

锌冶炼厂周边农田土壤团聚体Cd、Pb分布特征及污染评价

魏晓莉, 张珊, 张玉龙, 叶子豪, 陈华毅, 李永涛, 李文彦

引用本文:

魏晓莉, 张珊, 张玉龙, 叶子豪, 陈华毅, 李永涛, 李文彦. 锌冶炼厂周边农田土壤团聚体Cd、Pb分布特征及污染评价[J]. [农业环境科学学报](#), 2023, 42(4): 820–832.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1041>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[冶炼厂周边农田土壤水稳性团聚体中镉的分布规律](#)

郁红艳, 阮文权, 杨广龙

[农业环境科学学报](#). 2016, 35(1): 80–85 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.011>

[大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源](#)

贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 刘凡, 蔡崇法, 谭文峰, 邱国红

[农业环境科学学报](#). 2017, 36(2): 264–271 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1116>

[种植模式对南方旱地重金属含量及其迁移规律的影响](#)

魏祥东, 邹慧玲, 铁柏清, 陈焕, 蔡丹, 蔡蕾, 方雅瑜, 尹晓辉

[农业环境科学学报](#). 2015(6): 1096–1106 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.06.012>

[香溪河沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价](#)

王林泉, 罗玉红, 戴泽龙, 胥焘, 李晓玲, 黄应平

[农业环境科学学报](#). 2017, 36(8): 1610–1617 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0255>

[太湖沉积物中重金属的垂向分布特征及迁移转化](#)

杨陈, 王沛芳, 刘佳佳, 王超, 侯俊, 钱进

[农业环境科学学报](#). 2016, 35(3): 548–557 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.019>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

魏晓莉, 张珊, 张玉龙, 等. 锌冶炼厂周边农田土壤团聚体Cd、Pb分布特征及污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 820–832.

WEI X L, ZHANG S, ZHANG Y L, et al. Cd and Pb distribution characteristics and risk assessment in agricultural soil aggregates surrounding a zinc smelter [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(4): 820–832.

锌冶炼厂周边农田土壤团聚体 Cd、Pb分布特征及污染评价

魏晓莉, 张珊, 张玉龙, 叶子豪, 陈华毅, 李永涛, 李文彦*

(华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要: 为了解重金属Cd、Pb在土壤团聚体中的分布、赋存形态及其影响因素, 以辽宁省葫芦岛市锌冶炼厂周边农田土壤为研究对象, 采用 Tessier 五步提取法测定土壤各级团聚体中Cd、Pb形态, 利用地累积指数法(I_{geo})、原生相与次生相比值法(RSP)和风险评估编码法(RAC)评价其环境风险, 并利用相关性分析与冗余分析明确影响Cd、Pb分布与形态的关键因素。结果表明, 土壤Cd、Pb含量在水平方向上呈现以锌冶炼厂为中心, 随中心距离的增加呈现先增加后降低的变化趋势; 垂直方向上, 表层土Cd、Pb含量分别为57.40、219.56 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显著高于亚表层(55.06、135.99 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。随着团聚体粒径的减小, Cd、Pb更趋向于在小粒径团聚体中富集, Cd富集能力强于Pb。重金属形态分布特征表明, Cd主要以可交换态和碳酸盐结合态赋存, 占总Cd量的60%~94%, Pb主要以铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态赋存, 占总Pb量的45%~93%。粒径为<0.002 mm的团聚体组分中可交换态和碳酸盐结合态Cd及铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态Pb含量占比显著高于其他三个粒径团聚体组分。三种评价方法均显示小粒径团聚体中重金属污染风险较高。 RAC 风险评估方法既考虑了重金属形态又考虑了重金属总量, 评价结果更为准确。 RAC 结果表明研究区Cd污染为极高风险, Pb污染为中等风险。有机质(SOM)、表面积(SA)、阳离子交换量(CEC)和铁锰氧化物是粒径<0.002 mm团聚体组分产生特性差异的主要因素。SOM对粒径为0.25~2.00、0.053~<0.25 mm和0.002~<0.053 mm团聚体中残渣态和有机结合态Cd、Pb均有极显著影响。CEC对粒径为<0.002 mm团聚体组分中可交换态Cd分布具有显著的影响。铁锰氧化物对粒径为0.053~<0.25 mm和<0.002 mm团聚体组分中Cd、Pb形态具有一定影响, 且对可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态影响较大。Cd、Pb在污染农田中较高活性形态易在粒径为<0.002 mm团聚体组分中富集分布, 具有较高环境风险, SOM、CEC和铁锰氧化物为Cd、Pb富集过程主要影响因素。

关键词: 锌冶炼厂; 农田土壤团聚体; 镉; 铅; 土壤理化性质; 形态分布; 环境污染风险

中图分类号: X758; X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)04-0820-13 doi:10.11654/jaes.2022-1041

Cd and Pb distribution characteristics and risk assessment in agricultural soil aggregates surrounding a zinc smelter

WEI Xiaoli, ZHANG Shan, ZHANG Yulong, YE Zihao, CHEN Huayi, LI Yongtao, LI Wenyan*

(College of Nature Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To understand the distribution and chemical speciation of heavy metals (Cd and Pb) in soil aggregates and factors affecting these processes, agricultural soil surrounding a zinc smelter in Huludao, Liaoning Province, China, was analyzed. Five-step sequential extraction based on the Tessier method was used to determine the chemical speciation of Cd and Pb in soil aggregates in different size classes. The index of geo-accumulation (I_{geo}), ratios of secondary and primary phases (RSP), and risk assessment coding (RAC) methods were used to

收稿日期: 2022-10-18 录用日期: 2022-12-19

作者简介: 魏晓莉(1995—), 女, 甘肃天水人, 硕士研究生, 从事土壤重金属-有机污染物复合污染研究。E-mail: 1410074145@qq.com

*通信作者: 李文彦 E-mail: lily1984191@scau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804400); 国家自然科学基金项目(41977126); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2020A1515010556, 2021A1515011283)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2019YFC1804400); The National Natural Science Foundation of China(41977126); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2020A1515010556, 2021A1515011283)

evaluate the environmental risk of heavy metal contamination of soil. Correlation and redundancy analyses were applied to determine the key factors affecting the distribution and speciation of Cd and Pb in soil aggregates. Cd and Pb contents in soil increased initially, followed by a decrease, with increasing distance from the center of the zinc smelter. Cd and Pb contents in the topsoil were $57.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $219.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, which were significantly higher than those in the subsurface layer ($55.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $135.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively). With decreasing aggregate particle size, Cd and Pb contents tended to increase, with Cd showing greater enrichment than Pb. Cd was predominantly detected in exchangeable and carbonate-bound forms, accounting for 60%–94% of the total Cd. Meanwhile, Pb was predominantly detected in Fe–Mn oxide- and carbonate-bound forms, accounting for 45%–93% of the total Pb. The proportions of exchangeable and carbonate-bound Cd forms as well as of Fe–Mn oxide- and carbonate-bound Pb forms in aggregates fractions with particle size $<0.002 \text{ mm}$ were significantly higher than those in the remaining aggregate fractions with larger particle sizes. The three independent evaluation methods yielded consistent results that the risk of heavy metal contamination was higher in aggregates with smaller particle size. The RAC method considered both speciation and total amount of heavy metals; thus, its evaluation results were the most accurate. RAC results indicated that Cd contamination in the study area poses a very high risk, whereas Pb contamination poses a moderate risk. Soil organic matter (SOM), surface area (SA), cation exchange capacity (CEC), and Fe–Mn oxides were the major factors underlying differences in the characteristics of aggregate fractions with particle size $<0.002 \text{ mm}$. SOM exerted a highly significant effect on both residual and organically bound Cd and Pb in aggregates with particle sizes of $0.25\text{--}2.00$, $0.053\text{--}<0.25 \text{ mm}$, and $0.002\text{--}<0.053 \text{ mm}$. CEC exerted a significant effect on the distribution of exchangeable Cd in aggregate fractions with particle size $<0.002 \text{ mm}$. Fe–Mn oxides exerted a certain effect on Cd and Pb speciation in aggregate fractions with particle sizes of $0.25\text{--}<0.053 \text{ mm}$ and $<0.002 \text{ mm}$ and a greater effect on exchangeable, carbonate-bound, and Fe–Mn oxide-bound forms. The higher active forms of Cd and Pb in contaminated farmlands can be easily enriched and distributed in aggregates of particle size $<0.002 \text{ mm}$, posing a high environmental risk, and SOM, CEC, and Fe–Mn oxides are the key factors affecting these Cd and Pb enrichment processes.

