

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

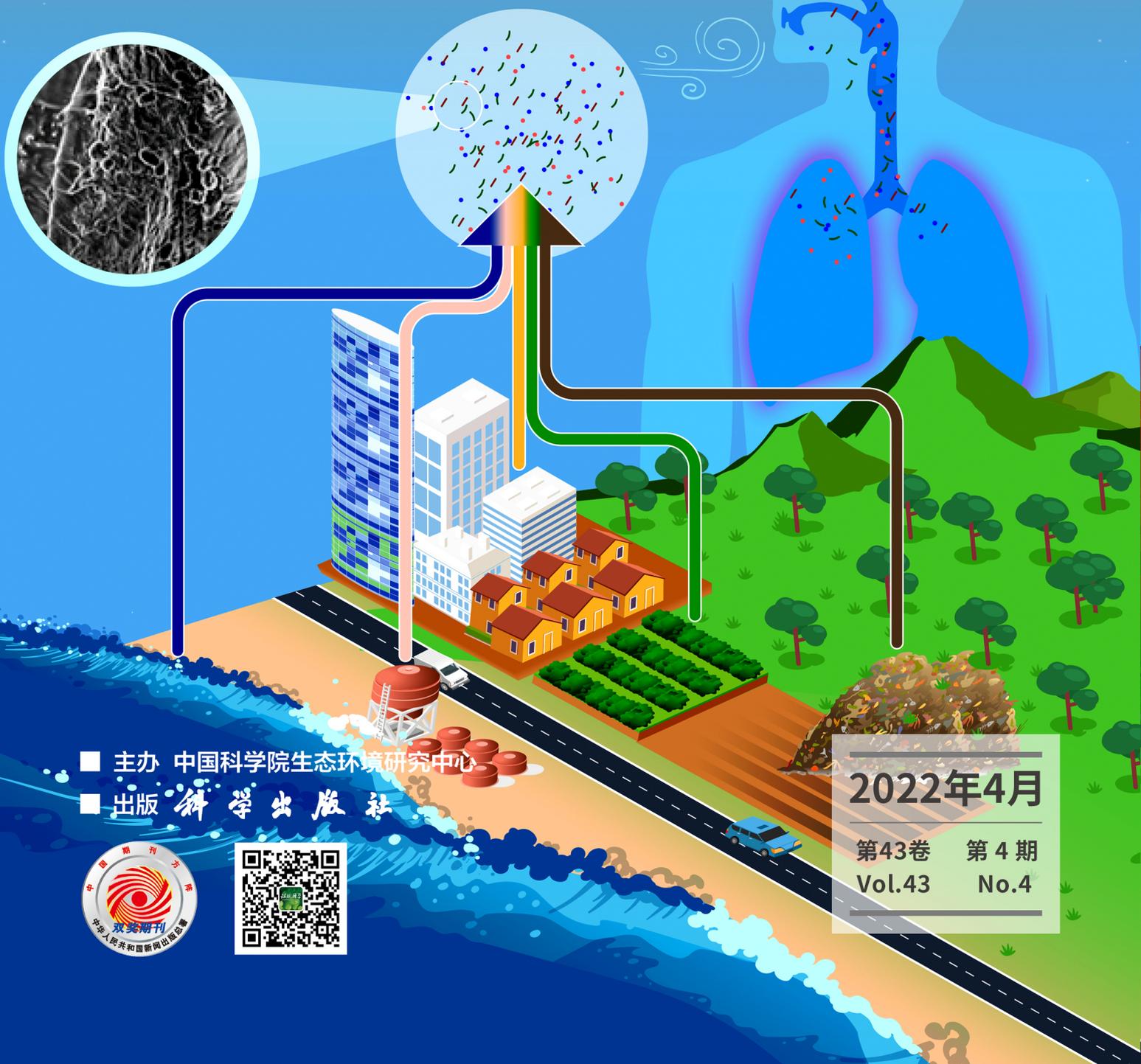
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期

Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM_{2.5}时空特征与驱动因素分析 葛岂序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)

郑州市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据 曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)

宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析 杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)

上海城区PM_{2.5}中有机组分及硝基芳香化合物分布特征 庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)

南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源 陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新锋, 盖鑫磊 (1738)

春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化 江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)

重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势 李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)

珠三角某石化园区VOCs排放特征及影响评价 张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)

基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析 刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)

基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源 韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)

基于SOA和O₃生成潜势的杭州市PM_{2.5}和O₃协同控制 林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)

超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响 王鹏程, 袁勃, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)

西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应 王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性 涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)

基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征 高宗源, 徐祀, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)

西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征 杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)

“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析 廖雅, 侯晓姝, 任晓红 (1853)

中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重 秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)

新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系 雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)

珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)

河套灌区浅层地下水NO₃⁻-N时空变化及驱动因素 袁宏颖, 杨树青, 张万锋, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)

盐城地区地下水溶质来源及其成因分析 王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)

白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义 王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)

东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素 陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)

松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性 程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)

区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响 高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)

南水北调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素 朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)

千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评估 弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)

蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险 靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)

基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价 李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)

小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响 张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)

不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响 王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)

南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析 岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)

老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)

碳化泡沫负载Co₃O₄活化过硫酸盐降解罗丹明B 王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)

低总氮浓度下Fe²⁺促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮 郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)

污水管道增强通风作用下氧气的传质特性 杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)

长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价 张义, 周心劝, 曾晓辉, 冯娇, 刘玉荣 (2062)

中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义 王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)

贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评估及控制因素 张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)

地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征 王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)

矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价 王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)

农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评估 朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)

安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析 陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)

方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果 任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)

伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响 张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)

我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性 刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)

地膜覆盖和生物炭添加对菜地N₂O排放的影响 胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)

化肥运筹对稻田CH₄和N₂O排放的影响 郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)

松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性 王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)

棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响 周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)

pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响 马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)

生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响 张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)

有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)

九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征 黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)

碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望 刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)

《环境科学》征订启事(1929) 《环境科学》征稿简则(1975) 信息(1996, 2029, 2080)

贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素 (PTEs) 物源甄别、生态风险评价及控制因素

张富贵^{1,2,3}, 彭敏^{1,2}, 贺灵^{1,3}, 马宏宏^{1,2}

(1. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 廊坊 065000; 2. 中国地质调查局地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 廊坊 065000; 3. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059)

摘要: 贵州省碳酸盐岩和玄武岩广泛发育, 潜在有毒元素 (PTEs) 具有天然的高含量低活性属性, 在 PTEs 高背景区开展生态风险健康评价和识别潜在来源具有重要意义. 贵州省赫章县是典型的成土母质为碳酸盐岩和玄武岩的土壤 PTEs 高背景区, 全县分布有 18 处大型以上的铅锌矿和铁矿, PTEs 来源复杂, 潜在生态风险较高. 在赫章县采集土壤表层样品 (0 ~ 20 cm) 3 180 件, 分析了表层土壤中 8 种 PTEs (Cd、Cr、As、Hg、Pb、Cu、Zn 和 Ni) 含量, 采用统计分析 (SA)、地理信息系统 (GIS)、富集系数 (EF)、生态风险指数 (RI) 和正定矩阵因子分析模型 (PMF) 等方法开展生态风险评价和重金属源解析. 结果发现, 8 种 PTEs 含量平均值均超过贵州省土壤背景值, Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量平均值均超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018) 规定的筛选值. EF 结果显示, Cd 有较大面积的中等污染, Pb、Zn 和 Cu 元素有较大面积的轻微污染, Hg、Cr、Ni 和 As 富集系数在基线值附近 (EF ≈ 1), 污染较小, 研究区具有多种重金属的复合污染特点. 正定矩阵因子分析模型结果显示, 研究区重金属来源包括铁矿开采、铅锌矿开采、玄武岩成土风化、碳酸盐岩成土风化和农业活动, 贡献率分别为 5.25%、27.37%、28.94%、17.91% 和 20.53%. Fe、Mn 和 Si 等氧化物含量是 PTEs 富集的影响因素. 矿区土壤样品中含有较高比例的 Zn/Cd 和 Pb/Cd 值, 非矿区土壤样品中含有较低比例的 Zn/Cd 和 Pb/Cd 值, 说明矿区的 PTEs 可能主要来源于铅锌矿的冶炼废渣, 非矿区 Zn/Cd 和 Pb/Cd 的比值较低, 可能来源于烟气粉尘的大气沉降和地质背景.

