

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期
Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM _{2.5} 污染防治的健康效益评估	张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震 (513)
区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估	武文琪, 张凯山 (523)
2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估	姚森, 张哈宇, 王晓琦, 杨书申 (534)
广州市2020年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响	裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅 (546)
长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性	夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青 (556)
南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析	张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗 (564)
天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征	丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂 (574)
输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析	张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖 (584)
洛阳市秋冬季PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价	齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青 (595)
郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析	王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩 (604)
基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案	李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦 (616)
汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析	叶露, 邵菁菁, 俞华明 (624)
兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估	郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强 (634)
2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析	李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政 (643)
珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价	王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩 (653)
乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险	史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新 (663)
乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系	王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴 (673)
张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响	王维, 李叙勇 (681)
三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因	杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷 (688)
巢湖沉积物氮磷分布及污染评价	王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平 (699)
巢湖南淝河河口底泥污染特征及疏浚决策	杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌 (712)
氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响	徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇 (723)
降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响	陈敏, 许浩震, 王雪竹, 肖尚斌 (732)
典型喀斯特河流-水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素	刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜 (740)
江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状	王龙飞, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶 (749)
尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征	黄福义, 朱永官, 苏建强 (761)
涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析	郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生 (766)
天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析	何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良 (776)
秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响	张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏 (786)
环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性	张丽娟, 徐杉, 赵峰, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟 (796)
浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响	黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强 (808)
松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应	于宗灵, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟 (819)
汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测	韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅 (831)
两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物	李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢惠君, 胡振, 张建 (842)
人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除	周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕 (850)
紫外氯胺组消毒供水系统中病毒微生物的分布特征	韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧 (860)
高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除	孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江 (867)
胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性	汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靛, 祝建中 (874)
电凝聚氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析	谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康 (883)
微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制	陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒 (891)
河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌 (900)
南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价	陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗 (909)
复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果	丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江 (917)
石灰施有机物料修复酸性Cd污染稻田	李光辉, 成晴, 陈宏 (925)
叶面喷施纳米MnO ₂ 对水稻富集镉的影响机制	周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣 (932)
典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞 (941)
辣椒果实高中低镉型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较	邵晓庆, 贺章味, 徐卫红 (952)
4种草本植物对镉的富集特征	陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄 (960)
不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征	熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王鑫燕, 王子芳, 高明 (967)
降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响	高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎 (977)
水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征	林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (988)
铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响	葛艺, 徐民氏, 徐绍辉, 徐艳 (996)
臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物的影响	李品, 周慧敏, 冯兆忠 (1004)
颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述	李源速, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷 (1013)
《环境科学》征订启事 (522)	
《环境科学》征稿简则 (722)	
信息 (748, 899, 924)	

典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价

王锐^{1,2}, 邓海^{1,2}, 贾中民^{1*}, 严明书^{1,2}, 周皎^{1,2}, 董金秀^{1,2}, 王佳彬^{1,2}, 余飞^{1,2}

(1. 重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队, 重庆 400038; 2. 重庆市土地质量地质调查重点实验室, 重庆 400038)

摘要: 为了研究喀斯特地区 Cd 在表层土壤和农作物中的富集特征及影响因素, 为土地安全利用提供理论依据, 选择在重庆市黔江区中部采集表层土壤样品 360 件、深层土壤样品 7 件、85 件水稻样品和 73 件玉米样品 (配套采集根系土样), 分析了土壤及农作物中 Cd 的含量、土壤中 TFe_2O_3 、Mn、有机质 (C_{org})、Se 等含量和土壤 pH。基于地统计法分析了表层土壤 Cd 的空间分布特征及富集原因, 并对土壤及农作物进行了安全评价。结果表明, 表层土壤 Cd 空间分布不均匀, 且表层富集明显, 表层土壤 Cd 含量受到成土母质和人为活动的控制, 表层富集主要受到铁锰氧化物和有机质 (C_{org}) 的影响。土壤 Cd 以无污染和轻度污染为主, 部分区域存在强生态风险, 污染区主要位于二叠系地层分布区, 土壤 Cd 污染主要受到地质背景的控制。大宗农作物均存在一定程度的 Cd 轻微-重度污染, 水稻的日均建议消耗量的限值为 $0.87 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$, 玉米为 $1.53 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Cd 的生物有效性受到土壤酸碱度和土壤 Se 含量的影响, 酸性条件下 Cd 生物有效性高, 土壤高 Se 区农作物较安全。建议在水田乡二叠系出露区种植 Cd 低累积作物, 或通过调节土壤酸碱度, 控制 Cd 的污染风险, 实现土地安全利用。此外, 优先选择在土壤高 Se 区种植农作物。

关键词: 喀斯特地区; 土壤和农作物; 镉元素; 富集特征; 影响因素; 安全评价

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0941-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202008085

Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area

WANG Rui^{1,2}, DENG Hai^{1,2}, JIA Zhong-min^{1*}, YAN Ming-shu^{1,2}, ZHOU Jiao^{1,2}, DONG Jin-xiu^{1,2}, WANG Jia-bin^{1,2}, YU Fei^{1,2}

(1. Southeast Sichuan Geological Group, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 400038, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Land Quality Geological Survey, Chongqing 400038, China)

Abstract: In order to study the characteristics and factors influencing Cd accumulation in surface soils and crops in karst areas, and to provide a theoretical basis for safe land use, 360 surface soil samples, 7 deep soil samples, and 85 rice samples were collected from central Qianjiang District, Chongqing. The samples and 73 corn samples (corresponding to root-zone soil samples), were analysed to determine the content of Cd, TFe_2O_3 , Mn, organic matter (C_{org}), Se, and pH. Based on geostatistical analyses, the spatial distribution and Cd enrichment of the surface soils were determined and a safety evaluation for the soil and crops was carried out. The results showed that the spatial distribution of Cd in the surface soil was uneven, with the surface layer showing significant enrichment. This pattern was controlled by the soil parent material and human activities. The enrichment of surface layer was mainly affected by iron manganese oxides and organic matter (C_{org}). Soil Cd was mainly found at 'non-polluted' and 'lightly polluted' levels, although some areas present strong ecological risks. The main contaminated area occurs in association with Permian strata, demonstrating a geological control on soil Cd pollution. Slight-to-severe Cd pollution was identified in bulk crops; the recommended daily consumption limit for rice is $0.87 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ and corn is $1.53 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$. The bioavailability of Cd is affected by soil pH and Se content. Under acidic conditions, Cd bioavailability is high, and crops in areas with high soil Se are safer. It is recommended that crops with low Cd accumulation are planted in the Permian outcrop area of Shuitian Township, or alternatively, soil pH should be adjusted to control the risk of Cd pollution and ensure safe land use. In addition, planting crops in areas with high soil Se content is preferable.

Key words: karst area; soil and crops; cadmium; enrichment characteristics; influencing factors; safety assessment

全国土壤污染状况调查的结果显示,我国西南地区由于广泛发育喀斯特岩溶地貌,是我国土壤重金属污染较为突出的地区之一,其中,Cd是最主要的土壤无机污染物^[1~3]。土壤中Cd元素的活性高、迁移能力强,易进入土壤-农作物系统中,进而影响人体健康及植物生长。人体如果长期暴露于Cd污染下,会引发癌症、肝脏及肾脏衰竭,而长期食用富Cd农作物,则会导致“痛痛病”;Cd元素会影响

植物体内某些酶的合成,进而影响植物的生长发育及农产品质量^[4~6]。

喀斯特地貌区由于其独特的气候与地质条件,土层易遭到破坏,属于典型的生态脆弱区^[7,8]。杨皓

收稿日期: 2020-08-08; 修订日期: 2020-08-14

基金项目: 重庆市地勘局科研项目 (DKJ-2020-CDN-A-005)