Keywords: zinc smelter; agricultural soil aggregate; cadmium; lead; soil physicochemical property; speciation; environmental pollution risk

土壤重金属具有分布广泛、毒性大、易在生物体内累积且无法降解等特性,成为国内外土壤污染研究的热点^[1-2]。近年来,随着人口的持续增长和工业生产规模的不断扩大,土壤重金属污染日益严重,其中以矿产资源的冶炼过程造成的影响最为突出^[3]。金属冶炼过程产生的三废,最终汇入土壤使得周边土壤重金属污染严重,其中以Cd、Pb污染最为突出^[4-6]。目前,国内外就冶炼厂周边土壤重金属污染研究已有广泛报道。都雪利等^[7]对辽宁某冶炼厂周边农田土壤重金属分布研究显示随冶炼厂中心距离的增加,土壤Cd、Pb含量均呈降低趋势。刘勇等^[8]和Li等^[9]对冶炼厂周边农田土壤重金属分布研究表明,重金属主要分布在表土层中,随着土层深度增加重金属浓度逐渐减小。许绍娥等^[10]对宝鸡某冶炼厂周边土壤铅镉形态分布研究表明土壤中Pb形态的由高到低分别为:残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态,而Cd的形态为:可交换态>残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态。

土壤团聚体是土壤结构的基本组成单元,由于不同粒径团聚体组成和性质不同,其对环境污染物的吸附特征也存在差异^[11]。重金属在土壤中的行为很大程度上受到团聚体分配的制约,从而影响其生物有效

性和迁移能力^[12]。研究指出,重金属的富集与团聚体的粒径大小存在显著关系,较小的团聚体颗粒具有更高的比表面积和有机质含量,有利于重金属的富集^[13]。同时较小颗粒的团聚体易随地表水向四周或向下迁移,造成周边环境及深层土壤、地下水的进一步污染。因此研究重金属在土壤团聚体中的分布,对研究重金属在土壤中的环境行为具有重要意义。目前大多研究集中于重金属土壤空间的含量和形态分布,但并未深入探索重金属在土壤团聚体中的分布。本研究以辽宁葫芦岛锌冶炼厂周边土壤为研究对象,分析重金属Cd、Pb在水平、垂直及不同粒径团聚体中的总量和赋存形态。使用地累积指数法、次生相与原生相分布比值法、风险评价编码法对Cd、Pb进行污染水平和生态风险评价,并运用冗余分析及相关性分析探究各粒径团聚体理化性质对Cd、Pb形态的影响,以期为进一步研究土壤Cd、Pb的迁移和形态转化机制提供科学依据,对锌冶炼厂周边土壤Cd、Pb污染的综合治理提供支撑。

1 材料与方 法

1.1 研究区域概况

葫芦岛市位于辽宁省西南方向,属于温带大陆性

季风气候,四季分明,平均年降水量为590 mm,年平均气温为9.0℃,地处丘陵,地势西高东低,当地主导风向为东北风,土壤主要类型为褐土、草甸土。葫芦岛锌冶炼厂位于辽宁省葫芦岛市龙港区锦葫路,是集有色金属冶炼和化工产品生产于一体,并综合回收其他有价值金属的国家特大型企业。本实验研究区域位于锌冶炼厂西南门的北侧农田(40°43′41.8″N, 120°54′27.9″E),研究区域呈不规则形状,总面积为1.22 km²。土壤pH在6.9~7.5,属中性土壤,有机质含量3.6~20.7 g·kg⁻¹,土壤全氮(TN)、全磷(TP)、全钾(TK)含量分别为0.59~1.56、0.59~1.16、0.34~0.51 g·kg⁻¹。

1.2 样品采集与处理

于2020年10月,采集研究区域表层土壤(0~<20 cm)共51个(图1),其中2-1至2-12点位同时采集亚表层(20~40 cm)土壤共12个,用于调查研究区内重金属含量和空间分布特征,并进行空间插值数据分析。基于第一次土壤重金属水平分布特征调查,将研究区域根据重金属含量梯度分为高污染、中污染、低污染三个区域,于2021年8月,采集三个区域代表性表层(0~<20 cm)与亚表层(20~40 cm)土壤,每个区域采集4个点位,每个点位由5个土样混合而成(图1),用于各污染区不同粒径团聚体中重金属含量和形态分布特征及环境污染风险评估研究。所采集土壤样品(10 kg)装入聚乙烯自封袋带回实验室,剔除砾石和植物残体等非土壤物质,室内自然风干研磨,过2、0.15 mm孔径筛后混匀用于测定基本理化性质。采

用干筛、湿筛法筛分粒径为0.25~2.00、0.053~<0.25、0.002~<0.053、<0.002 mm团聚体组分,其中粒径为0.25~2.00、0.053~<0.25 mm和0.002~<0.053 mm团聚体组分采用干筛法筛分,粒径为<0.002 mm团聚体组分采用湿筛法筛分^[14-15]。称质量保存,用于测定重金属含量和形态分布特征及风险评估,粒径为0.25~2.00、0.053~<0.25、0.002~<0.053、<0.002 mm粒径团聚体质量分数分别为49.90%、41.2%、6.90%、0.50%。

1.3 土壤样品分析方法

1.3.1 土壤理化性质测定

土壤pH采用玻璃电极法测定;土壤有机质(SOM)采用重铬酸钾氧化法测定;全氮(TN)采用凯氏定氮法测定;全磷(TP)采用碱熔法并用紫外分光光度计测定;全钾(TK)采用碱熔法并用火焰光度计测定;在77 K下,采用氮吸附/解吸技术,使用BET表面积分析仪测定土壤团聚体BET表面积(SA);土壤无定形态铁、锰采用草酸-草酸铵(Tamm溶液, pH=3.2)浸提法测定,固液比为1:50,避光振荡2 h;土壤游离态铁、锰采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB溶液)浸提法测定。土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法(pH=7.0)测定。土壤样品测试过程中,每个土壤样品进行3个重复,且3个重复间的相对标准误差小于10%。

1.3.2 土壤重金属总量测定

土壤重金属总量采用硝酸-盐酸-氢氟酸微波消解法提取,称取0.15 g土壤样品于消解管中,分别加

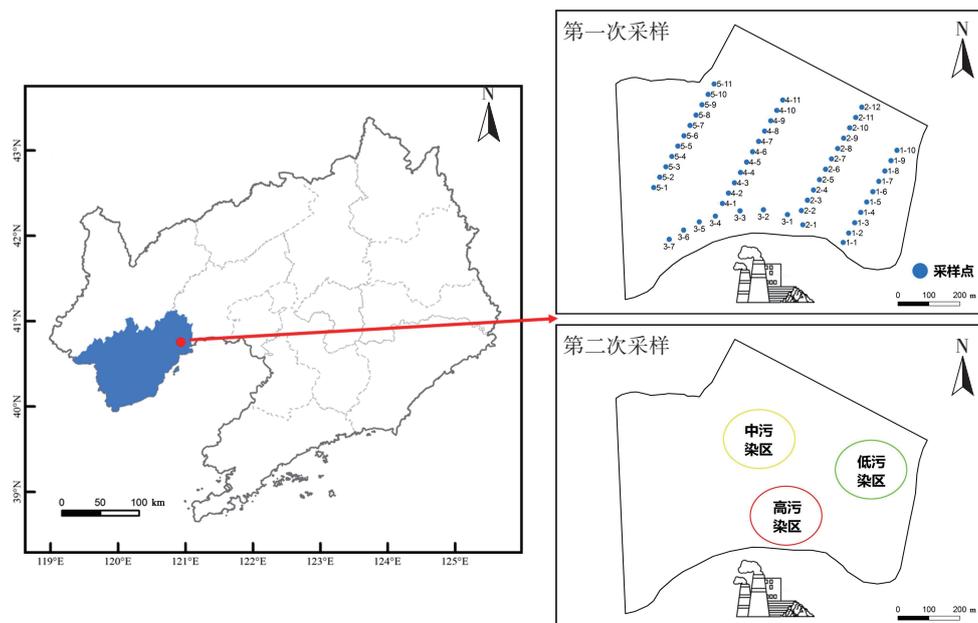


图1 锌冶炼厂采样点示意图

Figure 1 Sampling sites of the zinc smelter

入6、3、2 mL的硝酸、盐酸、氢氟酸,放入微波消解仪中消煮。将消煮完全的样品放置在电热板上赶酸,直至消煮管中液体呈黏稠状时,拿出冷却至室温,定容于50 mL容量瓶中,过滤。每批消煮样设置3个空白、3个土壤标样(GSS-8)。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定消煮样品中的重金属Cd、Pb全量。测试所得标准物质Cd、Pb的回收率分别为94%~97%、92%~99%,表明本研究所用测试方法准确可靠。

1.3.3 土壤重金属形态测定

利用 Tessier 五步连续提取法确定土壤样品中重金属的形态组成,将重金属形态分为可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)。