关键词: 潜在有毒元素 (PTEs); 生态风险评价; 控制因素; 铅锌矿; 地质高背景区

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-2081-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202109024

Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China

ZHANG Fu-gui^{1,2,3}, PENG Min^{1,2}, HE Ling^{1,3}, MA Hong-hong^{1,2}

(1. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 2. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Carbonatite and basalt are widely distributed in southwest China, and potentially toxic elements (PTEs) are associated with the naturally high background properties. It is important to carry out ecological risk assessments and identify potential sources of PTEs. A total of 3 180 soil samples (0-20 cm) were collected in Hezhang county, a typical high background area of PTEs with the parent lithology of carbonatite and basalt. Samples were obtained from 18 large lead-zinc mines, which belong to a multi-ecological risk superimposed area with high ecological risk. The concentration of PTEs (Cd, Cr, As, Hg, Pb, Cu, Zn, and Ni) in the topsoil were analyzed, and statistical analysis (SA), geographic information system (GIS), enrichment factor (EF), potential ecological risk index (RI), and positive matrix factorization (PMF) methods were used to assess the ecological risk and quantify sources of PTEs. The mean values of PTEs concentrations in topsoil were 24.55, 2.25, 176.40, 89.60, 0.19, 64.20, 102.00, and 257.00 mg·kg⁻¹ for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn, respectively, which were remarkably higher than the average background value (ABV) of soils in Guizhou Province. The average concentrations of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn exceeded the screening values specified for the soil contamination risk in agricultural land (GB 15618-2018) by 7.50, 1.18, 1.79, 1.07, 1.40, and 1.29 times, respectively. The EF showed that Cd had a large area of moderate pollution; Pb, Zn, and Cu had a small area of slight pollution; the EFs values of Hg, Cr, Ni, and As were near the baseline value (EF ≈ 1), and contaminations were slight or nonexistent. The PMF indicated that there were five sources, namely pyrite mines, lead-zinc mines, natural sources of basalt and carbonatite, and agricultural activities; the risk contribution ratios were 5.25%, 27.37%, 28.94%, 17.91%, and 20.53%, respectively. The most toxic coefficients of Hg and Cd were mainly natural sources, with contribution ratios of 86.3% and 72.7%, respectively. The soil samples in the mining areas expectedly contained high ratios of Zn/Cd and Pb/Cd, which confirmed that PTEs in the soil were mainly derived from the smelting wastes. The contents of metal oxides such as Fe, Mn, and Si were the influencing factors of PTEs enrichment. On the contrary, soil samples exhibited much lower Zn/Cd and Pb/Cd ratios in non-mining areas, indicating that the main origin of these metals in soil was the smelting flue gas dusts and geological background.

