (2979)
我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁	范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕 (2987)
长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价	武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌 (2996)
内蒙古东北部地区地下-地表饮用水源多环芳烃污染特征与风险	张坤峰, 昌盛, 付青, 樊月婷, 王思瑞, 孙兴滨, 王山军 (3005)
不同尺度土地利用方式对地表水环境质量的影响及驱动机制	宋静雯, 张学霞, 姜东旸, 赵丞豪, 李鹏飞 (3016)
高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素	李桂芳, 杨恒, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 陈安强, 张丹 (3027)
青海湖沉积物重金属分布及其潜在生态风险分析	张雅然, 车霏霏, 付正辉, 许野, 李薇 (3037)
东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价	赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 卢少勇, 王涛, 张森霖, 国晓春, 张静, 弥启欣, 刘晓贺, 宋书峰 (3048)
湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险	刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒, 李晓秀, 王圣瑞 (3058)
长三角一体化示范区青浦区水体表层沉积物有机质分布特征、来源解析及污染评价	张智博, 段艳平, 涂耀仁, 罗鹏程, 高峻 (3066)
香溪河流域微塑料的分布特征及其迁移规律分析	陈圣盛, 李卫明, 张坤, 熊伟唯, 张续同, 刘子健 (3077)
城市水体微塑料垂向分布下附着细菌群落结构和功能响应	陈玉芳, 闫振华, 张燕, 赵海洲 (3088)
2015 ~ 2020 年洪泽湖浮游植物群落结构及其环境影响因子	屈宁, 邓建明, 张祯, 蔡永久, 龚志军, 李明 (3097)
嘉兴南湖不同湖区浮游植物群落结构特征与环境因子关系	王雅雯, 李迎鹤, 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 韩松 (3106)
近 20 年来广东省农业面源污染负荷时空变化与来源分析	葛小君, 黄斌, 袁再健, 王栋栋, 王泉泉, 陈佳村, 谢真越 (3118)
长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制	谭少军, 刘洋, 朱小婕, 刘荷, 邵景安, 邓华 (3128)
高分辨率数据驱动的流域非点源污染输出风险评估方法	顾晶晶, 冶涛涛, 董甲平, 蒋云钟, 曹引, 赵红莉 (3140)
不同面源强度影响下城市河流溶解性有机质光谱特征变化	陈旭东, 高良敏 (3149)
生态沟渠-生物滞留池组合控制农村径流污染	石雷, 杨小丽, 吴青宇, 王亦铭, 徐佳莹 (3160)
不同水力扰动强度对老化 PSMPs 在泥水两相间迁移的影响	吴香香, 艾萍, 李大鹏 (3168)
北京市中心城区屋面径流污染特征及来源分析	席玥, 郭婧, 陶蕾, 田颖, 陈吉吉, 吴悦, 徐藤, 荆红卫, 刘保献 (3177)
不同植被绿色屋顶径流水质年际变化特征	章孙逊, 张守红, 葛德, 闫婧, 杨航, 王任重远, 魏良怡, 张成玉 (3187)
可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制	曹丝雨, 许路, 付权超, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3195)
4 种典型抗生素在反硝化体系中的去除特性	唐佳, 陈茜, 覃牧川, 唐溪, 唐崇俭 (3204)
农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制	龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 孙雅菲, 秦秦, 周斌, 薛永 (3211)
腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析	李芸, 崔楠, 熊星星, 黄志远, 李泽兵, 王东亮, 李朝明, 许丹, 李军 (3221)
2000 ~ 2020 年西南地区植被 NDVI 对气候变化和人类活动响应特征	徐勇, 黄雯婷, 窦世卿, 郭振东, 李欣怡, 郑志威, 靖娟利 (3230)
黄河三角洲湿地不同植被类型下土壤营养元素空间分布及其生态学特征	孙德斌, 栗云召, 于君宝, 杨继松, 杜朝红, 孙丹丹, 凌越, 马元庆, 周迪, 王雪宏, 赵佳怡 (3241)
青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析	温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 吴小娟, 郝云庆, 刘伟, 印红玲, 方淑红 (3253)
西南典型“退耕还林”区土地利用/覆被变化对土壤中硒及重金属含量的影响	刘永林, 刘属灵, 吴梅, 田兴磊, 刘双燕 (3262)
贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价	张倩, 韩贵琳 (3269)
南丹盆地东部山区土壤锆分布特征及其影响因素分析	董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 温皓天, 严明疆, 杨振京 (3278)
神农架川金丝猴栖息地重金属污染特征及风险评价	严佳莉, 于紫玲, 余辉亮, 向明灯, 王传华 (3288)
石灰泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复	许璐, 周春海, 刘梅, 孔辉, 李元, 黄志红 (3299)
水稻磷盈亏对镉吸收转运的影响	谭文韬, 霍洋, 周航, 仇银燕, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (3308)
改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应	罗会龙, 陈娟, 张云慧, 袁贝, 杨宾, 张昊, 杜平 (3315)
土壤真菌群落对五台山亚高山草甸退化的响应	罗正明, 赫磊, 刘晋仙, 胡砚秋, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (3328)
小麦与不同作物多样化轮作对土壤真菌群落的影响	靳海洋, 岳俊芹, 闫雅倩, 张德奇, 杨程, 张素瑜, 李向东, 邵运辉, 方保停, 王汉芳, 秦峰 (3338)
重庆农田土壤有机碳稳定性同位素空间分布特征	廖宇琴, 龙娟, 木志坚, 文首鑫, 李翠莲, 杨志敏, 赵秀兰 (3348)
长江三角洲 2018 年土壤 NO 排放特征	廖加强, 薛金, 王文锦, 朱永慧, 朱安生, 黄凌, 王杨君, 李莉 (3357)
基于多源数据的城市扩张中热环境演变及响应	梁建设, 白永平, 杨雪蕊, 高祖桥, 李玲蔚, 张春悦, 王倩 (3365)
《环境科学》征订启事 (3004) 《环境科学》征稿简则 (3047) 信息 (3252, 3298, 3327)	

贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价

张倩¹, 韩贵琳^{2*}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083)

摘要: 采用 BCR 分步提取法对普定喀斯特关键带不同土地利用方式下土壤重金属(如 Cd、Cr、Zn、Fe、Ni 和 Mn)的分布及其形态进行分析, 评估了重金属的生物有效性以及生态环境潜在风险. 结果表明, 土壤重金属 Fe、Zn、Cr 和 Ni 主要以残渣态的形式存在, 不易被生物所利用; 而 Cd 和 Mn 的有效态含量较高, 有较强的迁移性和生物有效性. 普定土壤中丰富的有机质有利于重金属 Cd、Fe、Cr 和 Ni 的可氧化态转化, Ni、Fe 和 Mn 的可氧化态倾向于富集在土壤大团聚体内. 风险评估指数法(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)评估结果显示, 普定土壤表现出轻微生态危害, 土壤中大部分重金属(除 Cd)对生态环境有较低的风险, 耕地和弃耕地中 Cd 对环境构成的风险更高, 与施肥和喷洒农药等活动造成土壤中外源金属元素输入有关.

关键词: 重金属; 化学形态; 普定喀斯特关键带; 风险评估; 土地利用方式

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)06-3269-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202107233

Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province

ZHANG Qian¹, HAH Gui-lin^{2*}

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction method was used to analyze the distribution and chemical fractions of soil heavy metals (i.e., Cd, Cr, Zn, Fe, Ni, and Mn) under different land uses from the Puding karst critical zone, and the bioavailability and potential ecological risk of these heavy metals were evaluated. The results showed that the Fe, Zn, Cr, and Ni mainly were concentrated in residual fractions and not likely to be absorbed by organisms, whereas the available fractions of Cd and Mn were in higher concentration, which retained strong potential migration and bioavailability. The richer organic matter in Puding soil might have promoted the transformation of oxidizable speciation of Fe, Ni, Cr, and Cd. The oxidizable forms of Fe, Mn, and Ni tended to accumulate in macro-aggregate soil. The risk assessment of RAC and RSP showed that the Puding karst soil was at slight ecological risk, and most heavy metals (except Cd) were at low risk to the ecological environment. Among the five land use types, the environmental risk of Cd in cropland and abandoned farmland was higher, which was mainly related to the input of Cd caused by fertilization, spraying pesticides, and other agricultural activities.

