

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期

Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价 彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)

植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述 陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)

基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展 曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)

不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析 阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)

北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析 赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)

武汉冬季大气 PM_{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析 蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)

运城市 PM_{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析 王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)

中国东部冷锋推进中的 PM_{2.5} 三维结构变化特征 牟南南, 朱彬, 卢文 (85)

粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)

西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估 李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)

拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析 余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)

杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征 林旭, 严仁嫦, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)

上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用 金丹 (132)

铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O₃ 和 SOA 形成潜势分析 易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)

电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子 谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)

不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系 伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)

淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析 王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)

昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险 庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)

城市路面积尘微塑料污染特征 方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)

塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源 宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)

赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估 吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)

无定河流域地表地下水的水化学特征及控制因素 李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)

白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估 陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪杰 (230)

九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系 刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)

北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价 胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)

城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析 刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)

苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析 李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)

苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征 叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)

信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放 徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)

三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响 田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)

李家河水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析 梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)

岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征 张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)

宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估 王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)

快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素:以珠江三角洲为例 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)

长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)

洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估 黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)

基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算 李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴锴彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)

三峡库区万州段河流水-气界面 CO₂ 通量支干流对比及影响机制初探 秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)

功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb²⁺ 的吸附行为 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱延省, 任嗣利 (387)

铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价 吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)

沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性 邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 (409)

温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析 吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)

填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征 罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)

基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)

浙中典型硫铁矿田土壤重金属含量特征及健康风险 成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)

农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区 吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)

基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素 宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)

调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应 李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)

设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估 董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)

电子垃圾拆解固废渣-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估 张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张晗, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)

雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估 梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)

重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响 郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)

长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响 吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)

土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性 姜霓雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)

化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响 杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)

秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征 薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)

全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响 闫文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)

秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响 万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

浙中典型硫铁矿区农田土壤重金属含量特征及健康风险

成晓梦^{1,2}, 孙彬彬^{1,2*}, 吴超^{1,2}, 贺灵^{1,2}, 曾道明^{1,2}, 赵辰^{1,3}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 廊坊 065000; 3. 桂林理工大学地球科学学院, 桂林 541006)

摘要: 为探明硫铁矿开采对周边农田土壤环境及人体健康的影响, 在龙游县硫铁矿区周边采集表层土壤样品(0~20 cm) 42件, 分析了土壤中8种重金属含量(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn)及pH, 采用统计学、地累积指数(I_{geo})、正定矩阵因子分析法(PMF)和健康风险评估模型等方法开展研究区土壤重金属含量特征、来源解析和人体健康风险评估。结果发现, 表层土壤中平均 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 和 $\omega(\text{Zn})$ 均超过浙江和全国土壤背景值, 与农用地污染风险筛选值(GB 15618-2018)相比, 土壤样品中Cd、Cu、Pb和Zn的超标率分别为82%、49%、42%和31%。土壤重金属地累积指数(I_{geo})结果显示, 研究区污染最严重的是Cd, 其次为Cu、Pb和Zn。PMF分析结果表明, 研究区重金属来源包括: 自然来源(As、Cr和Ni)、重金属地质高背景和成矿地质体开采引起的综合污染源(Cd、Cu、Pb和Zn)及人为来源(Hg), 各种来源的综合贡献率占比分别为32%、46%和22%。人体健康风险评估模型显示, 土壤Pb是引发非致癌风险的主要因素, Cr暴露对成人存在致癌风险, Cr和As暴露对儿童存在致癌风险。

关键词: 硫铁矿区; 农田土壤; 重金属; 正定矩阵因子分析(PMF); 健康风险评估

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0442-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202102161

Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China

CHENG Xiao-meng^{1,2}, SUN Bin-bin^{1,2*}, WU Chao^{1,2}, HE Ling^{1,2}, ZENG Dao-ming^{1,2}, ZHAO Chen^{1,3}

(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. UNESCO International Center on Global-Scale Geochemistry, Langfang 065000, China; 3. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: In order to ascertain the impact of pyrite mining on the surrounding farmland soil environment and human health, 42 surface soil samples (from 0-20 cm) were collected around the pyrite mining area in Longyou county. In this study, the concentrations of eight heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) and the pH in the topsoil were analyzed, and the concentration characteristics of heavy metals, source analysis, and human health risks were studied using statistical analysis (SA), geo-accumulation index (I_{geo}), positive matrix factorization (PMF), and the health risk model. The average of $\omega(\text{Cd})$, $\omega(\text{Cu})$, $\omega(\text{Pb})$, and $\omega(\text{Zn})$ concentrations exceeded the background values of soils in Zhejiang province and China. According to the agricultural land pollution risk screening values (GB 15618-2018), Cd, Cu, Pb, and Zn were up to 82%, 49%, 42%, and 31%, respectively. The I_{geo} shows that the major pollutant element in the soils was Cd, followed by Cu, Pb, and Zn. The PMF analysis indicates that nature sources (As, Cr, and Ni), comprehensive pollution sources caused by high geological background and mining of ore-forming geological bodies (Cd, Cu, Pb, and Zn), and anthropogenic sources (Hg) were the three major sources of heavy metals in the study area, with contributions of 32%, 46%, and 22%, respectively. The results of the health risk assessment indicate that the major non-carcinogenic factor triggering risks was the ingestion of Pb; Cr exposure had carcinogenic risk for adults, and Cr and As exposure had carcinogenic risk for children.

Key words: pyrite mining area; farmland soils; heavy metals; positive matrix factorization (PMF); health risks

土壤是维持生态系统平衡与稳定的最主要媒介, 随着社会经济的快速发展, 土壤重金属污染问题已引起极大地关注, 尤其是耕地土壤的环境质量^[1,2]。重金属元素是土壤的重要组成部分, 重金属污染具有范围广、易累积、毒性大和不易察觉等特性, 在直接暴露或食物链途径等作用下, 易对生态系统和人体健康产生潜在危害^[3,4]。如长期As暴露能引发皮肤癌、肺癌等癌症和角化症等多种疾病^[5]; 过量的Pb摄入会损伤暴露者的神经、骨骼、内分泌和免疫系统^[6]。因此, 根据重金属可能产生的一系列危害, 美国环保署(USEPA)将As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn列为优先控制污染物^[7,8]。

土壤中重金属含量主要受成土母质和人为活动影响, 污水灌溉、金属矿石的开采和冶炼、污泥使用及工业废料和化石燃料燃烧等人为活动已被证实是造成我国土壤重金属污染的主要原因^[9-11]。其中, 金属矿山的采矿和随后的选冶活动则是造成土壤、水体和生物圈重金属重度污染的主要人为活动之一^[12]。据报道, 因矿业开采我国每年污染土壤面积

收稿日期: 2021-02-24; 修订日期: 2021-06-16

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所基本科研业务费(AS2017J14)

作者简介: 成晓梦(1991~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为生态地球化学, E-mail: cxiaomeng@mail.cgs.gov.cn

* 通信作者, E-mail: sbinbin@mail.cgs.gov.cn

正以 4.67 万 hm^2 的速度增加^[13]. 因此, 与矿业活动有关的土壤重金属污染问题一直是研究热点. 为了准确识别并定量评估环境中重金属的污染及其生态风险, 对土壤中重金属的来源进行解析尤为重要. 目前常用的识别重金属来源的方法有同位素示踪、主成分分析、聚类分析和正定矩阵因子分析模型 (positive matrix factorization, PMF) 等^[14-16], 其中 PMF 是目前在环境领域污染物源解析方面比较成熟的定量源解析方法, PMF 模型不需要复杂的源谱信息, 不仅限定分解矩阵中元素非负, 且可通过误差估计合理处理缺失值和异常值, 实现数据最大化利用^[17,18], 近年来被广泛应用于土壤重金属来源分析^[19].