作者简介: 王锐(1994~),男,硕士,主要研究方向为环境地球化学及土壤污染防治,E-mail: 1372661182@qq.com

* 通信作者,E-mail: zhongminjia@163.com

等^[9]的研究发现,喀斯特地区由于其特殊的地形地貌及成土母质,土壤重金属含量显著高于其它地区. 张家春等^[10]对喀斯特林地土壤重金属的含量及风险进行了评价,结果显示,林地土壤重金属的平均值多高于地区背景值,其中 Cd、Cu 和 Ni 是造成土壤重金属污染的主要因子. 宋春然等^[11]利用内梅罗指数法对贵州喀斯特地区农田土壤重金属污染状况进行了评估,结果显示农田土壤综合污染指数为 2.81, Cd 的单因子污染指数为 4.05, 是主要的污染因子,可见,喀斯特地貌区土壤重金属污染问题显著. 但是,喀斯特地貌区主要岩石类型为灰岩,而碳酸岩重金属本底值较低,所以,可能存在特殊的地球化学机制导致喀斯特地貌区土壤重金属污染问题突出. 因此,选择重庆市典型喀斯特地貌区,开展表层土壤 Cd 的富集机制研究,并对土壤及农作物的安全性进行评价,基于人体健康给出饮食建议,探究 Cd 生物有效性的影响因素,以期为典型喀斯特地貌区土地安全利用提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于重庆市黔江区主城区南部,处于东经 $108^{\circ}41'41'' \sim 108^{\circ}48'54''$, 北纬 $29^{\circ}20'10'' \sim 29^{\circ}34'28''$ 之间,土地总面积 86.98 km^2 . 区内属于亚热带季风气候,多年平均气温 12°C 左右,年降雨量在 1250 mm 左右,年日照 1250 h ,无霜期 218 d ,适宜于多种农作物的生长,土壤肥沃,盛产粮食、水果、蔬菜和烤烟等. 区内阿蓬江自北而南纵贯全境,袁溪河为境内最大支流,属于低山地或丘陵地形. 出露地层有古生界志留系、泥盆系和二叠系,中生界三叠系和侏罗系. 主要岩石类型为灰岩和页岩等.

1.2 样品采集与分析

2018 年,在研究区内,采用 1:5 万比例尺,采集 0~20 cm 的表层土壤 360 件,深层样品基本采样密度为每 4 km^2 1 个点,采集深度约为自地表 120~200 cm 之间,深层土壤按 16 km^2 等质量组合成一件分析样品,共组合深层土壤分析样 7 件(图 1). 根据田块特点采用星形法、蛇形法等方法,进行多植株混合采样,采集研究区大宗农作物水稻 85 件及玉米 73 件,并在农作物同点位配套采集根系土样品,植物样均采集可食用部分.

土壤样品在自然条件下阴干. 在样品干燥过程中要经常揉搓样品,以免胶结,并去除土壤中的砾石以及植物根系. 干燥后的样品在过筛前用木槌轻轻敲打,以便使土壤样品恢复至自然粒级状态. 样品晾干后用尼龙筛,截取 2 mm (10 目)粒级的样品

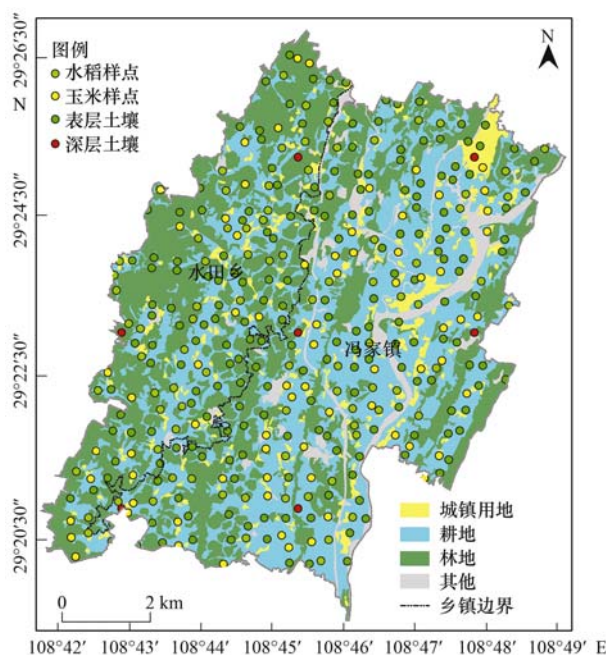


图 1 采样点位示意

Fig. 1 Location of sampling points

500 g,装瓶,送至实验室后,缩分法取出部分样品进行土壤 pH 测定,其余样品采用玛瑙球磨机研磨至 200 目,用于其它指标的测定. 农作物样品在自然条件下风干,风干场地需清洁无污染,将样品风干后脱粒,利用玛瑙研钵将农作物籽实磨碎至 60 目,并装进自封袋中编号.

土壤 Cd 测定,称取 0.25 g 土壤样品,利用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 进行溶样,利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行含量测定;土壤 TFe_2O_3 和 Mn 测定,称取 5 g 土壤样品,通过粉末压片法制样,利用 X 荧光光谱法(XRF)进行含量测定;土壤有机质(C_{org})测定,称取 0.2 g 土壤样品,通过重铬酸钾氧化,利用硫酸亚铁铵容量法(VOL)进行含量测定;土壤 pH 测定,称取 10 g 土壤样品,通过蒸馏水浸提,利用 pH 计测定(ISE)土壤 pH;土壤 Se 测定,称取 0.5 g 土壤样品,通过王水溶样,利用原子荧光光谱法(AFS)进行含量测定. 植物样 Cd 测定,称取 0.5 g 样品,置于专用微波消解罐,加入硝酸放置过夜,再加入过氧化氢,进行微波消解,赶酸器蒸至近干,硝酸溶解残渣,定容,摇匀,利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定. 土壤及农作物样品分析测试由国土资源部成都矿产资源监督检测中心完成.

测试单位在样品分析测试过程中通过一级标准物质和样品重复样分析的方法来控制测试数据的质量. 此外,工作人员在处理并分装好的样品中按照总样量的 5% 以密码样插入同类国家一级标准物质和重复样来进行分析对比,确保所测数据真实可靠. 在样品无机元素测定过程中采用国家标准物质

GSS-7、GSS-9、GSS-12、GSS-17、GSS-21、GSS-25、GSS-26、GSS-27 (GBW) 及重复样全程监控测试分析的质量。以重复样分析结果评定本次分析精密度 (RD), 以密码插入的同类国家一级标准物质的测试结果检验本次分析的准确度 (RE)。

$$RE = \overline{\Delta \lg C}(\text{GBW}) = |\lg \bar{C}_i - \lg C_r| \quad (1)$$

$$RD = \frac{1/n \sum |C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_1 和 C_2 为常规测试及重复样的测试分析结果; $\bar{C}_i$ 为某标准样的某次测试结果, C_r 为该标准样的标准值。

土壤样品的精密度和准确度计算见表 1, 均需符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)^[12] 的要求。

表 1 土壤中各元素分析测试的精密度 (RD) 和准确度 (RE) 质量监控¹⁾

Table 1 Precision (RD) and accuracy (RE) quality monitoring for analysis of each element in soil

项目	m	RE/%	n	RD/%
Cd	8	1.87	18	0.64
TFe ₂ O ₃	8	1.09	18	-0.35
Mn	8	0.54	18	-0.50
C _{org}	8	1.33	18	0.72
pH	8	0.81	18	0.01
Se	8	1.21	18	0.79

1) m 表示国家标准物质的件数, n 表示密码样件数

农作物样品准确度控制: 每一批样品插入同类型标准物质 1~2 个与样品同时分析, 并计算单个样品单次测试值的相对误差, 要求相对误差 ≤ 30%。精密度控制: 采用重复分析的方法控制样品分析的精密度, 每件样品进行 100% 的重复分析, 双份分析的相对双差 ≤ 30%。

土壤样品分析方法及检出限见表 2, 各分析方法的检出限均符合文献[12]的要求。

表 2 元素分析方法与检出限¹⁾

Table 2 Element analysis methods and detection limit

样品	项目	测定方法	检出限
土壤	Cd	ICP-MS	0.02
	TFe ₂ O ₃	XRF	0.05
	Mn	XRF	5
	C _{org}	VOL	0.05
	pH	ISE	0.1
	Se	AFS	0.01
农作物	Cd	ICP-MS	0.000 2