Key words: potentially toxic elements (PTEs); ecological risk assessment; controlling factors; lead-zinc mine; high background area

收稿日期: 2021-09-03; 修订日期: 2021-09-23

基金项目: 自然资源部中国地质调查局地质调查项目 (DD20190522, DD20221770)

作者简介: 张富贵 (1980 ~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为土地质量生态风险评价, E-mail: zfgui@mail.cgs.gov.cn

对碳酸盐岩风化和成土过程中潜在有毒元素 (potentially toxic elements, PTEs) 的富集已经开展了广泛的研究,其实质是碳酸盐岩原生矿物的分解和次生矿物的形成^[1,2],常表现为大量可溶性物质如 Ca、Mg 和 Mn 等从母岩中浸出淋失^[1],难溶或不溶物质如 Cd、Zn、Cr、As 和 Ni 等被黏土或铁锰氧化物吸收富集^[3]. 碳酸盐岩风化形成的土壤 PTEs (Cd、Zn、Cr、As、Ni、Cu、Hg 和 Pb) 通常具有较高的含量^[4,5],是母岩含量的一个甚至几个数量级^[6,7]. 我国的西南地区是碳酸盐岩覆盖范围最广的地区,发育世界上最大的喀斯特地貌,有研究表明,西南地区污染耕地面积 219.5 万 hm^2 ,占全国污染耕地总面积的 28.9%^[8],主要超标元素是 Cd^[9-11],分布有面积约 $20 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的 Cd 超级异常区,广西大部、贵州西部和云南省东部都在这个异常的范围之内^[12,13],异常区内土壤 $\omega(\text{Cd})$ 平均值为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于中国土壤背景值 ($0.097 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[14]. 根据土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准规定的筛选值^[15],该异常区域的大部分耕地必须休耕或改变土地用途,这将产生较大的社会影响.

然而,PTEs 的总量虽能反映富集程度大小,但污染更大程度上取决于 PTEs 的生物有效量^[16]. 全国土壤污染状况调查公报及中国耕地地球化学调查报告均是以 PTEs 的总量为指标,忽视了生物有效性,评价结果往往夸大了土壤污染的实际情况,造成较大误差. 有研究表明,西南地区 PTEs 大多来源于地质成因,多以残渣态存在,生物有效性较低,潜在生态风险程度较低^[11,17-21],PTEs 含量不但受人为因素的影响,地质背景和成土母质也是影响 PTEs 含量的重要因素^[22]. 但是随着城镇化的推进,土地利用类型的变化,特别是矿业活动的持续进行,土壤理化指标发生了改变,部分 PTEs 的生物有效量增大,农产品安全遇到极大考验^[23]. 中国西南地区矿产资源富集,铅锌矿产资源在全国占有重要位置,生态风险更大. 相关研究方面,在铅锌矿区,Cd 是最重要的生态风险元素^[24],农作物中 PTEs 有不同程度的超标现象,对成人和儿童均存在健康风险^[25],多种农作物 PTEs 高于文献[26]中限量标准,对人体有较大的潜在危害^[27]. 即便是在远离采矿或工业污染源的碳酸盐岩地区,土壤 Cd 的生物有效量也超过 50%,具有较高的生态风险^[28],如广西香州土壤 Cd 的生物有效量均值为 41.8%^[29]. 由此看见,铅锌矿长期大规模地开采和冶炼不仅导致矿区附近 PTEs 严重超标,也给当地农田生态系统和人体健康带来较大的风险. 因此,仅仅在铅锌矿区开展污染状

况和生态风险评价远远不够,给土地风险划分和分级管理带来很大的局限性,需要以区域为尺度开展 PTEs 物源甄别、生态风险评价和控制因素工作,研究矿业活动影响范围、影响程度和生态风险大小,快速判别区域土地质量状况,厘清地质高背景和铅锌矿双重胁迫下的土地污染状况,满足当地政府空间规划和自然资源管理的需求.

