

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征

张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铎, 侯思宇



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年7月

第43卷 第7期
Vol.43 No.7

目次

两种模式下中国未来发电行业发展情景及其环境效益分析	刘春景, 吕建毅, 赵汶畅, 徐卿, 金玉佳 (3375)
基于 LEAP 模型的兰州市道路交通温室气体与污染物协同减排情景模拟	庞可, 张芊, 马彩云, 祝禄祺, 陈恒葵, 孔祥如, 潘峰, 杨宏 (3386)
基于半级别的城市空气质量预报评估方法探讨	王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 高愈霄, 朱媛媛, 汪巍, 刘冰 (3396)
厦门港大气 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价	肖思晗, 蔡美君, 李香, 黄屋, 王坚, 朱清墩, 吴水平 (3404)
南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征	张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铖, 侯思宇 (3416)
晋中盆地主要城市冬季 PM _{2.5} 传输特征分析	王小兰, 王雁, 闫世明, 岳江, 郭伟, 郝振荣 (3423)
鄂尔多斯市夏秋季黑碳气溶胶时间演变特征及其来源解析	孔祥晨, 张连霞, 张彩云, 王红磊, 许晶, 郑佳峰 (3439)
济源冬季 VOCs 污染特征、来源和 SOAP	王芳, 李利霞, 王红果, 赵宗生, 张建平, 张栋 (3451)
长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析	罗达通, 张青梅, 刘湛, 尤翔宇, 黄杰, 宋云飞, 张敬巧 (3463)
2019 年 7 月石家庄市 O ₃ 生成敏感性控制策略解析	朱家贤, 王晓琦, 欧盛菊, 张新宇 (3473)
华北平原 AOD 时空演化与影响因素	郭霖, 孟飞, 马明亮 (3483)
基于地基太阳光度计观测的长安区气溶胶光学特性变化及其与颗粒物浓度的关系	郑玉蓉, 王旭红, 崔思颖, 冯子豪, 张秀, 刘康 (3494)
基于长时序“地-星”数据的京津冀大气污染时空分布及演变特征	王耀庭, 殷振平, 郑祚芳, 李炬, 李青春, 孟春雷, 李威 (3508)
近十年洪泽湖富营养化状态变化趋势及原因分析	陈天宇, 刘常清, 史小丽, 李云, 范子武, 贾本有, 廖轶鹏 (3523)
高原湖泊周边浅层地下水: 磷素时空分布及驱动因素	杨恒, 李桂芳, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 张丹, 陈安强 (3532)
三峡水库不同支流库湾蓄水期溶解氧分层特性及差异性	纪道斌, 方娇, 龙良红, 杨正健, 赵星星, 杨霞, 郭亚丽 (3543)
典型喀斯特城市湖泊溶解性有机质成分特征及来源解析	倪茂飞, 周慧, 马永梅, 苏印, 王晓丹, 王志康 (3552)
骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估	黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 陈书琴, 项颂, 庞燕 (3562)
千岛湖浮游植物群落结构的垂向分布特征及其影响因素	王吉毅, 霍翟, 国超旋, 朱广伟, 龚志军, 范亚文, 王建军 (3575)
泗河水系沉积物磷的存在形态及其空间分布特征	张子涵, 张鑫茹, 贾传兴, 甘延东, 王世亮 (3587)
降雨径流过程中土地利用优化配置对磷流失的影响	周豪, 陈方鑫, 罗义峰, 龙翼, 周继, 王小燕, 李丹丹, 陈晓燕 (3597)
典型生物滞留设施重金属累积分布特征与风险评价	储杨阳, 杨龙, 周媛, 王喜龙, 王嗣禹, 张敏 (3608)
筑坝蓄水对不同水深浮游微生物群落结构和种间互作模式的影响	王洵, 张佳佳, 袁秋生, 胡斌, 刘胜 (3623)
天津独流减河流域不同等级河流沉积物细菌区系及功能辨识	刘嘉元, 丰玥, 杨雪纯, 张彦, 李德生, 刘福德 (3635)
地表水悬浮态多环芳烃时空变化特征及主要输入源响应机制	彭珂醒, 李瑞飞, 周亦辰, 卓泽铭, 张晋, 李梅, 李雪 (3645)
北京市通州区河流中微塑料组成的空间分布及潜在来源解析	门聪, 李頔, 左剑恶, 邢薇, 刘梦瑶, 魏凡钦, 胡嘉敏, 谢珍雯, 邢鑫, 沈杨贵 (3656)
微塑料对鲫鱼生长、肝脏损伤和肠道微生物组成的影响	胡嘉敏, 左剑恶, 李金波, 张艳艳, 艾翔, 龚大惠, 张继文, 孙丁明 (3664)
不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响	任俊, 殷鹏, 王威振, 唐婉莹, 尹洪斌, 朱丽娟 (3672)
微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd ²⁺ 吸附机制	马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 孙约兵 (3682)
不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素	连宁海, 张树楠, 刘锋, 邢宏霖, 吴金水 (3692)
Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能	印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 冯彦房, 杨根, 何世颖, 薛利红 (3699)
一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺污泥膨胀发生和恢复过程中微生物群落演替及 PICRUS2 功能预测分析	李亚男, 闫冰, 郑蕊, 姚丽, 隋倩雯, 魏源送 (3708)
丝状菌膨胀污泥好氧颗粒化稳定性及微生物多样性	高春娣, 杨箫阳, 欧家丽, 韩颖璐, 程阳阳, 彭永臻 (3718)
2000~2020 年长江流域植被 NDVI 动态变化及影响因素探测	徐勇, 郑志威, 郭振东, 宴世卿, 黄雯婷 (3730)
近 40 年来福建省水稻土有效磷富集效应及潜在生态风险评估	陈中星, 邱龙霞, 陈瀚闾, 范协裕, 毋亭, 沈金泉, 邢世和, 张黎明 (3741)
土地利用变化对西南喀斯特土壤团聚体组成、稳定性以及 C、N、P 化学计量特征的影响	何宇, 盛茂根, 王轲, 王霖娇 (3752)
长江经济带矿山土壤重金属污染及健康风险评价	张浙, 卢然, 伍思扬, 贾智彬, 王宁 (3763)
煤矸石堆积区周边土壤重金属污染特征与植物毒性	尚誉, 桑楠 (3773)
燃煤工业区不同土地利用类型土壤汞含量污染评价	李强, 姚万程, 赵龙, 张朝, 张恩月, 苏迎庆, 刘庚 (3781)
广州市南沙区第四剖面镉富集特征及生物有效性	王芳婷, 包科, 黄长生, 赵信文, 顾涛, 曾敏 (3789)
黔西北山区耕地重金属健康风险评价及环境基准	徐梦琪, 杨文毅, 杨利玉, 陈勇林, 景灏楠, 吴攀 (3799)
土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测	张加文, 田彪, 罗晶晶, 吴凡, 张聪, 刘征涛, 王晓南 (3811)
添加有机物料对豫中烟田土壤呼吸的影响	鲁琪飞, 叶协锋, 韩金, 潘昊东, 张明杰, 王晶, 杨佳豪, 姚鹏伟, 李雪利 (3825)
不同稻作系统土壤的 CH ₄ 产生潜力与产生途径	沈皖豫, 黄琼, 马静, 张广斌, 徐华 (3835)
东部平原矿区复垦土壤微生物群落特征及其组装过程	马静, 董文雪, 朱燕峰, 肖栋, 陈浮 (3844)
同质环境下不同锦鸡儿属植物根际土壤细菌群落结构差异及其影响因素	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐潞, 马飞 (3854)
岩溶与非岩溶区水稻土团聚体细菌群落结构和功能类群比较	肖筱怡, 靳振江, 冷蒙, 李雪松, 熊丽媛 (3865)
紫色土中微生物群落结构及功能特征对土壤 pH 的差异响应	王智慧, 蒋先军 (3876)
有机物料还田对稻田土壤 DOM 碳源代谢能力的影响	肖怡, 李峥, 黄容, 汤奥涵, 李冰, 王昌全 (3884)
《环境科学》征订启事 (3403) 《环境科学》征稿简则 (3462) 信息 (3493, 3655, 3834)	

土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测

张加文¹, 田彪¹, 罗晶晶¹, 吴凡¹, 张聪², 刘征涛^{1*}, 王晓南^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 海油环境科技(北京)有限公司, 北京 100027)

摘要:我国土壤环境污染形势严峻,在生物有效性(bioavailability)的测试评估和预测模型等方面的研究相对较少,导致不能精确地评估污染土壤的生态风险.作为生物有效性的重要反映指标,对土壤中镉(Cd)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)和铅(Pb)的生物可利用性(bioaccessibility)进行研究.筛选了已发表论文中生物可利用性与所对应的土壤性质的数据,并分析了它们之间的潜在关系,总结了现有的土壤重金属生物可利用性的测试方法,探究了生物可利用性含量与测试方法以及生物有效性含量之间的影响规律,并建立了生物可利用性含量的回归预测模型.结果表明,生物可利用性含量与重金属总含量间呈极显著($P < 0.01$)的正相关关系,与土壤pH相关性显著($P < 0.05$).测试方法的不同对生物可利用性含量有明显的影响,各测试方法测定的生物可利用性含量占比规律为:体外胃肠道模拟 > 化学试剂提取.各测试方法测定的Cd和Pb的生物可利用性含量占比均较高(均值分别为42.12%和37.33%),说明Cd和Pb较易于被生物体吸收,也应关注由此造成的生态风险.基于生物类型对测试方法进行了分组,以削弱不同方法产生的测试结果差异,并构建了30种生物可利用性预测模型,涉及了多种土壤性质和测试方法,为生物可利用性在实际应用中提供了新思路,并可为精准评估污染土壤的生态风险和环境风险管理工作提供技术支持.

关键词:土壤重金属;生物有效性;生物可利用性;风险评估;预测模型

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)07-3811-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108279

Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility

ZHANG Jia-wen¹, TIAN Biao¹, LUO Jing-jing¹, WU Fan¹, ZHANG Cong², LIU Zheng-tao^{1*}, WANG Xiao-nan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Offshore Environmental Technology & Services Limited, Beijing 100027, China)

Abstract: The soil environmental pollution situation has been severe in recent years, but studies on evaluating with bioavailability testing and prediction models are lacking, which makes it difficult to accurately assess the ecological risks of contaminated soil. As an important indicator of bioavailability, the bioaccessibility of cadmium (Cd), arsenic (As), copper (Cu), zinc (Zn), and lead (Pb) in the soil was analyzed in this study. The bioaccessibility content and their corresponding soil property data were screened and systematically analyzed to explore the relationship between bioaccessibility content and soil properties. Furthermore, some testing methods for bioaccessibility were summarized to analyze the relationship between bioaccessibility content, test methods, and bioavailability content. Additionally, the bioaccessibility content prediction models were established. The results showed that there was a strong correlation between the bioaccessibility content and the total content of heavy metals ($P < 0.01$) and a significant ($P < 0.05$) correlation with the soil pH. Different test methods had obvious effects on bioavailability. The proportion of bioaccessibility content determined via various test methods was as follows: in vitro gastrointestinal tract simulation > chemical reagent extraction. The proportions of bioaccessibility content of Cd and Pb in natural soil were relatively high, with mean values of 42.12% and 37.33%, respectively, indicating that Cd and Pb had higher risks of being absorbed by soil organisms. Moreover, 30 bioaccessibility prediction models for five heavy metals were constructed, which involved the soil properties and test methods. The results of this study can provide scientific information and bioaccessibility prediction models that can help in accurately assessing the ecological risks of contaminated soil.