Key words: heavy metals; chemical fraction; Puding karst critical zone; risk assessment; land uses

随着现代农业生产和采矿业的发展,我国土壤重金属污染问题逐渐显现,重金属在土壤中不容易被微生物分解,具有持久性和毒性,在土壤中累积,被植物吸收并富集在生物体内,进而危害人体健康^[1~6]. 有研究发现重金属污染可以引起动物或人类的肝损伤、神经毒性、癌症和心脏疾病等一系列疾病^[7]. 土壤中重金属对环境的污染不仅与其总量有关,更高程度上由土壤重金属赋存形态的分布决定^[8~11],因为土壤中不同化学形态的重金属具有不同的生物毒性、迁移性和生物有效性. 因此,为更准确和有效地评价不同土地利用下土壤重金属污染程度,对土壤重金属赋存形态的分析尤为重要^[12~14].

喀斯特是碳酸盐溶蚀形成的一种特殊地貌,占地球陆地表面的 15%^[15,16],喀斯特生态环境脆弱,土壤贫瘠,土壤主要表现为风化层薄、孔隙度高和分布不均,导致其承载能力弱和迁移灵活等特点^[17,18]. 普定喀斯特关键带观测站位于贵州省中心区域,具有典型的喀斯特岩溶地质背景,生态环境较

为脆弱,由于成土物质来源少,地表土层较薄,土壤贫瘠,退化严重,可耕地面积有限^[19,20]. 目前面临的环境问题,一方面,由于土壤贫瘠,人们过度依赖化肥和农药的使用,导致耕地质量下降、受到污染;另一方面,对矿产资源的盲目性开采,导致土壤和大气环境污染,生态环境破坏问题日益严重^[21]. 迄今为止,国内有关喀斯特地区土壤的研究,主要集中于土壤微量元素总含量、土壤水文效应、土壤微生物、土壤酶和土壤有机碳等,对不同土地利用下土壤剖面重金属及其化学形态的研究尚不充分^[22~26].

本文以普定喀斯特关键带为研究对象,系统地研究喀斯特关键带不同土地利用下土壤重金属(Cr、Ni、Zn、Cd、Fe 和 Mn)空间分布特征. 采用 BCR 逐级提取法对土壤重金属的形态进行分析,揭

收稿日期: 2021-07-28; 修订日期: 2021-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325010, 41661144029)

作者简介: 张倩(1984~),女,博士,主要研究方向为环境地球化学,
E-mail: zhangqian@igsrr.ac.cn

* 通信作者, E-mail: hanguilin@cugb.edu.cn

示这些重金属元素的存在形式,并利用潜在生态风险指数法和风险评估指数法评估研究区潜在的生态环境风险,以期为喀斯特地区生态环境保护和土地管理提供基础知识。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省安顺市普定县陈旗河流域($26^{\circ}15'40'' \sim 26^{\circ}15'55''\text{N}$, $105^{\circ}43'31'' \sim 105^{\circ}44'45''\text{E}$),流域气候为亚热带季风湿润型,多年平均气温(MAT)为 15°C ,平均降水量大约为 $1\,200\text{ mm}$,其中雨季(5~10月)占全年的 75% 左右。流域东、南、北面环山,西面部分开阔,是典型的岩溶洼地地形,流域的土壤主要以碳酸盐岩风化的石灰土为主。采集了 3 种土地利用方式下的 5 个土壤剖面,包括耕地、林地和草地,其中林地有两个剖面分别为灌丛林地和次生林地,耕地有两个剖面分别为耕地和弃耕地。采样点见图 1, 5 个土壤剖面采样点分别为 L1(草地)、L2(弃耕地)、L3(耕地)、M1(灌丛林地)和 M2(次生林地)。

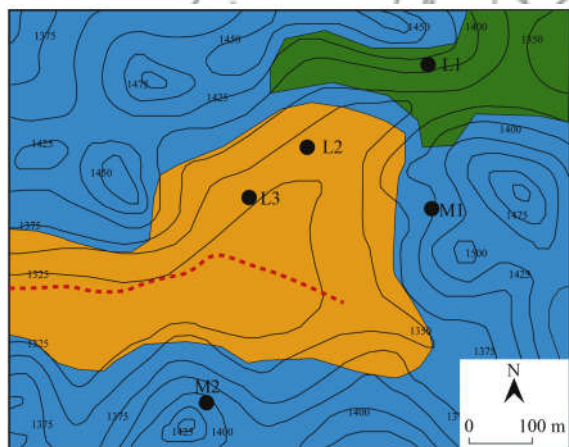


图 1 采样点示意

Fig. 1 Location of sampling sites

1.2 采样与分析方法

土壤样点按照不同土地利用方式(次生林、灌木丛、草地、耕地和弃耕地)设计,选取采样点的一个完整面作为采样剖面,剖面深度介于 $60 \sim 80\text{ cm}$ 之间,剖面深度 30 cm 以上,间隔 10 cm 采集土层样品, 30 cm 以下,间隔 20 cm 。同时采集研究区岩石样品。

土壤和岩石样品采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 8900, 美国)测定重金属元素含量,重金属元素的最低检出限为 $0.08 \sim 0.12\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用国家标准物

质中心生产的 GBW07404 作为标准物质,样品消解后所有测定元素回收率范围为 $95.1\% \sim 104.5\%$,相对标准偏差均小于 5% 。

土壤重金属形态的分析采用改进的 BCR 流程^[26],可交换态(F1)采用 $30\text{ mL } 0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{COOH}$ 提取;可还原态(F2):采用 $30\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 提取;可氧化态(F3):用 $5\text{ mL } 8.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 消解后,再用 $25\text{ mL } 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CHCOONH}_4$ 提取;残渣态(F4):采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解。以上步骤中的提取液和消解液均采用 ICP-MS 测定重金属含量。

土壤重金属形态的分析过程采用国家标准物质中心生产的 GBW07427 作为标准物质,土壤中重金属形态的回收率公式如下:

$$\text{回收率} = \frac{c_{F1} + c_{F2} + c_{F3} + c_{F4}}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 为土壤全量的含量, c_{F1} 、 c_{F2} 、 c_{F3} 和 c_{F4} , 分别为土壤中 F1、F2、F3 和 F4 这 4 种形态的含量。土壤重金属 Cd、Cr、Zn、Fe、Ni 和 Mn 的回收率范围为 $84\% \sim 113\%$ 。

1.3 风险评估

1.3.1 潜在生态风险指数法

潜在生态危害指数(RI)评价法^[27]是瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年建立的一套评价重金属污染和生态环境的危害程度的方法。该方法不仅考虑了某一特定环境中不同污染物的影响,同时消除重金属背景值所带来的差异,可以综合反映多种污染物的综合影响,是目前应用很广泛的一种评估方法^[28]。公式如下:

$$C_r^i = C_k^i / C_n^i \quad (2)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i \quad (3)$$

$$\text{RI} = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

式中, C_k^i 为土壤重金属的实测值, C_n^i 为土壤重金属元素参比值,参比值选择贵州省土壤环境背景值^[29]; E_r^i 为单个重金属潜在风险指数; RI 为潜在生态风险综合值; T_r^i 为重金属元素毒性响应系数,重金属毒性系数分别为 $\text{Cd}=30$ 、 $\text{Cu}=5$ 、 $\text{Pb}=5$ 、 $\text{Ni}=5$ 、 $\text{Cr}=2$ 和 $\text{Zn}=1$ 。

1.3.2 风险评估指数法

重金属的形态分布是评估土壤中重金属潜在迁移转化和生物有效性的重要指标^[30]。风险评估指数法(RAC)是由 Perin 等^[31]基于重金属不同赋存形态的结合力强弱而提出的,并广泛应用于评价重金属的生物可利用性程度和其环境风险^[32],其定义为重金属弱酸提取态的质量分数,计算方法为:

$$RAC = (c_i/c_o) \times 100\% \tag{5}$$

式中, c_i 为样品中某重金属弱酸提取态浓度, c_o 为样品中该重金属总量浓度. 当 $RAC < 1\%$ 时, 重金属的生物可利用性程度极低, 对环境无风险; 当 $1\% < RAC < 10\%$ 时, 生物可利用性程度低, 对环境低风险; 当 $10\% < RAC < 30\%$ 时, 生物可利用性程度中等, 对环境中等风险; 当 $30\% < RAC < 50\%$ 时, 生物可利用性程度高, 对环境为高风险; 当 $RAC > 50\%$ 时, 为极高风险^[33].