1.4 土壤重金属环境污染风险评价方法

1.4.1 地累积指数法

地累积指数(I_{geo})常用于评估土壤中重金属的污染情况^[16],土壤地累积指数分级标准与污染程度之间的关系如表1所示。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{K \times B_n} \quad (1)$$

式中: I_{geo} 表示土壤样品重金属的地累积指数; C_n 为土壤样品中重金属 n 的实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B_n 为重金属 n 的地球化学背景值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,本研究采用辽宁省土壤地球化学背景值^[17],其中Cd为 $0.108 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Pb为 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;考虑采集区域岩石差异,修正系数 K 取1.5^[18]。

1.4.2 次生相与原生相分布比值法(RSP)

次生相与原生相比值法(ratios of secondary phase and primary phase, RSP)是基于重金属形态分布来判断元素污染程度的一种评估方法^[18]。根据地球化学自身的起源和其重金属的来源可以把土壤重金属分为原生相和次生相,存在于原生矿物晶格中的残渣相重金属称为原生相,其他的重金属形态称为次生相。次生相重金属具有生物可利用性,而原生相重金属不具有生物可利用性。本研究中利用Tessier五步连续浸提法测定的残渣态重金属含量为原生相重金属含量,其余各形态总量为次生相重金属含量。计算公式为:

$$RSP = M_{sec} / M_{prim} \quad (2)$$

式中: RSP 为重金属次生相与原生相分布比值; M_{sec} 为重金属次生相中的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; M_{prim} 为重金属原生相含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据 RSP 的结果划分土壤污染等级,见表1。

1.4.3 风险评价编码法(RAC)

由于重金属可交换态和碳酸盐结合态键合相对较弱,易在水体中发生交换,具有较高的生物可利用性,被视为重金属的有效部分^[19]。重金属的生物有效性越高,其对生态环境造成的风险就越大。风险评价编码法(RAC)通过计算重金属离子可交换态和碳酸盐结合态含量占重金属总量的质量分数来评估重金属的有效性^[20],计算公式见式(3)。为定量评估环境风险,RAC划分为5个等级,见表1。

$$RAC = \frac{[F1] + [F2]}{[F1] + [F2] + [F3] + [F4] + [F5]} \times 100\% \quad (3)$$

表1 生态风险指数分级标准

Table 1 Ecological risk assessment index grading standards

I_{geo} 指数 I_{geo} index	污染评价 Pollution assessment	RAC 比值 RAC ratio	污染评价 Pollution assessment	RSP	污染评价 Pollution assessment
$I_{geo} < 0$	无污染	$RAC \leq 1$	无风险	$RSP \leq 1$	无污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	轻污染	$1 < RAC \leq 10$	轻度风险	$1 < RSP \leq 2$	轻度污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	偏中污染	$10 < RAC \leq 30$	中等风险	$2 < RSP \leq 3$	中度污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	中污染	$30 < RAC \leq 50$	高风险	$RSP > 3$	重度污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	偏重污染	$RAC > 50$	极高风险		
$4 < I_{geo} \leq 5$	重污染				
$I_{geo} > 5$	极重污染				

1.5 数据处理方法

运用 ArcGIS 10.4 绘制采样布点图及污染分布图;运用 SPSS 26 对团聚体重金属含量数据进行处理及统计计算;运用 Origin 2022 对数据结果进行图形绘制;运用 Canoco 5 进行冗余分析(RDA)。

2 结果与分析

2.1 农田土壤重金属空间分布特征

对研究区土壤重金属分布调查显示 Cd、Pb 平均含量分别为 48.46 、 $207.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远超辽宁省土壤背景值。根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018), Cd 含量高于土壤污染风险管控值, Pb 含量高于土壤污染风险筛选值。

利用 Arcgis 工具对第一次采样所得数据进行空间插值分析,如图2所示:土壤 Cd、Pb 在水平方向上整体上呈现以锌冶炼厂为中心、向外围辐散规律,随中心距离的增加呈现先增加后降低的趋势。Cd、Pb 变异系数分别为 37.02%、29.95%, Cd 在水平方向上显示出较高分异性,表明 Cd 在水平方向上受到人类活

动的干扰强于Pb。

如图3所示,土壤Cd、Pb在垂直方向上的分布为:表层Cd平均含量为 $57.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,亚表层Cd平均含量为 $55.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表层Cd含量显著高于亚表层。Pb表层平均含量为 $219.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;亚表层平均含量为 $135.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表层Pb含量显著高于亚表层。

2.2 土壤团聚体重金属分布及污染特征

根据第一次采样结果Cd、Pb分布情况将研究区域分为高污染区、中污染区、低污染区,不同区域Cd、Pb污染情况如表2所示:高、中、低污染区表层Cd含量分别为 78.33 、 64.43 、 $25.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高、中、低污染区表层Pb含量分别为 266.00 、 252.19 、 $97.61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

不同污染区各粒径团聚体中Cd、Pb含量如图4所示,各粒径团聚体中Cd、Pb含量由低到高顺序为: $0.25\sim 2.00$ 、 $0.053\sim <0.25$ 、 $0.002\sim <0.053$ 、 $<0.002 \text{ mm}$,含量随着团聚体粒径的减小而增加。随着土壤污染程度加剧,不同粒径团聚体中Cd、Pb分布差异逐渐显著:低污染区Cd、Pb各粒径团聚体中含量差异并不显著;中高污染区Cd、Pb在粒径为 $<0.053 \text{ mm}$ 团聚体组分中含量显著高于粒径 $>0.053 \text{ mm}$ 团聚体;此外,Cd在粒径为 $<0.002 \text{ mm}$ 的团聚体组分中含量显著高于粒径为 $>0.002 \text{ mm}$ 的团聚体组分。因此,土壤中Cd、Pb更趋向于在小粒径团聚体中聚集。

2.3 土壤团聚体重金属形态分布特征

不同污染区Cd、Pb的形态分布如图5所示,Cd主要以可交换态赋存在土壤中,占比均在44%以上,中高污染区域,亚表层占比高于表层;有机质结合态和

表2 不同污染区重金属含量

Table 2 Heavy metals content in different polluted areas

采样区域 Sampling site	土层 Soil layer/cm	Cd/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
高污染区	0~<20	78.33 ± 4.32	266.00 ± 12.82
	20~40	84.24 ± 6.17	52.72 ± 9.71
中污染区	0~<20	64.43 ± 2.30	252.19 ± 15.06
	20~40	48.88 ± 2.57	158.30 ± 6.82
低污染区	0~<20	25.66 ± 2.81	97.61 ± 7.10
	20~40	2.37 ± 0.52	23.95 ± 2.43

残余态占比较低,Cd生物可利用性高。Pb主要形态为铁锰氧化物结合态,占比均在40%以上,可交换态占比极低,生物可利用性较低。

不同粒径团聚体Cd、Pb形态占比见图6,Cd各形态在粒径为 $0.002\sim 2.000 \text{ mm}$ 团聚体中的差异不显著,随粒径变化的规律不明显;但在粒径为 $<0.002 \text{ mm}$ 团聚体中Cd的可交换态、碳酸盐结合态占比之和相较于其他粒径显著增加,增加了约11.02%,铁锰氧化物结合态、有机质结合态和残渣态占比显著下降。Pb形态变化与Cd相似,各个形态的Pb在粒径为 $0.002\sim 2.000 \text{ mm}$ 团聚体中差异不显著,随粒径变化的规律同样不明显;但在粒径为 $<0.002 \text{ mm}$ 团聚体中Pb的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态占比相较于其他粒径显著增加,其中铁锰氧化物结合态占比增加约23.59%,而有机质结合态、残余态占比显著下降。因此,粒径为 $<0.002 \text{ mm}$ 团聚体组分相较于其他粒径团聚体,Cd、Pb可交换态、碳酸盐结合态占比均