Key words: soil heavy metals; bioavailability; bioaccessibility; risk assessment; prediction models

目前对土壤中污染物的含量水平和环境风险评估价多基于污染物的总浓度^[1,2],然而,总浓度将高估土壤中污染物的实际污染水平^[1,3].为了获得准确的风险评估结果,有学者考虑采用生物有效性(bioavailability)来评价土壤中污染物的污染水平和风险^[4,5].生物有效性是指通过摄入或吸收进入生物膜内的部分,测试生物体生物膜内污染物的含量(生物有效性含量)通常被认为是生物有效性评估的最直接的方法^[6],生物有效性含量测试通常需要大量的生物实验,通过血液、细胞和组织提取等途径获得,高成本和研究耗时等问题很大程度上限制了该方法的发展^[6,7].作为生物有效性的

重要反映指标^[8~10],生物可利用性(bioaccessibility)逐渐被用于评估污染物的生物有效性^[4,5].生物可利用性是指能被生物体潜在吸收的部分,虽然生物可利用性的测试方法多样且测定结果差异较大,但是它们所测定的生物可利用性通常与生物有效性有着很强的相关性^[11,12].生物可利用性可采用化学试剂提取法和体外胃肠道模拟法等方法在不涉及生物体实验的情况下获

收稿日期: 2021-08-25; 修订日期: 2021-11-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804604, 2019YFC1803401-003-03)

作者简介: 张加文(1998~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染与生态毒理, E-mail: zhangjiawen201@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: liuzt@cras.org.cn; wangxn@cras.org.cn

得,其测试成本低且耗时短,能够有效弥补生物体直接测试法的限制问题(图1)。

污染物的生物可利用性受土壤的性质和化学物质浓度等因素的影响,不同生物受体的生物有效性响应也存在差异(图1),因此,在土壤污染的风险评估过程中,需要考虑特定的土壤性质等对生物可利用性的影响^[13]。现有的生物可利用性和生物有效性研究多基于区域点位的土壤,例如王芳婷等^[14]对珠江三角洲陆地土壤研究中,报道了Cd总含量以及土壤理化性质对土壤Cd生物可利用性的影响显著;王锐等^[15]对重庆市主要农耕区土壤Cd生物有效性及影响因素进行了研究,结果显示不同农作物对Cd的富集能力差异较大;周贵宇等^[16]研究了菜田土壤Cd和Pb生物可利用性影响因素。生物可利用性预测模型的研究同样也局限于单一的区域点位土壤和生物可利用性测试方法,如Dinić等^[17]用塞尔维亚农业土壤建立了Mn、Cu、Zn、Ni和Pb生物可利用性含量[二乙烯三胺五乙酸(diethylenetriaminepentaacetic acid, DTPA)溶液提取]的预测模型,模型涉及的影响因素有pH、OM、Clay和金属总含量,其中Cu(R^2 为0.76~0.83)和Pb(R^2 为0.60~0.83)的预测模型较为可靠;Liu

等^[18]在研究中国广西桂林矿区土壤时,利用3种金属(Pb、Zn和Cd)的总含量、土壤总有机碳(TOC)、pH和Mn含量对矿区土壤Pb、Cd和Zn生物可利用性[利用生理原理提取法(physiologically based extraction test, PBET)提取]建立了逐步回归模型(R^2 为0.37~0.93)。目前关于生物可利用性测试方法的报道较多,但各方法的适用范围存在一定差异,很难确定各个污染物的最适生物可利用性测试方法^[5]。因此,有限的土壤区域、差异化的测试方法和生物种类,限制了污染土壤生态风险评估中对污染物生物可利用性和生物有效性部分的综合考虑。本文对土壤中镉(Cd)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)和铅(Pb)的生物可利用性进行研究,总结了现有的土壤重金属生物可利用性的测试方法,探究了生物可利用性含量与土壤性质、测试方法和生物有效性含量间的影响规律,并建立了生物可利用性含量的预测模型。本研究对多种土壤类型和多种生物可利用性测试方法进行了分析,依据表征的生物类别将测试方法分组,减小不同生物可利用性测试方法产生的差异,以期为准评估污染土壤的生态风险和环境风险管理工作提供技术支持。

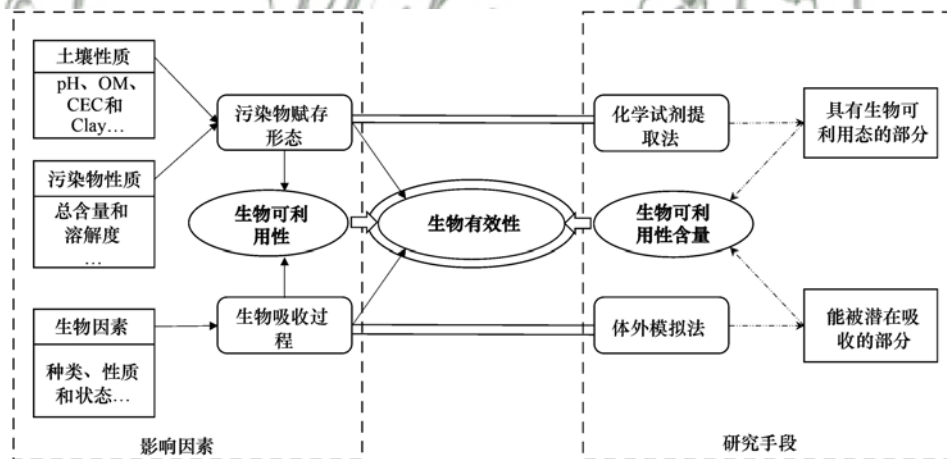


图1 生物有效性影响因素及对应研究手段

Fig. 1 Effect factors of bioavailability and corresponding research methods

1 材料与方法

1.1 数据的获取、筛选与处理

采用 Elsevier (<http://www.sciencedirect.com>)、中国知网 (<http://www.cnki.net>) 和 Web of Science (<http://app.webofknowledge.com>) 等数据库,以主题“生物有效性”、“生物可利用性”、“土壤”、“镉”、“砷”、“铜”、“锌”和“铅”等对土壤重金属生物可利用性和生物有效性数据进行搜索,初步筛选约400篇文献。查找文献中报

道了重金属(Cd、As、Cu、Zn和Pb)生物可利用性含量和对应的土壤性质[pH、阳离子交换量(CEC)、有机质含量(OM)、黏土(Clay)含量和铁矿物含量(Fe)]的数据。删去没有受试土壤性质的数据,包括土壤性质(CEC和OM等)未明确标注的数据;删去非自然土壤数据(即人工配制土壤或自然土壤中人工添加重金属的实验数据)。选用了剩余的80篇测试规范和数据清晰的文献进行研究。

获取的数据情况见表1,包括土壤中重金属的

总含量和生物可利用性含量以及所对应的土壤性质. 所搜集的数据量多, 涉及的测试方法和土壤性质差别大, 为了使数据的分布正态化, 对数据进行了对数转换. 对于部分土壤性质参数缺失的数据, 通过缺失值插补法补充该部分参数, 以提高研究结果的可靠性. 本研究采用了基于链式方程的多重插补方法

(MICE) 来处理缺失值问题, 由 R 4.0.4 和 RStudio 1.3.1073 软件中的“mice”数据包进行处理, 数据包中包含随机森林(RF)法. 有研究表明 MICE、RF 以及 MICE 与 RF 联用等方法在空气质量缺失值^[19]、土壤性质参数(pH 等)缺失值^[20]和水质参数缺失值^[21]等方面有很好的插补效果.

表 1 数据整体情况¹⁾
Table 1 Overall data situation

重金属	数据样本 量/个	项目	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹	ω(OM) /g·kg ⁻¹	ω(Clay) /%	ω(Fe) /g·kg ⁻¹	土壤中总含量 /mg·kg ⁻¹	生物可利用性 含量/mg·kg ⁻¹	文献
Cd	177	平均值	6.67	1.55 × 10 ¹	5.07 × 10 ¹	2.48 × 10 ¹	7.55 × 10 ¹	3.01 × 10 ²	2.33 × 10 ²	[9, 22 ~ 39]
		最小值	4.00	1.00	1.00	3.20	2.74	2.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³	
		最大值	1.01 × 10 ¹	1.01 × 10 ²	3.49 × 10 ²	7.10 × 10 ¹	8.80 × 10 ²	3.93 × 10 ⁴	3.07 × 10 ⁴	
As	125	平均值	6.45	1.70 × 10 ³	3.18 × 10 ¹	1.16 × 10 ¹	8.81 × 10 ¹	6.18 × 10 ³	5.26 × 10 ²	[8, 36 ~ 38, 40 ~ 46]
		最小值	2.60	5.52	2.00	1.00 × 10 ⁻¹	1.40	6.37	3.00 × 10 ⁻³	
		最大值	1.01 × 10 ¹	3.30 × 10 ¹	1.03 × 10 ²	7.21 × 10 ¹	5.05 × 10 ²	6.00 × 10 ⁵	1.70 × 10 ⁴	
Cu	170	平均值	6.60	1.56 × 10 ¹	3.07 × 10 ¹	1.85 × 10 ¹	7.53 × 10 ¹	1.35 × 10 ³	3.86 × 10 ²	[10, 25, 30 ~ 33, 35 ~ 38, 45, 47 ~ 60]
		最小值	2.39	1.00	1.00	3.20	2.74	1.94	9.00 × 10 ⁻²	
		最大值	1.01 × 10 ¹	5.98 × 10 ¹	3.01 × 10 ²	4.19 × 10 ¹	3.57 × 10 ²	4.87 × 10 ⁴	1.30 × 10 ⁴	
Zn	182	平均值	6.83	1.83 × 10 ¹	5.91 × 10 ¹	2.03 × 10 ¹	6.81 × 10 ¹	6.72 × 10 ³	2.73 × 10 ³	[10, 25, 26, 28, 30, 32 ~ 39, 47 ~ 50, 53, 55 ~ 58, 60]
		最小值	2.39	1.00	1.70	3.20	2.74	3.58 × 10 ¹	1.35 × 10 ⁻¹	
		最大值	1.01 × 10 ¹	5.98 × 10 ¹	3.49 × 10 ²	4.19 × 10 ¹	3.57 × 10 ²	2.66 × 10 ⁵	1.31 × 10 ⁵	
Pb	292	平均值	6.55	1.60 × 10 ¹	5.72 × 10 ¹	1.49 × 10 ¹	5.92 × 10 ¹	3.32 × 10 ³	1.37 × 10 ³	[7, 10, 22, 27, 28, 30 ~ 39, 44, 45, 48, 55, 56, 58, 60 ~ 72]
		最小值	2.39	4.80 × 10 ⁻¹	5.10 × 10 ⁻¹	8.40 × 10 ⁻¹	2.74	9.85	4.00 × 10 ⁻²	
		最大值	9.16	1.01 × 10 ⁻²	3.49 × 10 ²	4.19 × 10 ¹	3.57 × 10 ²	2.12 × 10 ⁵	5.15 × 10 ⁴	

1) 本文所选用的胃肠道模拟方法测定的生物可利用性含量均为胃相数据(肠相数据较少, 未使用); ω(Fe) 表示铁矿物在土壤中的含量

1.2 生物可利用性含量与土壤性质、测试方法和生物有效性含量的关系分析

首先进行重金属(Cd、As、Cu、Zn 和 Pb)的生物可利用性含量与重金属总含量和各土壤性质之间的皮尔逊相关性分析, 显著性水平取 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$. 对现有的土壤重金属生物可利用性的测试方法进行总结, 并对生物可利用性含量与生物有效性含量间的相关性进行分析. 数据分析和可视化由 SPSS 25.0 和 Origin 2019b 软件以及“镭数图表”网站(<http://www.dycharts.com>)实现.

1.3 生物可利用性含量预测模型构建

采用 SPSS 25.0 软件进行逐步回归分析, 使得最后保留在模型中的解释变量既是重要的, 又没有严重多重共线性, 推导出的回归模型一般表达式如下:

$$\lg(B\alpha) = a \lg(T\alpha) + b \lg(OM) + c \lg(CEC) + d \lg(Clay) + e \lg(Fe) + f \text{pH} + g$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 和 g 为模型系数; α 为重金属; $B\alpha$ 为生物可利用性含量; $T\alpha$ 为土壤中重金属总含量.