1.3.3 次生相与原生相分布比值法

次生相与原生相分布比值法(RSP)是基于土壤形态对土壤中重金属的污染程度的评价^[34]. 其计算公式如下:

$$K_{RSP} = M_{SEC}/M_{PRIM} \tag{6}$$

式中, K_{RSP} 为污染程度, M_{SEC} 为次生相(非残渣态)中重金属含量, M_{PRIM} 为土壤中原生相(残渣态)中重金属含量. K_{RSP} 小于 1 视为无污染, 1~2 为轻度污染, 2~3 为中度污染, 大于 3 为重度污染.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属分布特征

土地壳元素丰度(UCC)与母岩、土壤和地表水等各层元素丰度密切相关, 是地壳岩石各元素含量的加权平均值, 本文选择 UCC 元素丰度作为参考标准值, 评估普定喀斯特流域母岩和土壤剖面中元素的富集与亏损. 结果显示, 土壤中 Cr、Mn、Fe、Ni、Zn 和 Cd 相对于 UCC 的富集系数分别为 1.11、1.13、0.91、0.48、1.07 和 3.76, Ni 显示明显亏损, Cd 显著富集, 说明所述土壤在形成过程中由于元素的化学性质不同发生淋失和富集是有差异的.

普定喀斯特关键带土壤中 Cr、Mn、Fe、Ni、Zn 和 Cd 的含量相对于研究区石灰岩的富集系数分别为 9.39、25.08、7.84、3.23、1.80 和 0.52, 由此可见土壤中重金属元素(除了 Cd)相对于岩石产生较大程度的富集, 主要是次生作用引起富集. 值得注意的是 Cd, 土壤中 Cd 的含量明显低于石灰岩, 说明土壤中高含量的 Cd 除了受土地利用方式的影响, 同时与地质背景密切相关.

普定喀斯特关键带草地(L1)和弃耕地(L2)、耕地(L3)、灌丛林地(M1)和次生林地(M2)表层土壤重金属 Cr、Mn、Fe、Ni、Zn 和 Cd 的含量见表 1. 不同土地利用方式下土壤表层中 Cd、Mn 和 Fe 含量明显高于贵州省土壤环境背景值^[29], 尤其是耕地中, 所有重金属元素的含量均高于环境背景值. 5 种土地利用方式下, Cr、Fe、Ni 和 Zn 在耕地土壤中含量相对较高, 次生林地中含最低, 灌丛林地、弃耕地和草地中重金属含量差别不明显. 部分重金属在耕地表层富集. 与施肥和喷洒农药等活动造成外源金属元素输入有关; 重金属在次生林地中含偏低, 由于次生林地土壤中有有机质成分高, 有机络合物与 Cr、Ni、Fe 和 Zn 络合后更易溶解流失, 导致这些重金属的浓度下降. Cd 在次生林地中富集, 源于土壤有机质与 Cd 形成相对稳定的络合物, 降低了 Cd 的迁移性和活性^[35]. 重金属在土壤浅层含量相对较高, 随着剖面深度的加深其含量逐渐减少, 土层 30 cm 以上变化较明显; 普定浅层土壤重金属的积累与大气沉降密切相关, 耕地和弃耕地与施肥和喷洒农药相关, 深层土壤重金属的含量主要受到中国西南喀斯特流域的地质背景的影响^[36].

表 1 不同土地利用下表层土壤重金属的含量

Table 1 Content of heavy metals in the surface soil under different land uses

采样点	土地利用	$\omega(\text{Mn})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Fe})$ /g·kg ⁻¹	$\omega(\text{Cr})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Ni})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Zn})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Cd})$ /mg·kg ⁻¹
L1	草地	1 146	46	106	36	72	0.33
L2	弃耕地	1 184	49	107	42	78	0.38
L3	耕地	1 217	55	141	48	92	0.34
M1	灌丛林地	1 403	46	122	42	92	0.38
M2	次生林地	439	28	80	26	66	0.62

2.2 土壤不同形态重金属的空间分布特征

BCR 提取法把土壤重金属分为 4 类化学形态: 酸可提取态、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机结合态)和残渣态. 酸可提取态涵盖了可交换态和碳酸盐结合的形态, 该形态具有较强的迁移性, 可以直接被生物吸收利用. 残渣态的重金属主要存在于原生、次生矿物和硅酸盐等晶格中, 性质最为稳定, 在正常的自然条件下不易被释放, 难以为

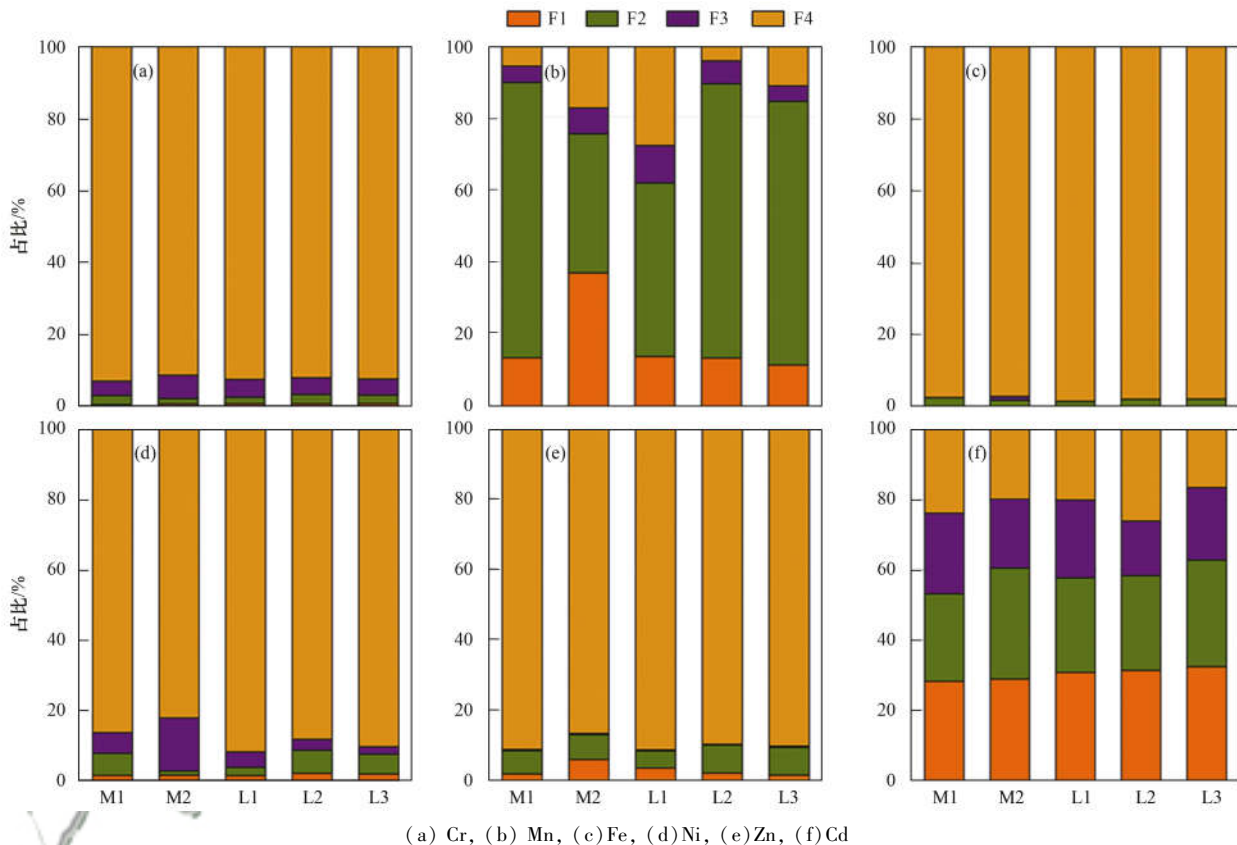
生物吸收利用, 在地表土壤生态环境中对食物链贡献较小.