本文选择贵州省赫章县为研究区,该县是贵州省土壤 PTEs 含量最高的地区^[30],区内分布有 18 处大型以上的铅锌矿和铁矿,多年来土法炼锌禁而不绝,同时,该区还分布玄武岩和碳酸盐岩,潜在污染元素地质背景较高,是多重生态风险叠加区(图 1),生态风险较高. 本研究利用地理信息系统 (geographic information system, GIS) 反映潜在污染元素的空间分布,使用富集系数法 (enrichment factor, EF) 评价潜在污染元素污染程度,选用潜在生态指数法 (potential ecological risk index, RI) 评价潜在污染元素生态风险,采用正定矩阵因子分析模型 (positive matrix factorization, PMF) 定量分析每种潜在污染元素的来源及百分比,通过相关性分析研究潜在污染元素污染的控制因素. 主要目的是:①调查研究区表层潜在污染元素 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn) 空间分布及污染情况;②利用 PMF 模型结合地质背景分析污染源及对应贡献重金属的百分比;③研究采矿活动对区域生态风险的影响程度、影响范围和控制因素,定量评价生态风险,服务当地政府空间规划和自然资源管理.

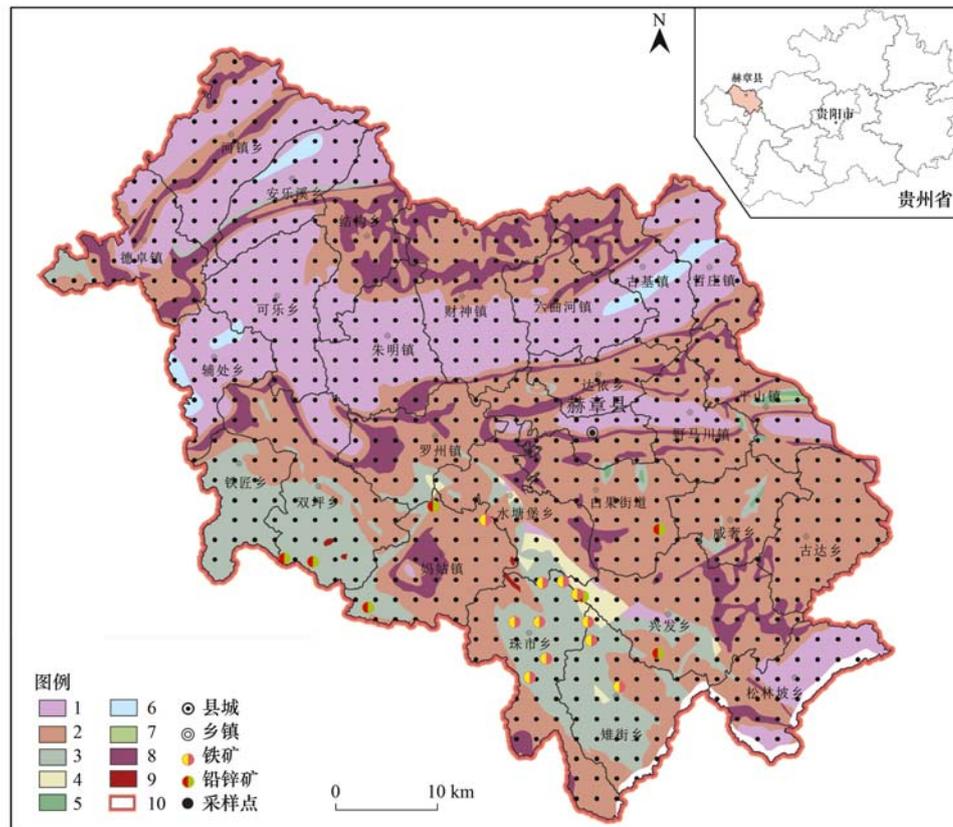
1 材料与方法

1.1 研究区概况

赫章县 ($104^{\circ}10' \sim 105^{\circ}01' \text{ E}$, $26^{\circ}46' \sim 27^{\circ}28' \text{ N}$) 面积 3 250 km^2 ,位于贵州、云南交界处的乌蒙山集中连片经济困难区,是国务院确定的连片特困县、国家扶贫开发工作重点县. 地势西高东低,平均海拔 1 996 m,属暖温带气候区,年均温 12.6°C ,年均降雨量 885.5 mm,光照条件较好,太阳辐射较高. 研究区出露岩性主要为峨眉山玄武岩和碳酸盐岩,蕴藏有多种金属和非金属矿,其中铁矿石储量 10.8 亿 t,占贵州省已探明储量的 50%;铅锌矿储量 781.8 万 t,铜矿储量 38 万 t. 矿产和农业是赫章县支柱产业.