1) Cd、Mn 和 Se 检出限单位为 mg·kg⁻¹, C_{org} 及 TFe₂O₃ 为%, pH 无量纲

1.3 土壤 Cd 污染及风险评价

选用地累积指数法对表层土壤 Cd 进行污染评

价, 计算公式如下^[13]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_i}{1.5 \times B_i} \right] \quad (3)$$

式中, I_{geo} 表示地累积指数, C_i 表示土壤中 Cd 的实测值, B_i 表示土壤 Cd 的背景值, 取 0.259 mg·kg⁻¹ (由重庆市 1:25 万土地质量地球化学调查数据统计得出)。

潜在生态风险指数法将土壤中重金属等污染物的含量、生态环境效应及其毒理学特征结合在了一起, 不仅可以反映土壤或沉积物中污染物的污染程度, 也可以反映其可能造成的生态风险程度, 被广泛应用于土壤及沉积物的污染风险评价, 其计算公式如下^[14]:

$$E_r^i = T_r^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i} \quad (4)$$

式中, E_r^i 是 Cd 的潜在生态风险系数; C_i^i 为土壤中 Cd 的实测值; C_n^i 表示 Cd 参考值, 本文以文献[15]给出的筛选值为参考值; T_r^i 是 Cd 的毒性系数, 取 30。

污染及风险分级等级见表 3。

表 3 土壤 Cd 污染及潜在生态风险指数分级标准

Table 3 Classification criteria for soil Cd pollution and the potential ecological risk index

I_{geo}	污染程度	E_r^i	生态风险等级
$I_{\text{geo}} < 0$	无	$E_r^i < 40$	轻微
$0 \leq I_{\text{geo}} < 1$	轻度	$40 \leq E_r^i < 80$	中等
$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	偏中度	$80 \leq E_r^i < 160$	强
$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	中度	$160 \leq E_r^i < 320$	很强
$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	偏重度	$E_r^i \geq 320$	极强
$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	重度		
$I_{\text{geo}} \geq 5$	严重		

1.4 农作物安全评价

利用国标安全限值及靶标危害指数法对研究区农作物的安全性进行综合评价。当农作物中 Cd 的含量小于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)^[16] 给出的农作物 Cd 的限值 (水稻 0.2 mg·kg⁻¹, 玉米 0.1 mg·kg⁻¹) 时, 表示农作物安全, 未受到污染, 当农作物 Cd 含量介于 1 倍限值和 2 倍限值之间, 表示农作物受到轻微污染, 当农作物 Cd 含量超过 2 倍限值, 表示农作物受到重度污染。

长期食用受到重金属污染的农作物, 会造成慢性病风险, 计算公式如下^[17]:

$$HQ = \frac{C \times EF \times ED \times IR}{BW \times AT \times Rfd} \quad (5)$$

式中, C 表示农作物中重金属的含量, EF 表示重金属的暴露频率, 取 365 d·a⁻¹; ED 为暴露年限, 根据中国统计年鉴, 取 76.5 a; IR 表示农作物日均消耗

量,根据膳食调查结果,水稻取 $0.23\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$,玉米取 $0.20\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$;BW 为成人平均体重,根据膳食调查结果,取 61 kg ;AT 为平均暴露时间($\text{ED}\times 365\text{ d}$);RfD 为参考剂量,Cd 参考剂量为 $1\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$;HQ 为慢性风险指数,当 $\text{HQ}>1$ 时,表明存在较大的慢性病风险,当 $\text{HQ}<1$ 时,慢性病风险较小.因此,利用研究区采集的大宗农作物中Cd 的含量和调查参数,可给出饮食建议.

1.5 数据处理

数据整理利用 Excel 2010 完成,数据正态分布检验利用 SPSS 25.0 完成,半方差函数分析利用 GS⁺9.0 完成,空间插值利用 ArcGIS 10.2 完成,图件绘制利用 Excel 2010、ArcGIS10.2、SPSS 25.0 及 CorelDRAW X8 完成.

2 结果与分析

2.1 土壤元素含量的描述性统计分析

统计研究区采集的360件表层土壤中Cd、 TFe_2O_3 、Mn、 C_{org} 及Se 的含量和土壤pH,结果见表4.表层土壤中Cd 和Se 的含量范围分别为 $0.04\sim 2.73\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.07\sim 4.99\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量分别为 $0.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数分别为0.72和0.79,表层土壤Cd 和Se 含量空间分布不均匀,受到多种因素的影响^[18,19].土壤pH 的范围为 $4.29\sim 8.60$,根据文献[12]给出的土壤酸碱度划分标准,对研究区表层土壤pH 进行分级统计,结果见图2,可以看出,表层土壤强酸性、酸性、中性、碱性及强碱性点位的比例分别为17.32%、38.83%、15.08%、28.49%及0.28%,说明研究区酸性土壤面积较大,土壤以中酸性为主.土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 的平均值分别为6.61%、 $981.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 及1.38%,变异系数分别为0.18、0.51及0.37,除土

壤Mn 之外,其余指标变异系数均较小.深层土壤样品中Cd 的含量,其含量范围为 $0.11\sim 0.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 $0.24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表层土壤Cd 含量均值是深层土壤Cd 含量均值的2.17倍,表层富集现象明显.

表4 表层土壤指标统计结果¹⁾

Table 4 Statistical results of surface soil indicators				
指标	最小值	最大值	平均值	变异系数
Cd	0.04	2.73	0.52	0.72
TFe_2O_3	1.01	9.25	6.61	0.18
Mn	123.03	4 680.50	981.69	0.51
C_{org}	0.01	4.28	1.38	0.37
Se	0.07	4.99	0.57	0.79
pH	4.29	8.60	6.31	0.20

1)Cd、Mn 和Se 的计量单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, C_{org} 及 TFe_2O_3 为%,pH 无量纲

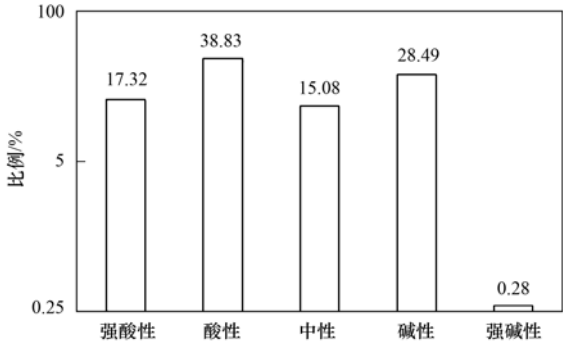


图2 表层土壤pH 分级
Fig. 2 The pH classification of top soil

2.2 土壤Cd 的空间分布特征

利用 SPSS 25.0 对表层土壤Cd 含量进行K-S 检验,结果见表5和图3,可以看出表层土壤Cd 含量不服从正态分布,经自然对数变换后,基本符合正态分布.利用GS⁺9.0 软件对自然对数变换后的表层土壤Cd 含量进行半方差函数拟合,结果见表6和图4,可以看出,对于表层土壤Cd 含量而言,高斯函