浙中盆地龙游县是浙江省重要的多金属硫铁矿成矿远景区, 矿石中 Cu、Pb 和 Zn 等金属主要以硫化物矿物形式存在, 其对环境的威胁较为严重. 在地表环境中铁的硫化物极易氧化形成赭石 (铁氧化物或氢氧化物) 并产生硫酸, 从矿山和废矿堆流出的酸性废水能对其它矿石及岩石产生化学侵蚀作用从而生成多种元素的混合溶液, 对矿区附近的地表土壤、河流及地下水产生严重的环境影响. 由于赭石对 As、Cd、Cu 和 Zn 等重金属元素吸附性较强, 这种影响还会随着赭石的沉淀而加剧^[20]. 此外, 由于赭

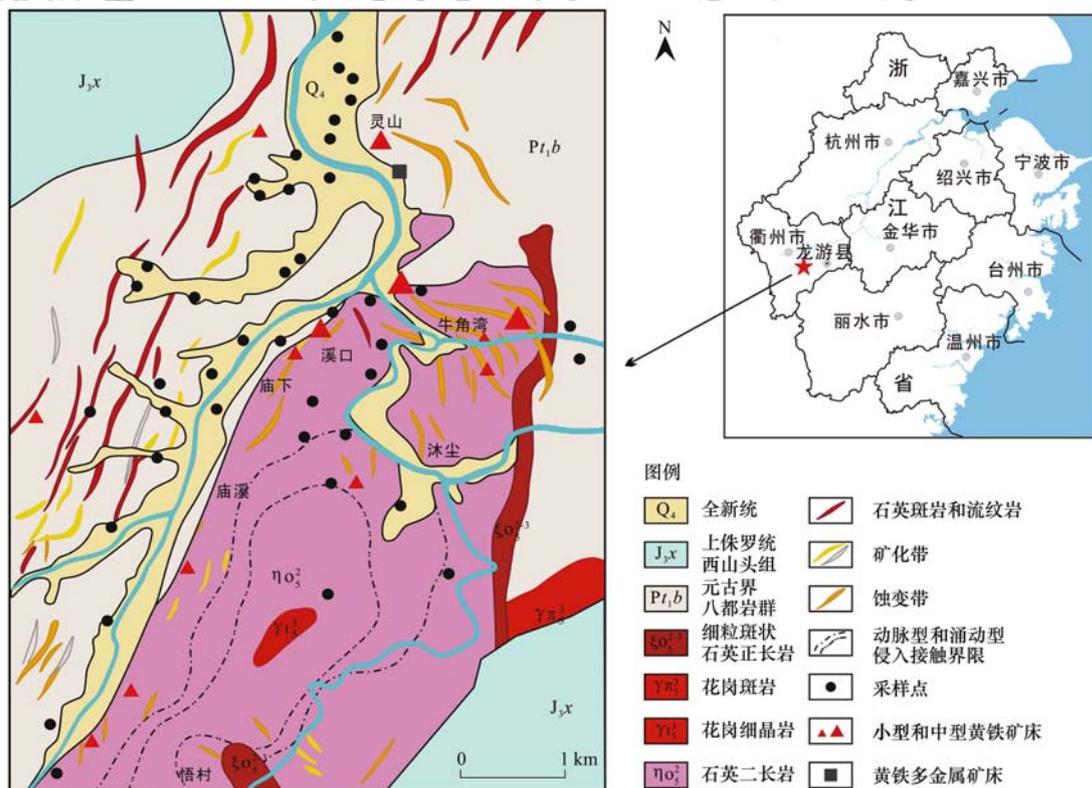
石颗粒通常较小, 能被鱼类直接吞咽, 通过食物链途径会进一步对人体健康造成危害. 因此, 迫切需要对矿区周边重金属污染的健康效应进行评估. 本文分析了龙游县硫铁矿区农田土壤重金属污染水平及空间分布特征, 利用 PMF 模型解析重金属污染来源, 并应用 USEPA 推荐的评估模型, 基于不同暴露途径对该区成人及儿童可能构成的健康风险进行量化, 以期对该区域环境风险和居民健康评估提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于浙江省龙游县南部硫铁矿区周围 (119°07' ~ 119°14'E, 28°46' ~ 28°52'N), 行政区划属溪口镇、庙下乡和沐尘乡一带, 有灵山江自南向北贯穿 (图 1). 地貌以低山丘陵为主, 海拔高度 80 ~ 840 m, 年平均气温 17.6°C, 年平均降雨量 1700 mm, 四季分明、光照充足、雨量充沛, 属亚热带季风气候区. 土壤类型主要为红壤, 用地类型分为林地、水田、旱地和荒草地, 其中农田土壤沿灵山江冲积而成的河谷平原分布, 以种植水稻为主.

区域上, 龙游县黄铁多金属矿区位于金衢盆地西南端, 江山-绍兴拼合带南东侧, 余姚-丽水深



改自文献[21]

图 1 研究区地质及土壤采样点位示意

Fig. 1 Map of geology and soil sampling sites

大断裂西北侧. 区内出露地层主要包括侏罗系磨石山群火山岩、元古界八都岩群变质岩和第四系河流沉积物等. 区内燕山期花岗岩类分布广泛, 岩体众多, 以酸性和中酸性为主, 最大的沐尘岩体位于溪口以南沐尘-梧村一带, 呈长 18 km, 宽 3 ~ 5 km 的长椭圆状岩株产出, 岩性主要为多斑状中细粒黑云角闪石英二长岩. 沐尘岩体北东、北西侧与元古界八都岩群变质岩及侏罗系磨石山群火山岩呈侵入接触, 其内、外接触带受构造作用和岩浆期后热液作用控制, 普遍有硅化、绢云母化和黄铁矿化, 局部出现铅、锌和铜等矿化, 蚀变带宽达 3 ~ 4 km, 并形成灵山、溪口和牛角湾等多个黄铁多金属矿床及矿化点 (图 1).

1.2 样品采集与分析

采样点主要布设于研究区的农田土壤, 受地形条件控制, 农田土壤主要沿灵江山两侧沟谷平原零散分布, 研究区面积约 15 km², 共采集土壤样品 42 件. 采用梅花点法进行多点取样组合成一件土壤样品 (0 ~ 20 cm), 样品经自然风干后, 去除石块、碎屑等杂质, 用木槌敲碎后全部过 10 目筛, 充分混匀, 称重, 装入聚乙烯样品瓶后送实验室分析. 样品分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成. 过 10 目筛的样品直接用于土壤酸碱度 (pH) 分析, 用无污染碾磨设备将样品碎至 200 目用于测定元素含量. 样品经 HNO₃-HCl-HF-HClO₄ 消解后, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 和 $\omega(\text{Pb})$; 采用氢化物-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 测定 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Hg})$; 采用电位法测定土壤 pH.

样品分析测试过程中插入 GSS22、GSS25、GSS26 和 GSS27 国家一级标准物质和 5 个重复样监控分析测试的准确度和精密度. 以每个标准物质平均值与标准值的对数差 ($\Delta \lg \bar{C}$) 表示准确度, 以标准物质的相对偏差 (RSD) 表示精确度, 所有一级标准物质及重复样合格率均为 100%, 分析质量满足文献 [22] 中的相关要求, 分析数据质量可靠.

1.3 地累积指数

地累积指数 (I_{geo}) 是由 Muller [23] 于 1969 年提出, 该指数是通过比较当前与工业化前土壤元素含量差异来评估环境污染. I_{geo} 最初是应用于河底沉积物, 目前被国内外学者广泛应用于土壤污染评估. 与其他单项污染评估方法相比, 地累积指数的优点是评价尺度较为精确. 计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_n/1.5B_n) \quad (1)$$

式中, C_n 为表层土壤中元素 n 的实测含量; B_n 为元素 n 的地球化学背景值, 本研究以浙江省表层土

壤元素平均含量作为背景值; 1.5 是由于成岩影响而产生的背景系数矩阵校正因子. 根据 I_{geo} 值将污染水平划分为 7 级 (0 ~ 6 级), 其中最高级别 (6 级) 反映了元素高于背景值 100 倍的富集, $I_{\text{geo}} \leq 0$ (0 级), 无污染; $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ (1 级), 无污染至中度污染; $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ (2 级), 中度污染; $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ (3 级), 中度污染至重度污染; $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ (4 级), 重度污染; $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ (5 级), 重度污染至极度污染; $I_{\text{geo}} > 5$ (6 级), 极度污染.