采用 Origin 2019b 软件进行主成分分析(PCA), 根据 PCA 结果对回归模型进行补充说明. 为了进一步验证预测模型的可靠性, 本文采用其他学者的实验数据^[17, 18, 73 ~ 77]对预测模型的预测效果

进行计算与比较, 所选数据未用于预测模型的构建.

2 结果与讨论

2.1 土壤性质对生物可利用性含量的影响

土壤性质是影响土壤重金属生物可利用性和生物有效性的关键因素^[56, 78 ~ 81], 根据皮尔逊相关性分析(表 2), 发现土壤重金属生物可利用性含量与多种土壤性质间存在显著相关关系. 土壤中 5 种重金属的生物可利用性含量均与重金属总含量呈极显著($P < 0.01$)的正相关关系, 这与其他学者的研究结果相符^[10, 17, 75, 82]. pH 是影响土壤类型中 Cd^[31]、As^[8]、Cu^[17]、Zn^[10, 17]和 Pb^[82]可利用性的主要因素, 分析结果显示 pH 与其生物可利用性有显著相关关系($P < 0.05$). 此外, 有机质含量与 Cd、Zn 和 Pb 总含量和生物可利用性含量均具有显著正相关性, 可能是土壤有机质中的主要成分腐殖酸含有的羧基、羟基和酚羟基等具有对 Cd 和 Pb 等螯合的作用^[16], 另一方面有机质也可提高重金属的可溶性^[83], 最终对其产生了影响, 本研究的结果与王春香等^[84]的研究结果相符. 黏土含量对重金属(Cu 除外)的生物可利用性含量和总含量均为显著负相关性, CEC 与金属总含量和可利用性含量没有显著的相关关系(As 除外)(表 2). 有报道指出 As 的可利

用性含量主要受 As 总含量、黏土含量和有机质含量的影响^[8], 本文的结果表明总含量、黏土含量、pH 和 CEC 是显著影响可利用性含量的因素, 这种差异可能由本研究所涉数据量大和土壤类型多造成的. 铁矿物对重金属有较为明显的吸附作用^[85,86],

皮尔逊相关系数显示, 铁矿物与 5 种重金属的总含量以及 Cu、Zn 和 Pb 的生物可利用性含量均有显著性关系. 总体而言, 土壤中重金属总含量与生物可利用性含量关系密切, 重金属可溶性与吸附解析的平衡过程会影响其整体生物有效性^[13].

表 2 重金属可利用性含量与土壤性质之间的皮尔逊相关系数¹⁾

Table 2 Pearson correlation coefficient between the bioaccessibility content of heavy metals and soil properties

金属		Bac	pH	Clay	OM	CEC	Fe	Total
Cd	Bac	1.000	0.145	-0.118	0.358 **	0.062	0.083	0.954 **
	Total	0.954 **	0.193 **	-0.152 *	0.396 **	0.067	0.164 *	1.000
As	Bac	1.000	0.237 **	-0.248 **	0.051	0.209 *	0.150	0.824 **
	Total	0.824 **	0.179 *	-0.438 **	-0.062	0.175 *	0.368 **	1.000
Cu	Bac	1.000	-0.236 *	0.088	0.019	0.116	0.217 **	0.879 **
	Total	0.879 **	-0.305 **	0.036	0.030	0.152 *	0.185 *	1.000
Zn	Bac	1.000	-0.172 *	-0.205 **	0.529 **	0.021	0.159 *	0.919 **
	Total	0.919 **	-0.176 *	-0.157 *	0.453 **	-0.026	0.232 **	1.000
Pb	Bac	1.000	0.135 *	-0.441 **	0.363 **	0.042	0.212 **	0.883 **
	Total	0.883 **	-0.021	-0.406 **	0.286 **	-0.039	0.132 *	1.000

1) Bac 表示生物可利用性含量; Total 表示土壤中重金属总含量; pH 值未进行对数转化; * 表示在 0.05 级别相关性显著, ** 表示在 0.01 级别相关性显著

2.2 测定方法对生物可利用性的影响

目前有多种测定生物可利用性含量的方法, 如采用螯合剂(EDTA 等)提取一些重金属可对蚯蚓生物有效性有较好的表征效果^[80]; 采用盐溶液(如 MgCl₂ 和 CaCl₂ 等)来表征植物对重金属吸收的生物有效性效果不错^[87,88]. 表 3 中总结了一些现阶段普遍使用的生物有效性的评估方法, 涉及生物可利用性含量的测定, 以及所表征的生物及重金属. 从中可知, 胃肠道模拟方法(PBET 和 SPRC 等)均以生物体胃肠道环境为依据确定体系固液比、温度以及 pH 等条件, 一些螯合剂和盐溶液等缺少对生物体的具体考虑. 有学者在研究过程中会根据具体情况改进提取方法, 比如 EDTA 方法的溶液浓度和 DTPA 方法中的固液比等都有所差异(表 3). 此外, 不同的方法所适宜的使用范围不一样, 比如 UBM 和 PBET 等属于体外胃肠道模拟方法, 主要测定的是能被人体潜在吸收的重金属生物可利用性; CaCl₂、HNO₃ 和 EDTA 等化学试剂主要用于测定能被植物体或土壤动物潜在吸收的重金属生物可利用性, 其中表征的植物体主要为体长不超过 4 m 的草本植物或灌木, 表征的土壤动物主要为蚯蚓(表 3). 表 3 中列举的 RBALP 方法主要针对 Pb 的生物可利用性研究, SEG 方法主要针对蚯蚓肠道对重金属吸收的研究, 这种针对性较强的方法通常有更好的效果. 而大型植物少有涉及和土壤动物研究种类少是土壤重金属生物有效性研究需要进一步解决的问题(表 3). 基于以上分析, 本研究依据表征的生物类型将测试方法分为 3 组(具体参考表 3): 第一组为人, 主要包括

PBET、SBET、UBM、SBRC 和 RBALP 方法; 第二组为植物, 主要包括 EDTA、HCl 和 CaCl₂ 等方法; 第三组为蚯蚓, 主要包括 SEG、BCR 和 DTPA 等方法.

重金属生物可利用性含量在总含量中的占比结果显示(图 2), 采用不同测试方法所得到的生物可利用性含量占比差别较大[图 2(a)], 由 EDTA 方法测定的生物可利用性含量占比普遍较高(除 Zn 之外), 占比为 32.54%~51.50%, 而 CaCl₂ 溶液测定的能被植物体潜在吸收的重金属生物可利用性含量占比较低, 这之前学者的报道相符^[79,89]; 相比其他方法, PBET 和 SBRC 等体外胃肠道模拟方法能模拟土壤摄入消化道的过程, 所测定出的生物可利用性含量占比最高[图 2(a)和 2(b)]. 总体而言, 除 As 之外植物分组均比蚯蚓分组的生物可利用性占比高[图 2(b)]. 图 2(c)中显示, 各个方法所测得的 Cd 和 Pb 生物可利用性含量占比普遍较高, 平均占比分别为 42.12% 和 37.33%, 相对而言 As 生物可利用性含量占比较低, 说明 Cd 和 Pb 被生物体吸收的潜力较高, 需要时刻关注.

2.3 生物可利用性含量与生物有效性含量间的相关性

生物可利用性通常与生物有效性有着很强的相关性^[11,12], 是生物有效性的重要反映指标. 图 3 为重金属生物可利用性含量与生物有效性含量间的相关系数. 各方法测定的土壤重金属含量(生物可利用性含量)与植物体不同组织以及蚯蚓体内的重金属含量(生物有效性含量)间的相关系数均值排序为: EDTA(0.646) > HNO₃(0.597) > DTPA(0.518)

表 3 土壤重金属生物有效性评估方法总结¹⁾

Table 3 Overview of methods for assessing the bioavailability of heavy metals in soil

方法	金属	表征/模拟生物体	体系 pH	温度/℃	时间/h	液体/固体 比例	主要试剂成分及浓度	文献
PBET	Cd、Zn 和 Pb	人胃相	1.5	37	1	50:1	胃蛋白酶(1.25 g)、苹果酸钠(0.50 g)、柠檬酸钠(0.50 g)、乳酸(430 μL)和乙酸(500 μL)混合到 1 L 去离子水中	[18]
		人小肠相	7	37	4	50:1	胆酸钠(87.5 mg)和胰酶(25 mg)	[18]
		人胃相	2.5	37	1	50:1		[4,24]
	Cd	人小肠相	7.0	37	3	50:1		[24]
	As、Cd、Sb 和 Pb	人胃相	1.2	37	1	37.5:1		[4,90]
UBM	Pb	人小肠相	6.3	37	4	97.5:1		[4,90]
		雌性小鼠胃相	1.2	37		37.5:1		[7]
SBET	As、Cd、Pb 和 Cu	人胃相	1.5	37	1	100:1		[4,75,90]
		人胃相	2.5	37	1	50:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[24]
RBALP	Pb	雌性小鼠胃相	1.5	37		100:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[7]
	Pb	人胃相	1.5	37		100:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[91]
	Pb	猪胃相	1.5	37		100:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[92]
	Pb	人胃相	1.5	37	1	100:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[65]
SBRC	As、Cd、Pb、Cu 和 Zn	人肠相	6.5	37	4	100:1	胆汁(1750 mg·L ⁻¹)和胰液素(500 mg·L ⁻¹)	[65]
		人胃相	1.5	37	1	100:1	甘氨酸(0.4 mol·L ⁻¹)	[36]
SEG	Cu、Pb 和 Zn	安德爱胜蚓(<i>Eisenia Andrei</i>)		23	3.5	2:1	α-淀粉酶(675 U)、纤维素酶(186 U)、碱性磷酸酶(37 U)和胰蛋白酶(250 000 U),溶于 4 mL 去离子水	[57,93]
EDTA	Cu	狗筋麦根草(<i>Silene vulgaris</i>)、玉米(<i>Zea mays</i>)、独行菜(<i>Lepidium heterophyllum</i> Benth.)和海州香薷(<i>Elsholtzia splendens</i>)	7				EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[90]
	Cu	狗筋麦根草(<i>Silene vulgaris</i>)、玉米(<i>Zea mays</i>)和海州香薷(<i>Elsholtzia splendens</i>)					EDTA(0.01 mol·L ⁻¹)	[90]
	Pb	小麦(<i>Triticum aestivum</i> L.)		20	0.5	5:1	EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[82]
	Cd 和 Zn	芥菜(<i>Brassica juncea</i> Coss.)	8.39			5:1	EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[94]
	Cd	小麦(<i>Triticum aestivum</i> L.)	4.6		2	10:1	EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[24]
DTPA	Cu	水稻(<i>Oryza sativa</i> L.)	5.15~8.05	25	2	10:1	EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[87]
	Zn	藏青裸(<i>Hordeum vulgare</i> L.)			1	10:1	EDTA(0.05 mol·L ⁻¹)	[88]
	Cu 和 Cd	玉米(<i>Zea mays</i>)和黑麦草(<i>Lolium perenne</i>)					DTPA(0.005 mol·L ⁻¹)和 CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[90]
	Cd 和 Pb	苦豆子(<i>Sophora alopecuroides</i>)和麝香草(<i>Myragrum perfoliatum</i>)	7.3		2	2:1	DTPA(0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)和 TEA(0.1 mol·L ⁻¹)	[95]
DTPA	Zn、Cu、Pb 和 Cd	野菊(<i>Dendranthema indicum</i>)、堇菜(<i>Viola verecunda</i>)、秃疮花(<i>Dicranostigma leptopodium</i>)、鹅观草(<i>Roegneria kamoji</i>)、臭蒿(<i>Artemisia hedini</i>)、酢浆草(<i>Oxalis corniculata</i>)、薄荷(<i>Mentha haplocalyx</i>)、香丝草(<i>Conyza bonariensis</i>)和紫菀(<i>Aster tataricus</i>)			2	2:1	DTPA(0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)和 TEA(0.1 mol·L ⁻¹)	[96]