重金属赋存的形态是研究土壤重金属地球化学行为的重要内容, 重金属在地表土壤中迁移、转化、循环过程以及环境效应与其形态的变化密切相关. 土壤重金属形态比总量的研究更为关键, 重金属化学形态的分布体现了其转化规律, 这有利于准确评估土壤重金属对环境的影响^[37,38]. 普定喀斯特土壤

重金属形态结果显示(图2),不同土地利用方式下,土壤剖面中同一重金属各形态含量的深度变化规律一致,但不同的重金属之间差异较大。

普定所有土壤中 Zn、Cr、Fe 和 Ni 的残渣态占总量的质量分数均高于 85%,说明这些重金属主要嵌入在矿物晶格中,不易迁移,不易被植物摄取利用,处于相对稳定状态.土壤中 Cr 和 Ni 主要以残渣

态存在,土壤铝硅酸盐矿物将它们固化,从而降低了它们的生物有效性^[39].除残渣态外,土壤中 Cr 和 Ni 可氧化态占总量相对较高,其中次生林地中最高,这与次生林地表层土壤中高含量的有机质有关^[40].土壤重金属可氧化态是金属阳离子与有机质中的络合物络合而成,因此土壤中有机质含量越高,越有利于 Cr 和 Ni 有机络合物形成。



(a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Ni, (e) Zn, (f) Cd
图2 不同土地利用的表层土壤重金属各形态的占比

Fig. 2 Percentage of metal speciation in surface soils under different land uses

普定土壤中 Mn 和 Cd 主要以非残渣态(除残渣态以外)形式存在,Mn 的非残渣态占比介于 72%~94% 之间,Cd 的占比介于 74%~84% 之间,说明这两种重金属在土壤中有较高的生物可利用性和可迁移性.普定土壤中 Cd 有效态含量最高,Cd 弱酸提取态比其它重金属占比都高,而且耕地和弃耕地弱酸提取态 Cd 浓度比其它土地利用略高.虽然 Cd 总量在耕地中并非最高,但是研究区犁地等农业活动可能导致可迁移性 Cd 含量高.前人研究发现^[41],长期使用化肥和有机肥显著提高农田土壤的金属元素的有效性.由于土壤重金属的弱酸提取态具有更强的迁移性和转化性^[42],容易被植物吸收,对生态环境造成更大的影响,对人类健康产生危害.因此,弱酸性条件下 Cd 的生物有效性极大,容易被植物吸收,对环境造成危害最大.Mn 也主要以非残渣态存在,其中灌丛林地、耕地和弃耕地中相对较高,说明

Mn 在这 3 种土地利用方式下具有更高的活性,更容易迁移.4 种金属形态中,可还原态的 Mn 含量最高,占比大部分高于 50%,这与 Mn 氧化物的溶解密切相关。

重金属元素形态在土壤剖面上的分布更直观地反映它们在土壤中的迁移和转化过程,普定土壤剖面中重金属形态的含量随土层深度呈现不同的变化趋势(图3).重金属 Ni、Cr、Zn 和 Fe 的弱酸提取态(F1)占比都很低,均小于 2%,表明这些重金属在石灰土中的释放能力都比较弱;Cd 的弱酸提取态占比最高,为 2%~28%.大部分重金属的弱酸提取态的浓度在土壤剖面上的变化情况相近,均是随着土层深度增加减少.不同重金属可还原态(F2)中,Mn 主要以可还原态占比最高,介于 48%~76% 之间.土壤纵向剖面上,表层至 30 cm 处,Zn、Cr、Cd 和 Ni 可还原态含量随着土层深度的增加而减少,而可还

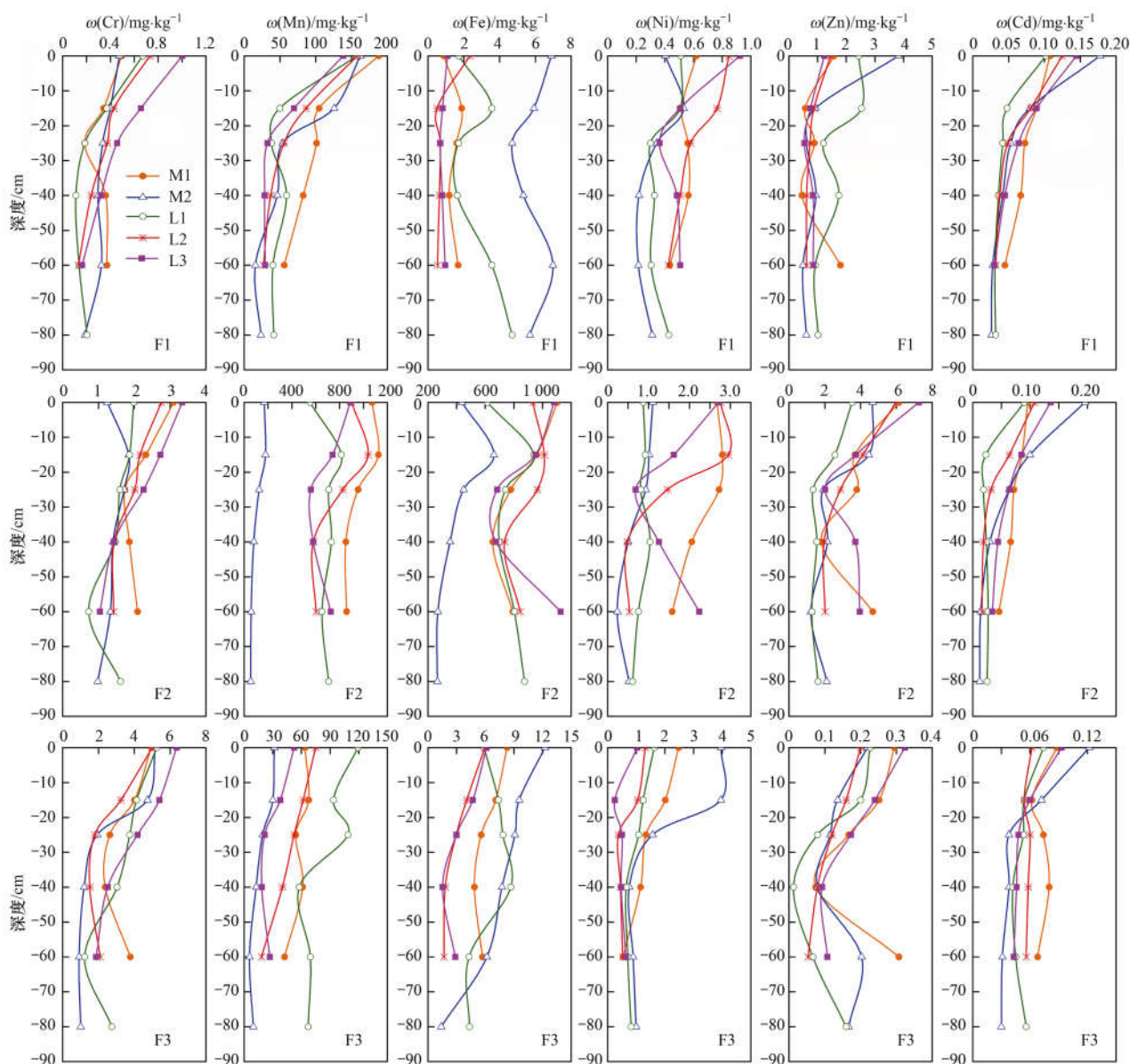


图3 不同土地利用土壤重金属形态的分布特征

Fig. 3 Distribution of metal speciation under different land uses

原态的 Mn 和 Fe 随土层深度的增加而呈现升高的趋势. 土壤重金属可氧化态(F3)中,可氧化态 Cd 占比最高,其次是 Mn、Ni 和 Cr, 重金属的可氧化态(F3)的含量从剖面表层到底层逐渐降低,表层到土层 30 cm 变化相对较明显.