1.4 正定矩阵因子分析法 (PMF)

正定矩阵因子分析 (PMF) 是由 Paatero 等 [24] 提出的一种多元因子分析方法, 广泛应用于环境污染物来源分析. PMF 模型将原始矩阵 \mathbf{x} 分解为源贡献率矩阵 \mathbf{g} 、源成分谱矩阵 \mathbf{f} 和残差矩阵 \mathbf{e} , 计算公式如下:

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \times \mathbf{f}_{ik} + \mathbf{e}_{ij} \quad (2)$$

式中, \mathbf{x}_{ij} 为第 i 个土壤样品中 j 元素的含量; \mathbf{g}_{ik} 为第 k 个源对第 i 种样品的贡献; \mathbf{f}_{ik} 为第 k 个源中第 i 种元素的含量; \mathbf{e}_{ij} 为残差矩阵, \mathbf{e}_{ij} 是根据定义目标函数计算得到.

目标函数 q 定义如下:

$$q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{\mathbf{e}_{ij}}{\mathbf{u}_{ij}} \right) \quad (3)$$

式中, \mathbf{u}_{ij} 为 j 元素在第 i 个土壤样品中的不确定度, 使用 PMF 时, 可以对每一个单独数据点进行权重处理, 赋予每个数据点合适的不确定度大小 [25]. 不确定度计算公式如式 (4) 和式 (5).

当各元素的含量小于或等于相应的方法检出限 (MDL) 时, 不确定度如式 (4):

$$u = (5/6) \times \text{MDL} \quad (4)$$

当各元素的含量大于相应的方法检出限 (MDL) 时, 不确定度如式 (5):

$$u = \sqrt{(\delta \times C)^2 + 0.5 \text{MDL}^2} \quad (5)$$

式中, δ 为相对偏差; C 为元素含量; MDL 为方法检出限.

1.5 人体健康风险评估

人体健康风险评估是评估目前或将来可能在受污染环境介质中的化学品对人类健康造成不利影响的性质和可能性的过程 [26]. 受行为与生理差异的影响, 本研究对矿区周围成人与儿童这两类人群可能产生的健康风险分别展开讨论.

1.5.1 暴露评估

土壤中重金属主要通过摄入、皮肤接触和呼吸 3 种可能的暴露途径进入人体, 其中, 摄入和皮肤接触是污染土壤中重金属元素的主要暴露途径 [27, 28].

因此,本研究仅针对这两种暴露途径进行评估,重金属暴露量按以下公式计算。

$$ADI_I = \frac{C_s \times IR_{ing} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$ADI_D = \frac{C_s \times SA \times SAF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (7)$$

表1 重金属暴露量参数含义及参考值

Table 1 Definition and reference values of heavy metal exposure parameters

指标	参数	含义	单位	成人	儿童	文献
摄入途径	IR_{ing}	土壤摄入率	$mg \cdot d^{-1}$	10	30	[29]
	SA	暴露皮肤表面积	cm^2	5 700	2 800	[30]
皮肤接触	SAF	皮肤黏附因子	$mg \cdot (cm^2 \cdot d)^{-1}$	0.07	0.2	[30]
	ABS	皮肤吸收因子	—	As:0.03, Cd:0.001, Cr:0.04, Cu:0.06, Hg:0.05, Ni:0.091, Pb:0.006, Zn:0.02		[31,32]
暴露因素	C_s	重金属元素含量	$mg \cdot kg^{-1}$	—	—	本研究
	EF	暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	350	350	[33]
	ED	暴露年限	a	20	6	[27,33]
	BW	平均体重	kg	70	20	[30]
	AT	平均暴露时间	d	7 300	2 190	[30]

1.5.2 非致癌风险评估

非致癌风险不同暴露途径下单个重金属元素的危害指数用HQ表征,单个重金属元素在不同暴露途径下总的非致癌风险用HI表征,多种重金属元素的非致癌风险用THI表征.当HI(THI) < 1时,认为暴露人群的风险较低,可以忽略;当HI(THI) > 1时,认为存在非致癌健康风险,HI值越大,发生危害的可能性越大^[34].计算公式如下:

$$HQ = ADI/RfD \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (9)$$

式中,RfD为重金属元素*i*在第*j*种暴露途径下的参考剂量.由于目前没有参考剂量值可直接用于评估皮肤对污染物的吸收,USEPA提出用摄入参考剂量推算皮肤接触参考剂量的方法,计算公式如下:

$$RfD_{ABS} = RfD_0 \times ABS_{GI} \quad (10)$$

式中, RfD_{ABS} 为皮肤接触参考剂量值; RfD_0 为摄入参考剂量值; ABS_{GI} 为肠胃吸收因子.

1.5.3 致癌风险评估

致癌风险是通过计算个体一生中暴露于潜在致癌物质而罹患癌症的增加概率来估算的.单个重金属元素的致癌风险用CR表征,如果暴露于多种致癌污染物,用所有重金属元素及多途径引发癌症的风险之和(TCR)表征,计算公式如下:

$$CR = ADI \times SF \quad (11)$$

$$TCR = \sum CR_{ij} \quad (12)$$

式中,SF为致癌斜率因子. $CR(TCR) \geq 1 \times 10^{-4}$ 表示存在显著致癌风险; $CR(TCR) \leq 1 \times 10^{-6}$ 时,表示无明显致癌风险,不会对健康造成显著影响;介于1

式中, ADI_I 和 ADI_D 分别为摄入和皮肤接触途径的日均吸收剂量 $[mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]$; C_s 为土壤中某种重金属元素含量; IR_{ing} 为土壤摄入率;EF为暴露频率;ED为暴露年限;BW为平均体重;AT为平均暴露时间;SA为暴露皮肤表面积;SAF为皮肤黏附因子;ABS为皮肤吸收因子,无量纲;具体数值见表1.

$\times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 之间表示可能存在致癌风险,但通常是可接受的范围^[34].

与 RfD_{ABS} 计算方法类似,根据USEPA的推算法,用公式(13)计算 SF_{ABS} :

$$SF_{ABS} = SF_0 \times ABS_{GI} \quad (13)$$

式中, SF_{ABS} 为皮肤接触致癌斜率因子; SF_0 为摄入致癌斜率因子.重金属元素通过不同暴露途径的RfD和SF见表2.

2 结果与讨论

2.1 矿区土壤重金属含量特征

龙游县黄铁矿区农田土壤pH变化区间为4.32~7.01,中位值为5.07,酸性(4.5 < pH < 5.5)和弱酸性(5.5 < pH < 6.5)土壤样品占比分别为88%和10%,中性土壤零星分布,显示研究区属酸性土壤.与全国(7.88)及浙江(5.72)表层土壤pH中位值相比,研究区土壤呈明显酸化特征.一般认为,土壤pH值降低对增加重金属等元素活性及植物可吸收利用率起至关重要的作用^[37,38],由此可见,受矿业开采影响带来的环境问题值得进一步探究.

经正态分布(K-S)检验,矿区农田土壤中8种重金属元素含量均符合正态分布,故采用元素含量的算术平均值作为统计参数,统计结果如表3所示.矿区农田土壤中 $\omega(As)$ 、 $\omega(Cd)$ 、 $\omega(Cr)$ 、 $\omega(Cu)$ 、 $\omega(Hg)$ 、 $\omega(Ni)$ 、 $\omega(Pb)$ 和 $\omega(Zn)$ 变化范围较大,平均值分别为(5.98 ± 3.86)、(0.53 ± 0.28)、(99 ± 53)、(56 ± 30)、(0.18 ± 0.13)、(33.3 ± 19.0)、(73 ± 25)和(175 ± 56) $mg \cdot kg^{-1}$.