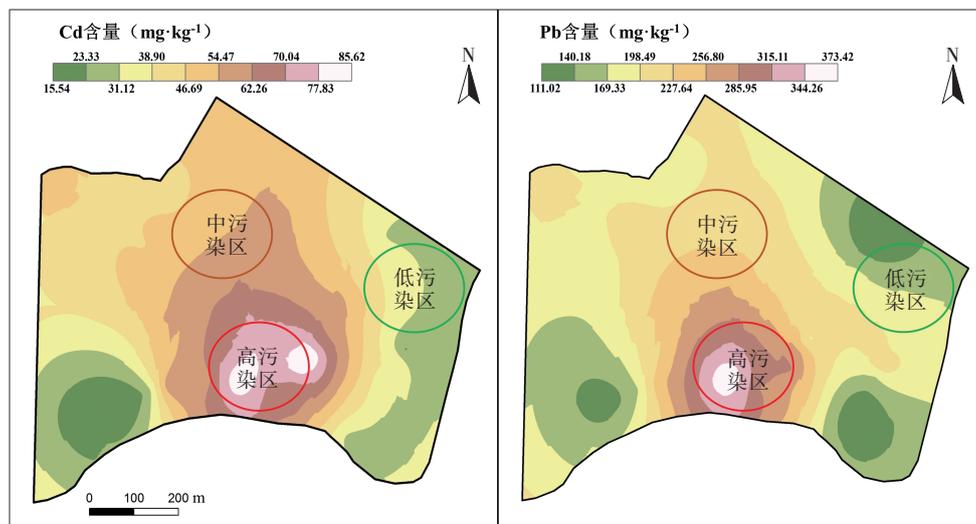
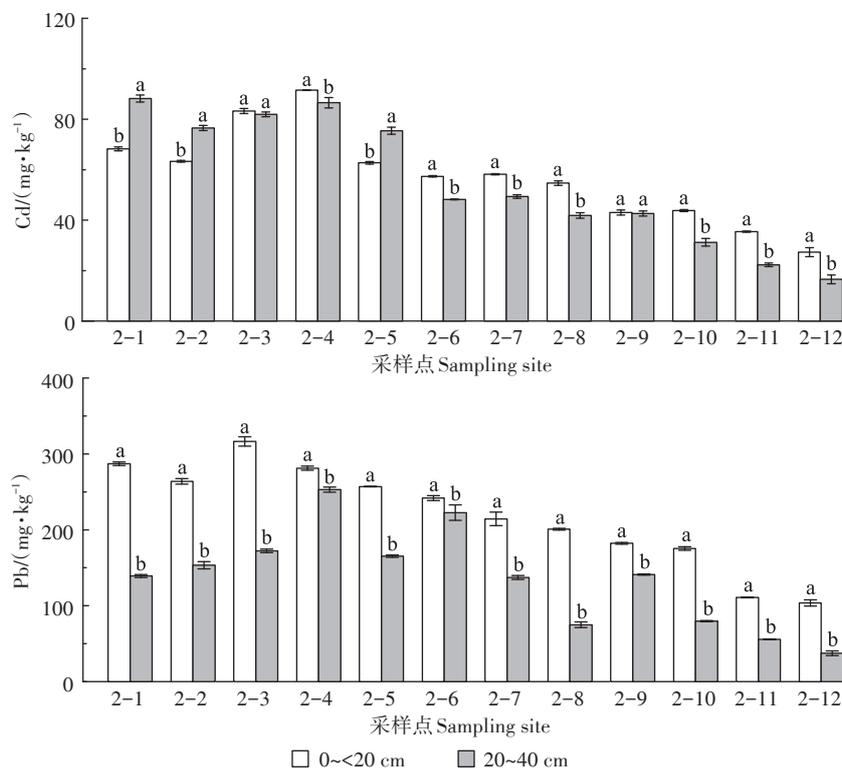


图2 土壤中Cd、Pb分布特征

Figure 2 Spatial distribution of heavy metals Cd and Pb in soil



不同小写字母表示同一采样点不同土层之间含量差异显著($P<0.05$)。下同。

Different lowercase letters indicate significant differences between different soil layers at the same sampling site ($P<0.05$). The same below.

图3 不同深度土层Cd、Pb含量分布

Figure 3 Distribution of Cd and Pb content in different soil layers

增加,有机质结合态和残渣态占比显著下降,其主要差异为Cd铁锰氧化物结合态占比下降而Pb铁锰氧化物结合态占比上升。

2.4 农田土壤重金属污染风险评价

2.4.1 地累积指数法

研究区域土壤不同粒径团聚体中重金属地累积指数结果如图7所示,Cd各粒径范围 I_{geo} 为3.63~10.60;Pb各粒径范围 I_{geo} 为-0.48~3.93。Cd的 I_{geo} 相对Pb的 I_{geo} 要高,Cd污染程度高于Pb。Cd、Pb的 I_{geo} 随着团聚体粒径的减小而增大,在粒径为<0.002 mm团聚体中污染程度最高。与粒径为0.002~<0.053 mm和<0.002 mm团聚体相比,Pb的 I_{geo} 在粒径为0.25~2.00 mm和0.053~<0.25 mm团聚体中较低,污染程度较低。除低污染区20~40 cm土层达到重度污染程度外,其余研究区土壤Cd污染均达到极重污染水平。Pb在高、中污染区表层土壤中达到中度污染程度及偏重污染程度。

2.4.2 基于重金属形态的风险评价

土壤中重金属对环境的危害不仅与其总量有关,更大程度上由土壤重金属的赋存形态所决定,本研究

运用RSP和RAC评价不同粒径团聚体重金属Cd、Pb的生态风险,结果如图8~图9所示:RSP和RAC均显示Cd污染达到最高等级风险,且粒径为<0.002 mm团聚体中风险最高。RSP显示除低污染区20~40 cm土层外,Pb污染达到重度污染;RAC显示各粒径团聚体Pb污染均为中低污染。因此,Cd污染风险显著高于Pb,Pb基于RAC评价污染风险低于RSP评价。

2.5 土壤重金属形态分布与土壤性质的相关性

2.5.1 不同粒径团聚体中重金属形态分布的差异性

采用冗余分析(RDA)探究锌冶炼厂周边农田土壤不同粒径团聚体理化性质对重金属Cd、Pb形态的影响,结果如图10所示,粒径为0.25~2.00、0.053~<0.25、0.002~<0.053 mm团聚体在图中的分布大致重叠,表明这三个粒径团聚体基本性质相近,粒径为<0.002 mm团聚体点位分布与其他粒径点位分布差异显著,且与铁锰氧化物、SOM、比表面积和CEC重合,表明铁锰氧化物、SOM、SA和CEC是引起粒径为<0.002 mm团聚体与其他粒径特性差异的主要因素。团聚体中碳酸盐结合态Cd受到铁锰氧化物、SOM、表面积和CEC的正影响,这与粒径为<0.002