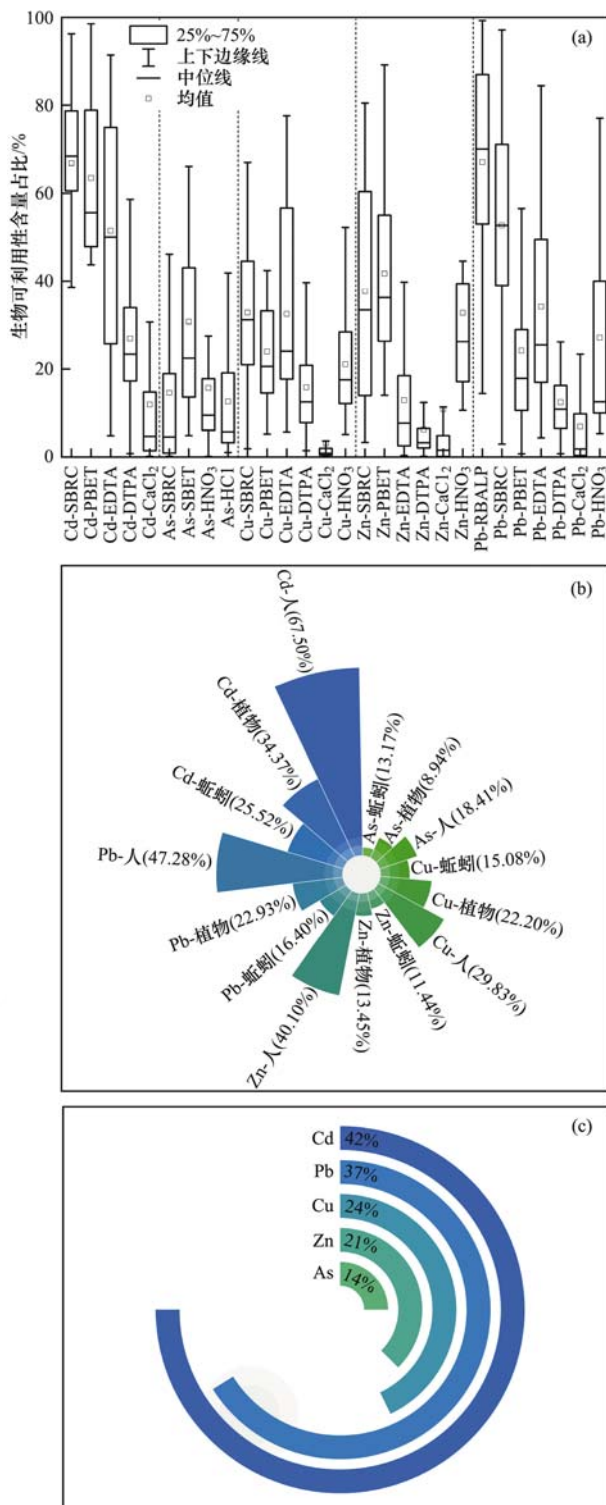
续表 3

方法	金属	表征/模拟生物体	体系 pH	温度/℃	时间/h	液体/固体 比例	主要试剂成分及浓度	文献
DTPA	Cu 和 Zn	藏青裸 (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	7.3		2	2:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹) 和 TEA (0.1 mol·L ⁻¹)	[88]
	Zn、Cu、Pb、Cd 和 Ni	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)				2:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹) 和 TEA (0.1 mol·L ⁻¹)	[97]
	Cd	水稻 (<i>Oryza sativa</i> L.)			2	2:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 M) 和 TEA (0.1 mol·L ⁻¹)	[98]
	Cd	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)	7.3		2	10:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹)、CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹) 和 TEA (0.1 mol·L ⁻¹)	[24]
	Cd、Cu、Zn 和 Pb	加州腔环蚓 (<i>Metaphire californica</i>)			2	5:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹) 和 CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[73]
	Cu	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)			2	2:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹) 和 CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[79]
	Cd、Cu、Zn 和 Pb	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)			2	10:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹) 和 CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[30]
	Cd、Cu、Zn 和 Pb	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)		25	2	5:1	DTPA (0.005 mol·L ⁻¹) 和 CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[99]
	Cu、Cd 和 Zn	苋苣 (<i>Lactuca sativa</i>)、黑麦草 (<i>Lolium perenne</i>) 和萝卜 (<i>Raphanus sativa</i>)					HNO ₃ (0.43 mol·L ⁻¹)	[90]
	Zn	黑麦草 (<i>Lolium perenne</i>) 和苋苣 (<i>Lactuca sativa</i>)					HNO ₃ (0.43 mol·L ⁻¹)	[90]
HNO ₃	Cu	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)	5.61~5.94				HNO ₃ (0.43 mol·L ⁻¹)	[79]
	As	水稻 (<i>Oryza sativa</i> L.)		室温	4	10:1	HNO ₃ (0.43 mol·L ⁻¹)	[8]
NH ₄ OAc	Cu	玉米 (<i>Zea mays</i>)					NH ₄ OAc (1 mol·L ⁻¹)	[90]
NH ₄ NO ₃	Cu	狗筋麦瓶草 (<i>Silene vulgaris</i>) 和海州香薷 (<i>Elsholtzia splendens</i>)					NH ₄ NO ₃ (1 mol·L ⁻¹)	[90]
	Zn、Cu 和 Cd	黑麦草 (<i>Lolium perenne</i>)、苋苣 (<i>Lactuca sativa</i>)、矮羽扇豆 (<i>Lupinus nanus</i>) 和玉米 (<i>Zea mays</i>)					CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[90]
CaCl ₂	Pb	茶 (<i>Camellia sinensis</i>)			2	5:1	CaCl ₂ (0.5 mol·L ⁻¹)	[100]
	Cd 和 Ni	水稻 (<i>Oryza sativa</i> L.)	5.15~8.05	20	2	10:1	CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[87]
	Cd	水稻 (<i>Oryza sativa</i> L.)					CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[9]
	Zn	藏青裸 (<i>Hordeum vulgare</i> L.)			3	10:1	CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[98]
	Cd、Pb 和 Zn	欧洲油菜 (<i>Brassica napus</i> L.)					CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[101]
	Cd、Cu、Fe、Mn、Pb 和 Zn	多花黑麦草 (<i>Lolium multiflorum</i>)			24	10:1	CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[102]
	As、Cd、Cu、Pb 和 Zn	剪股颖 (<i>Agrostis</i> sp. L.)、早熟禾 (<i>Poa</i> sp. L.) 和异株荨麻 (<i>Urtica dioica</i> L.)			2	10:1	CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[103]
	Cd、Cu、Pb 和 Zn	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)			2	10:1	CaCl ₂ (0.5 mol·L ⁻¹)	[30]
	Cu	赤子爱胜蚓 (<i>Eisenia fetida</i>)			2	10:1	CaCl ₂ (0.01 mol·L ⁻¹)	[79]
	Cd	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)	1.0		1	40:1	HCl (0.10 mol·L ⁻¹)	[24]
HCl	Cd	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)						
HOAc	Cd	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)	2.8	室温	16	40:1	HOAc (0.11 mol·L ⁻¹)	[24]
	Cd	小麦 (<i>Triticum aestivum</i> L.)						

续表 3

方法	金属	表征/模拟生物体	体系 pH	温度/℃	时间/h	液体固体 比例	主要试剂成分及浓度	文献
	Cd	水稻(<i>Oryza sativa</i> L.)	①HOAc(0.11 mol·L ⁻¹), 室温; ②NH ₂ OH·HCl(0.5 mol·L ⁻¹), pH = 1.5, 25℃; ③H ₂ O ₂ (8.8 mol·L ⁻¹), pH = 2, 85℃ + NH ₄ OAc(1 mol·L ⁻¹), pH = 2, 25℃; ④HNO ₃ -HF, 180℃					[29]
	Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn	莴苣(<i>Lactuca sativa</i> L.)	①HOAc(0.11 mol·L ⁻¹), 室温; ②NH ₂ OH·HCl(0.5 mol·L ⁻¹), pH = 1.5, 25℃; ③H ₂ O ₂ (8.8 mol·L ⁻¹), pH = 2, 85℃ + NH ₄ OAc(1 mol·L ⁻¹), pH = 2, 25℃; ④HNO ₃ -HClO ₄ , 135℃					[104]
	BCR Zn 和 Pb	黏蓬(<i>Dittrichia viscosa</i>)、大戟(<i>Euphorbia pithyusa</i> subsp. <i>Cupanii</i>)和鼠尾草叶岩蔷薇(<i>Cistus salviifolius</i>)	①HOAc(0.11 mol·L ⁻¹); ②NH ₂ OH·HCl(0.1 mol·L ⁻¹), pH = 1.5; ③H ₂ O ₂ (8.8 mol·L ⁻¹), pH = 2 + NH ₄ OAc(1 mol·L ⁻¹), pH = 2					[105]
	Cd、Zn、Cu、Pb 和 As	加州腔环蚓(<i>Metaphire californica</i>)和赤子爱胜蚓(<i>Eisenia fetida</i>)	①HOAc(0.11 mol·L ⁻¹), 25℃; ②NH ₂ OH·HCl(0.5 mol·L ⁻¹), pH = 1.5, 25℃; ③H ₂ O ₂ (8.8 mol·L ⁻¹), pH = 2, 85℃ + NH ₄ OAc(1 mol·L ⁻¹), pH = 2, 25℃; ④HNO ₃ -HCl-HF, 180℃					[73]
	Cd、Cu、Zn 和 Pb	赤子爱胜蚓(<i>Eisenia fetida</i>)	①HOAc(0.11 mol·L ⁻¹), 25℃; ②NH ₂ OH·HCl(0.5 mol·L ⁻¹), pH = 1.5, 25℃; ③H ₂ O ₂ (8.8 mol·L ⁻¹), pH = 2, 85℃ + NH ₄ OAc(1 mol·L ⁻¹), pH = 2, 25℃; ④HNO ₃ -HCl-HF, 180℃					[99]

1)PBET(physiologically based extraction test)表示生理原理提取法;SBET(simplified bioaccessibility extraction test)表示生物可及性简化提取法;UBM(the BARGE unified bioaccessibility method)表示欧洲生物可及性研究小组生物可及性统一测定法;RBALP(relative bioavailability leaching procedure)表示相对生物有效性浸出程序;SBRC(solubility/bioavailability research consortium)表示溶解性/生物有效性研究联盟;SEG(simulated earthworm gut test)表示蚯蚓肠道模拟实验;EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)表示乙二胺四乙酸;DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid)表示二乙三胺五乙酸;BCR(european community bureau of reference)表示欧洲共同体标准物质局提出的一种化学连续提取法;HCl、HOAc、HNO₃和NH₄OAc;稀酸溶液;CaCl₂、NaHCO₃、KH₂PO₄和MgCl₂;无机盐溶液;表中第三列表征/模拟生物体指文献中生物(或模拟生物)实验测定生物有效性含量时所使用(或模拟)的生物,此生物测定的生物有效性含量与利用土壤所测定的生物可利用性含量建立有相关关系



(a) 每种测试方法测定的生物可利用性含量占比; (b) 将测试方法分组后的重金属生物可利用性含量平均占比; (c) 未分组的重金属生物可利用性含量的平均占比

图2 重金属生物可利用性含量在土壤总含量中的占比

Fig. 2 Percentage of heavy metal bioavailability content in total soil content

> BCR (0.447) > CaCl₂ (0.429), 其中 EDTA 方法测定的重金属生物可利用性含量与生物体内的重金属含量具有较好的相关性, 而 BCR 的相关性跨度较大, HCl 方法的数据量较少 (图 3). 此外, 各种方法