变异系数可以反映数据的离散程度,比较不同量纲的数据. 根据 Wilding^[39] 对变异程度的分类, Pb 和 Zn 为中度变异 ($16\% < CV < 36\%$), 其余 6 种

重金属为高度变异 ($CV > 36\%$). 其中 Hg (74%) 的变异系数最大, 说明其分布极不均匀, 可能受人为来源的影响.

表 2 重金属不同暴露途径的参考剂量 (RfD) 和斜率因子 (SF)

Table 2 Reference dose (RfD) and cancer slope factor (SF) of heavy metals through different pathways

元素	参考剂量 (RfD) ^[32] /mg·(kg·d) ⁻¹			斜率因子 (SF) ^[32,36] /(kg·d)·mg ⁻¹	
	ABS _{GI}	摄入	皮肤接触	摄入	皮肤接触
As	1	3.00E-04	3.00E-04	1.51E+01	1.50E+00
Cd	0.025	1.00E-03	2.50E-05	6.30E+00	—
Cr	0.013	1.50E+00	1.95E-02	4.20E+01	—
Cu	1	4.00E-02	4.00E-02	—	—
Hg	0.07	3.00E-04	2.10E-05	—	—
Ni	0.04	2.00E-02	8.00E-04	8.40E-01	—
Pb	1	1.40E-04 ^[35]	1.40E-04	—	—
Zn	1	3.00E-01	3.00E-01	—	—

表 3 研究区土壤重金属描述性统计结果 ($n=42$)

Table 3 Descriptive statistics of heavy metals in soils of the study area ($n=42$)

项目	ω /mg·kg ⁻¹								pH
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
最大值	17.52	1.47	205	149	0.63	75.1	142	320	7.01
最小值	1.62	0.15	20	16	0.05	6.3	35	93	4.32
平均值	5.98	0.53	99	56	0.18	33.3	73	175	5.16
中位值	4.42	0.44	104	48	0.14	34.6	69	168	5.07
标准偏差	3.86	0.28	53	30	0.13	19.0	25	56	0.42
变异系数/%	65	53	54	54	74	57	35	32	8
超筛选值 ^[40] /%	0	82	22	49	7	9	42	31	—
浙江表层土壤背景值 ^[41]	9.2	0.07	52.9	17.6	0.086	24.6	23.7	70.6	5.72 ^[42]
全国表层土壤背景值 ^[43]	11	0.097	61	23	0.065	27	26	74	7.88 ^[42]

与浙江省及全国表层土壤背景值相比, 研究区土壤中平均 ω (Cd)、 ω (Cu)、 ω (Pb) 和 ω (Zn) 分别是浙江表层土壤的 7.6、3.2、3.1 和 2.5 倍, 是中国表层土壤的 5.5、2.4、2.8 和 2.4 倍, 显示研究区为典型的地质高背景区. 与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018) 中规定的污染风险筛选值相比, 除 As 元素外, 其他重金属元素均存在一定污染风险, 其中 Cd 的污染风险最高, 超过污染风险筛选值的样品数达 82%; Cu、Pb 和 Zn 次之, 分别为 49%、42% 和 31%; Cr (22%)、Hg(7%) 和 Ni(9%) 超过污染风险筛选值的样品数较少.

以浙江省表层土壤背景值为参比值, 研究区农田土壤重金属地累积指数 (I_{geo}) 统计结果如表 4 所示, 重金属地累积指数平均值大小顺序依次为: Cd (2.10) > Pb (0.96) > Cu (0.90) > Zn (0.66) > Hg (0.14) > Cr (0.04) > Ni (-0.46) > As (-1.47). 从重金属污染等级来看, Cd 中度污染到重度污染水平 (2~4 级) 的样品占比 97.6%; 绝大部分 Cu、Pb 和 Zn 样品以无污染到中度污染水平 (1~2 级) 为主, 有 11.9% 的 Cu 达到中度至重度污染水平; Hg

的污染水平从 0~3 级均有分布, 其中无污染等级占比 42.9%, 无污染到中度污染 (1~2 级) 占比 52.4%; Cr 和 Ni 分别有 38.1% 和 57.1% 的样品为 0 级, 50% 和 38.1% 的样品为 1 级, 污染程度相对较轻; As 的污染程度最低, 92.9% 的样品处于无污染水平. 由此可见, 矿区土壤污染程度最大的是 Cd, 其次为 Cu、Pb 和 Zn. 重金属元素地累积指数空间分布如图 2 所示, Cd、Cu、Pb 和 Zn 中度到重度污染样品主要沿水系分布, 与研究区内硫铁矿分布范围基本一致, 其中灵山矿区周边样品污染指数最高, 这可能表明矿床开采等活动以水系为纽带对周边及下游农田土壤造成了显著影响; 而轻度污染或无污染样品主要分布于山区残坡积土壤分布区, 可能呈现出矿区周边土壤的原生重金属地质高背景特征.

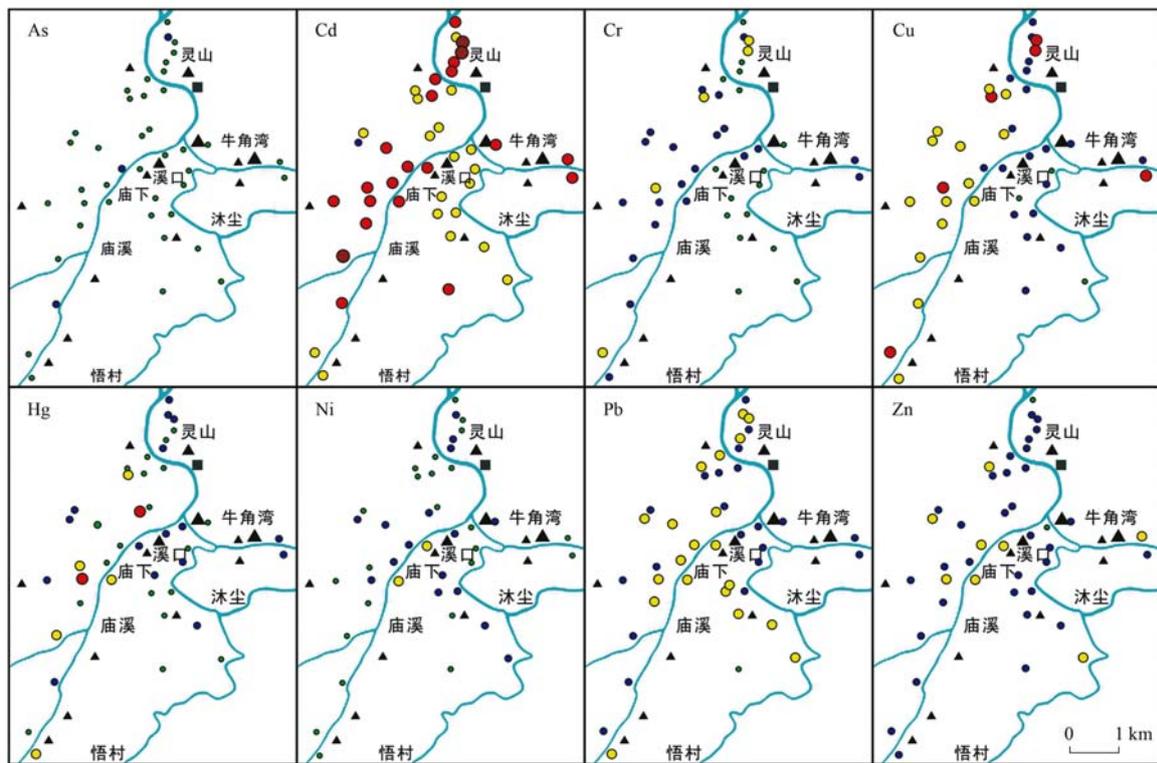
2.2 矿区土壤重金属来源分析

重金属元素间相关分析能够反映其是否具有同源性, 为判断物质来源提供丰富信息. 由表 5 可知, As-Cr、As-Ni 和 Ni-Cr 两两之间呈显著正相关 ($P < 0.01$), 相关系数分别为 0.445、0.488 和 0.914, 暗示其可能具有相同来源. MgO、Na₂O 和 K₂O 是成土过程中母岩风化形成的重要产物^[44], 通常自然来源