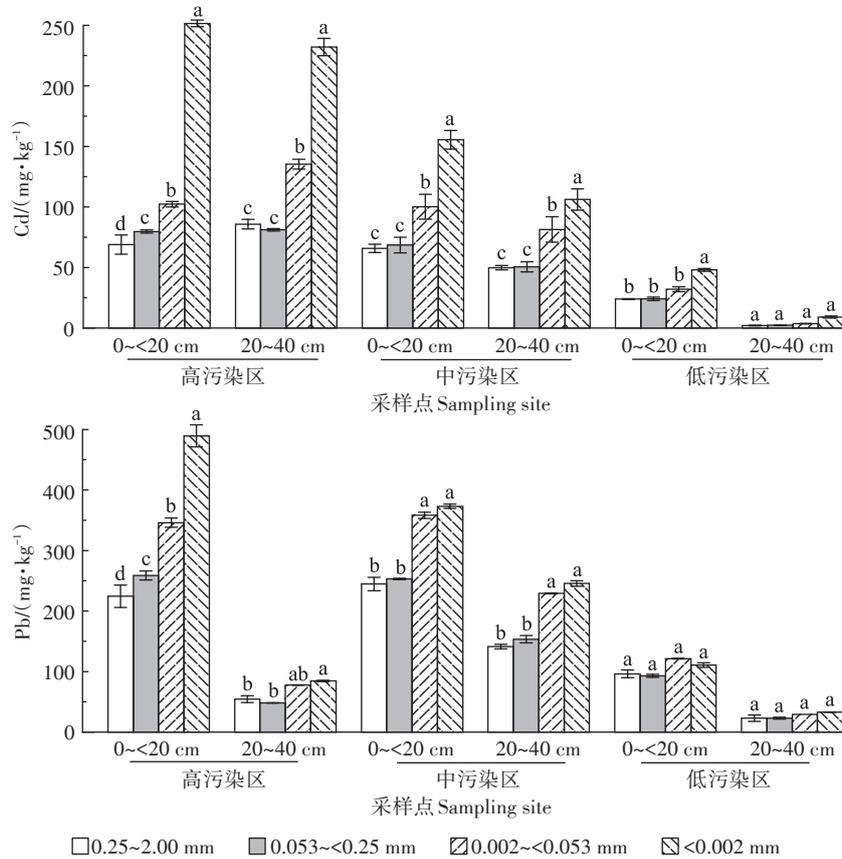


图4 土壤团聚体重金属含量

Figure 4 Heavy metals contents in soil aggregates

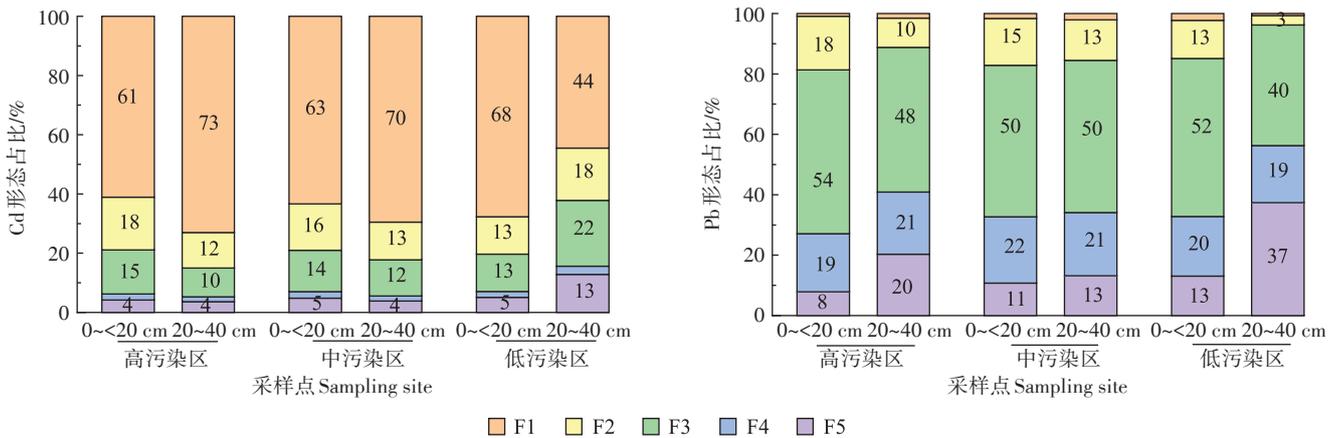


图5 不同污染区 Cd、Pb 形态分布

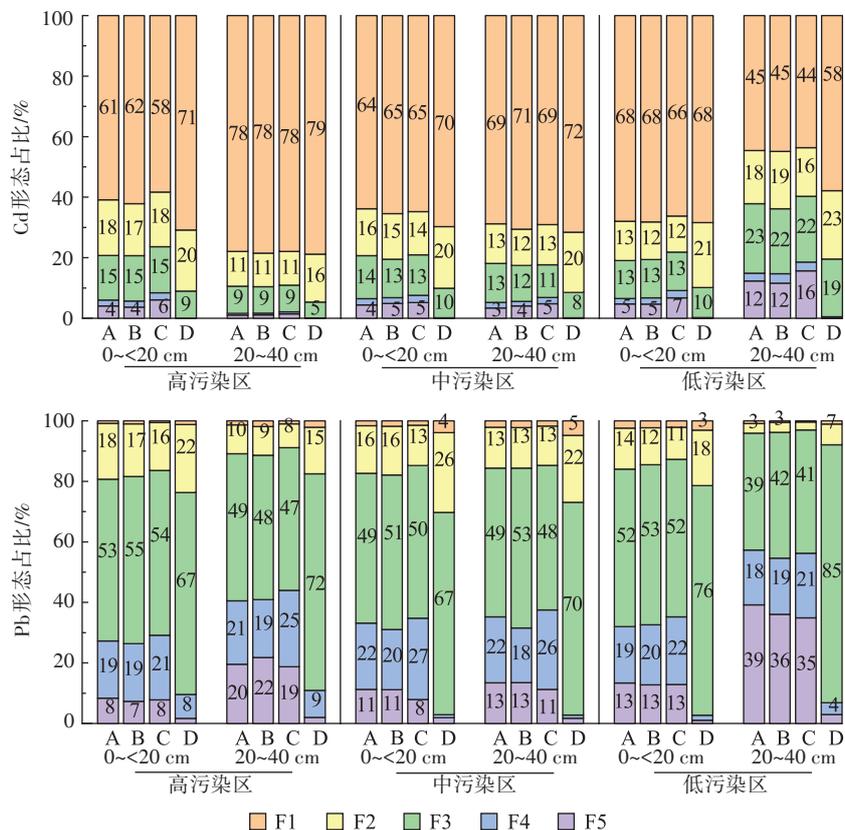
Figure 5 Speciation distribution of heavy metals in different polluted areas

mm 团聚体中 Cd 碳酸盐结合态占比相较于其他粒径显著较高的结果相符。铁锰氧化物、SOM、表面积和 CEC 对可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Pb 有正影响,与粒径为 <0.002 mm 团聚体中 Pb 可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态占比相较于其他粒径显著较高结果相符。因此,粒径为 <0.002 mm 团聚体组分特性主要由铁锰氧化物、SOM、表面

积和 CEC 决定,铁锰氧化物、SOM 和 CEC 也是影响粒径为 <0.002 mm 团聚体组分中 Cd、Pb 形态变化的主要因素。

2.5.2 不同粒径团聚体中重金属形态分布与团聚体理化性质的相关性

利用相关性分析和逐步回归分析进一步确定和量化不同粒径团聚体中重金属形态分布与团聚体理化



注: A、B、C、D 分别表示粒径为 0.25~2.00、0.053~<0.25、0.002~<0.053、<0.002 mm 团聚体组分。

Note: A, B, C, and D denote aggregates fractions of particle sizes are 0.25~2.00, 0.053~<0.25, 0.002~<0.053, and <0.002 mm, respectively.

图6 土壤团聚体中Cd、Pb形态分布

Figure 6 Speciation distribution of heavy metals in soil aggregates

化性质的关系,结果如图11所示。相关性结果表明粒径为0.25~2.00 mm团聚体中,SOM、TN、TP均与有机结合态、残渣态Cd及各形态Pb呈显著正相关,无定形Fe与可交换态、残渣态和全量Pb呈显著正相关。粒径为0.053~<0.25 mm团聚体中,SOM与有机结合态、残渣态Cd及各形态Pb呈显著正相关,无定形铁Mn与残渣态Cd呈显著正相关,而无定形Fe与各形态Pb呈显著正相关,无定形态Mn与可交换态、残渣态Pb呈显著正相关。对于粒径为0.002~<0.053 mm团聚体而言,SOM与有机结合态、残渣态Cd及各形态Pb呈显著正相关。粒径为<0.002 mm团聚体中,SOM与各形态Pb呈显著正相关,CEC与可交换态和全量Cd呈显著正相关,无定形Fe与碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和全量Pb呈显著正相关,无定形Mn和游离态铁Mn与可交换态Pb呈显著负相关。逐步回归分析进一步量化了各影响因素的主导作用,剔除次要影响因素。因此,结合相关性和逐步回归结果显示,SOM是有机结合态和残渣态Cd、Pb的主要影响因素,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态重

金属的分布除受有机质的主要影响外,还受到铁锰氧化物等其他因素的影响。

3 讨论

研究区土壤重金属Cd、Pb空间分布特征为水平方向上,Cd、Pb分布呈现东北-西南方向的椭圆形分布,这与当地的主导风向东北风有关^[4,21]。垂直方向上,表层土Cd、Pb含量高于亚表层,Cd的变异系数大于Pb,Cd比Pb更易受到外源因素的影响^[3]。表层土壤重金属含量最高可能是冶炼厂产生的烟尘沉降在土壤表层,随着时间推移重金属在土壤中累积。亚表层土壤重金属含量低是由于土壤对重金属的机械截留、有机质的固定、胶体的吸附等作用阻碍了重金属的向下迁移^[22-23],使得上下两层重金属含量差异显著。

土壤中可交换态和碳酸盐结合态Cd主要以吸附方式与土壤胶体结合,且土壤Cd的80%~90%吸附在<20 μm的组分上^[24-26]。本研究区域Cd主要被土壤胶体吸附,Cd污染风险高。土壤pH接近中性时,土壤中的氧化铁、氧化锰胶体对重金属离子具有较强的