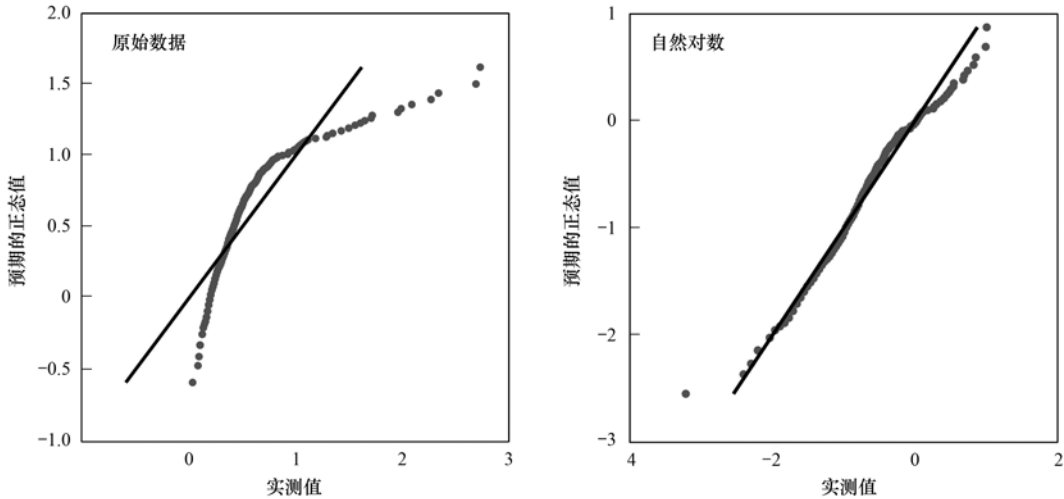


图3 表层土壤Cd 含量正态分布检验

Fig. 3 Normal distribution test result for the Cd content of surface soil

数、球类函数及指数函数的拟合效果均较好,决定系数最大的为球类函数,因此选择球类函数进行空间插值. 块金系数表示元素空间异质性程度,是反映区域化变量空间相关性程度的指标,块金系数小于 0.25,表明变量空间自相关性强,主要受结构性变异影响;块金系数介于 0.25~0.75 之间,变量空间自相关性中等;块金系数大于 0.75,表明变量空间自相关性较弱,主要受随机因素影响^[20]. 研究区表层土壤 Cd 的块金系数介于 0.25~0.75 之间,说明其

受到结构性变异和随机因素的共同影响. 表层土壤 Cd 含量三类函数的变程分别为 5.941、6.490 和 10.950 km,该结果可为研究区进行土壤采样合理采样数确定时提供参考^[21].

表 5 表层土壤 Cd 含量正态分布检验结果

Table 5 Normal distribution test result for the Cd content of surface soil					
原始数据			自然对数		
偏度	峰度	K-S(P)	偏度	峰度	K-S(P)
2.83	10.46	0.00	0.17	1.28	0.15

表 6 土壤 Cd 含量的变异参数

Table 6 Variation parameters for the Cd content of soil						
函数模型	块金值 (C_0)	基台值 ($C_0 + C$)	块金系数 [$C_0/(C_0 + C)$]	变程 /km	决定系数 (R^2)	残差 (RSS)
高斯函数	0.195	0.391	0.499	5.941	0.964	0.002
球类函数	0.174	0.377	0.462	6.490	0.978	0.001
指数函数	0.160	0.423	0.378	10.950	0.972	0.002

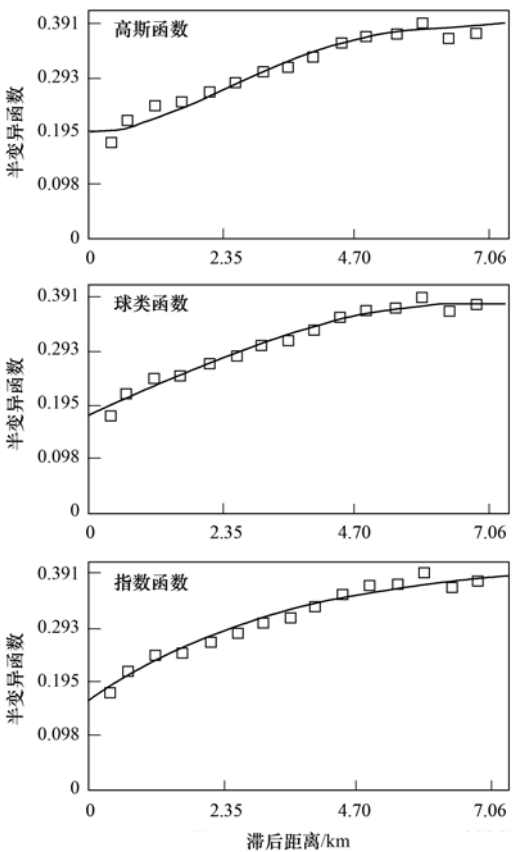


图 4 表层土壤 Cd 含量半变异函数拟合

Fig. 4 Semivariogram fitting for the Cd content of surface soil

基于半变异函数的拟合结果,对研究区表层土壤 Cd 进行空间插值分析,结果见图 5. 可以看出高 Cd 土壤呈带状分布于水田乡大部分区域、冯家镇中部及西南部,尤其是水田乡北部,土壤 Cd 含量超过 $3.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,应引起重视.

2.3 土壤 Cd 表层富集的影响因素

2.3.1 成土母质

成土母质是土壤元素重要的来源之一,随着岩

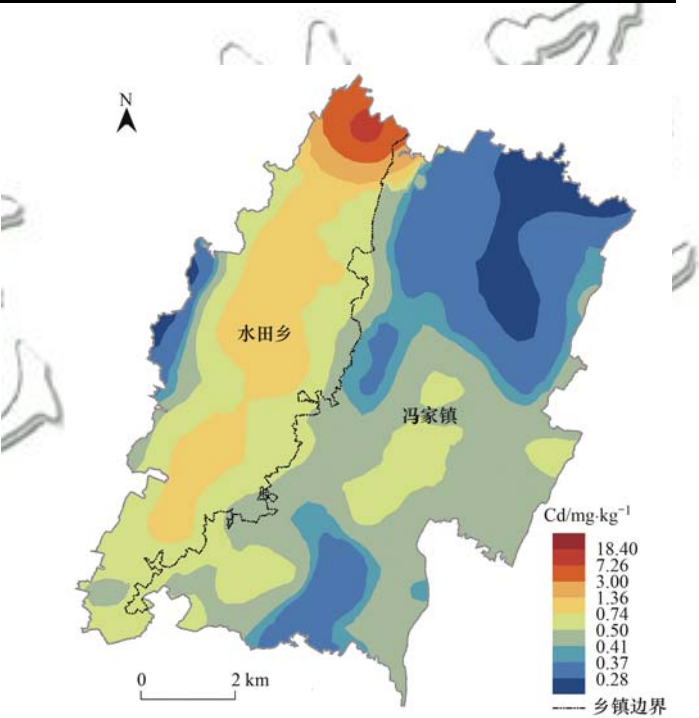


图 5 表层土壤 Cd 含量空间分布特征

Fig. 5 Spatial distribution characteristics of the Cd content of surface soil

石的风化和成土作用的进行,由于各化学元素的性质存在差异,使得其在土壤中表现出不同的地球化学特征^[22]. 图 6 为研究区地层分布情况,可以看出,冯家镇主要以三叠系地层为主,北部出露侏罗系地层,水田乡出露地层包括志留系、泥盆系、二叠系和三叠系,且呈条带状分布.

统计不同地层分布区土壤元素含量,结果见图 7,可以看出,各地层表层土壤 Cd 平均含量的顺序为二叠系($1.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 泥盆系($0.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 三叠系($0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 侏罗系($0.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 志留系($0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),说明高 Cd 土壤主要分