表 4 研究区土壤重金属元素地累积指数等级分布

Table 4 Class distribution of geo-accumulation index for heavy metals in the study area

元素	I_{geo} 平均值	污染程度分级样品占比/%						
		0 级	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级	6 级
As	-1.47	92.9	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cd	2.10	0.0	2.4	47.6	42.9	7.1	0.0	0.0
Cr	0.04	38.1	50.0	11.9	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu	0.90	7.1	45.2	35.7	11.9	0.0	0.0	0.0
Hg	0.14	42.9	40.5	11.9	4.8	0.0	0.0	0.0
Ni	-0.46	57.1	38.1	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Pb	0.96	2.4	50.0	47.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn	0.66	4.8	76.2	19.0	0.0	0.0	0.0	0.0



I_{geo}
 0级 ● 无污
 1级 ● 无污-中度
 2级 ● 中度
 3级 ● 中度-重度
 4级 ● 重度
 ▲▲ 小型和中型黄铁矿床
 ■ 黄铁多金属矿床

图 2 研究区土壤重金属元素地累积指数空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of geo-accumulation index for heavy metal in the study area

的元素与其具有较强的相关性^[45]. As 与 Na₂O 和 K₂O 呈显著负相关, Cr 和 Ni 与 MgO 呈显著正相关、与 Na₂O 和 K₂O 呈显著负相关, 通过了 0.01 水平检验, 表明 As、Cr 和 Ni 主要为自然来源. Cd、Cu、Pb 和 Zn 之间具有显著正相关性, 一般认为, 这 4 种重金属之间的高相关性主要受人为活动影响^[44,46]. 同时, Cd 与 Cr 和 Ni、Cu 与 MgO、Zn 与 Ni 和 MgO 之间均有较强的相关关系, 暗示 Cd、Cu 和 Zn 除了受人为活动影响外可能在一定程度上也受到自然来源控制. Hg 与 Pb 和 Zn 之间呈强相关性, 与其他元素之间的相关性较弱, 表明 Hg 可能主要受人为活动影响.

为了更加准确识别和量化土壤中 8 种重金属的来源, 本文进一步利用 PMF 模型对土壤中重金属来源进行分析. 将 As、Cr、Cd、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的信噪比(S/N) 分别设置为: 弱、强、强、强、强、强、强和强, PMF 模型在运行 20 次后完成因子分配, 最终确定 3 个因子, 得到较低 Q 值(2 012.8), 计算结果趋于稳定. PMF 因子对土壤中各重金属的相对贡献率如图 3(a) 所示.

因子 1 以 As、Cr 和 Ni 的载荷最大, 其贡献率分别为 65.2%、82.6% 和 81.3%. 从前述讨论可知, 研究区土壤中 As 的平均含量低于浙江省土壤背景值, Cr 和 Ni 的平均含量分别为背景值的 1.8 倍和

1.3 倍,相较于其他元素含量更接近背景值,且 3 种重金属元素污染程度较低,表明基本不受人为活动影响.一般认为,Cr 和 Ni 通常来源于成土母岩自然风化成土过程^[47,48].黄华斌等^[14]和李娇等^[49]的研

究中也证实 Cr 和 Ni 主要来源于自然源;孙雪菲等^[50]的研究认为 As 和 Cr 主要受地质背景控制.此外,因子 1 对 8 种重金属元素均有一定的贡献率,范围为 22.4%~82.6%,故推断因子 1 代表自然来源.

表 5 土壤重金属元素相关分析¹⁾

Table 5 Correlation coefficient of heavy metal elements in soil

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1							
Cd	0.241	1						
Cr	0.445 **	0.389 **	1					
Cu	0.139	0.584 **	0.114	1				
Hg	0.123	0.244	0.126	0.189	1			
Ni	0.488 **	0.413 **	0.914 **	0.189	0.111	1		
Pb	-0.056	0.602 **	0.101	0.482 **	0.485 **	0.144	1	
Zn	0.057	0.764 **	0.277	0.594 **	0.419 **	0.339 *	0.832 **	1
S	-0.153	0.513 **	0.188	0.283	0.383 **	0.176	0.473 **	0.478 **
MgO	-0.198	0.157	0.387 **	0.313 *	0.000	0.446 **	0.091	0.316 *
Na ₂ O	-0.573 **	-0.140	-0.652 **	0.120	0.054	-0.594 **	0.048	0.035
K ₂ O	-0.629 **	-0.186	-0.683 **	-0.242	-0.023	-0.625 **	0.043	-0.170

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

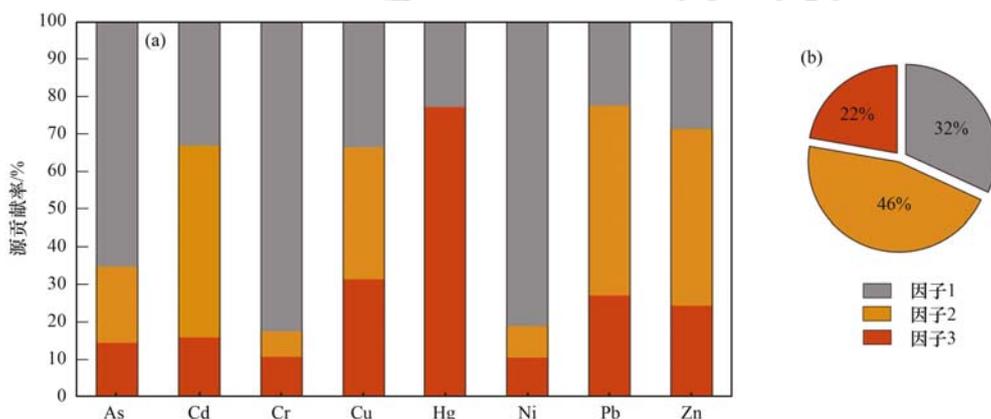


图 3 研究区土壤重金属污染源成分谱

Fig. 3 Factor profiles of heavy metals sources identified by PMF

因子 2 主要包括 Cd、Cu、Pb 和 Zn,其贡献率分别为 51.2%、35.0%、50.8% 和 47.1%,明显高于因子 1 中的贡献率.研究区土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 累积程度较高,高值区集中分布在各矿区附近,揭示出土壤中重金属元素对矿区和地质高背景区的继承性,也进一步印证因子 1 为自然来源.黄铁矿是研究区内最主要的矿石,其次为方铅矿、闪锌矿和黄铜矿,由于 Cd、Cu、Pb 和 Zn 具有相似的地球化学性质,因此在成矿过程中一般存在明显的伴生关系,Cd、Pb、Zn 与 S 之间的显著相关性也进一步说明 Cd、Cu、Pb 和 Zn 可能源于矿石矿物的分解.据资料显示^[51],溪口矿区虽然已经停止开采,但已闭坑的矿井仍有污水外排进入灵山江,pH 值在 2~3 之间;野外实地调研发现,各矿区周围仍有废弃的矿石、矿渣露天堆放,部分灵山江水域呈黄绿色.井下酸性废水的排放加上废弃的矿石、矿渣在高温多雨

环境下随降雨及地表径流进入灵山江,造成研究区土壤 Cd 等重金属元素的外源输入及土壤酸化.综上所述,因子 2 可以解释为重金属地质高背景和成矿地质体开采引起的综合污染.张奥博等^[52]的研究也证实,Cd、Cu、Pb 和 Zn 这 4 种元素在灵山附近含量高与灵山采矿选矿活动直接相关.多个以矿业活动为主的地区高载荷元素组合特征反映出自然来源与人为来源叠加是造成土壤污染的主要原因^[53].