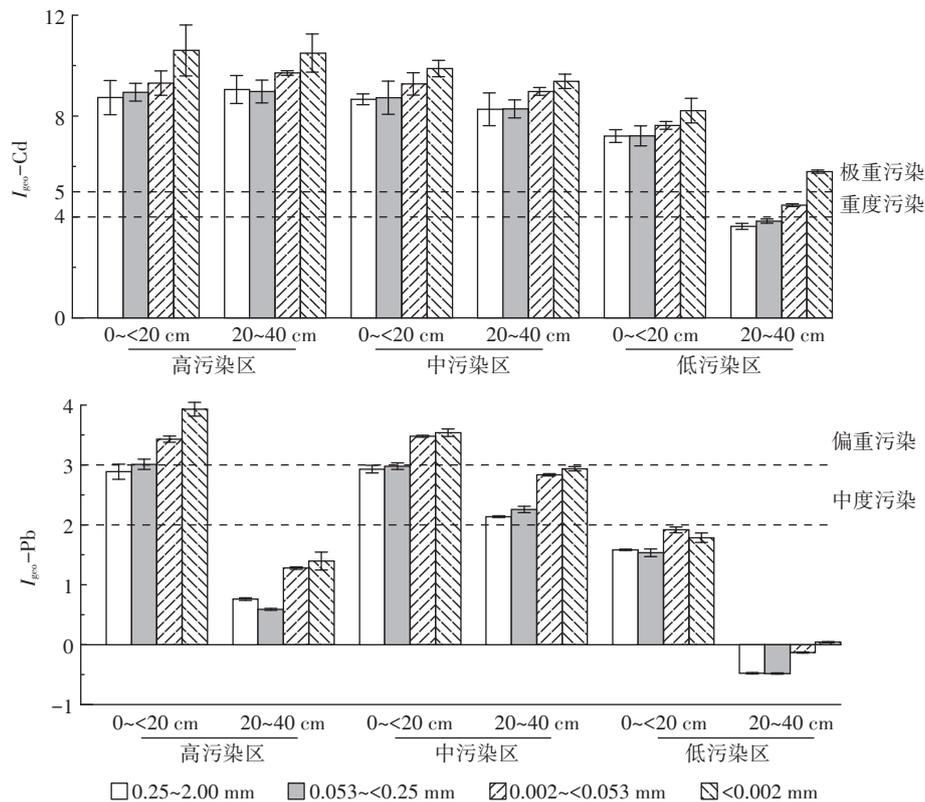


图7 土壤团聚体重金属Cd、Pb的地累积指数

Figure 7 Geo-accumulation index of heavy metals in soil aggregates

吸附能力,尤其是对Pb具有极强的专性吸附能力,致使Pb的铁锰氧化物结合态占据较大的比例;而当pH较低时,土壤中铁锰氧化物结合态Pb占比明显较小^[22,27]。本实验研究区土壤pH接近中性,更有利于铁锰氧化物与Pb整合(络合)作用,Pb主要以铁锰氧化物结合态赋存,这与王鑫浩等^[28]研究结果一致。重金属Cd、Pb更趋向于在粒径较小的团聚体中富集,且Cd富集能力显著高于Pb,这与龚仓等^[29]和Liu等^[30]的研究结果一致。团聚体理化性质与重金属形态分布的相关性结果表明,粒径为<0.002 mm团聚体组分中可交换态Cd分布与CEC呈显著正相关,除有机结合态Pb外,各形态Pb与SOM呈显著正相关,铁锰氧化物结合态Pb与无定形Fe呈显著正相关。*RDA*分析结果表明,粒径为<0.002 mm团聚体组分与其他三个粒径团聚体间存在特异性差异,而SOM、铁锰氧化物和CEC是引起特异性差异的主要原因,故其可交换态Cd和铁锰氧化物结合态Pb含量显著高于>0.002 mm组分。对于粒径为>0.002 mm团聚体组分而言,SOM显著影响有机结合态、残渣态Cd和各形态Pb的分布,同时各形态Pb的分布还受到铁锰氧化物的影响,粒径>0.002 mm团聚体组分中SOM、铁锰氧化物含量

无显著差异,故各形态Cd、Pb含量分布无显著差异。

利用地累积指数法、次生相与原生相比值法(*RSP*)和风险评价编码法(*RAC*)对各污染区土壤进行重金属污染风险评估,上述三种方法评价结果之间存在一定的差异。如对Cd而言,地累积指数法结果为除低污染亚表层外,Cd为极重污染,*RSP*结果为重度污染,*RAC*结果为极高风险。地累积指数法通过土壤中重金属总量进行污染评估,仅可一般地了解重金属的污染程度。土壤中重金属分为生物有效性和非生物有效性,地累积指数法未考虑土壤中重金属的化学活性和生物可利用性^[31]。*RSP*考虑到土壤重金属的有效性,原生相重金属为非生物有效性,次生相重金属为生物有效性,但未考虑重金属总量^[32]。当某重金属含量低但其主要以生物可利用态存在时,只考虑重金属总量的方法可低估该重金属的污染风险;当某重金属含量高但其主要以生物不可利用态存在时,只考虑总量的方法可高估该重金属的污染风险。*RAC*分析既考虑了重金属的生物有效性,又考虑重金属的总量,故此方法可准确评估研究区重金属污染风险^[18]。因此,根据上述评价结果本研究区域Cd污染为极高风险,Pb为中等风险。

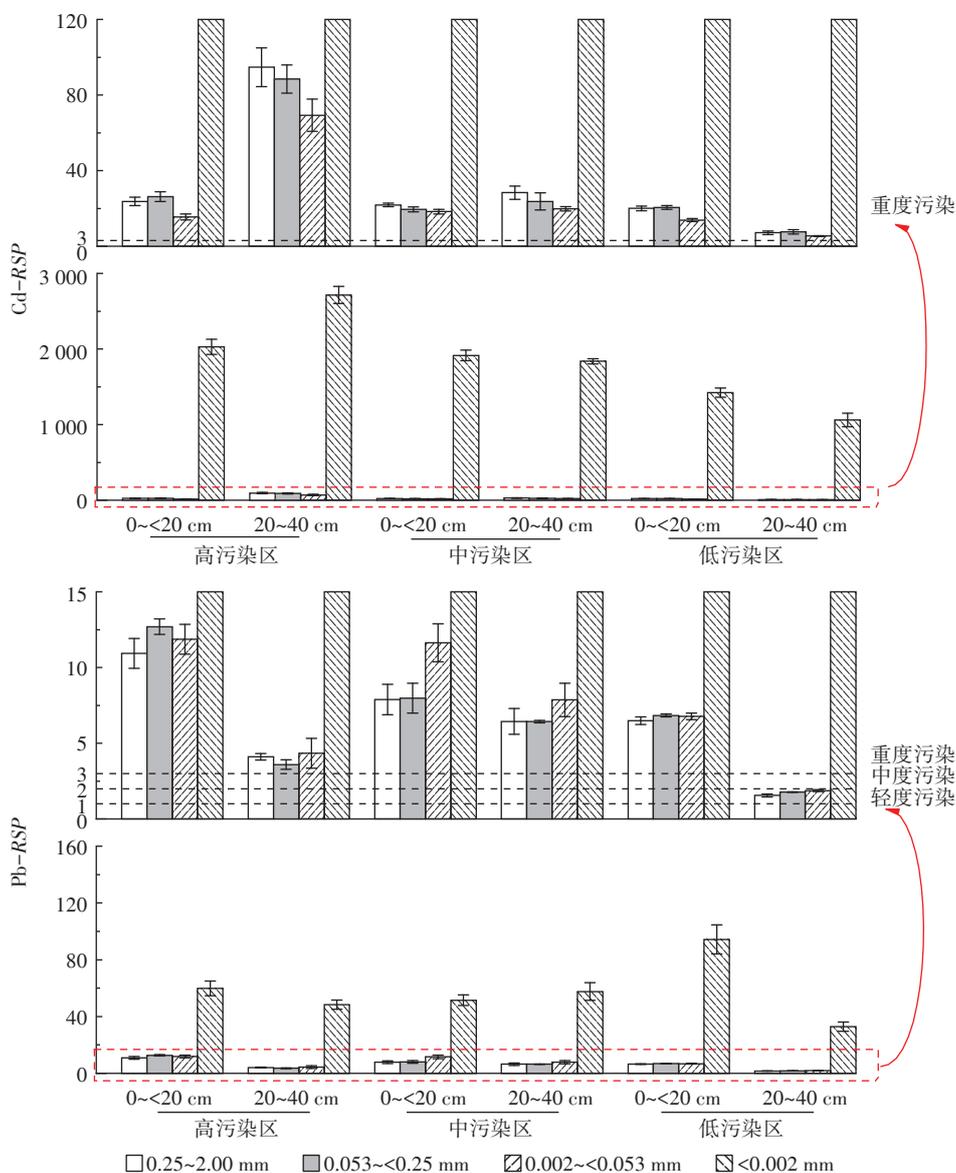


图8 不同粒径团聚体重金属次生相与原生相分布比值法(RSP)

Figure 8 RSP of aggregates with different particle sizes

4 结论

(1)土壤重金属Cd、Pb含量在水平方向上整体呈现以锌冶炼厂为中心,随中心距离的增加呈现先增加后降低的变化趋势;垂直方向上,表层土Cd、Pb含量显著高于亚表层。与Pb相比,Cd具有更高扩散性和迁移性。

(2)粒径越小的团聚体中重金属Cd、Pb含量越高。Cd主要以有效态和碳酸盐结合态赋存,Pb主要以铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态赋存。随着粒径的减小,粒径为<0.002 mm团聚体中有效态和碳酸盐结合态Cd及铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态Pb占比显著增加。

(3)地累积指数法(I_{geo})、次生相与原生相分布比值法(RSP)、风险评估编码法(RAC)三种评价方法均显示小粒径团聚体中重金属污染风险较高。RAC风险评估方法既考虑了重金属形态又考虑了重金属总量,评价结果更为准确。RAC结果表明研究区Cd污染为极高风险,Pb污染为中等风险。