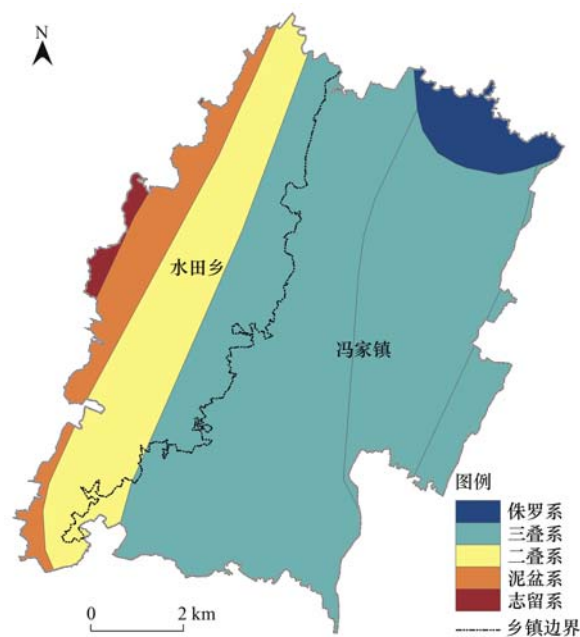


图 6 研究区地层分布

Fig. 6 Distribution of geological strata in the study area

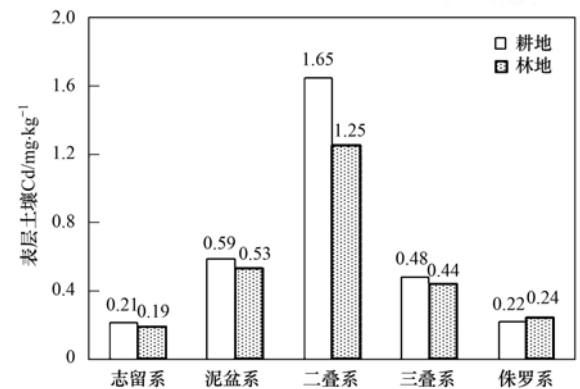


图 7 不同地层分布区表层土壤 Cd 含量

Fig. 7 Cd content of surface soil in areas of different geological strata

布在二叠系和泥盆系等地层出露区。

2.3.2 人为因素

人为活动是土壤重金属主要的输入途径之一，Liu 等^[23]的研究表明，人为活动是造成我国洞庭湖地区、珠江三角洲及长江三角洲农田土壤 Cd 污染的主要原因。图 7 可以看出，各土地利用方式表层土壤 Cd 的平均含量存在差异，除分布面积较小的侏罗系外，受人为影响更大的耕地土壤 Cd 含量要高于林地土壤，体现了农业活动对土壤 Cd 含量的影响。

2.3.3 土壤组分

分析研究区表层土壤中 Cd 含量与表层土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量的相关关系，结果如图 8 所示。可以看出，表层土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量与表层土壤 Cd 含量呈正相关关系，即富铁锰及有机质的土壤中有利于 Cd 的富集。

利用 SPSS 25.0 对表层土壤 Cd 含量与表层土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量进行偏相关分析，结果显示(表 7)，当表层土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量分别作为单独的自变量与表层土壤 Cd 仍然具有显著正相关关系，相比之下，土壤 Mn 及 C_{org} 含量对表层土壤 Cd 的控制更明显。

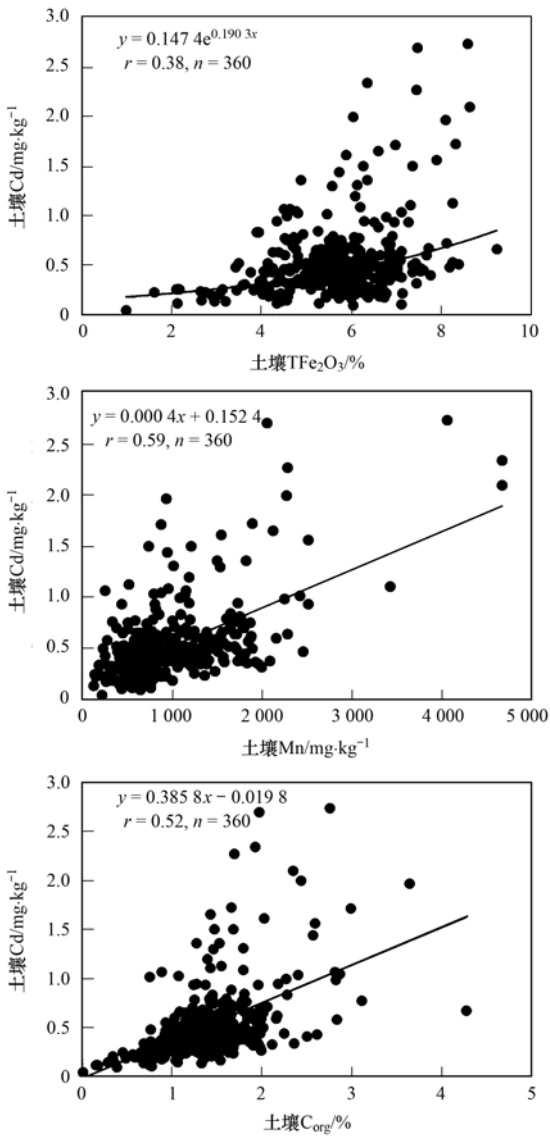


图 8 表层土壤 Cd 含量与土壤各组分含量关系

Fig. 8 Relationship between the Cd content of top soil and the content of each soil component

表 7 表层土壤 Cd 含量与土壤各组分偏相关分析¹⁾

Table 7 Partial correlation analysis of the Cd content of surface soil and various soil components

元素	控制变量	自变量	相关系数
Cd	Mn, C_{org}	TFe_2O_3	0.294 *
	TFe_2O_3 , C_{org}	Mn	0.534 **
	TFe_2O_3 , Mn	C_{org}	0.507 **

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

2.4 表层土壤 Cd 的污染和风险评价

文献[15]给出了农用地土壤 Cd 污染筛选值和

管控值,与研究区表层土壤 Cd 含量对比发现,研究区土壤 Cd 含量超过管控值的点位占比为 2.5%,介于筛选值和管控值之间的点位占比为 40.41%。

利用式(3)进行表层土壤 Cd 的污染评价,地累积指数的范围为 -3.28 ~ 2.81,平均值为 0.16,空间分布情况见图 9,统计结果见图 10。研究区表层土壤 Cd 无污染、轻度污染、偏中度污染和重度污染等所占比例分别为 40.78%、46.93%、8.94% 及 3.35%,土壤以无污染和轻度污染为主,但也存在一定程度的中度污染。从空间上看,土壤 Cd 污染点位主要集中在水田乡,与地层分布情况对比可以看出,土壤 Cd 偏中度和中度污染点位基本位于二叠系地层分布区。

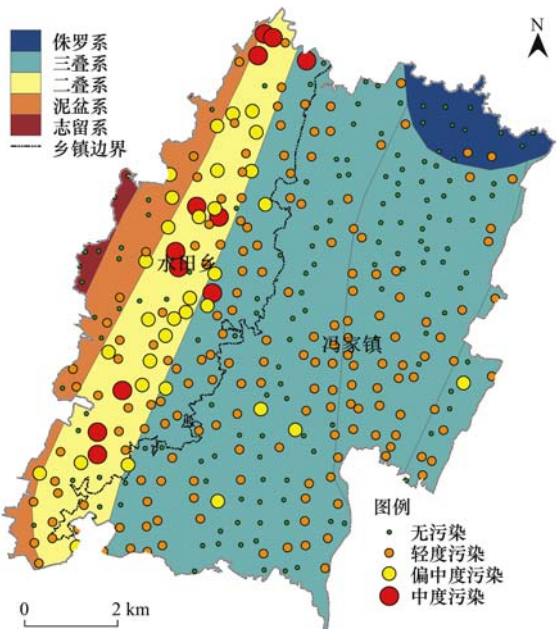


图 9 表层土壤 Cd 地累积指数法评价结果
Fig. 9 Evaluation results of the surface soil Cd cumulative index method

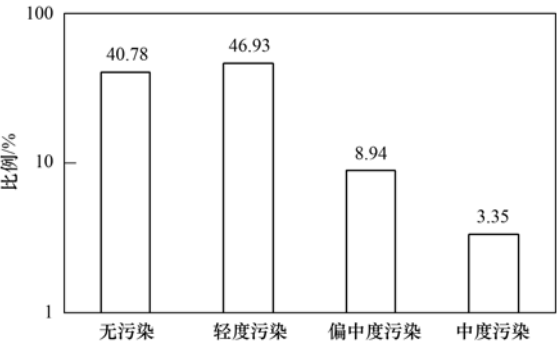


图 10 表层土壤 Cd 地累积指数法评价统计结果
Fig. 10 Statistical results of the surface soil Cd cumulative index method evaluation

利用式(4)进行表层土壤 Cd 的潜在生态风险评价,Cd 的潜在风险指数的变化范围为 4.01 ~

273.12,平均值为 51.89,空间分布情况见图 11。可以看出,研究区存在一定程度的 Cd 强生态风险,呈条带状分布于水田乡,和研究区地层分布情况对比发现,高风险区与二叠系地层分布区基本吻合。