Hg 在因子 3 中占有绝对优势载荷,其贡献率为 77.1%,Cu (31.5%)、Pb (26.8%) 和 Zn (24.1%) 也有一定的贡献率.当同一元素在不同成分上均有相当的载荷时,可认为该元素具备多种成分的来源^[46].Hg 属于典型的亲硫元素,且离子半径与 Cu 和 Zn 都比较接近,所以 Hg 有可能进入这些元素所组成的矿物中.同时,Hg 能以气态形式迁移,主要通过大气中迁移污染物的干沉降和湿沉降散落到土壤

中^[54]. 由于因子 1 中 Hg 的贡献率仅为 28.8%, 表明矿物不是其主要来源. 文献研究表明, 全球 Hg 排放量的约 60%~80% 可能是受人为活动影响^[55], 其中化石燃料燃烧和金属冶炼是造成 Hg 在土壤中富集的最主要因素^[56]. Hg 与 S 之间的高相关性表明, 土壤中 Hg 主要受矿业开采与选矿过程中产生大量的煤烟及粉尘沉降的控制. 王锐等^[57]对西阳县矿区周围土壤重金属研究表明, 土壤 Hg 主要受矿床开采等人为活动影响. 此外, 矿业开采过程中需要大量的汽车运输, 而 Cu、Pb 和 Zn 通常被认为与交通污染相关^[58,59]. Cu 和 Zn 常作为添加剂使用在汽车轮胎和制动系统中^[60], Pb 主要来源于汽车尾气排放^[44]. 与此同时, Hg 与 Pb 和 Zn 之间的相关系数分别为 0.485 和 0.419, 呈显著正相关($P < 0.01$), 暗示其有相同来源. 因此, 因子 3 可以解释为人为来源.

根据上述讨论, 研究区有 3 种重金属来源, 即自然来源、重金属地质高背景和成矿地质体开采引起的综合污染源及人为来源, 各种来源对农田土壤中重金属的综合贡献率分别为 32%、46% 和 22% [图 3(b)].

2.3 人体健康风险评估

基于暴露风险评估模型[式(6)~(9)]及相关

表 6 重金属不同暴露途径非致癌风险平均值统计/ $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$

暴露途径	对象	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
ADI _i 摄入	成人	8.20E-07	7.32E-08	1.36E-05	7.65E-06	2.45E-08	4.55E-06	1.00E-05	2.40E-05
	儿童	8.61E-06	7.69E-07	1.43E-04	8.03E-05	2.57E-07	4.78E-05	1.05E-04	2.52E-04
ADI _d 皮肤	成人	9.81E-07	2.92E-09	2.17E-05	1.83E-05	4.88E-08	1.65E-05	2.39E-06	1.92E-05
	儿童	4.82E-06	1.43E-08	1.07E-04	9.00E-05	2.40E-07	8.12E-05	1.18E-05	9.42E-05
HQ 摄入	成人	2.73E-03	7.32E-05	9.07E-06	1.91E-04	8.16E-05	2.28E-04	7.14E-02	8.01E-05
	儿童	2.87E-02	7.69E-04	9.53E-05	2.01E-03	8.57E-04	2.39E-03	7.50E-01	8.41E-04
HQ 皮肤	成人	3.27E-03	1.17E-04	1.11E-03	4.58E-04	2.33E-03	2.07E-02	1.71E-02	6.39E-05
	儿童	1.61E-02	5.74E-04	5.47E-03	2.25E-03	1.14E-02	1.02E-01	8.40E-02	3.14E-04
HI	成人	6.00E-03	1.90E-04	1.12E-03	6.49E-04	2.41E-03	2.09E-02	8.85E-02	1.44E-04
	儿童	4.48E-02	1.34E-03	5.57E-03	4.26E-03	1.23E-02	1.04E-01	8.34E-01	1.15E-03
THI	成人					1.20E-01			
	儿童					1.01E+00			

对成人和儿童而言, 8 种重金属经摄入和皮肤接触的风险商数(HQ)平均值由小到大依次为: $\text{Cr} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Hg} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{As} < \text{Pb}$ 和 $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Hg} < \text{As} < \text{Pb} < \text{Ni}$, 单个元素的 HI 值均未超过警戒值 1, 表明单个重金属元素不会产生非致癌风险. 研究区成人 THI 平均值为 $1.20\text{E}-01$, 显示成人受不良健康影响较小, 儿童 THI 平均值略大于 1, 表明该地区儿童可能暴露于具有潜在非致癌风险的土壤环境中, 这与儿童行为和生理特征有关, 儿童比成人对环境中的污染物更加敏感^[61], 其他相关研究也

参数, 不同暴露途径下非致癌风险结果如表 6 所示. 成人通过摄入途径平均每日吸收的 Cd 和 Pb 剂量分别为 $7.32\text{E}-08 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $1.00\text{E}-05 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; 通过皮肤接触途径平均每日吸收的 Cd 和 Pb 剂量分别为 $2.92\text{E}-09 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $2.39\text{E}-06 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 摄入途径的每日吸收剂量比皮肤接触途径高 1 个数量级, 表明成人 Cd 和 Pb 的主要暴露途径为摄入. 成人 Cu 和 Ni 通过皮肤接触途径的平均每日剂量分别为 $1.83\text{E}-05 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $1.65\text{E}-05 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 比摄入途径平均每日吸收 Cu 和 Ni 高 1 个数量级, 说明皮肤接触途径是导致成人 Cu 和 Ni 风险的主要暴露途径. 对 As、Cr 和 Zn 元素而言, 摄入和皮肤接触途径具有相同量级的吸收剂量, 表明 2 种暴露途径具有同等重要性. 儿童 ADI 值计算显示, Cd、Pb 和 Zn 经摄入途径的吸收剂量均比皮肤接触高 1 个数量级, As、Cu、Cr、Ni 和 Hg 的 ADI 值均在同一数量级范围之内, 说明对于儿童, 摄入途径具有较大的 Cd、Pb 和 Zn 暴露风险, 而 As、Cu、Cr、Ni 和 Hg 在摄入和皮肤接触途径中具有同等重要的暴露风险. 对比发现, 无论是哪种暴露途径, 儿童对 8 种重金属的吸收剂量都高于成人, 表明儿童更容易受重金属暴露的影响.

得出了一致的结论^[62]. 对成人和儿童而言, Pb 的 HI 值占 THI 值的比例最高, 分别为 73.8% 和 82.5%, 表明土壤 Pb 是引发非致癌风险的主要因素, 值得引起关注, 其次为 Ni (17.3% 和 10.5%) 和 As (5.2% 和 4.77%). 类似地, 在湖南郴州铅锌矿区周边, As、Ni 和 Pb 的 HI 值分别占 THI 值的 25.8%、3.5% 和 54%, 表明该区域可能存在由 As、Ni 和 Pb 引起的非致癌风险^[63]. Tong 等^[64]以我国 77 个矿山为样本, 发现相较于其他重金属元素, Pb 的 HI 值最大, 非致癌风险最高.

根据 USEPA 对有毒污染物的分类,仅 As、Cr、Cd 和 Ni 有致癌斜率因子,因此本研究只评估这 4 种重金属暴露可能产生的致癌风险. 矿区周边农田土壤中重金属经不同途径的单项致癌风险见图 4. 结果显示,As 在皮肤接触途径下对成人及儿童的致癌风险均在可接受范围内. 4 种重金属对成人经摄入途径的致癌风险 (CR) 概率值范围在 $4.61E-07 \sim 5.72E-04$,其中 As、Cd 和 Ni 暴露不会对身体健康造成显著影响,Cr 暴露存在显著致癌风险. 摄入途径下儿童的致癌风险平均值由低到高依次为: Cd ($4.48E-06$) < Ni ($4.02E-05$) < As ($1.30E-04$) < Cr ($4.00E-03$). 其中,As 的