2.3 土壤重金属形态与理化性质间的相关性

土壤重金属形态的分布和迁移规律受到污染源、地质背景等多种复杂条件的共同影响,本文研究了土壤理化性质对重金属形态的影响(表2). 土壤可氧化态的 Cr、Fe、Ni 和 Cd 与 SOC 呈显著正相关;弱酸提取态的 Mn、Zn、Cd 和 Fe 与 SOC 呈显著正相关;Zn-F1、Mn-F3 和 Mn-F2 与 pH 呈负相关;可氧化态的 Fe、Mn、Ni 和弱酸提取态的 Mn 和 Zn 与大团聚体比例呈显著正相关.

土壤有机质中富里酸和腐殖酸等含有大量的有

机配体,对重金属离子在土壤环境介质中的形态分布与迁移起着重要作用. 土壤有机质中络合官能团包括羰基、羧基和酚羟基等,螯合基团包括烯醇基、羧基、氨基和氢硫基等,这些官能团和螯合基团与重金属离子络合或螯合,可能增加重金属的溶解性,也可能增强吸附能力使其固定下来. 普定喀斯特不同土地利用下土壤中的有机碳(SOC)分布存在明显差异,其含量介于 $4.7 \sim 138.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. SOC 在浅层土壤中含量比深层明显较高,尤其是富含腐殖质的次生林地中 SOC 含量最高. SOC 与重金属形态的相关性分析显示,普定喀斯特土壤中可氧化态的 Cr、Cd、Fe、Ni 和弱酸提取态的 Fe、Mn、Cd、Zn 与 SOC 呈显著正相关,因此增加土壤有机质含量,有利于重金属 Fe、Ni、Cr 和 Cd 以可氧化态的形式存在.

表 2 土壤重金属赋存形态与理化性质的相关性分析¹⁾

Table 2 Correlation analysis between speciation and physical/chemical properties of soil heavy metals

	SOC	pH	大团聚体比例	Mn-t	Fe-t
Zn-F1	0.71	-0.47	0.45	0.14	-0.55
Ni-F1	0.11	0.15	0.01	0.52	0.29
Cr-F1	0.24	0.23	-0.16	0.12	-0.01
Cd-F1	0.72	0.01	0.19	0.15	-0.33
Mn-F1	0.65	-0.15	0.49	0.29	-0.36
Fe-F1	0.41	-0.11	0.35	-0.64	-0.57
Zn-F2	0.38	0.19	0.07	0.28	0.02
Ni-F2	0.09	0.13	0.15	0.60	0.25
Cr-F2	0.02	0.20	-0.14	0.41	0.08
Cd-F2	0.78	0.02	0.20	0.05	-0.40
Mn-F2	-0.22	-0.19	0.05	0.93	0.38
Fe-F2	-0.16	-0.17	-0.06	0.80	0.40
Zn-F3	0.23	0.19	0.07	0.20	-0.01
Ni-F3	0.88	-0.19	0.62	-0.14	-0.68
Cr-F3	0.46	-0.17	0.05	0.37	-0.22
Cd-F3	0.74	-0.09	0.34	0.29	-0.33
Mn-F3	0.05	-0.65	0.43	0.76	-0.06
Fe-F3	0.69	-0.37	0.61	-0.04	-0.84

1) Mn-t 和 Fe-t 分别表示 Mn 和 Fe 总含量

土壤 pH 通过改变有机质表面可以与重金属相结合的电荷和吸附位等来影响重金属形态的化学行为和分布情况. 由于 pH 值升高引起有机质的溶解度增加, 与重金属离子的络合能力增强, 大多数重金属有机态含量随 pH 值升高呈增加趋势. 普定土壤 pH 值介于 6.4~7.6 之间, pH 值与重金属形态之间相关性分析结果显示, 普定的土壤中大多数可氧化态重金属与 pH 的相关性并不显著, 可能与研究区有外源重金属输入有关. 普定土壤中弱酸提取态的 Zn 与 pH 呈显著负相关, 这与杨秀敏等^[43]的研究结果一致, 土壤中可交换态 Zn 和 Cd 的含量随着土壤 pH 值升高而降低.

土壤团聚体是土壤结构的最基本单元, 团聚体的形成和稳定性对土壤的结构和组成具有重要作用, 土壤团聚体同时也是土壤肥力的基础, 是有机质积累和分解的聚集地, 影响土壤有机质的微生物分解速度和植物养分的吸收^[22]. 了解和掌握土壤各级团聚体含量和分布, 有利于阐明土壤理化性质以及土壤对植物营养成分的供应. 国内外对土壤团聚体的研究主要集中在明确各级微团聚体的作用、理化性质以及其对土壤有机碳、氮等营养元素的影响, 对土壤团聚体控制重金属迁移和转化机制的研究还不够深入, 土壤团聚体对重金属形态的影响研究更少^[44]. 普定喀斯特土壤大团聚体比例的范围为 50.0%~90.5%, 大部分土地利用下其含量随着剖面深度的增加而降低. 普定喀斯特土壤大团聚体与重

金属形态的相关性关系表明, 土壤可氧化态 Fe、Ni、Mn 和弱酸提取态的 Zn、Mn 的含量随大团聚体比例的增加而升高, 这与土壤中腐殖质与重金属离子的络合有关, 同时有机质丰富的土壤更有利于大团聚体形成^[44], 所以大团聚体和这些形态的重金属呈现出显著相关性.

土壤中铁锰氧化物 (如 Fe₂O₃ 和 MnO₂) 的含量影响重金属 F2 和 F3 形态之间的转化, 由于重金属在还原性环境中不稳定, 吸附在铁锰氧化物表面的重金属可在还原环境中逐步释放^[45]. 然而普定土壤中重金属各种形态与 Fe 和 Mn 总量相关性不大, 说明 Fe-Mn 氧化物对多数重金属有效态的分布的影响有限.

2.4 土壤重金属风险评价

普定喀斯特关键带土壤中单个重金属的潜在生态风险综合值 (RI) 按以下顺序降低: Cd > Cu > Ni > Pb > Cr > Zn (图 4), 除了次生林地表层土壤中的 Cd ($E_r = 59$), 对应的潜在生态环境风险值 (E_r) 均小于 40, 说明大多数重金属对生态环境有较低的风险. 不同土地利用下土壤潜在生态风险综合值 (RI) 的范围是 49~74, 说明普定土壤基本处于轻微生态危害.