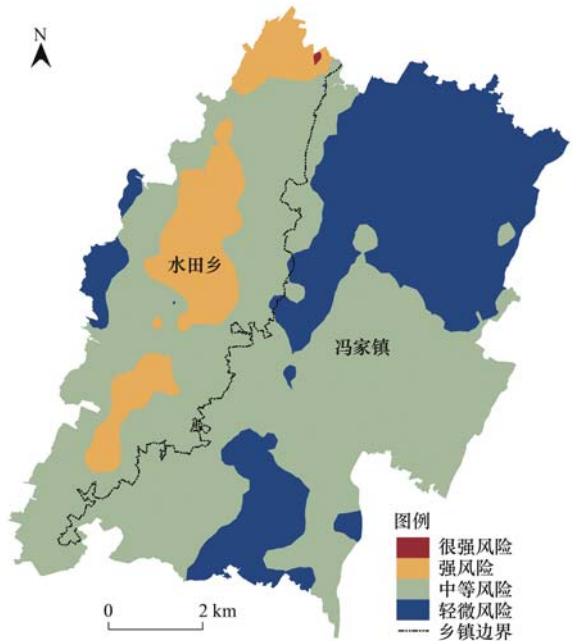


图 11 表层土壤 Cd 潜在生态风险评估
Fig. 11 Potential ecological risk assessment for Cd in the surface soil

2.5 农作物 Cd 污染评价

研究区水稻 Cd 含量的范围为 0.003 ~ 0.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,玉米 Cd 含量范围为 0.004 ~ 0.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量为 0.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 12)。

利用国标给出的农作物安全限值对农作物安全

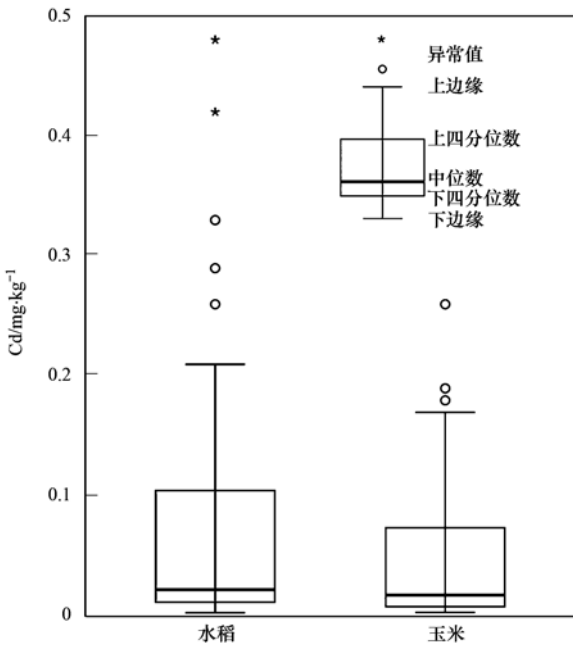


图 12 农作物中 Cd 的含量
Fig. 12 Cd content of crops

性进行评价,结果显示,水稻 Cd 轻微和重度超标的比例分别为 7.9% 和 1.5%;玉米 Cd 轻微和重度超标的比例分别为 6.1% 和 2.0%。说明研究区大宗农作物均存在一定程度的超标现象。

取 HQ 为 1,利用式(5)及相应参数,计算研究区成人农作物日均消耗量限值,结果显示,水稻的日均消耗量的限值为 $0.87 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,玉米日均消耗量的限值为 $1.53 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,计算所得的限值均高于研究区成人实际日消耗量。

2.6 农作物 Cd 的生物有效性

元素富集系数是农作物可食用部分中元素含量与根系土中对应元素含量的比值,可以反映农作物可食用部分对元素的吸收和富集能力,计算式如下^[17]:

$$K = C_{\text{plant}}/C_{\text{soil}} \quad (5)$$

式中, K 表示元素的富集系数; C_{plant} 为重金属元素在作物可食用部分中的含量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_{soil} 为重金属元素在根系土中的含量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

利用 SPSS 25.0 中的步进法对 Cd 的富集系数与根系土各指标进行线性回归分析,研究植物 Cd 吸收的影响因素。具体方法为,将土壤所测指标逐一输入回归方程中,选择显著性较高的,决定系数 (R) 值最大的方程为最终的回归方程,结果见表 8。可以看出,土壤 pH 与 Cd 的生物有效性呈反比,即碱性条件下 Cd 生物有效性低,酸性条件下 Cd 生物有效性高,此外, Cd 的生物有效性与土壤 Se 含量呈反比,即土壤 Se 会抑制植物对 Cd 的吸收。

表 8 Cd 生物有效性影响因素¹⁾

Table 8 Factors influencing Cd bioavailability

回归方程	R	Sig.
$\lg K_{\text{水稻}} = -0.167 \times \text{pH} - 0.323 \lg \text{Se} + 1.785$	0.616	0.00
$\lg K_{\text{玉米}} = -0.231 \times \text{pH} - 0.117 \lg \text{Se} + 0.119$	0.563	0.00

1) pH 和 Se 为根系土的 pH 和 Se 含量

3 讨论

对研究区表层土壤及深层土壤中 Cd 的含量进行了统计发现,土壤 Cd 存在明显的表层富集现象,图 13 为深层土壤 Cd 含量与表层土壤 Cd 含量的相关关系,二者表现为明显的正相关关系,说明了表层土壤对深层土壤的继承,即表层土壤 Cd 主要来源于深层土壤和母质。结合研究区地层分布情况发现,高 Cd 土壤主要分布在二叠系及泥盆系等地层出露区,二叠系地层主要岩石类型为灰岩及泥质灰岩,泥盆系地层主要岩石类型为泥质灰岩。研究表明,灰岩在风化和成土过程中,一些可溶性的矿物,如白云石和方解石等发生淋溶作用而流失,一些难

溶成分,例如三水铝石、针铁矿等,则残留在表层, Cd 等重金属被束缚在矿物晶格中^[24, 25],使得 Cd 等重金属离子的迁移能力减弱,造成表层土壤中 Cd 等重金属元素的富集。表层土壤 Cd 含量与表层土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量的相关分析表明,土壤 TFe_2O_3 、Mn 及 C_{org} 含量的增加有利于土壤 Cd 的富集,主要因为,土壤在成土过程中,会发生淋滤作用,尤其是在雨水充沛且气温较高的地区,土壤中的盐基离子(K、Na、Ca 及 Mg)会不断淋失,而铁锰、铝的氧化物和氢氧化物则不断富集,这些物质能提供化学吸附的表面位点,使得重金属离子在土壤中出现专性吸附,不容易淋失,导致在表层出现富集现象^[26~28]。此外,随着成土过程的进行,盐基离子不断流失,土壤的中和能力减弱,使得土壤的 pH 下降^[29],土壤出现酸化的趋势,这可能是研究区存在较大面积酸性、强酸性土壤的原因之一,随着土壤中 H^+ 离子的浓度不断增加,会一定程度地活化被固定或被吸附的重金属离子,使得重金属的生物有效性提高,促进重金属向农作物中迁移,造成更严重的生态风险^[30~35]。土壤有机质是吸附重金属离子的主要土壤组分之一,其含有多种类型的含氧官能团,例如羟基、羧基等,这些官能团会与重金属离子发生配位反应或者螯合反应,使得重金属离子被固定^[36]。因此,铁锰氧化物及土壤有机质可能造成研究区表层土壤 Cd 富集的主要原因。

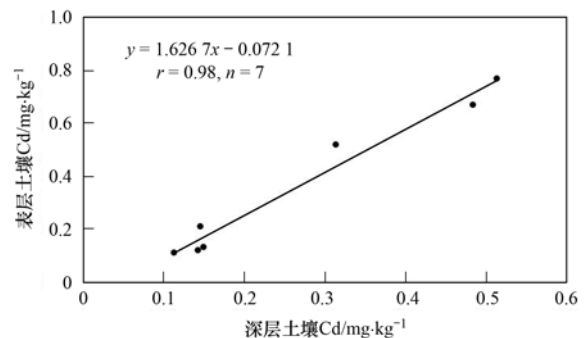


图 13 表层与深层土壤中的 Cd 含量

Fig. 13 Cd content of surface and deep soils

统计不同土地利用类型表层土壤 Cd 的含量发现,耕地土壤 Cd 含量基本高于林地土壤,主要因为施肥、喷洒农药等农业活动也是土壤重金属输入的途径之一^[37~39],陈林华等^[40]对杭州和宁波地区常用的肥料中重金属含量进行了调查,结果表明,肥料中 Cu、Cd 及 Zn 的超标率分别为 24.1%、13.8% 和 17.2%。Cang 等^[41]对江苏地区禽畜粪便中重金属的含量进行了分析发现,禽畜粪便中 Cu、Cd、Pb 和 Zn 等元素的含量较高,这可能和某些禽畜饲料中添加了促进禽畜生长的 Cu、Zn 等重金属元素有

关^[42,43],因此,长期施用化肥及有机肥可能会造成土壤 Cd 等重金属的积累. Wang 等^[44]对某苹果产地进行了研究发现,由于喷洒农药,导致土壤中 Cd、Cu 等重金属出现了明显的富集. 因此,研究区土壤 Cd 同时受到成土母质及人为活动的影响,这也与前文块金系数的计算结果相对应.