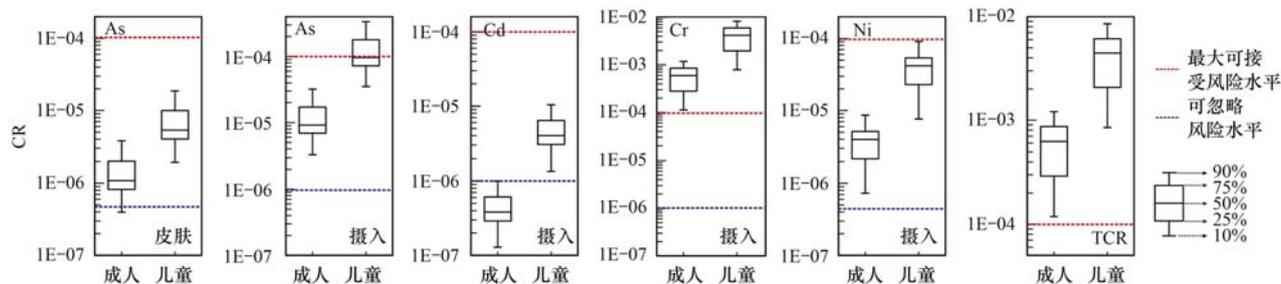


图 4 矿区周围人群致癌风险箱式图

Fig. 4 Boxplots of cancer risks for people around mining area

对比发现,无论是摄入途径还是皮肤接触途径,成人和儿童 Cr 的 ADI 值较 Ni 的 ADI 值高 1 个数量级,较 As 的 ADI 值高 2 个数量级、较 Cd 的 ADI 值高 3 个数量级,由此可见致癌风险 (CR) 的概率值主要取决于各个元素的 ADI 值. 因此研究区土壤中虽然 Cd 达到中度污染到重度污染的样本高达 97.6%,但因 Cd 属分散元素,绝对含量显著低于 Cr、Ni 和 As,导致其出现致癌风险的概率较低. Wang 等^[65]和 Liu 等^[66]的研究也同样证实,对污染程度贡献最大的重金属元素不一定会导致健康风险,相比较而言,As 和 Cr 的风险更大.

3 结论

(1) 研究区表层土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均含量均超过浙江和全国土壤背景值,显示研究区为典型的地质高背景区. 研究区 Cd、Cu、Pb 和 Zn 土壤样品超农用地土壤污染风险值的比例分别为 82%、49%、42% 和 31%,Cr、Hg 和 Ni 超标率较低,As 不超标. 地累积指数 (I_{geo}) 指示研究区土壤污染最严重的是 Cd,中度到重度污染水平样品占比 97.6%,其次为 Cu、Pb 和 Zn. 研究区属多种重金属复合污染,生态风险较高.

(2) PMF 源解析显示,研究区土壤重金属来源可分为 3 种,As、Cr 和 Ni 在因子 1 的载荷最大,与风化母岩密切相关,主要为自然来源; Cd、Cu、Pb

致癌风险 (CR) 变化范围在 $3.51E-05 \sim 3.84E-04$,平均值为 $1.30E-04$,有部分点位大于 1×10^{-4} ,存在一定的致癌风险; Cr 的致癌风险 (CR) 均超过 1×10^{-4} ,高于最大可接受水平,说明该区域对儿童可能存在由 Cr 引起的致癌风险. 成人和儿童综合致癌风险 (TCR) 平均值分别为 $5.88E-04$ 和 $4.18E-03$,表明研究区存在由多种重金属引起的致癌风险. Li 等^[63] 对全国多个矿区调查发现,几乎所有矿区的综合致癌风险均处于不可接受水平或几乎不可接受水平,尤其是多金属矿山的致癌风险最高,因此应更加重视矿区周边可能存在的健康风险.

和 Zn 在因子 2 的贡献率分别为 51.2%、35.0%、50.8% 和 47.1%,为重金属地质高背景和成矿地质体开采引起的综合污染源; Hg 主要受矿业开采与选矿过程中产生大量的煤烟及粉尘沉降所控制,即人为来源. 3 种来源的综合贡献率分别为 32%、46% 和 22%.

(3) 人体健康风险评估表明,成人 Cd 和 Pb 的主要暴露途径为摄入,Cu 和 Ni 的主要暴露途径为皮肤接触,As、Cr 和 Zn 在 2 种暴露途径下具有同等重要性; 对儿童而言,摄入途径具有较大的 Cd、Pb 和 Zn 暴露风险,而 As、Cu、Cr、Ni 和 Hg 在摄入和皮肤接触途径中具有同等重要的暴露风险. 单个重金属元素对成人和儿童均不会产生非致癌风险,多种重金属元素对成人的非致癌风险较低,对儿童的非致癌风险较高,其中土壤 Pb 是引发非致癌风险的主要因素. Cr 暴露对成人存在显著致癌风险; As 和 Cr 暴露对儿童存在一定的致癌风险.

参考文献:

- [1] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 690-700.
- [2] 刘瑶. 中国耕地地球化学调查报告 (2015 年) 发布 [EB/OL]. https://www.cgs.gov.cn/xwl/ddyw/201603/t20160309_302254.html, 2015-06-25.
- [3] Liu M, Zhang A B, Liao Y J, et al. The environment quality of heavy metals in sediments from the central Bohai Sea [J]. Marine

- Pollution Bulletin, 2015, **100**(1): 534-543.
- [4] Wang S, Cai L M, Wen H H, *et al.* Spatial distribution and source apportionment of heavy metals in soil from a typical county-level city of Guangdong Province, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **655**: 92-101.
- [5] Huang L, Wu H Y, Van Der Kuijp T J. The health effects of exposure to arsenic-contaminated drinking water: a review by global geographical distribution [J]. International Journal of Environmental Health Research, 2015, **25**(4): 432-452.
- [6] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, *et al.* Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(4): 2261-2273.
- [7] Cheng S P. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, **10**(3): 192-198.
- [8] Chai L, Wang Y H, Wang X, *et al.* Pollution characteristics, spatial distributions, and source apportionment of heavy metals in cultivated soil in Lanzhou, China [J]. Ecological Indicators, 2021, **125**, doi: 10.1016/j.ecolind.2021.107507.
- [9] Anju M, Banerjee D K. Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(7): 4191-4206.
- [10] Chakraborty S, Man T, Paulette L, *et al.* Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging [J]. Geoderma, 2017, **306**: 108-119.
- [11] Chen K, Huang L, Yan B Z, *et al.* Effect of lead pollution control on environmental and childhood blood lead level in Nantong, China; an interventional study [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(21): 12930-12936.
- [12] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China) [J]. Science of the Total Environment, 2005, **339**(1-3): 153-166.
- [13] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, *et al.* Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(5): 1551-1561.
- [14] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析 [J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 430-437.
- Huang H B, Lin C Q, Hu G R, *et al.* Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong River basin based on positive matrix factorization [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 430-437.
- [15] 韩琳, 徐夕博. 基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价 [J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 5114-5124.
- Han L, Xu X B. Quantitative evaluation of human health risk of heavy metals in soils based on positive matrix factorization model and geo-statistics [J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 5114-5124.
- [16] 陈秀端, 卢新卫. 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 [J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2513-2521.
- Chen X D, Lu X W. Source apportionment of soil heavy metals in city residential areas based on the receptor model and geostatistics [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2513-2521.
- [17] Manousakas M, Papaefthymiou H, Diapouli E, *et al.* Assessment of PM_{2.5} sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics [J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 155-164.
- [18] 武媛媛, 李如梅, 彭林, 等. 运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1799-1806.
- Wu Y Y, Li R M, Peng L, *et al.* Chemical compositions and source apportionment of road dust in Yuncheng [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1799-1806.
- [19] Xue J L, Zhi Y Y, Yang L P, *et al.* Positive matrix factorization as source apportionment of soil lead and cadmium around a battery plant (Changxing County, China) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(12): 7698-7707.
- [20] 侯晓龙, 马祥庆. 赭石对模拟重金属废水的吸附效果研究 [J]. 环境工程学报, 2009, **3**(7): 1249-1254.
- Hou X L, Ma X Q. Heavy metal absorption effects of ochre from simulated wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, **3**(7): 1249-1254.
- [21] 贾锦生, 宋华颖, 马天寿, 等. 浙江龙游庙下陈村多金属矿区地质、物化探特征及其找矿远景 [J]. 物探与化探, 2013, **37**(1): 42-46.
- Jia J S, Song H Y, Ma T S, *et al.* Geological and geophysical-geochemical characteristics of the Chencun polymetallic deposit in Miaoxia of Longyou County, Zhejiang Province, and the ore-search prospect [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013, **37**(1): 42-46.
- [22] DD2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行) [S].
- [23] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 108-118.
- [24] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [25] Li Y F, Zhao Z Q, Yuan Y, *et al.* Application of modified receptor model for soil heavy metal sources apportionment: a case study of an industrial city, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(16): 16345-16354.
- [26] NRC (National Research Council), Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health. Risk assessment in the federal government: managing the process [M]. Washington: National Academy Press, 1983.
- [27] United States Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook 2011 edition (final report) [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2011.
- [28] Fryer M, Collins C D, Ferrier H, *et al.* Human exposure modelling for chemical risk assessment: a review of current approaches and research and policy implications [J]. Environmental Science & Policy, 2006, **9**(3): 261-274.
- [29] United States Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook chapter 5 (Update): soil and dust ingestion [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development, 2017.
- [30] United States Environmental Protection Agency. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2002.
- [31] Health Canada. Federal contaminated site risk assessment in Canada. Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs) [R]. Ottawa: Health Canada, 2004.
- [32] United States Environmental Protection Agency. Regional screening levels (RSLs)-generic tables [EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>, 2017-01-19.