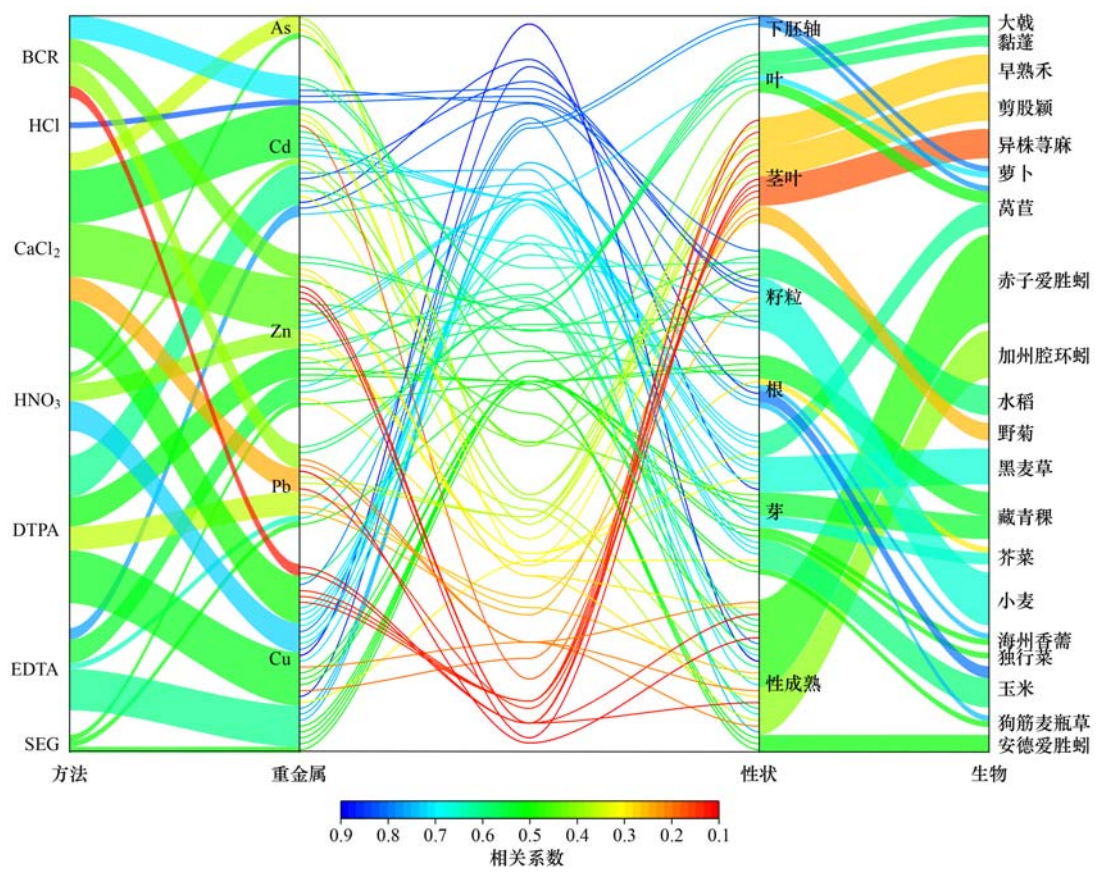
测定的生物可利用性含量与植物茎叶部中的重金属含量相关性较差 (相关系数均值为 0.183), 可能是数据量较少造成的, 与下胚轴 (0.850)、籽粒 (0.663)、根 (0.634)、叶 (0.623) 和芽 (0.617) 部的重金属含量相关性较好, 其中对植物芽和籽粒部生物有效性评估的数据量较多且普遍具有较好的相关性, 与蚯蚓体内重金属含量的相关性稳定 (相关系数大多分布于 0.400 ~ 1.000 之间). 不同的测试方法所得到的重金属生物可利用性含量往往只与某一类型生物体组织内的重金属生物有效性含量具有较好的相关性, 对于土壤环境基准和风险评估的研究工作, 可依据生态受体的差异采用适宜的生物有效性测定方法.

2.4 生物可利用性预测模型

基于逐步回归分析方法, 构建了 5 种重金属的多个土壤生物可利用性含量预测模型 (表 4). 由回归方程可知, 土壤中重金属可利用性含量的变化主要由金属总含量解释 (R^2 : 0.350 ~ 0.986), 其他回归模型研究也发现重金属总含量对生物可利用产生显著影响, 如 As ($R^2 = 0.991$; $P = 0.065$)^[75]、Pb ($R^2 = 0.772$; $P < 0.001$)^[75]、Cu (R^2 为 0.426、0.915 和 0.984; $P < 0.05$)^[10] 和 Zn (R^2 为 0.786 和 0.861; $P < 0.05$)^[10]. 此外每个组别中还有其他影响因素 (如 OM 和 CEC 等), 通过逐步纳入更多参数, 获得了更为可靠的预测模型 (相关性 R^2 值提高, 表 4).

主成分分析显示 (图 4), 区别于体外模拟法测定的人体分组, 基于化学试剂提取法测定的植物组和蚯蚓组的影响因素具有一定的相似性, 它们受 pH 的影响普遍大于人体分组, 其中 Cd、As 和 Zn 较为明显, 这可能是由于胃肠道模拟会对反应体系 pH 值进行调整使之接近于人体生理环境, 所以土壤 pH 值的影响被弱化. 此外, 图 4 显示 pH 和铁矿物含量是对第一主成分和第二主成分具有较大贡献的环境要素, 但本研究将 pH 和铁矿物含量作为主导因素建立回归模型发现 pH 和铁矿物含量对生物可利用性含量变化的解释度很低 ($R^2 < 0.100$), 结合表 2 和表 4 的结果, 进一步说明 pH、铁矿物含量和生物可利用性具有相关关系, 但关系较弱, 这与已有的观点不同^[10,31,82], 可能是本研究包含的土壤类型较多和 pH 变化较大造成的.

采用已发表论文中的土壤性质数据对构建的预测模型进行验证, 共产生蚯蚓、植物和人这 3 个分组的 49 组数据点 (图 5). 图 5 显示, 94% 的数据点在 95% 预测带内, 43% 的数据点在 95% 置信带内, 说明回归方程预测效果较好, 其中 Cu、Pb 的预测效



左侧纵坐标表示由化学试剂法及体外模拟法测定的重金属含量(生物可利用性含量),右侧纵坐标表示生物体内的重金属含量(生物有效性含量);线条为连续曲线,一条曲线表示一组数据;曲线颜色表示生物可利用性含量与生物有效性含量间相关系数的大小($P < 0.05$);线条的宽度表示数据量的大小

图3 生物可利用性含量与生物有效性含量间的相关系数分布

Fig. 3 Correlation coefficient distribution diagram between bioaccessibility content and bioavailability content

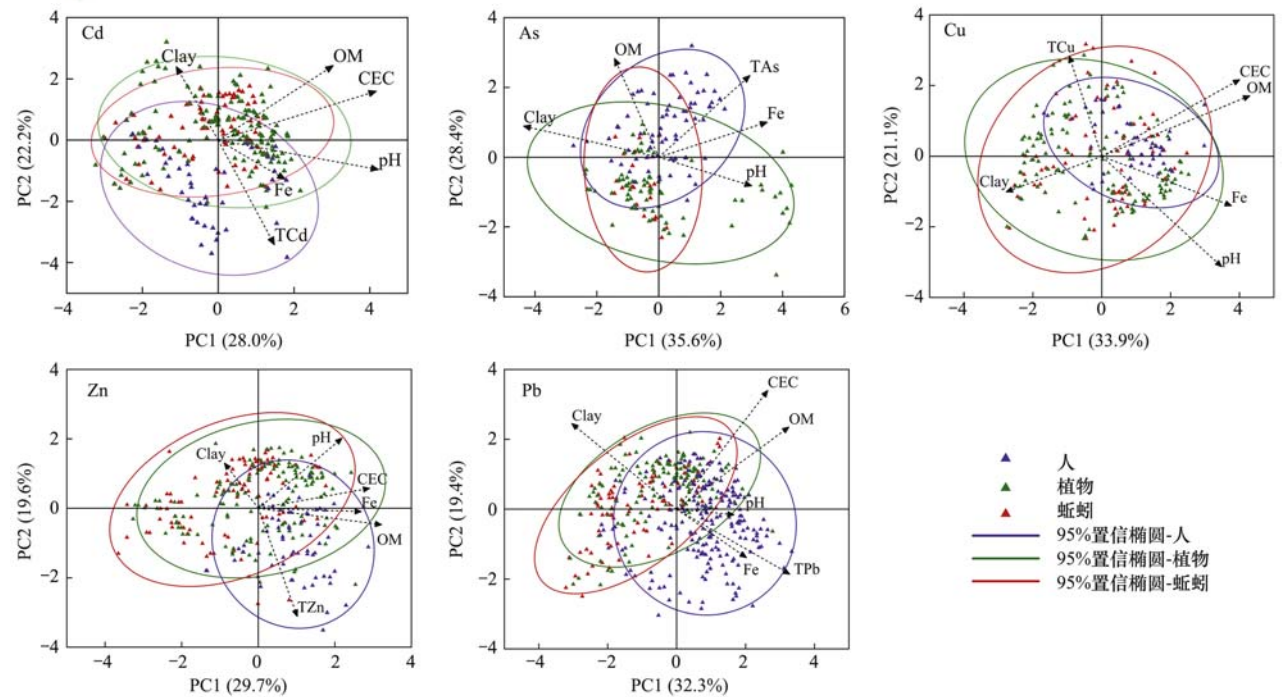


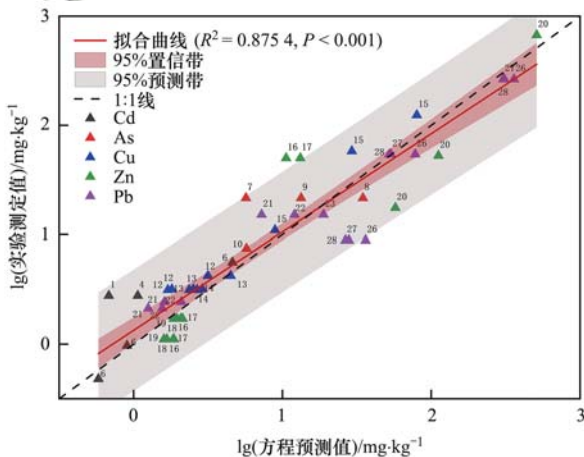
图4 主成分分析 (PCA)

Fig. 4 Principal component analysis (PCA)