土壤污染及风险评价结果显示,表层土壤 Cd 含量超过管控值的点位占比为 2.5%,介于筛选值和管控值之间的点位占比为 40.41%,土壤 Cd 以无污染和轻度污染为主,部分区域存在 Cd 的强生态风险,污染及风险区分布于二叠系地层分布区,说明研究区土壤 Cd 污染主要受到地质背景的控制. 农作物安全评价结果表明,农作物存在一定程度的 Cd 污染问题,虽然计算所得的农作物建议日均消耗限值均高于研究区成人实际日均消耗量,但 Cd 一般难降解,易于在人体中积累,因此,对于存在土壤重金属污染的地区,首要问题应该是阻止重金属进入食物链,进而实现土地的安全利用,减缓重金属对人体的危害. Cd 的生物有效性受到土壤 pH 和土壤 Se 含量的影响,主要原因为,Se 元素会竞争 Cd 元素在植物根系上的吸附位置,从而减少植物对 Cd 的吸收^[45],参照《天然富硒土地划定与标识》(DD 2019-10)^[46]给出的富 Se 土壤的划分标准得出,研究区表层土壤的富 Se 率高达 62.67% (图 14),土壤 Se 资源丰富,可根据富 Se 土壤的分布,合理规划农作物的种植区域,提高农作物的安全性. 在酸性条件下,土壤溶液中阳离子增加,与 Cd 在土壤中对交换位的竞争加剧,从而使得土壤对 Cd 的吸附减少,增加

了 Cd 活性;在中性和碱性条件下,土壤胶体表明负电荷增加,Cd 多以难溶的化合物形式存在,从而降低 Cd 的生物有效性^[19]. 因此,可以通过调节土壤酸碱度阻止 Cd 进入农作物,另一方面,土壤高 Se 区农作物的安全性可能更高. 重金属低累积作物的种植也是土壤重金属污染区土地安全利用的有效方法之一,已有研究表明,豇豆、黄瓜和番茄等蔬菜类作物、李子和猕猴桃等水果作物对 Cd 的富集能力较弱^[47,48],因此,建议在水田乡二叠系出露区种植上述 Cd 低累积作物,改善农作物 Cd 污染问题.

4 结论

(1) 研究区深层土壤 Cd 的平均含量为 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表层土壤中 Cd 的平均含量为 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,含量较高且出现表层富集的现象. 研究区酸性土壤面积较大,以中酸性为主.

(2) 表层土壤 Cd 含量的空间分布主要受到成土母质的影响,其中二叠系及泥盆系等地层分布区表层土壤 Cd 含量最高,主要和灰岩的风化成土过程有关. 此外,农业活动也是土壤 Cd 的主要来源. 造成土壤表层富集的主要原因是铁锰氧化物和有机质的吸附螯合作用.

(3) 表层土壤 Cd 地累积指数法评价结果显示,土壤 Cd 无污染、轻度污染、偏中度污染和重度污染等所占比例分别为 40.78%、46.93%、8.94% 及 3.35%,土壤以无污染和轻度污染为主,污染点位主要位于二叠系地层分布区. 表层土壤 Cd 的潜在生态风险评价结果表明,表层土壤存在 Cd 强生态风险,呈条带状分布于二叠系地层分布区. 土壤 Cd 污染主要受到地质背景的控制.

(4) 农作物安全性评价结果显示,水稻 Cd 轻微和重度超标的比例分别为 7.9% 和 1.5%;玉米 Cd 轻微和重度超标的比例分别为 6.1% 和 2.0%. 说明研究区大宗农作物均存在一定程度的超标现象. 水稻的日均建议消耗量的限值为 $0.87 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,玉米为 $1.53 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,均高于研究区成人实际日消耗量.

(5) 建议在水田乡二叠系出露区种植 Cd 低累积作物,阻止 Cd 进入食物链,也可通过调节土壤酸碱度,控制 Cd 的污染风险,实现土地安全利用. 此外,可根据土壤 Se 含量的分布,优先选择在土壤高 Se 区种植农作物.

参考文献:

- [1] 杨潞,张智,李余杰,等. 西南地区典型农田土壤中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. 土壤通报,2018,49(4): 985-992.