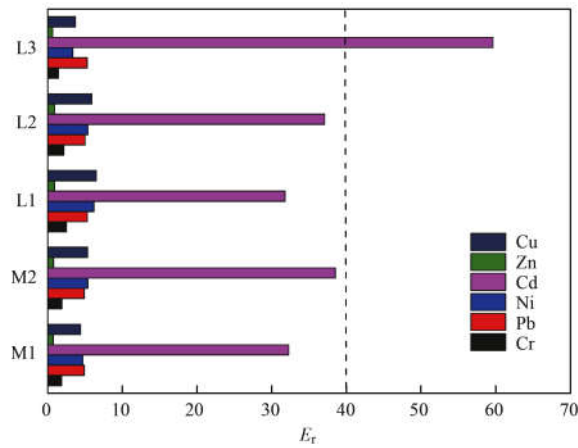


图 4 土壤重金属和潜在生态风险指数 (E_r)

Fig. 4 Potential ecological risk index (E_r) of soil heavy metals in soil

重金属风险评估指数 (RAC) 和次生相与原生相分布比值法 (RSP) 结果见图 5. RAC 结果显示, 5 种土地利用的土壤重金属 Cr、Zn 和 Ni 对环境低风险或不产生风险 ($RAC < 10\%$), 这些重金属具有较低的迁移性和生物利用性. Cd 对耕地土壤构成高风险 ($RAC > 30\%$), 对次生林地、灌丛林地、弃耕地和草地构成中风险 ($10\% < RAC < 30\%$). RSP 的评价结果与 RAC 一致, 不同土地利用土壤中 Cr、Zn 和 Ni 的 RSP 均小于 1, 说明这些金属元素对环境不

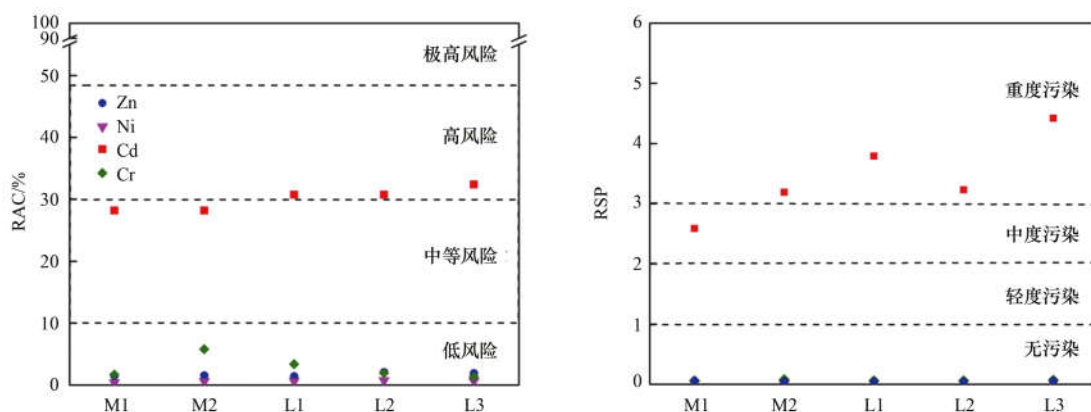


图5 不同土地利用下重金属风险评估指数(RAC)和次生相与原生相分布比值法(RSP)

Fig. 5 RAC and RSP of heavy metals under different land uses

产生污染;不同土地利用的Cd均对环境产生中度或重度污染,尤其是耕地中的Cd,污染程度最高。

普定喀斯特关键带不同土地利用下土壤均处于轻微生态危害,重金属Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb和Ni对生态环境有较低的风险。而Cd对不同土地利用下土壤环境构成一定程度的风险,其由大至小顺序为:耕地>弃耕地/草地>灌丛林地/次生林地,这与耕地土壤中施肥、喷洒农药等活动造成外源金属元素输入有关。土壤中Cd较高的生物可利用性和迁移性增加了食物链的生物积累和生物放大,对生物体乃至人类健康造成潜在的危害^[42]。

3 结论

普定喀斯特关键带土壤重金属Fe、Ni、Cr和Zn的残渣态占总量的质量分数最高,均超过85%,说明这些重金属迁移能力差;Cd和Mn的有效态成分最高,具有较高的生物有效性和迁移性。大部分重金属的有效态在浅层土壤中的含量更高,并随着剖面深度的增加逐渐减少。普定土壤有机质含量增加有利于Cr、Cd、Fe和Ni的可氧化态转化,土壤大团聚体更容易富集可氧化态的Ni、Mn和Fe。大部分重金属(如Fe、Cu、Zn、Cr、Pb和Ni)具有较低的迁移活性,对普定生态环境有较低的风险,而Cd对耕地构成高生态风险,对弃耕地、草地、灌丛林地和次生林地构成中风险。

参考文献:

- [1] Elamin M E M O, Bradberry S, Dear J W. Poisoning by metals [J]. *Medicine*, 2020, **48**(3): 205-207.
- [2] Li Y E, Shen R, Wu H N, *et al.* Liver changes induced by cadmium poisoning distinguished by confocal Raman imaging [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, **225**, doi: 10.1016/j.saa.2019.117483.
- [3] Okhovat A A, Ansari B, Basiri K, *et al.* Neuromuscular manifestations of lead poisoning in opium and herbal users in Iran [J]. *Revue Neurologique*, 2020, **176**(10): 856-863.
- [4] Wu W, Wu P, Yang F, *et al.* Assessment of heavy metal

pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 53-61.

- [5] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 690-700.
- [6] 叶脉, 张景茹, 张路路, 等. 广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5579-5588.
- [7] Ye M, Zhang J R, Zhang L L, *et al.* Transfer factor and health risk assessment of heavy metals in a soil-crop system in a high incidence area of nasopharyngeal carcinoma, Guangdong [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5579-5588.
- [8] Kobayashi E, Okubo Y, Suwazono Y, *et al.* Association between total cadmium intake calculated from the cadmium concentration in household rice and mortality among inhabitants of the cadmium-polluted Jinzu River basin of Japan [J]. *Toxicology Letters*, 2002, **129**(1-2): 85-91.
- [9] Oyeyiola A O, Olayinka K O, Alo B I. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **172**(1-4): 319-327.
- [10] Hu B, Guo P Y, Su H T, *et al.* Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals under different planting patterns in mangrove restoration wetlands in Jinjiang, Fujian, China [J]. *Ecological Engineering*, 2021, **166**, doi: 10.1016/j.ecoleng.2021.106242.
- [11] Jayarathne A, Egodawatta P, Ayoko G A, *et al.* Assessment of ecological and human health risks of metals in urban road dust based on geochemical fractionation and potential bioavailability [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **635**: 1609-1619.
- [12] Gabarrón M, Zornoza R, Martínez-Martínez S, *et al.* Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation [J]. *Chemosphere*, 2019, **218**: 266-272.
- [13] Cai S W, Zhou S Q, Wu P, *et al.* Speciation and bioavailability of metals in sediments from a stream impacted by abandoned mines in maoshi town, Southwest of China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, **103**(2): 302-307.
- [14] Liu B X, Luo J, Jiang S, *et al.* Geochemical fractionation, bioavailability, and potential risk of heavy metals in sediments of the largest influent river into Chaohu Lake, China [J].