表 4 重金属生物可利用性含量的逐步回归模型

Table 4 Regression model of the bioaccessibility content of heavy metals

元素	组别	回归方程	R^2	P 值	样本量	方程编号
Cd		$\lg(\text{BCd}) = 0.827 \lg(\text{TCd}) - 0.826$	0.528	<0.001	109	1
	蚯蚓	$\lg(\text{BCd}) = 0.824 \lg(\text{TCd}) - 0.434 \lg(\text{Fe}) - 0.411$	0.578	<0.001	109	2
		$\lg(\text{BCd}) = 0.840 \lg(\text{TCd}) - 0.379 \lg(\text{Fe}) - 0.306 \lg(\text{OM}) - 0.015$	0.609	<0.001	109	3
	植物	$\lg(\text{BCd}) = 0.901 \lg(\text{TCd}) - 0.691$	0.682	<0.001	163	4
		$\lg(\text{BCd}) = 0.864 \lg(\text{TCd}) - 0.175 \lg(\text{Fe}) - 0.460$	0.689	<0.001	163	5
As	人	$\lg(\text{BCd}) = 1.021 \lg(\text{TCd}) - 0.227$	0.986	<0.001	45	6
	蚯蚓	$\lg(\text{BAs}) = 0.640 \lg(\text{TAs}) - 0.545$	0.487	<0.001	31	7
	植物	$\lg(\text{BAs}) = 1.237 \lg(\text{TAs}) - 1.972$	0.628	<0.001	64	8
		$\lg(\text{BAs}) = 1.154 \lg(\text{TAs}) + 0.749 \lg(\text{CEC}) - 2.721$	0.651	<0.001	64	9
	人	$\lg(\text{BAs}) = 0.638 \lg(\text{TAs}) - 0.160$	0.350	<0.001	89	10
Cu		$\lg(\text{BAs}) = 0.803 \lg(\text{TAs}) - 0.709 \lg(\text{Fe}) + 0.509$	0.458	<0.001	89	11
	蚯蚓	$\lg(\text{BCu}) = 0.976 \lg(\text{TCu}) - 1.064$	0.571	<0.001	77	12
	植物	$\lg(\text{BCu}) = 1.012 \lg(\text{TCu}) - 0.969$	0.616	<0.001	124	13
		$\lg(\text{BCu}) = 1.039 \lg(\text{TCu}) + 0.395 \lg(\text{OM}) - 1.538$	0.632	<0.001	124	14
	人	$\lg(\text{BCu}) = 1.083 \lg(\text{TCu}) - 0.830$	0.887	<0.001	49	15
Zn	蚯蚓	$\lg(\text{BZn}) = 1.323 \lg(\text{TZn}) - 2.055$	0.642	<0.001	98	16
		$\lg(\text{BZn}) = 1.478 \lg(\text{TZn}) - 2.321$	0.751	<0.001	136	17
	植物	$\lg(\text{BZn}) = 1.461 \lg(\text{TZn}) - 0.461 \lg(\text{Clay}) - 1.685$	0.761	<0.001	136	18
		$\lg(\text{BZn}) = 1.433 \lg(\text{TZn}) - 0.443 \lg(\text{Clay}) + 0.215 \lg(\text{OM}) - 1.962$	0.768	<0.001	136	19
	人	$\lg(\text{BZn}) = 1.037 \lg(\text{TZn}) - 0.633$	0.884	<0.001	58	20
Pb	蚯蚓	$\lg(\text{BPb}) = 0.933 \lg(\text{TPb}) - 1.066$	0.386	<0.001	86	21
		$\lg(\text{BPb}) = 1.088 \lg(\text{TPb}) - 1.165$	0.548	<0.001	133	22
	植物	$\lg(\text{BPb}) = 1.038 \lg(\text{TPb}) + 0.758 \lg(\text{CEC}) - 1.810$	0.632	<0.001	133	23
		$\lg(\text{BPb}) = 1.115 \lg(\text{TPb}) + 0.298 \lg(\text{Fe}) + 0.694 \lg(\text{CEC}) - 2.257$	0.655	<0.001	133	24
		$\lg(\text{BPb}) = 1.073 \lg(\text{TPb}) + 0.298 \lg(\text{Fe}) + 0.442 \lg(\text{CEC}) + 0.327 \lg(\text{OM}) - 2.418$	0.667	<0.001	133	25
	人	$\lg(\text{BPb}) = 1.009 \lg(\text{TPb}) - 0.476$	0.815	<0.001	200	26
		$\lg(\text{BPb}) = 0.949 \lg(\text{TPb}) - 0.529 \lg(\text{Clay}) + 0.163$	0.854	<0.001	200	27
		$\lg(\text{BPb}) = 0.969 \lg(\text{TPb}) - 0.473 \lg(\text{Clay}) + 0.064\text{pH} - 0.360$	0.861	<0.001	200	28
		$\lg(\text{BPb}) = 0.972 \lg(\text{TPb}) - 0.403 \lg(\text{Clay}) + 0.078\text{pH} - 0.174 \lg(\text{CEC}) - 0.350$	0.867	<0.001	200	29
		$\lg(\text{BPb}) = 0.954 \lg(\text{TPb}) - 0.416 \lg(\text{Clay}) + 0.086\text{pH} - 0.192 \lg(\text{CEC}) + 0.124 \lg(\text{Fe}) - 0.518$	0.862	<0.001	200	30



每个三角形表示一组检测数据; 数字对应表 4 中的方程编号

图 5 数据验证结果

Fig. 5 Data verification results graph

果最好. 在涉及多种土壤类型及测试方法的情况下, 基于生物类型对测试方法分组, 以削弱不同方法产生的测试结果差异, 在实际使用过程中可依据获取的土壤性质数据择优选择 R^2 值较高的模型, 可对生物可利用性含量进行较好地预测.

3 结论

(1) 统计分析发现 Cd、As、Cu、Zn 和 Pb 的生物可利用性含量与土壤中重金属总量呈极显著 ($P < 0.01$) 的强相关性, 与土壤 pH 有显著相关关系 ($P < 0.05$), 为以金属总含量为主要解释变量的回归方程建立提供了理论支持.

(2) 各测试方法测定的生物可利用性含量占比规律为: 胃肠道模拟 > 化学试剂提取. 不同方法测定的 Cd 和 Pb 的生物可利用性含量占比普遍较高, 其被生物体吸收的潜力较高.

(3) 相关性分析显示 EDTA 方法测定的重金属生物可利用性含量与生物体内的重金属含量具有较好的相关性; 生物可利用性含量与植物不同组织中的重金属含量相关性存在差异. 因此, 对于土壤环境基准和风险评估, 可依据生态受体的差异采用适宜的生物有效性测定方法.

(4) 构建了 30 个生物可利用性含量的预测模型, 验证表明可以对 Cd、As、Cu、Zn 和 Pb 的生物可利用性含量进行较好地预测, 预测模型可为基于生物

有效性的污染土壤精准生态风险评估提供参考。

参考文献:

- [1] Louzon M, Pauget B, Pelfrène A, *et al.* Combining human and snail indicators for an integrative risk assessment of metal(loid)-contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **409**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124182.
- [2] 代允超. 土壤中镉、砷生物有效性影响因素及评价方法研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
Dai Y C. The research of affecting factors and evaluation methods of cadmium and arsenic bioavailability in soils[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [3] Guo M X, Gong Z Q, Li X J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability in industrial and agricultural soils: linking SPME and Tenax extraction with bioassays [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **140**: 191-197.
- [4] 唐文忠, 孙柳, 单保庆. 土壤/沉积物中重金属生物有效性和生物可利用性的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2019, **13** (8): 1775-1790.
Tang W Z, Sun L, Shan B Q. Research progress of bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in soil or sediment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, **13**(8): 1775-1790.
- [5] 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. *广东工业大学学报*, 2013, **30**(2): 113-118.
Lin Q T, Zhu W H, Chen Z L, *et al.* Progress in species and bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Journal of Guangdong University of Technology*, 2013, **30**(2): 113-118.
- [6] Lungu-Mitea S, Vogts C, Carlsson G, *et al.* Modeling bioavailable concentrations in zebrafish cell lines and embryos increases the correlation of toxicity potencies across test systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(1): 447-457.
- [7] Yan K H, Dong Z M, Naidu R, *et al.* Comparison of *in vitro* models in a mice model and investigation of the changes in Pb speciation during Pb bioavailability assessments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121744.
- [8] Yao B M, Chen P, Zhang H M, *et al.* A predictive model for arsenic accumulation in rice grains based on bioavailable arsenic and soil characteristics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **412**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125131.
- [9] Wen Y B, Li W, Yang Z F, *et al.* Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the Karst region, Southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113645.
- [10] Luo X S, Yu S, Li X D. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(5): 995-1004.
- [11] Fontes R L F, Ferreira G B, Alvarez V V H, *et al.* Bioavailability of soil Cu, Fe, Mn and Zn from soil fractions[J]. *Semina: Ciências Agrárias*, 2021, **42**(1): 19-42.
- [12] Zhang L L, Verweij R A, Van Gestel C A M. Effect of soil properties on Pb bioavailability and toxicity to the soil invertebrate *Enchytraeus crypticus*[J]. *Chemosphere*, 2019, **217**: 9-17.
- [13] Hartemink A E, McBratney A B, Naidu R. Developments in soil science: chemical bioavailability in terrestrial environments[M]. Amsterdam: Elsevier, 2008. 1-6.
- [14] 王芳婷, 包科, 陈植华, 等. 珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性与生态风险评估[J]. *环境科学*, 2021, **42** (2): 653-662.
- Wang F T, Bao K, Chen Z H, *et al.* Bioavailability and ecological risk assessment of cadmium in the sea-land interaction sediments of the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 653-662.
- [15] 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.
- [16] 周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 等. 几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37** (10): 4011-4019.
Zhou G Y, Jiang H M, Yang J C, *et al.* Effects of different organic materials on bio-availability of Cd, Pb in a contaminated greenhouse soil[J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (10): 4011-4019.
- [17] Dinić Z, Maksimović J, Stanojković-Sebić A, *et al.* Prediction models for bioavailability of Mn, Cu, Zn, Ni and Pb in soils of republic of serbia[J]. *Agronomy*, 2019, **9** (12), doi: 10.3390/agronomy9120856.
- [18] Liu S Y, Tian S H, Li K X, *et al.* Heavy metal bioaccessibility and health risks in the contaminated soil of an abandoned, small-scale lead and zinc mine [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(15): 15044-15056.
- [19] Hajmohammadi H, Heydecker B. Multivariate time series modelling for urban air quality[J]. *Urban Climate*, 2021, **37**, doi: 10.1016/j.uclim.2021.100834.
- [20] 张逸飞, 曹佳. 土壤属性数据 pH 缺失的插补方法[J]. *计算机系统应用*, 2021, **30**(1): 277-281.
Zhang Y F, Cao J. Imputation method to predict missing pH data of soil attribute[J]. *Computer Systems & Applications*, 2021, **30**(1): 277-281.
- [21] Ratolojanahary R, Ngouna R H, Medjaher K, *et al.* Model selection to improve multiple imputation for handling high rate missingness in a water quality dataset[J]. *Expert Systems with Applications*, 2019, **131**: 299-307.
- [22] Ding C F, Ma Y B, Li X G, *et al.* Determination and validation of soil thresholds for cadmium based on food quality standard and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 700-706.
- [23] Onyatta J O, Huang P M. Chemical speciation and bioavailability index of cadmium for selected tropical soils in Kenya [J]. *Geoderma*, 1999, **91**(1-2): 87-101.
- [24] Liu B L, Mo C H, Zhang Y M. Using cadmium bioavailability to simultaneously predict its accumulation in crop grains and the bioaccessibility in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **665**: 246-252.
- [25] Beygi M, Jalali M. Assessment of trace elements (Cd, Cu, Ni, Zn) fractionation and bioavailability in vineyard soils from the Hamedan, Iran[J]. *Geoderma*, 2019, **337**: 1009-1020.
- [26] Schweizer S A, Seitz B, Van Der Heijden M G A, *et al.* Impact of organic and conventional farming systems on wheat grain uptake and soil bioavailability of zinc and cadmium[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **639**: 608-616.
- [27] Mu T T, Wu T Z, Zhou T, *et al.* Geographical variation in arsenic, cadmium, and lead of soils and rice in the major rice producing regions of China [J]. *Science of the Total*