1.2 样品采集和分析

土壤样品采集严格按照文献[31]的要求,主要遵循代表性、控制性和均匀性的基本原则. 本文采集样品 3 180 件,采样深度 0 ~ 20 cm,采样密度为



1. 侏罗纪(碳酸盐岩), 2. 三叠纪(碳酸盐岩), 3. 二叠纪(碳酸盐岩), 4. 石炭纪(碳酸盐岩), 5. 泥盆纪(碳酸盐岩),
6. 奥陶纪(碳酸盐岩), 7. 寒武纪(碳酸盐岩), 8. 峨眉山玄武岩, 9. 辉绿岩, 10. 研究区

图1 研究区采样点位及地质示意

Fig. 1 Map of sampling sites and geological map in study area

1 点·km⁻², 每个点由 3~5 个子样等量混合组成 1 件样品, 4 km² 等份组合成一个分析样, 共组合 795 件样品. 采集的各分样点土壤掰碎, 挑出根系、秸秆、石块和虫体等杂物, 充分混合后, 留取 1 kg 装入样品袋, 样品袋一般为干净结实的棉布袋, 如遇潮湿样品可内衬塑料袋. 野外加工至 20 目, 直接送实验室测试.

本文分析测试由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所分析测试研究中心完成. 根据不同分析方法的质量水平, 选择了以 X 射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)、高频燃烧红外吸收法(CS)和电位法(POT)为主体, 辅以其它分析方法组成的配套分析方案(表 1), 兼顾了 3 种主要大型仪器方法的准确度、灵敏度和分析精密度, 并充分考虑方法的实际可操作性, 最大限度地降低分析过程中的误差. 土壤样品在分析过程中每 500 件样品中均匀插入 12 个国家一级标准物质(GBW07429、GBW07447~GBW07457)进行分析, 计算测定值与标准值的对数差($\Delta \lg C$), 以 50 件为一小批, 选择 4 个国家一级标准物质标准样密码插入, 与样品一起分析, 计算每一

批每个标准样测定值与标准值的对数差($\Delta \lg C$)和对数标准偏差(λ), 以监控分析准确度和精密性. 土壤 pH 的测定, 每小批(50 件)密码插入 2 个国家一级标准物质(GBW07412~GBW07413)与样品一起测定, 计算单个标准物质测定值与标准值的绝对差. 随机抽查了 5% 进行重复性检验, 计算了基本分析与检查分析之间的绝对误差, 均符合文献[31]的要求, pH 值的绝对误差监控限为 $\leq \pm 10\%$. 本文测试指标为 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn、Mn、pH、CaO、TFe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Na₂O 和有机碳(C_{org})等, 方法检出限见表 1, 所有指标符合或者优于相关规范的要求[31].

1.3 数据统计分析

本研究中地球化学参数统计利用 Excel 2020 和 SPSS 22.0 (IBM, USA) 软件完成, 各参数小数点保留位数原则是综合考虑国标检出限规定与实验室实际检出限的可靠位数而定, 按原始数据统计各项地球化学参数. 采用偏度、峰度和 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 对重金属含量进行正态分布检验. 图件编制主要使用 Arcgis 10.2, 用 CorelDRAW X7 进行图形处理, 污染物的来源解析利用 PMF 模型分析 (Ver. 5.0 USEPA).