(4)SOM、比表面积、CEC和铁锰氧化物是粒径为<0.002 mm组分产生特性差异主要因素。其中,SOM、CEC和铁锰氧化物对较高活性形态重金属在粒径为<0.002 mm组分中富集分布起主导作用。

参考文献:

[1] LI Q, LIU G, QI L, et al. Heavy metal-contained wastewater in China:

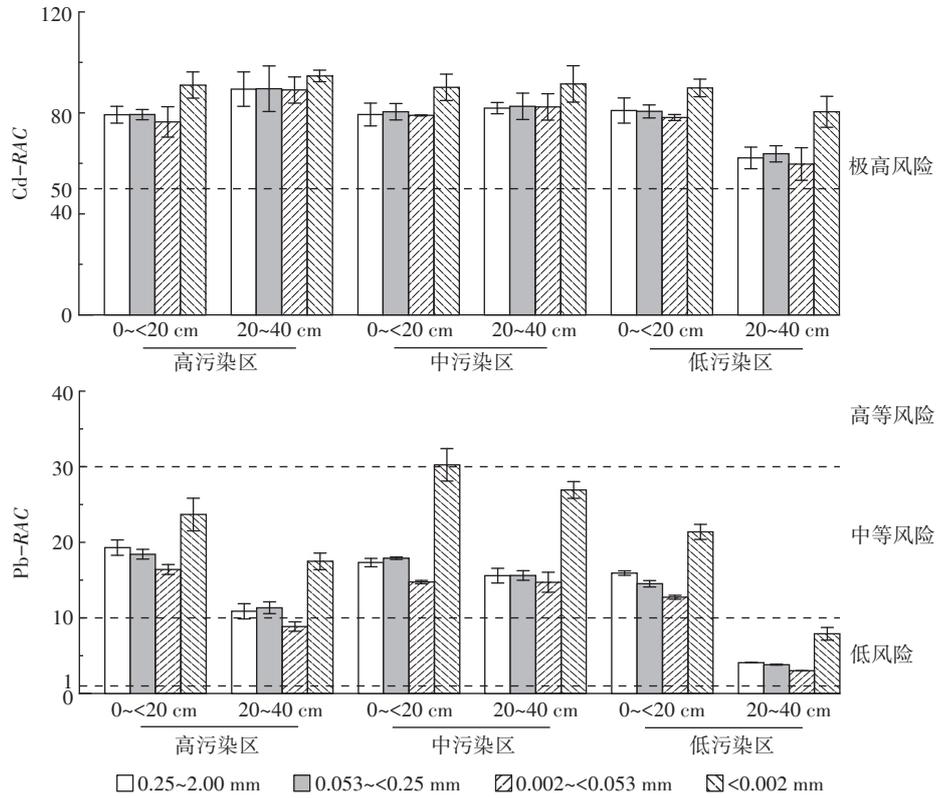


图9 不同粒径团聚体重金属风险评估指数(RAC)

Figure 9 RAC of aggregates with different particle sizes

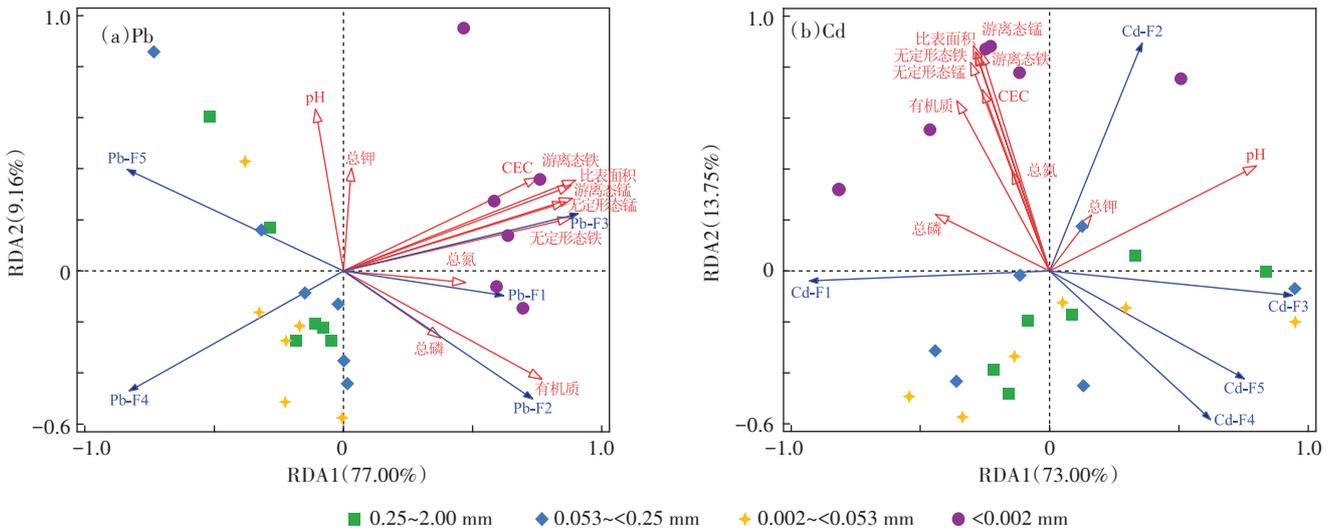


图10 理化性质与重金属形态之间的RDA结果

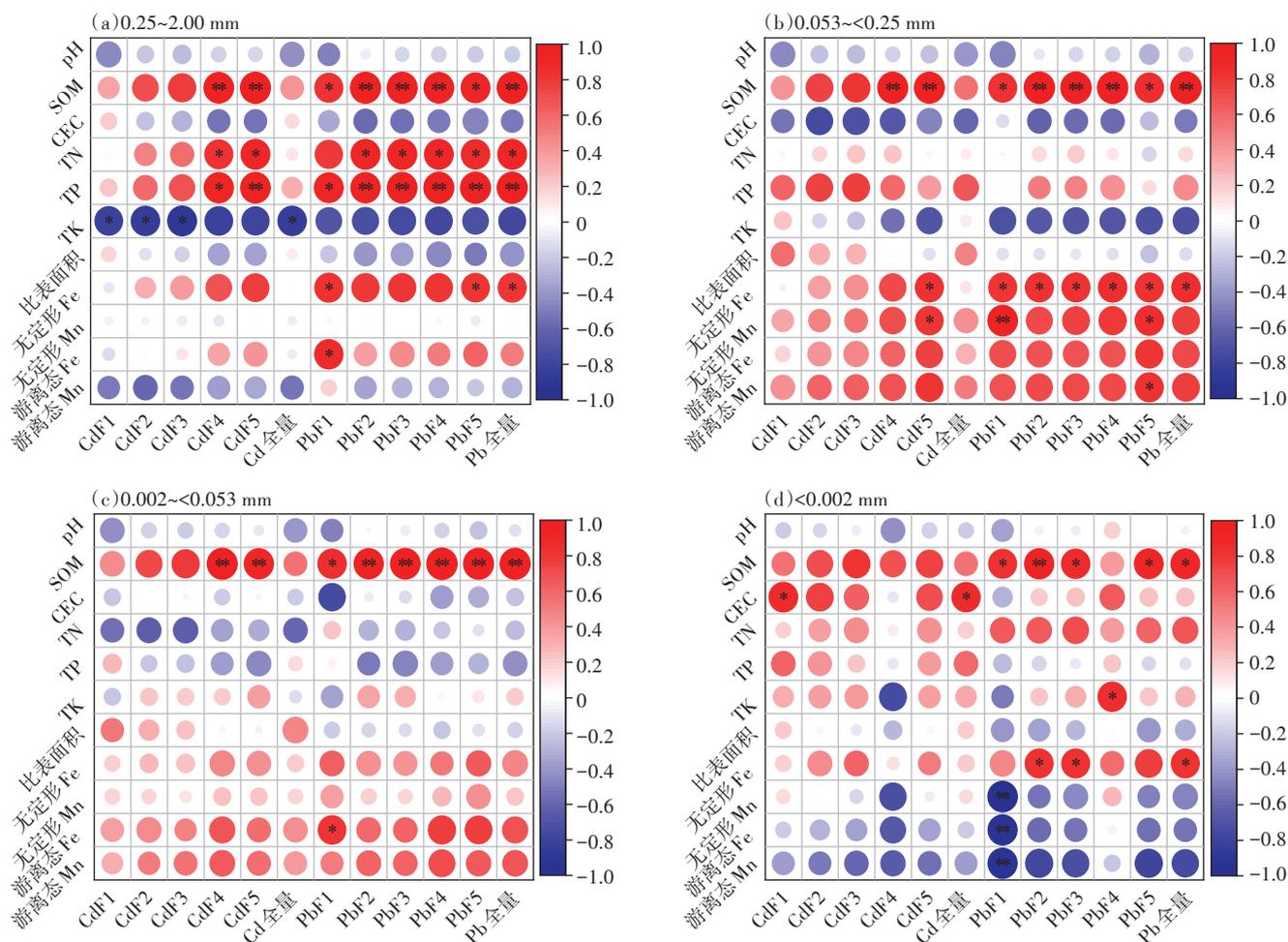
Figure 10 RDA results between physicochemical properties and heavy metals speciation

discharge, management and treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808: 152091.