- Environmental Pollution, 2021, **290**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118018.
- [14] 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 等. 青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4422-4431.
- Du H L, Wang Y, Wang J S, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in typical watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau [J]. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4422-4431.
- [15] Zhao M, Zeng C, Liu Z H, *et al.* Effect of different land use/land cover on karst hydrogeochemistry: a paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China[J]. Journal of Hydrology, 2010, **388**(1-2): 121-130.
- [16] Han G L, Tang Y, Liu M, *et al.* Carbon-nitrogen isotope coupling of soil organic matter in a karst region under land use change, Southwest China [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, **301**, doi: 10.1016/j.agee.2020.107027.
- [17] 阮玉龙, 李向东, 黎廷宇, 等. 喀斯特地区农田土壤重金属污染及其对人体健康的危害[J]. 地球与环境, 2015, **43**(1): 92-97.
- Ruan Y L, Li X D, Li T Y, *et al.* Heavy metal pollution in agricultural soils of the Karst areas and its harm to human health [J]. Earth and Environment, 2015, **43**(1): 92-97.
- [18] Qu R, Han G L. The Grain for Green Project may enrich the mercury concentration in a small Karst catchment, Southwest China[J]. Land, 2020, **9**(10), doi: 10.3390/land9100354.
- [19] 刘丛强, 郎赞超, 李思亮, 等. 喀斯特生态系统生物地球化学过程与物质循环研究: 重要性、现状与趋势[J]. 地学前缘, 2009, **16**(6): 1-12.
- Liu C Q, Lang Y C, Li S L, *et al.* Researches on biogeochemical processes and nutrient cycling in karstic ecological systems, southwest China: a review[J]. Earth Science Frontiers, 2009, **16**(6): 1-12.
- [20] 阮玉龙, 连宾, 安艳玲, 等. 喀斯特地区生态环境保护与可持续发展[J]. 地球与环境, 2013, **41**(4): 388-397.
- Ruan Y L, Lian B, An Y L, *et al.* Ecological environment protection and sustainable development in the Karst areas[J]. Earth and Environment, 2013, **41**(4): 388-397.
- [21] 朱恒亮, 刘鸿雁, 龙家寰, 等. 贵州省典型污染区土壤重金属的污染特征分析[J]. 地球与环境, 2014, **42**(4): 505-512.
- Zhu H L, Liu H Y, Long J H, *et al.* Pollution characteristics of heavy metals in soils in typical contaminated areas, Guizhou Province[J]. Earth and Environment, 2014, **42**(4): 505-512.
- [22] Liu M, Han G L, Zhang Q. Effects of agricultural abandonment on soil aggregation, soil organic carbon storage and stabilization: results from observation in a small karst catchment, Southwest China[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, **288**, doi: 10.1016/j.agee.2019.106719.
- [23] 刘雯雯. 喀斯特植被恢复不同阶段土壤微生物组成及氮磷土壤酶对生境响应[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- Liu W W. Soil microbial composition and response of nitrogen and phosphorus soil enzymes to habitat in different stages of Karst vegetation restoration[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [24] 戴明宏, 张军以, 王腊春, 等. 岩溶地区土地利用/覆被变化的水文效应研究进展[J]. 生态科学, 2015, **34**(3): 189-196.
- Dai M H, Zhang J Y, Wang L C, *et al.* A review on impacts of land use/land cover change on water resources in karst areas[J]. Ecological Science, 2015, **34**(3): 189-196.
- [25] Tang Y, Han G L. Characteristics of heavy metals in soils under different land use in a typical karst area, Southwest China[J]. Acta Geochimica, 2017, **36**(3): 515-518.
- [26] Zhang Q, Han G L, Xu X L. Reforestation impacted soil heavy metal fractionation and related risk assessment in the Karst area, Southwest China [J]. Forests, 2021, **12**(7), doi: 10.3390/f12070891.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [28] 张丁, 黄容, 高雪松. 山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析[J]. 环境科学, 2022, **43**(2): 946-956.
- Zhang D, Huang R, Gao X S. Spatial characteristics and potential ecological risk factors of heavy metals in cultivated land in transition zone of mountain plain[J]. Environmental Science, 2022, **43**(2): 946-956.
- [29] 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.
- [30] Moore F, Nematollahi M J, Keshavarzi B. Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr-bay-Iran [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, **187**(1), doi: 10.1007/s10661-014-4117-7.
- [31] Perin G, Craboledda L, Lucchese L, *et al.* Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination [A]. In: Lakkas T D (Ed.). Heavy Metals in the Environment [M]. Edinburgh: CEP Consultants, 1985.
- [32] 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 2003-2015.
- Zhou Y L, Yang Z B, Wang Q L, *et al.* Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil-crop system in Xiong'an new district[J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 2003-2015.
- [33] Cao C, Zhang Q, Ma Z B, *et al.* Fractionation and mobility risks of heavy metals and metalloids in wastewater-irrigated agricultural soils from greenhouses and fields in Gansu, China [J]. Geoderma, 2018, **328**: 1-9.
- [34] 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 等. 典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3913-3923.
- Tang S Q, Liu X J, Yang K, *et al.* Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area[J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3913-3923.
- [35] 吉玉碧. 贵州省农业土壤中镉的污染现状与分析研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [36] Zhang Q, Han G L, Liu M, *et al.* Spatial distribution and controlling factors of heavy metals in soils from Puding Karst critical zone observatory, southwest China [J]. Environmental Earth Sciences, 2019, **78**(9), doi: 10.1007/s12665-019-8280-6.
- [37] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- Li C F, Cao J F, Lv J S, *et al.* Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health [J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- [38] Adebisi F M, Ayeni D A. Chemical speciation, bioavailability

- and risk assessment of potentially toxic metals in soils around petroleum product marketing company as environmental degradation indicators[J]. *Petroleum Research*, 2021, doi: 10.1016/j.ptlrs.2021.08.006.
- [39] Gasparatos D, Mavromati G, Kotsovilis P, *et al.* Fractionation of heavy metals and evaluation of the environmental risk for the alkaline soils of the Thriassio plain: a residential, agricultural, and industrial area in Greece[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(2): 1099-1108.
- [40] Ouyang W, Shan Y S, Hao F H, *et al.* Differences in soil organic carbon dynamics in paddy fields and drylands in northeast China using the CENTURY model[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, **194**: 38-47.
- [41] 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 等. 长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2469-2479.
- Xia W J, Zhang L F, Liu Z B, *et al.* Effects of long-term application of chemical fertilizers and organic fertilizers on heavy metals and their availability in reddish paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2469-2479.
- [42] Nemati K, Bakar N K A, Abas R, *et al.* Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 402-410.
- [43] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. *中国矿业*, 2017, **26**(6): 79-83.
- Yang X M, Ren G M, Li L X, *et al.* Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship [J]. *China Mining Magazine*, 2017, **26**(6): 79-83.
- [44] Jastrow J D, Miller R M, Boutton T W. Carbon dynamics of aggregate-associated organic matter estimated by carbon-13 natural abundance[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, **60**(3): 801-807.
- [45] García G, Muñoz-Vera A. Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, **100**(1): 249-263.