Yang L, Zhang Z, Li Y J, et al. Adsorption characteristics of

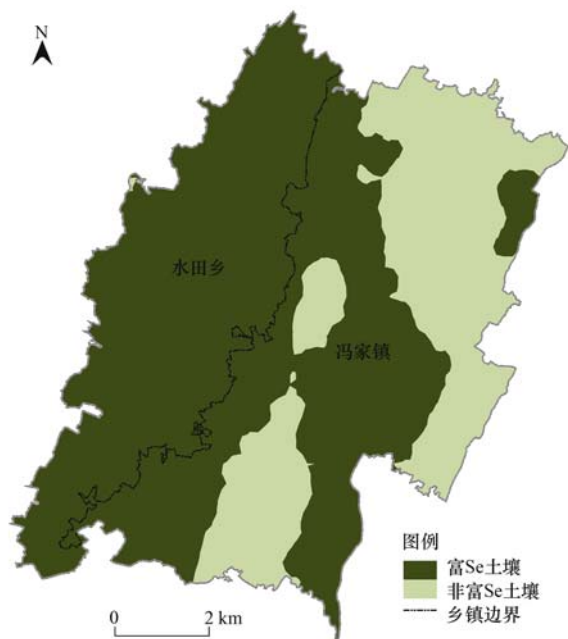


图 14 研究区富 Se 土壤分布

Fig. 14 Distribution of Se-rich soil in the study area

- Cd²⁺ and Pb²⁺ in typical agricultural soils in the southwest of China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2018, **49**(4): 985-992.
- [2] 宋波, 王佛鹏, 周浪, 等. 广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2443-2452.
- Song B, Wang F P, Zhou L, *et al.* Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2443-2452.
- [3] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(9): 1689-1692.
- Chen N C, Zheng Y J, He X F, *et al.* Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(9): 1689-1692.
- [4] Tian H Z, Cheng K, Wang Y, *et al.* Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **50**: 157-163.
- [5] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, *et al.* An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(8): 2524-2530.
- [6] 于洋, 宋波, 陈同斌, 等. 西江流域土壤镍含量特征及风险评估[J]. 环境污染与防治, 2018, **40**(6): 698-703, 709.
- Yu Y, Song B, Chen T B, *et al.* Content characteristics and risk assessment of Ni in soils of Xijiang River Basin [J]. Environmental Pollution and Control, 2018, **40**(6): 698-703, 709.
- [7] 张群英, 卢兰, 喻记新. 贵州喀斯特地貌区三种类型耕地土壤性状分析——以贵阳市乌当区新场镇杨梅村为例[J]. 贵州科学, 2017, **35**(5): 53-58.
- Zhang Q Y, Lu L, Yu J X. Soil properties of three types of farmland in karst area in Guizhou: a case study on Yangmei Village, Xinchang Town, Wudang District, Guiyang City [J]. Guizhou Science, 2017, **35**(5): 53-58.
- [8] 邸欣月, 安显金, 董慧, 等. 贵州喀斯特区域土壤有机质的分布与演化特征[J]. 地球与环境, 2015, **43**(6): 697-708.
- Di X Y, An X J, Dong H, *et al.* The distribution and evolution of soil organic matter in the karst region, Guizhou Province, Southwestern China[J]. Earth and Environment, 2015, **43**(6): 697-708.
- [9] 杨皓, 范明毅, 黄先飞, 等. 喀斯特山区燃煤型电厂周边农业土壤中重金属的污染特征及评价[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(5): 893-902.
- Yang H, Fan M Y, Huang X F, *et al.* Pollution characteristics and evaluation for agriculture soils around the coal-fired power plant located in Karst mountainous area [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25**(5): 893-902.
- [10] 张家春, 曾宪平, 张珍明, 等. 喀斯特林地土壤重金属形态特征及其评价[J]. 水土保持研究, 2019, **26**(6): 347-352, 358.
- Zhang J C, Zeng X P, Zhang Z M, *et al.* Characteristics and evaluation of speciation of heavy metals in forest soils of Karst [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2019, **26**(6): 347-352, 358.
- [11] 宋春然, 何锦林, 谭红, 等. 贵州省农业土壤重金属污染的初步评价[J]. 贵州农业科学, 2005, **33**(2): 13-16.
- Song C R, He J L, Tan H, *et al.* Primary appraisal for heavy metals pollution in farm soils of Guizhou Province[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2005, **33**(2): 13-16.
- [12] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].
- [13] 盛维康, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 湘江水系沉积物重金属元素分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(5): 2230-2240.
- Sheng W K, Hou Q Y, Yang Z F, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Xiang River [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(5): 2230-2240.
- [14] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [15] 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].
- [16] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [17] Gu Q B, Yu T, Yang Z F, *et al.* Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: a case study of Guangxi, China [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019, **70**, doi: 10.1016/j.etap.2019.103199.
- [18] 廖书林, 郎印海, 王延松, 等. 辽河口湿地表层土壤中 PAHs 的源解析研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(3): 490-497.
- Liao S L, Lang Y H, Wang Y S, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the topsoil of Liaohe estuarine wetlands[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(3): 490-497.
- [19] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- Wang R, Hu X L, Zhang Y W, *et al.* Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing [J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- [20] Cambardella C A, Moorman T B, Novak J M, *et al.* Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, **58**(5): 1501-1511.
- [21] 吴正祥, 周勇, 木合塔尔·艾买提, 等. 鄂西北山区耕层土壤 pH 值空间变异特征及其影响因素研究[J]. 长江流域资源与环境, 2020, **29**(2): 488-498.
- Wu Z X, Zhou Y, Muhtar·AMAT, *et al.* Spatial variability of soil pH value and its influencing factors in the soil layer of northwestern Hubei Province[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2020, **29**(2): 488-498.
- [22] 赵东杰, 王学求. 滇黔桂岩溶区河漫滩土壤重金属含量、来源及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(4): 1609-1619.
- Zhao D J, Wang X Q. Distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the floodplain soils of the karst area of Yunnan, Guizhou, Guangxi [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(4): 1609-1619.
- [23] Liu X J, Tian G J, Jiang D, *et al.* Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(18): 17941-17952.
- [24] Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, *et al.* Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock [J]. Chemosphere, 2020, **254**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126799.
- [25] Wen Y B, Li W, Yang Z F, *et al.* Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China. Chemosphere, 2020, **245**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125620.

- [26] Liu K H, Fang Y T, Yu F M, *et al.* Soil acidification in response to acid deposition in three subtropical forests of subtropical China[J]. *Pedosphere*, 2010, **20**(3): 399-408.
- [27] Krug E C, Frink C R. Acid rain on acid soil: a new perspective [J]. *Science*, 1983, **221**(4610): 520-525.
- [28] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, **12**(6): 876-887.
- [29] Kirchner J W, Dillon P T, Lazerte B D. Predicted response of stream chemistry to acid loading tested in Canadian catchments [J]. *Nature*, 1992, **358**(6386): 478-482.
- [30] Reuss J O, Cosby B J, Wright R F. Chemical processes governing soil and water acidification [J]. *Nature*, 1987, **329**(6134): 27-32.
- [31] Aladesanmi O T, Oroboade J G, Osisiogu C P, *et al.* Bioaccumulation factor of selected heavy metals in *Zea mays*[J]. *Journal of Health & Pollution*, 2019, **9**(24), doi: 10.5696/2156-9614-9.24.191207.
- [32] Sebei A, Helali M A, Oueslati W, *et al.* Bioavailability of Pb, Zn, Cu, Cd, Ni and Cr in the sediments of the Tessa River; a mining area in the North-West Tunisia [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2018, **137**: 1-8.
- [33] Zhang J Z, Sugir M E, Li Y Y, *et al.* Effects of vermicomposting on the main chemical properties and bioavailability of Cd/Zn in pure sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(20): 20949-20960.
- [34] Jin C, Nan Z R, Wang H C, *et al.* Effect of Cd stress on the bioavailability of Cd and other mineral nutrition elements in broad bean grown in a loess subsoil amended with municipal sludge compost [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(8): 7418-7432.
- [35] 王法, 袁林, 宋娇艳, 等. 铁锰复合氧化物对镉离子吸附特征及影响因子研究[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, **41**(7): 42-49.
- Wang F, Yuan L, Song J Y, *et al.* On characteristics of isothermal adsorption of Cd^{2+} to Fe-Mn bimetal oxide and its influencing factors [J]. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, **41**(7): 42-49.
- [36] Fan T T, Wang Y J, Li C B, *et al.* Effect of organic matter on sorption of Zn on soil: elucidation by Wien effect measurements and EXAFS spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(6): 2931-2937.
- [37] 杨振兴, 周怀平, 解文艳, 等. 长期施肥对土壤及玉米籽粒中 Pb、As 含量的影响 [J]. *中国农业科学*, 2015, **48**(23): 4827-4836.
- Yang Z X, Zhou H P, Xie W Y, *et al.* Effect of long-term fertilization on Pb, As contents of soil and maize grain [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, **48**(23): 4827-4836.
- [38] 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 等. 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 986-996.
- Mu H Y, Zhuang Z, Li Y M, *et al.* Heavy metal contents in animal manure in China and the related soil accumulation risks [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 986-996.
- [39] Wang H, Dong Y H, Yang Y Y, *et al.* Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(12): 2435-2442.
- [40] 陈林华, 倪吾钟, 李雪莲, 等. 常用肥料重金属含量的调查分析 [J]. *浙江理工大学学报*, 2009, **26**(2): 223-227.
- Chen L H, Ni W Z, Li X L, *et al.* Investigation of heavy metal concentrations in commercial fertilizers commonly-used [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2009, **26**(2): 223-227.
- [41] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, *et al.* Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China [J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, **16**(3): 371-374.
- [42] 潘寻, 韩哲, 贲伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(1): 160-165.
- Pan X, Han Z, Ben W W. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(1): 160-165.
- [43] 王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析 [J]. *农业工程学报*, 2013, **29**(19): 202-208.
- Wang F, Zhao L X, Shen Y J, *et al.* Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, **29**(19): 202-208.
- [44] Wang Q Y, Zhou D M, Cang L. Microbial and enzyme properties of apple orchard soil as affected by long-term application of copper fungicide [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, **41**(7): 1504-1509.
- [45] 余焱, 罗丽韵, 刘哲, 等. 青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 962-969.
- Yu Y, Luo L Y, Liu Z, *et al.* Accumulation and translocation of Cd in *Brassica rapa* under the influence of selenium [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 962-969.
- [46] DD 2019-10, 天然富硒土地划定与标识 [S].
- [47] 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 等. 不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4647-4653.
- Chen X H, Shen G X, Bai Y J, *et al.* Accumulation of Cd in different crops and screening of low-Cd accumulation cultivars [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4647-4653.
- [48] Zu Y Q, Li Y, Schvartz C, *et al.* Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and hyperaccumulator choice in Lanping lead-zinc mine area, China [J]. *Environment International*, 2004, **30**(4): 567-576.

CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, YANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsuhai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangsuhai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)