- [2] RAO Z, HUANG D, WU J, et al. Distribution and availability of cadmium in profile and aggregates of a paddy soil with 30-year fertilization and its impact on Cd accumulation in rice plant[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 198-204.
- [3] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 437-444.

WANG Y Y, LI F F, WANG X Y, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 437-444.

- [4] 刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 等. 陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(4): 818-826. LIU Z F, HU S B, SONG F M, et al. Pollution characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a lead-zinc smelter area in



*为在置信度(双侧)为0.05时相关性显著;**为在置信度(双侧)为0.01时相关性显著。

Note: *The correlation was significant at level 0.05(two-tailed). **The correlation was extremely significant at 0.01 level(two-tailed).

图 11 不同粒径团聚体理化性质与重金属形态分布的相关性

Figure 11 Correlation between physicochemical properties and heavy metal morphology distribution of different particle size aggregates

- Shaanxi Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):818-826.
- [5] 何腾兵, 何佳芳, 刘方. 某铅锌冶炼厂废弃地复垦整理区土壤重金属污染状况评价[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(增刊1):26-31. HE T B, HE G F, LIU F. Contamination of heavy metals in soil of abandoned land reclamation area around a Pb-Zn smelting factory[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl1):26-31.
- [6] 郑影怡, 刘杰, 蒋萍萍, 等. 河池市某废弃冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征及风险评价[J]. *环境工程*, 2021, 39(5):238-245. ZHENG Y Y, LIU J, JIANG P P, et al. Pollution assessment of heavy metals in farmland soil around an abandoned smelter in Hechi, China [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(5):238-245.
- [7] 都雪利, 李波, 崔杰华, 等. 辽宁某冶炼厂周边农田土壤与农产品重金属污染特征及风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(10):2249-2258. DU X L, LI B, CUI J H, et al. Assessment of heavy metal pollution and risk of farmland soil and agricultural products around a smelter in Liaoning[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10):2249-2258.
- [8] 刘勇, 王成军, 刘华, 等. 铅锌冶炼厂周边重金属的空间分布及生态风险评价[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1):477-484. LIU Y, WANG C J, LIU H, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soil around a lead and zinc smelter[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1):477-484.
- [9] LI S, ZHAO B, JIN M, et al. A comprehensive survey on the horizontal and vertical distribution of heavy metals and microorganisms in soils of a Pb/Zn smelter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400:123255.
- [10] 许绍娥, 郝军亮, 孟昭福, 等. 宝鸡某冶炼厂周边土壤铅镉总量及形态空间分布特征[J]. *干旱地区农业研究*, 2014, 32(4):202-207. XU S E, HAO J L, MENG Z F, et al. Spatial distribution characteristics of total concentrations and forms of lead and cadmium in farmland soil nearby a smelter in Baoji[J]. *Agricultural Research in the Arid Area*, 2014, 32(4):202-207.
- [11] 陈朕, 梁成华, 杜立宇, 等. 不同粒级土壤团聚体对砷(V)的吸附与解吸影响研究[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(3):1100-1104. CHEN L, LIANG C H, DU L Y, et al. Study on effect of different size fraction soil aggregate on adsorption and desorption of As(V)[J].

- Southwest China Journal of Agricultural Science*, 2013, 26(3): 1100-1104.
- [12] 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕地黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(9): 1635-1639. GONG C, MA L L, CHENG H X, et al. Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(9): 1635-1639.
- [13] 强瑀, 李英菊, 罗谦, 等. 典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5967-5976. QIANG Y, LI Y J, LUO Q, et al. Relationship characteristics and risk assessment of heavy metal content in soil aggregates and in crops around a typical Pb-Zn mining area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12): 5967-5976.
- [14] HUANG B, LI Z W, HUANG J Q, et al. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 176-183.
- [15] RAO Z X, HUANG D Y, WU J S, et al. Distribution and availability of cadmium in profile and aggregates of a paddy soil soil with 30-year fertilization and its impact on Cd accumulation in rice plant[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 198-204.
- [16] 韦炳干, 虞江萍, 曹志强, 等. 唐山市设施菜地土壤重金属累积与有效态含量的影响特征[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2649-2657. WEI B G, YU J P, CAO Z Q, et al. Factors impact on accumulation and availability of heavy metals in greenhouse vegetable soil from Tangshan city[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(9): 2649-2657.
- [17] 綦巍, 王恩德, 曾婧. 辽宁沈抚污灌区土壤重金属环境质量评价[J]. 地质与资源, 2012(4): 410-413. QI W, WANG E D, ZENG J. Environmental quality assessment of soil heavy metals in the Shenyang-Fushun sewage irrigation area, Liaoning Province[J]. *Geology and Resources*, 2012(4): 410-413.
- [18] 林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 等. 九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 453-460. LIN C Q, HUANG H B, HU G R, et al. Assessment of the speciation and pollution of heavy metals in paddy soil from the Jiulong River Basin[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 453-460.
- [19] 乔敏敏, 季宏兵, 朱先芳, 等. 密云水库沉积物中重金属形态分析及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7): 1423-1431. QIAO M M, JI H B, ZHU X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metal in sediments of Miyun Reservoir[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7): 1423-1431.
- [20] 李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 等. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1067-1075. LI R Z, JIANG Y M, PAN C R, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in stream sediments from a typical nonferrous metals mining city[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1067-1075.
- [21] 熊佳, 韩志伟, 吴攀, 等. 独山锦冶炼厂周边土壤镉砷空间分布特征, 污染评价及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2020, 40(2): 655-664. XIONG J, HAN Z W, WU P, et al. Spatial distribution characteristics, contamination evaluation and health risk assessment of arsenic and antimony in soil around and antimony smelter of Dushan County[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(2): 655-664.
- [22] 贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 等. 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 264-271. JIA Z H, LUO Y, SHEN Y G, et al. Speciation distribution and sources of heavy metals in agricultural soils from the mining area of Longjiao Mountain in Daye City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 264-271.
- [23] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273. ZHONG X L, ZHOU S L, HUANG M L, et al. Chemical form distribution characteristics of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4): 1266-1273.
- [24] 王其枫, 王富华, 孙芳芳, 等. 广东韶关主要矿区周边农田土壤铅、镉的形态分布及生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1097-1103. WANG Q F, WANG F H, SUN F F, et al. Fractionation and bioavailability of Pb and Cd in agricultural soils around mining area in Shaoguan Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6): 1097-1103.
- [25] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004(2): 154-155. LI Y Q, CHEN L, QIU Y L, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai chemical industry park[J]. *Ecology and Environment*, 2004(2): 154-155.
- [26] 李朝丽, 周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 516-520. LI Z L, ZHOU L X. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 516-520.
- [27] 毕斌, 卢少勇, 于亚军, 等. 湖泊沉积物重金属赋存形态研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 162-169. BI B, LU S Y, YU Y J, et al. Research progress on the speciation of heavy metals in lake sediments[J]. *Science & Technology Review*, 2016, 34(18): 162-169.
- [28] 王鑫浩, 范芳, 张洛红, 等. 锰氧化物对环境重金属吸附及影响因素研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(1): 155-159. WANG X H, FAN F, ZHANG L H, et al. Research progress on adsorption of heavy metals by manganese oxides and its influencing factors[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(1): 155-159.
- [29] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1094-1100. GONG C, XU D D, CHENG H X, et al. Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1094-1100.
- [30] LIU M, HAN Z. Distribution and bioavailability of heavy metals in soil aggregates from the Fenhe river basin, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(4): 532-537.
- [31] 王崇臣, 刘阳春, 王鹏, 等. 惠惠河某段沉积物污染特征研究与评价[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 186-190. WANG C C, LIU Y C, WANG P, et al. Characteristics of sediments polluted by heavy metals in reach of Tonghui river[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(7): 186-190.
- [32] 赵艳民, 秦延文, 曹伟, 等. 洞庭湖表层沉积物重金属赋存形态及生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2020(3): 572-580. ZHAO Y M, QIN Y W, CAO W, et al. Speciation and ecological risk of heavy metals in surface sediments of Dongting lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020(3): 572-580.

(责任编辑:叶飞)