表 1 土壤样品分析方法配套方案

Table 1 Special package scheme for soil samples

测定元素或指标	分析方法	仪器型号	方法检出限	单位
As	原子荧光光谱法 (AFS)	XGY-2020A	1	mg·kg ⁻¹
Hg			0.000 5	mg·kg ⁻¹
Cd	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	iCAP Qc	0.03	mg·kg ⁻¹
Cu			1	mg·kg ⁻¹
Ni 和 Pb			2	mg·kg ⁻¹
Zn			4	mg·kg ⁻¹
Cr ¹⁾	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	ICP 7400 RADIA	5	mg·kg ⁻¹
Cr ¹⁾	X 射线荧光光谱法 (XRF)	ZETIUM	5	mg·kg ⁻¹
SiO ₂ 、Na ₂ O 和 C _{org}			0.10	%
Al ₂ O ₃ 、TFe ₂ O ₃ 、CaO 和 K ₂ O			0.05	%
pH	电位法 (POT)	PHBJ-260F	0.1	无量纲

1) 所有批次, 当 $\omega(\text{Cr}) \geq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 采用 XRF 数据, 当 $\omega(\text{Cr}) < 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 采用 ICP-AES 数据

1.4 富集系数(EF)

富集系数(EF)是 Buat-Menard 等^[32]于 1979 年提出的, 常用来评价土壤潜在有毒元素污染程度, 可以量化人为因素对潜在有毒元素污染的影响, 其计算式如下^[32]:

$$EF = (C_i/C_{oi})_{\text{样品}} / (C_i/C_{oi})_{\text{背景}} \quad (1)$$

式中, C_i 为土壤中潜在有毒元素 i 的含量; C_{oi} 为沉积物中参比元素的含量. 参比元素一般选用地壳中普遍存在的人为污染来源较少、化学稳定性好、分析结果精确度高的低挥发性元素, 国际上多用 Fe (铁)、Al (铝)、Si (硅)、Ti (钛) 和 Sc (钪) 等^[33], 本文选择 Fe 作为参比元素, 样品和背景中 Fe 的含量分别为实测值和贵州省 A 层土壤背景值. 按照目前广泛使用 Sutherland^[34] 提出的标准, 将富集指数划分为 6 级 (表 2).

1.5 潜在生态风险指数(RI)

潜在生态风险指数(RI)根据 PTEs 的特点, 从沉积学角度评价 PTEs 风险, 不仅考虑含量水平, 还

考虑了多元素的协同作用、毒性水平和环境敏感性^[35]. 潜在生态风险指数的计算公式为式(2)和式(3):

$$E_r^i = T_r^i \times C_d^i / C_i^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^m E_r^i \quad (3)$$

式中, E_r^i 为给定潜在有毒元素 i 的潜在生态危害系数; C_d^i 为潜在有毒元素 i 的实测含量, C_i^i 为潜在有毒元素 i 的土壤背景值, 本文的土壤背景值为贵州省 A 层土壤背景值, T_r^i 为潜在有毒元素 i 的毒性相应系数, 主要反映 PTEs 的毒性大小和环境敏感性; RI 为潜在生态风险指数. 土壤中 8 种 PTEs 毒性系数参考 Hakanson^[35] 的研究成果, Hg、Cd、As、Pb、Cu、Cr 和 Zn 的毒性响应系数分别为 40、30、10、5、5、2 和 1, Ni 的毒性系数为 5^[36]. 根据某一个 PTEs 污染程度的大小, 将潜在生态危害系数划分为 5 个等级, 根据一点多个 PTEs 潜在生态危害系数的综合值, 把潜在生态危害指数划分为 4 个等级 (表 2).