- Environment, 2019, **677**: 373-381.
- [28] Pauget B, Gimbert F, Scheifler R, *et al.* Soil parameters are key factors to predict metal bioavailability to snails based on chemical extractant data[J]. Science of the Total Environment, 2012, **431**: 413-425.
- [29] Kosolsaksakul P, Oliver I W, Graham M C. Evaluating cadmium bioavailability in contaminated rice paddy soils and assessing potential for contaminant immobilisation with biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2018, **215**: 49-56.
- [30] Lee S H, Kim E Y, Hyun S, *et al.* Metal availability in heavy metal-contaminated open burning and open detonation soil: assessment using soil enzymes, earthworms, and chemical extractions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **170**(1): 382-388.
- [31] Tian H Q, Wang Y Z, Xie J F, *et al.* Effects of soil properties and land use types on the bioaccessibility of Cd, Pb, Cr, and Cu in Dongguan City, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, **104**(1): 64-70.
- [32] Soriano-Disla J M, Speir T W, Gómez I, *et al.* Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2010, **213**(1-4): 471-483.
- [33] Argyraki A, Kelepertzis E, Botsou F, *et al.* Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, **187**: 201-213.
- [34] Basta N, Gradwohl R. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure[J]. Journal of Soil Contamination, 2000, **9**(2): 149-164.
- [35] Rodrigues S M, Cruz N, Coelho C, *et al.* Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept[J]. Environmental Pollution, 2013, **183**: 234-242.
- [36] Cruz-Hernández Y, Santana-Silva A, Villalobos M, *et al.* Assessment of a simple extraction method to determine the bioaccessibility of potentially toxic Tl, As, Pb, Cu, Zn and Cd in soils contaminated by mining-metallurgical waste[J]. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 2019, **35**(4): 849-868.
- [37] Karadaş C, Kara D. In vitro gastro-intestinal method for the assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, **18**(4): 620-628.
- [38] Rodrigues S M, Cruz N, Carvalho L, *et al.* Evaluation of a single extraction test to estimate the human oral bioaccessibility of potentially toxic elements in soils: towards more robust risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **635**: 188-202.
- [39] Waterlot C, Douay F, Pelfrène A. Chemical availability of Cd, Pb and Zn in anthropogenically polluted soil: assessing the geochemical reactivity and oral bioaccessibility[J]. Pedosphere, 2017, **27**(3): 616-629.
- [40] Li S W, Li J, Li H B, *et al.* Arsenic bioaccessibility in contaminated soils: coupling in vitro assays with sequential and HNO₃ extraction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **295**: 145-152.
- [41] Juhasz A L, Smith E, Weber J, *et al.* Comparison of *in vivo* and *in vitro* methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils[J]. Chemosphere, 2007, **69**(6): 961-966.
- [42] Martínez-Sánchez M J, Martínez-López S, García-Lorenzo M L, *et al.* Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities[J]. Geoderma, 2011, **160**(3-4): 535-541.
- [43] Ghosh A K, Bhattacharyya P, Pal R. Effect of arsenic contamination on microbial biomass and its activities in arsenic contaminated soils of Gangetic West Bengal, India [J]. Environment International, 2004, **30**(4): 491-499.
- [44] Fleming M, Tai Y P, Zhuang P, *et al.* Extractability and bioavailability of Pb and As in historically contaminated orchard soil: effects of compost amendments [J]. Environmental Pollution, 2013, **177**: 90-97.
- [45] Ahumada I, Escudero P, Ascar L, *et al.* Extractability of arsenic, copper, and lead in soils of a mining and agricultural zone in central Chile[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, **35**(11-12): 1615-1634.
- [46] Rahman M S, Reichelt-Brushet A J, Clark M W, *et al.* Arsenic bio-accessibility and bioaccumulation in aged pesticide contaminated soils: a multiline investigation to understand environmental risk[J]. Science of the Total Environment, 2017, **581-582**: 782-793.
- [47] Duplay J, Semhi K, Errais E, *et al.* Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): the impact of cultural practices [J]. Geoderma, 2014, **230-231**: 318-328.
- [48] 苏丽雯, 陈培珍, 叶宏萌, 等. 武夷山茶园土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cr 元素的生物有效性及其影响因素[J]. 长江大学学报(自科版), 2020, **17**(6): 82-87.
- Su L M, Chen P Z, Ye H M, *et al.* The influencing factors and the bioavailability of Cu, Zn, Pb and Cr in the soil of Wuyishan tea garden[J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2020, **17**(6): 82-87.
- [49] 徐笠. 土壤中可提取态 Cu、Zn 与全量的关系及其生物有效性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- Xu L. Investigation the relationships between the total and extractable Cu、Zn and its bioavailability [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- [50] Chaignon V, Quesnoit M, Hinsinger P. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(12): 3363-3369.
- [51] Wang S L, Nan Z R, Liu X W, *et al.* Accumulation and bioavailability of copper and nickel in wheat plants grown in contaminated soils from the oasis, Northwest China [J]. Geoderma, 2009, **152**(3-4): 290-295.
- [52] Cattani I, Fragoulis G, Boccelli R, *et al.* Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils[J]. Chemosphere, 2006, **64**(11): 1972-1979.
- [53] Smith B A, Greenberg B, Stephenson G L. Bioavailability of copper and zinc in mining soils[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, **62**(1): 1-12.
- [54] Brewin L E, Mehra A, Lynch P T, *et al.* Bioavailability of copper within Dolfrwynog Bog soils, North Wales, UK [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2007, **19**(4): 149-162.
- [55] Niesiobedzka K. Mobile forms and migration ability of Cu, Pb and Zn in forestry system in Poland[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(2), doi: 10.1007/s12665-015-4821-9.
- [56] Teng Y G, Feng D, Wu J, *et al.* Distribution, bioavailability, and potential ecological risk of Cu, Pb, and Zn in soil in a potential groundwater source area[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, **187**(5), doi: 10.1007/s10661-015-

- 4541-3.
- [57] Smith B A, Greenberg B, Stephenson G L. Comparison of biological and chemical measures of metal bioavailability in field soils: test of a novel simulated earthworm gut extraction [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(6): 755-766.
- [58] De Santiago-Martín A, Van Oort F, González C, *et al.* Improving the relationship between soil characteristics and metal bioavailability by using reactive fractions of soil parameters in calcareous soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, **34**(1): 37-44.
- [59] Yang X E, Peng H Y, Jiang L Y, *et al.* Phytoextraction of copper from contaminated soil by *Elsholtzia splendens* as affected by EDTA, citric acid, and compost [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2005, **7**(1): 69-83.
- [60] Li Y, Demisie W, Zhang M K. The function of digestive enzymes on Cu, Zn, and Pb release from soil in in vitro digestion tests [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(7): 4993-5002.
- [61] 田彪, 卿黎, 罗晶晶, 等. 重金属铜和铅的生态毒性归一化及土壤环境基准研究 [J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(3): 431-440.
- Tian B, Qing L, Luo J J, *et al.* Study of ecotoxicity normalization for heavy metals Cu and Pb and their soil environmental criteria [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(3): 431-440.
- [62] Minca K K, Basta N T, Scheckel K G. Using the mehlich-3 soil test as an inexpensive screening tool to estimate total and bioaccessible lead in urban soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, **42**(5): 1518-1526.
- [63] Liu Y, Bello O, Rahman M M, *et al.* Investigating the relationship between lead speciation and bioaccessibility of mining impacted soils and dusts [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(20): 17056-17067.
- [64] Yan K H, Dong Z M, Liu Y J, *et al.* Quantifying statistical relationships between commonly used in vitro models for estimating lead bioaccessibility [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(7): 6873-6882.
- [65] Juhasz A L, Weber J, Smith E. Impact of soil particle size and bioaccessibility on children and adult lead exposure in peri-urban contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 1870-1879.
- [66] Farmer J G, Broadway A, Cave M R, *et al.* A lead isotopic study of the human bioaccessibility of lead in urban soils from Glasgow, Scotland [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(23): 4958-4965.
- [67] Minca K K. Using soil nutrient tests and 1M HNO₃ to predict total and bioaccessible Pb in urban soils [D]. State of Ohio: The Ohio State University, 2012.
- [68] Beyer W N, Basta N T, Chaney R L, *et al.* Bioaccessibility tests accurately estimate bioavailability of lead to quail [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(9): 2311-2319.
- [69] Argyraki A. Garden soil and house dust as exposure media for lead uptake in the mining village of Stratoni, Greece [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, **36**(4): 677-692.
- [70] Geebelen W, Adriano D C, Van Der Lelie D, *et al.* Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils [J]. *Plant and Soil*, 2003, **249**(1): 217-228.
- [71] Finžgar N, Tlustoš P, Leštan D. Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of lead and zinc in soil [J]. *Plant, Soil and Environment*, 2007, **53**(5): 225-238.
- [72] Yan K H, Dong Z M, Wijayawardena M A A, *et al.* The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 53-59.
- [73] Wang K, Qiao Y H, Li H F, *et al.* Structural equation model of the relationship between metals in contaminated soil and in earthworm (*Metaphire californica*) in Hunan Province, subtropical China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **156**: 443-451.
- [74] Mehta N, Cipullo S, Cocerva T, *et al.* Incorporating oral bioaccessibility into human health risk assessment due to potentially toxic elements in extractive waste and contaminated soils from an abandoned mine site [J]. *Chemosphere*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126927.
- [75] Wang X S, Qin Y, Chen Y K. Leaching characteristics of arsenic and heavy metals in urban roadside soils using a simple bioavailability extraction test [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **129**(1-3): 221-226.
- [76] Huang R Q, Gao S F, Wang W L, *et al.* Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, Southeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **368**(2-3): 531-541.
- [77] Liao Q, He L X, Tu G Y, *et al.* Simultaneous immobilization of Pb, Cd and As in soil by hybrid iron-, sulfate- and phosphate-based bio-nanocomposite: effectiveness, long-term stability and bioavailability/bioaccessibility evaluation [J]. *Chemosphere*, 2021, **266**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128960.
- [78] Daoust C M, Bastien C, Deschênes L. Influence of soil properties and aging on the toxicity of copper on compost worm and barley [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, **35**(2): 558-567.
- [79] Owajori O J, Reinecke A J, Rozanov A B. Influence of clay content on bioavailability of copper in the earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, **73**(3): 407-414.
- [80] Duan X W, Xu M, Zhou Y Y, *et al.* Effects of soil properties on copper toxicity to earthworm *Eisenia fetida* in 15 Chinese soils [J]. *Chemosphere*, 2016, **145**: 185-192.
- [81] Xiao L, Li M H, Dai J, *et al.* Assessment of earthworm activity on Cu, Cd, Pb and Zn bioavailability in contaminated soils using biota to soil accumulation factor and DTPA extraction [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **195**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110513.
- [82] Wu X S, Cai Q Y, Xu Q, *et al.* Wheat (*Triticum aestivum* L.) grains uptake of lead (Pb), transfer factors and prediction models for various types of soils from China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **206**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111387.
- [83] 李思民, 王豪吉, 朱曦, 等. 土壤 pH 和有机质含量对重金属可利用性的影响 [J]. *云南师范大学学报 (自然科学版)*, 2021, **41**(1): 49-55.
- Li S M, Wang H J, Zhu X, *et al.* Effects of soil pH and organic matter on the content of bioavailable heavy metals [J]. *Journal of Yunnan Normal University (Natural Sciences Edition)*, 2021, **41**(1): 49-55.
- [84] 王春香, 徐宸, 许安定, 等. 植烟土壤重金属的有效性及其影响因素研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(8): 1532-1537.
- Wang C X, Xu C, Xu A D, *et al.* Availability of heavy metals