CONTENTS

Impacts of Changes in Meteorological Conditions During COVID-19 Lockdown on PM _{2.5} Concentrations over the Jing-Jin-Ji Region	QIU Yu-lu, CHEN Lei, ZHU Jia, <i>et al.</i> (2831)
Influence of COVID-19 Prevention and Control Measures on PM _{2.5} Concentration, Particle Size Distribution, Chemical Composition, and Source in Zhengzhou, China	 HUANG Bing-yi, WANG Shen-bo, HE Bing, <i>et al.</i> (2840)
Concentration Variation and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} During COVID-19 Control in Suzhou	MIAO Qing, YANG Qian, WU Ye-zheng, <i>et al.</i> (2851)
Changes in Carbonaceous Aerosol in the Northern Suburbs of Nanjing from 2015 to 2019	XIE Tian, CAO Fang, ZHANG Yan-lin, <i>et al.</i> (2858)
Source Apportionment of PM _{2.5} Based on Hybrid Chemical Transport and Receptor Model in Chongqing	PENG Chao, LI Zhen-liang, CAO Yun-qing, <i>et al.</i> (2867)
Analysis on the Characteristics of Oxidation Potential and Influence Sources of PM _{2.5} in Baoding City in Winter	WU Ji-yan, YANG Chi, ZAHNG Chun-yan, <i>et al.</i> (2878)
Pollution Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Nitrogen in PM _{2.5} in Jiangbei New Area, Nanjing	GUAN Lu, DING Cheng, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2888)
Organic Aerosols and Source Analysis of Fine Particles in the Background of Shiwanda Mountain, Guangxi	XING Jia-li, CAO Fang, WANG Qian, <i>et al.</i> (2895)
Comparison of Regional Transportation and Transformation Models of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Research on Key Influencing Factors: Take the Beijing-Tianjin-Hebei Region as Example	ZHANG Xin-lu, LIU Shi-jie, HAN Mei-li, <i>et al.</i> (2906)
Exploring Formation of Ozone in Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region Using Process Analysis	TANG Ying-xiao, YAO Qing, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics and Meteorological Factors of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, LI Yuan, KONG Jun, <i>et al.</i> (2928)
Spatio-temporal Characteristics of Air Quality and Influencing Factors in Shandong Province from 2016 to 2020	ZHOU Meng-ge, YANG Yi, SUN Yuan, <i>et al.</i> (2937)
Trend Changes in Ozone Pollution and Sensitivity Analysis of Ozone in Henan Province	YAN Yang-yang, YIN Sha-sha, HE Qin, <i>et al.</i> (2947)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in the Pearl River Delta in Autumn	ZHAO Wei, LÜ Meng-yao, LU Qing, <i>et al.</i> (2957)
Real-time Composition and Sources of VOCs in Summer in Wuhan	SU Wei-feng, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2966)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City	WEN Xiao-yu, ZHAO Wen-ting, LUO Shu-zhen, <i>et al.</i> (2979)
Neonicotinoid Insecticides Threaten Surface Waters at the National Scale in China	FAN Dan-dan, LIU Hong-ling, YANG Liu-yan (2987)
Spatiotemporal Distribution and Risk Assessment of Pharmaceuticals in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River	 WU Jun-mei, WEI Lin, PENG Jing-qian, <i>et al.</i> (2996)
Pollution Characteristics and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Underground and Surface Drinking Water Sources in Northeast Inner Mongolia	 ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, FU Qing, <i>et al.</i> (3005)
Impact of Land Use Types at Different Scales on Surface Water Environment Quality and Its Driving Mechanism	SONG Jing-wen, ZHANG Xue-xia, JIANG Dong-yang, <i>et al.</i> (3016)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Nitrogen and Its Driving Factors	LI Gui-fang, YANG Heng, YE Yuan-hang, <i>et al.</i> (3027)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Lake Qinghai	ZHANG Ya-ran, CHE Fei-fei, FU Zheng-hui, <i>et al.</i> (3037)
Analysis of Heavy Metal Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Surface Sediments in Dongjiang Lake	ZHAO Xiao-liang, LI Xiang, LU Hong-bin, <i>et al.</i> (3048)
Kinetic Release Characteristics of Organic Phosphorus of Sediment-water and Water Quality Risks	LIU Zhe-zhe, NI Zhao-kui, LIU Si-ru, <i>et al.</i> (3058)
Distribution Characteristics, Source Analysis, and Pollution Evaluation of Organic Matter in Surface Sediments of Qingpu District, Yangtze River Delta Integration Demonstration Area	 ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, TU Yao-jen, <i>et al.</i> (3066)
Distribution Characteristics of Microplastics and Their Migration Patterns in Xiangxi River Basin	CHEN Sheng-sheng, LI Wei-ming, ZHANG Kun, <i>et al.</i> (3077)
Community Structure and Microbial Function Responses of Biofilms Colonizing on Microplastics with Vertical Distribution in Urban Water	 CHEN Yu-fang, YAN Zhen-hua, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (3088)
Community Structure of Phytoplankton and Environmental Impact Factors in Lake Hongze from 2015 to 2020	QU Ning, DENG Jian-ming, ZHANG Zhen, <i>et al.</i> (3097)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Nanhu Lake in Jiaxing City	 WANG Ya-wen, LI Ying-he, ZHANG Bo, <i>et al.</i> (3106)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Source Analysis of Agricultural Non-point Source Pollution Load in Guangdong During the Past 20 Years	 GE Xiao-jun, HUANG Bin, YUAN Zai-jian, <i>et al.</i> (3118)
Output Characteristics and Driving Mechanism of Agricultural Non-point Source (AGNPS) Pollutant in Plain and Valley Region of Upper Yangtze River, China	 TAN Shao-jun, LIU Yang, ZHU Xiao-jie, <i>et al.</i> (3128)
Risk Assessment Method of Non-point Source Pollution Output for Watershed Using High Resolution Data	GU Jing-jing, YE Yun-tao, DONG Jia-ping, <i>et al.</i> (3140)
Spectral Characteristics Change in Dissolved Organic Matter in Urban River Under the Influences of Different Intensities of Non-point Source Pollution	CHEN Xu-dong, GAO Liang-min (3149)
Combination of Ecological Ditch and Bioretention Pond to Control Rural Runoff Pollution	SHI Lei, YANG Xiao-li, WU Qing-yu, <i>et al.</i> (3160)
Influence of Different Hydraulic Disturbance Intensities on the Migration of Aged PSMPs Between Sediment and Water	WU Xiang-xiang, AI Ping, LI Da-peng (3168)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Rainfall Runoff from Roofs in the Central District of Beijing	XI Yue, GUO Jing, TAO Lei, TIAN Ying, <i>et al.</i> (3177)
Inter-annual Changes in Runoff Quality from Green Roofs with Different Vegetation	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, GE De, <i>et al.</i> (3187)
Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Authigenic Photoelectron	CAO Si-yu, XU Lu, FU Quan-chao, <i>et al.</i> (3195)
Removal Characteristics of Four Typical Antibiotics in Denitrification System	TANG Jia, CHEN Xi, QIN Mu-chuan, <i>et al.</i> (3204)
Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions	GONG Pei-yun, SUN Li-juan, SONG Ke, <i>et al.</i> (3211)
Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis	LI Yun, CUI Nan, XIONG Xing-xing, <i>et al.</i> (3221)
Responding Mechanism of Vegetation Cover to Climate Change and Human Activities in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, HUANG Wen-ting, DOU Shi-qing, <i>et al.</i> (3230)
Spatial Distribution and Eco-stoichiometric Characteristics of Soil Nutrient Elements Under Different Vegetation Types in the Yellow River Delta Wetland	 SUN De-bin, LI Yun-zhao, YU Jun-bao, <i>et al.</i> (3241)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Soils of the Northeast Tibetan Plateau	 WEN Xiang-jie, CHEN Zhao-hui, XU Wei-xin, <i>et al.</i> (3253)
Effect of Land Use/Land Cover Change on the Concentration of Se and Heavy Metals in Soils from a "Return Cropland to Forest" Area, Southwest China	 LIU Yong-lin, LIU Shu-ling, WU Mei, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province	 ZHANG Qian, HAH Gui-lin (3269)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Germanium in Soil in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	DONG Qiu-yao, LAI Shu-ya, SONG Chao, <i>et al.</i> (3278)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Risk Assessment of Golden Snub-nosed Monkey (<i>Rhinopithecus roxellana</i>) Habitat in Shennongjia Mountains	 YAN Jia-li, YU Zi-ling, YU Hui-liang, <i>et al.</i> (3288)
Utilization and Remediation of Heavily Cadmium-Contaminated Agricultural Soils by Two Crop Rotation Patterns After Lime and Sepiolite Passivation	 XU Lu, ZHOU Chun-hai, LIU Mei, <i>et al.</i> (3299)
Effects of Phosphorus Sufficiency and Deficiency on Cadmium Uptake and Transportation by Rice	TAN Wen-tao, HUO Yang, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3308)
Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments	LUO Hui-long, CHEN Juan, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (3315)
Responses of Soil Fungal Communities to Subalpine Meadow Degradation in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, HE Lei, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (3328)
Response of Soil Fungal Communities in Diversified Rotations of Wheat and Different Crops	JIN Hai-yang, YUE Jun-qin, YAN Ya-qian, <i>et al.</i> (3338)
Spatial Characterization of Stable Isotope Composition of Organic Carbon from Farmland Soils in Chongqing	LIAO Yu-qin, LONG Juan, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3348)
Characteristics of Soil NO Emissions in the Yangtze River Delta Region for Year 2018	LIAO Jia-qiang, XUE Jin, WANG Wen-jin, <i>et al.</i> (3357)
Thermal Environment Evolution and Response Mechanism of Urban Sprawl Based on Multi-source Data	LIANG Jian-she, BAI Yong-ping, YANG Xue-di, <i>et al.</i> (3365)