- [33] USEPA. Human health evaluation manual, supplemental guidance; "standard default exposure factors" [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1991.
- [34] United States Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for Superfund volume I; human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [35] Thompson S D, Loffman R S. Oak ridge reservation annual site environmental report for 2009 [R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab, 2010. 312-331.
- [36] 郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 等. 电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3447-3456.
Guo P R, Lei Y Q, Zhou Q L, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in environmental samples around electroplating factories and the health risk assessment [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3447-3456.
- [37] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探, 2014, **38**(6): 1097-1106.
Zhou G H. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, **38**(6): 1097-1106.
- [38] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 450-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, *et al.* Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 449-459.
- [39] Wilding L P. Spatial variability: its documentation, accomodation and implication to soil surveys[A]. In: Nielsen D R, Bouma J J (Eds.). Soil Spatial Variability [M]. Wageningen: Pudoc. 1985. 166-194.
- [40] 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].
- [41] 董岩翔, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京: 地质出版社, 2007. 130-131.
- [42] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 2020. 2620-2621.
- [43] 迟清华, 鄯明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007. 82-83.
- [44] Lv J S, Zhang Z L, Li S, *et al.* Assessing spatial distribution, sources, and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of the Nansi Lake, Eastern China [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, **299**(3): 1671-1681.
- [45] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3496-3502.
Cai L M, Ma J, Zhou Y Z, *et al.* Multivariate geostatistics and GIS-based approach to study the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Science, 2008, **29**(12): 3496-3502.
- [46] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J]. 地理学报, 2012, **67**(7): 971-984.
Lü J S, Zhang Z L, Liu Y, *et al.* Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City [J]. Acta Geographica Sinica, 2012, **67**(7): 971-984.
- [47] 韩志轩, 王学求, 迟清华, 等. 珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(9): 3455-3463.
Han Z X, Wang X Q, Chi Q H, *et al.* Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl River Delta region, South China [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(9): 3455-3463.
- [48] 吕建树, 何华春. 江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2853-2864.
Lü J S, He H C. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in the soils of the Jiangsu Coast [J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2853-2864.
- [49] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. 基于PMF模型及地统计法的乐安河中上游地区土壤重金属来源解析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(6): 984-992.
Li J, Teng Y G, Wu J, *et al.* Source apportionment of soil heavy metal in the middle and upper reaches of Le'an River based on PMF model and geostatistics [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(6): 984-992.
- [50] 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 等. 典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1093-1104.
Sun X F, Zhang L X, Dong Y L, *et al.* Source apportionment and spatial distribution simulation of heavy metals in a typical petrochemical industrial city [J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1093-1104.
- [51] 浙江省地质调查院. 龙游县农业地质环境调查与生态地质环境功能区划报告[R]. 杭州: 浙江省地质调查院, 2005. 111-115.
- [52] 张奥博, 褚先尧, 殷汉琴, 等. 龙游硫铁矿农区农田土壤重金属污染的空间变异及在水稻中的积累[J]. 土壤, 2017, **49**(4): 760-769.
Zhang A B, Chu X Y, Yin H Q, *et al.* Spatial variation of eight heavy metals in farmland soils and their accumulation in rice grains in Longyou pyrite mine, Zhejiang Province [J]. Soils, 2017, **49**(4): 760-769.
- [53] 宋波, 张云霞, 庞瑞, 等. 广东西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4317-4326.
Song B, Zhang Y X, Pang R, *et al.* Analysis of characteristics and sources of heavy metals in farmland soils in the Xijiang River draining of Guangxi [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4317-4326.
- [54] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 507-515.
Dai B, Lü J S, Zhan J C, *et al.* Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, Eastern China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 507-515.
- [55] Liu Y, Ma Z W, Lv J S, *et al.* Identifying sources and hazardous risks of heavy metals in topsoils of rapidly urbanizing East China [J]. Journal of Geographical Sciences, 2016, **26**(6): 735-749.
- [56] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 4197-4209.
Zhang F G, Peng M, Wang H Y, *et al.* Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, Southwestern, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(9): 4197-4209.
- [57] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(6):

- 3018-3027.
Wang R, Deng H, Jia Z M, *et al.* Spatial distribution characteristics, pollution, and ecological risk assessment of soil heavy metals around mercury mining areas [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 3018-3027.
- [58] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 1054-1063.
Wu J N, Long J, Liu L F, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 1054-1063.
- [59] 汤奇峰, 杨忠芳, 张本仁, 等. 成都经济区 As 等元素大气干湿沉降通量及来源研究[J]. *地学前缘*, 2007, **14**(3): 213-222.
Tang Q F, Yang Z F, Zhang B R, *et al.* A study of elements flux and sources from atmospheric bulk deposition in the Chengdu Economic Region [J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, **14**(3): 213-222.
- [60] 李锋, 刘思源, 李艳, 等. 工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 934-944.
Li F, Liu S Y, Li Y, *et al.* Spatiotemporal variability and source apportionment of soil heavy metals in a industrially developed city [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 934-944.
- [61] 高风杰, 王鑫, 韩晶, 等. 东北黑土区小流域耕地土壤重金属污染特征及健康风险评价: 以海沟河小流域为例[J]. *中国农业大学学报*, 2020, **25**(8): 73-83.
Gao F J, Wang X, Han J, *et al.* Heavy metal pollution characteristics and its health risk assessment in a mollisol watershed of Northeast China; taking Haigou watershed as study case [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2020, **25**(8): 73-83.
- [62] Pan L B, Wang Y, Ma J, *et al.* A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(2): 1055-1069.
- [63] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [64] Tong R P, Jia Q L, Ma X F, *et al.* Comprehensive comparison of probabilistic health risks of soil heavy metals in China's mining areas [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2019, **26**(8): 2059-2077.
- [65] Wang F F, Guan Q Y, Tian J, *et al.* Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor [J]. *CATENA*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.catena.2020.104573.
- [66] Liu J, Liu Y J, Liu Y, *et al.* Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **164**: 261-269.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	(1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil; A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i>	(11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i>	(26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i>	(37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i>	(46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i>	(74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen	(85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i>	(93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i>	(102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i>	(113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	(132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i>	(140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i>	(150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i>	(160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i>	(170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i>	(180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	(189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i>	(199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i>	(210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i>	(220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i>	(230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i>	(239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macroenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i>	(247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i>	(256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i>	(267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i>	(277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i>	(285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i>	(295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i>	(306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan	(329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i>	(349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i>	(363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i>	(369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i>	(377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i>	(387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(398)
Nitritation Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors; Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i>	(416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i>	(424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i>	(432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i>	(442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i>	(454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i>	(463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i>	(472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pei, SUN Hong-xin, <i>et al.</i>	(481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LU Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i>	(490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i>	(510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i>	(521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i>	(530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i>	(550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i>	(560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i>	(569)