- and its influencing factors in tobacco grown soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(8): 1532-1537.
- [85] 杨瑞杰, 石良. 重金属在含铁矿物表面上的吸附与解吸附[A]. 见 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集[C]. 贵州: 中国矿物岩石地球化学学会, 2019.
- [86] 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 等. 天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4072-4080.
Shao J Q, Wen Q Q, Yan X L, *et al.* Adsorption and mechanism of arsenic by natural iron-containing minerals[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 4072-4080.
- [87] Ma Q, Zhao W F, Guan D X, *et al.* Comparing CaCl_2 , EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114042.
- [88] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. *Environmental Pollution*, 2005, **137**(2): 231-240.
- [89] 杨洁, 瞿攀, 王金生, 等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. *环境污染与防治*, 2017, **39**(2): 217-223.
Yang J, Qu P, Wang J S, *et al.* Review on analysis methods of bioavailability of heavy metals in soil and its influence factors [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, **39**(2): 217-223.
- [90] Kumpiene J, Giagnoni L, Marschner B, *et al.* Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review[J]. *Pedosphere*, 2017, **27**(3): 389-406.
- [91] Juhasz A L, Smith E, Weber J, *et al.* Predicting lead relative bioavailability in peri-urban contaminated soils using *in vitro* bioaccessibility assays[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2013, **48**(6): 604-611.
- [92] Dong Z M, Yan K H, Liu Y J, *et al.* A meta-analysis to correlate lead bioavailability and bioaccessibility and predict lead bioavailability [J]. *Environment International*, 2016, **92-93**: 139-145.
- [93] Zhou Y F, Yang Y Y, Liu G H, *et al.* Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: the roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene [J]. *Water Research*, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116209.
- [94] Guo D, Ali A, Ren C Y, *et al.* EDTA and organic acids assisted phytoextraction of Cd and Zn from a smelter contaminated soil by potherb mustard (*Brassica juncea*, Coss) and evaluation of its bioindicators [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **167**: 396-403.
- [95] Cheraghi-Aliakbari S, Beheshti-Alagha A, Ranjbar F, *et al.* Comparison of *Myagrum perfoliatum* and *Sophora alopecuroides* in phytoremediation of Cd- and Pb-contaminated soils: a chemical and biological investigation[J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127450.
- [96] Xing W Q, Liu H, Banet T, *et al.* Cadmium, copper, lead and zinc accumulation in wild plant species near a lead smelter[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **198**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110683.
- [97] Rezapour S, Atashpaz B, Moghaddam S S, *et al.* Heavy metal bioavailability and accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) irrigated with treated wastewater in calcareous soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **656**: 261-269.
- [98] Wu J H, Song Q M, Zhou J Y, *et al.* Cadmium threshold for acidic and multi-metal contaminated soil according to *Oryza sativa* L. cadmium accumulation: influential factors and prediction model[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **208**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111420.
- [99] Huang C D, Wang W Y, Yue S Z, *et al.* Role of biochar and *Eisenia fetida* on metal bioavailability and biochar effects on earthworm fitness[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263** (Pt A), doi: 10.1016/j.envpol.2020.114586.
- [100] Jin C W, Zheng S J, He Y F, *et al.* Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(8): 1151-1159.
- [101] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, **57**: 196-204.
- [102] Lambrechts T, Couder E, Bernal M P, *et al.* Assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soils from a former mining area (La Union, Spain) using a rhizospheric test [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **217**(1-4): 333-346.
- [103] Boshoff M, De Jonge M, Scheifler R, *et al.* Predicting As, Cd, Cu, Pb and Zn levels in grasses (*Agrostis* sp. and *Poa* sp.) and stinging nettle (*Urtica dioica*) applying soil-plant transfer models [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 862-871.
- [104] Turull M, Fontàs C, Díez S. Effect of different amendments on trace metal bioavailability in agricultural soils and metal uptake on lettuce evaluated by diffusive gradients in thin films [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **21**, doi: 10.1016/j.eti.2020.101319.
- [105] Fernández-Ondoño E, Bacchetta G, Lallena A M, *et al.* Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, **172**: 133-141.

CONTENTS

Development Scenarios and Environmental Benefits Analysis of Future Power Generation Industry Under Two Modes in China	LIU Chun-jing, LÜ Jian-yi, ZHAO Wen-chang, <i>et al.</i>	(3375)
Forecasting of Emission Co-reduction of Greenhouse Gases and Pollutants for the Road Transport Sector in Lanzhou Based on the LEAP Model	PANG Ke, ZHANG Qian, MA Cai-yun, <i>et al.</i>	(3386)
Discussion of Air Quality Forecasting Evaluation for Cities Based on Half-level Method	WANG Xiao-yan, ZHU Li-li, XU Rong, <i>et al.</i>	(3396)
Characterization and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} in Xiamen Port	XIAO Si-han, CAI Mei-jun, LI Xiang, <i>et al.</i>	(3404)
Deposition Characteristics of Water-soluble Inorganic Nitrogen and Organic Nitrogen in Atmospheric Precipitation in the Northern Suburbs of Nanjing	ZHANG Jia-ying, YU Xing-na, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i>	(3416)
Analysis of PM _{2.5} Transmission Characteristics in Main Cities of Jinzhong Basin in Winter	WANG Xiao-lan, WANG Yan, YAN Shi-ming, <i>et al.</i>	(3423)
Temporal Evolution and Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, ZHANG Lian-xia, ZHANG Cai-yun, <i>et al.</i>	(3439)
Characteristics, Sources, and SOAP of VOCs During Winter in Jiyuan	WANG Fang, LI Li-xia, WANG Hong-guo, <i>et al.</i>	(3451)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area	LUO Da-tong, ZHANG Qing-mei, LIU Zhan, <i>et al.</i>	(3463)
Ozone Sensitivity Analysis and Control Strategy in Shijiazhuang City in July 2019	ZHU Jia-xian, WANG Xiao-qi, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(3473)
Spatiotemporal Variation and Influencing Factors of AOD in the North China Plain	GUO Lin, MENG Fei, MA Ming-liang	(3483)
Aerosol Optical Characteristics with Ground-based Measurements via Sun Photometer and Its Relationship with PM Particle Concentration in Chang'an	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, CUI Si-ying, <i>et al.</i>	(3494)
Spatial-temporal Distribution and Evolution Characteristics of Air Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Long-term "Ground-Satellite" Data	WANG Yao-ting, YIN Zhen-ping, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i>	(3508)
Ten-year Trend Analysis of Eutrophication Status and the Related Causes in Lake Hongze	CHEN Tian-yu, LIU Chang-qing, SHI Xiao-li, <i>et al.</i>	(3523)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Phosphorus and Its Driving Factors	YANG Heng, LI Gui-fang, YE Yuan-hang, <i>et al.</i>	(3532)
Characteristics and Differences of Dissolved Oxygen Stratification in Different Tributaries of Three Gorges Reservoir During Impoundment Period	Ji Dao-bin, FANG Jiao, LONG Liang-hong, <i>et al.</i>	(3543)
Dissolved Organic Matter Component and Source Characteristics of the Metropolitan Lakes and Reservoirs in a Typical Karst Region	NI Mao-fei, ZHOU Hui, MA Yong-mei, <i>et al.</i>	(3552)
Characteristics, Sources, and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Water and Sediment of Luoma Lake	HUANG Jia-hao, WU Wei, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i>	(3562)
Vertical Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community Structure in Qiandao Lake	WANG Ji-yi, HUO Di, GUO Chao-xuan, <i>et al.</i>	(3575)
Chemical Forms and Spatial Distribution of Phosphorus in the Sediment of Sihe River	ZHANG Zi-han, ZHANG Xin-ru, JIA Chuan-xing, <i>et al.</i>	(3587)
Influence of Optimal Land Use Allocation on Phosphorus Loss in the Process of Rainfall and Runoff	ZHOU Hao, CHEN Fang-xin, LUO Yi-feng, <i>et al.</i>	(3597)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Accumulated Heavy Metals in Bioretention Systems	CHU Yang-yang, YANG Long, ZHOU Yuan, <i>et al.</i>	(3608)
Effects of Damming and Impoundment on Planktonic Microbial Community Structure and Interspecific Interaction Patterns in Different Water Depths	WANG Xun, ZHANG Jia-jia, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i>	(3623)
Identification of Bacterial Flora and Metabolic Function of Sediments in Different Channels of Duliujian River Basin, Tianjin	LIU Jia-yuan, FENG Yue, YANG Xue-chun, <i>et al.</i>	(3635)
Spatiotemporal Distribution and Source Apportionment of Suspended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water	PENG Ke-xing, LI Rui-fei, ZHOU Yi-chen, <i>et al.</i>	(3645)
Spatial Variation and Potential Sources of Microplastics in Rivers in Tongzhou District, Beijing	MEN Cong, LI Di, ZUO Jian-e, <i>et al.</i>	(3656)
Effects of Microplastic Exposure on Crucian Growth, Liver Damage, and Gut Microbiome Composition	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Jin-bo, <i>et al.</i>	(3664)
Influence of Different Types of Dewatering Agents on the Solidification Effect and Physical and Chemical Properties of Sediment	REN Jun, YIN Peng, WANG Wei-zhen, <i>et al.</i>	(3672)
Structural Characteristics of Micro-nano Particle Size Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺	MA Wen-yan, PEI Peng-gang, GAO Ge, <i>et al.</i>	(3682)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Different Biochar Types and Its Influencing Factors	LIAN Shen-hai, ZHANG Shu-nan, LIU Feng, <i>et al.</i>	(3692)
Development of Zeolite Loaded Mg-La-Fe Ternary (hydr)oxides for Treatment of Low Concentration Phosphate Wastewater	YIN Xue-jie, SONG Xiao-bao, DING Chen-man, <i>et al.</i>	(3699)
Succession and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Microbial Communities During the Sludge Bulking Occurrence and Restoration in One-stage Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	LI Ya-nan, YAN Bing, ZHENG Rui, <i>et al.</i>	(3708)
Aerobic Granulation Stability and Microbial Diversity of Filamentous Bulking Sludge	GAO Chun-di, YANG Xiao-yang, OU Jia-li, <i>et al.</i>	(3718)
Dynamic Variation in Vegetation Cover and Its Influencing Factor Detection in the Yangtze River Basin from 2000 to 2020	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, GUO Zhen-dong, <i>et al.</i>	(3730)
Enrichment and Ecological Risk Assessment of Available Phosphorus in Paddy Soil of Fujian Province Over Past 40 years	CHEN Zhong-xing, QIU Long-xia, CHEN Han-yue, <i>et al.</i>	(3741)
Effects of Land Use Change on Constitution, Stability, and C, N, P Stoichiometric Characteristics of Soil Aggregates in Southwest China Karst	HE Yu, SHENG Mao-yin, WANG Ke, <i>et al.</i>	(3752)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment of Mine Soil in Yangtze River Economic Belt	ZHANG Zhe, LU Ran, WU Si-yang, <i>et al.</i>	(3763)
Pollution Characteristics and Phytotoxicity of Heavy Metals in the Soil Around Coal Gangue Accumulation Area	SHANG Yu, SANG Nan	(3773)
Evaluation of Mercury Pollution in Soil of Different Land Use Types in Coal-fired Industrial Area	LI Qiang, YAO Wan-cheng, ZHAO Long, <i>et al.</i>	(3781)
Cadmium Enrichment and Bioavailability of Quaternary Profiles in Nansha District, Guangzhou, China	WANG Fang-ting, BAO Ke, HUANG Chang-sheng, <i>et al.</i>	(3789)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Mountainous Area of Northwest Guizhou Province	XU Meng-qi, YANG Wen-tao, YANG Li-yu, <i>et al.</i>	(3799)
Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility	ZHANG Jia-wen, TIAN Biao, LUO Jing-jing, <i>et al.</i>	(3811)
Effect of Organic Material Amendments on Soil Respiration in Tobacco Fields of Central Henan	LU Qi-fei, YE Xie-feng, HAN Jin, <i>et al.</i>	(3825)
Methane Production Potential and Methanogenic Pathways in Paddy Soils Under Different Rice-based Cropping Systems	SHEN Wan-yu, HUANG Qiong, MA Jing, <i>et al.</i>	(3835)
Characteristics and Assembly Process of Reclaimed Soil Microbial Communities in Eastern Plain Mining Areas	MA Jing, DONG Wen-xue, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i>	(3844)
Differences in Bacterial Community Structure in Rhizosphere Soil of Three <i>Caragana</i> Species and Its Driving Factors in a Common Garden Experiment	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i>	(3854)
Comparison of Bacterial Community Structure and Functional Groups of Paddy Soil Aggregates Between Karst and Non-karst Areas	XIAO Xiao-yi, JIN Zhen-jiang, LENG Meng, <i>et al.</i>	(3865)
Contrasting Responses of the Microbial Community Structure and Functional Traits to Soil pH in Purple Soils	WANG Zhi-hui, JIANG Xian-jun	(3876)
Effects of Agricultural Organic Waste Incorporation on the Metabolic Capacity of Microbial Carbon Sources of Dissolved Organic Matter in Paddy Soil	XIAO Yi, LI Zheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(3884)