表 2 土壤潜在污染元素环境质量等级划分及其表达

Table 2 Classification and expression of PTEs environmental quality in soil

指标	等级一	等级二	等级三	等级四	等级五	等级六
富集指数	EF < 1	1 ≤ EF < 2	2 ≤ EF < 5	5 ≤ EF < 20	20 ≤ EF < 40	EF ≥ 40
描述	无污染	轻微污染	中等污染	重度污染	严重污染	极强污染
潜在生态危害系数	$E_r^i < 40$	$40 \leq E_r^i < 80$	$80 \leq E_r^i < 160$	$160 \leq E_r^i < 320$	$E_r^i \geq 320$	— ¹⁾
描述	轻微生态危害	中等生态危害	强生态危害	很强生态危害	极强生态危害	—
潜在生态风险指数	150 < RI	150 ≤ RI < 300	300 ≤ RI < 600	RI ≥ 600	—	—
描述	轻微生态危害	中等生态危害	强生态危害	很强生态危害	—	—

1) “—”表示无此等级和相应的描述

1.6 正定矩阵因子分解模型(PMF)

正定矩阵因子分解模型(PMF)自 1993 年提出以来, 在持久性有毒物质(PTS)尤其是多环芳烃(PAHs)的来源解析和土壤中 PTEs 污染研究中取得了很大的进展^[37~40]. PMF 使用最小二乘方法进行

迭代运算, 能够同时确定污染源谱和贡献率, 不需要转换就可以直接与原始数据矩阵作比较, 分解矩阵中元素非负, 使得分析的结果明确而易于解释, 可以利用不确定性对数据质量进行优化^[41~43], 是美国环保署 (USEPA) 重点推荐使用的源解析方法之一.

PMF 模型将原始矩阵 X_{ij} 分解为两个因子矩阵 g_{ik} (分担率矩阵)、 f_{ik} (源成分谱矩阵) 和一个残差矩阵 e_{ij} , 表达见式(4):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{ik} + e_{ij} \quad (4)$$

式中, X_{ij} 为第 i 个土壤样品中 j 元素的含量; g_{ik} 为元素 j 在源 k 中的含量; f_{ik} 为源 k 对第 i 个土壤样品的贡献; e_{ij} 为残差矩阵. e_{ij} 是根据定义目标函数计算得到.

$$Q_i = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (5)$$

式中, Q_i 为目标函数, u_{ij} 为 j 元素在第 i 个土壤样品中的不确定度. u_{ij} 的计算方法为式(6)和式(7).

当各元素的含量小于或等于相应的方法检出限 (MDL) 时, 不确定度为:

$$u_{ij} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (6)$$

当各元素的含量大于相应的方法检出限 (MDL) 时, 计算不确定度公式为(7):

$$u_{ij} = \sqrt{(\delta \times C)^2 + \frac{1}{4} \text{MDL}^2} \quad (7)$$

式中, δ 为相对偏差, 一般取 5% [44, 45], C 为元素含量, MDL 为方法检出限.

2 结果与分析

2.1 表层土壤中元素含量特征

赫章县表层土壤中元素含量及 pH 值统计结果

见表 3. 土壤中 CaO、SiO₂、K₂O 和 Na₂O 等主量元素显著亏损, 含量平均值分别为 0.91%、50.2%、1.54% 和 0.4%, 分别是中国土壤元素背景值的 0.42、0.77、0.69 和 0.26 倍, TFe₂O₃ 和 Al₂O₃ 相对富集, 含量平均值分别为 10.0% 和 14.99%, 分别是中国土壤元素背景值的 2.37 和 1.20 倍. 表层土壤中 PTEs 呈现出明显的富集特征, 其中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 含量平均值分别为 24.6、2.25、176.4、89.6、0.19、64.2、101.7 和 257.4 mg·kg⁻¹, 分别超过全国土壤平均值的 2.20、22.50、2.89、3.96、2.71、2.39、3.91 和 3.47 倍, 分别超过当地土壤平均值的 1.23、3.41、1.84、2.80、1.73、1.64、2.90 和 2.58 倍. 除 As 和 Hg 外, Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量平均值均超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018) 规定的筛选值. pH 平均值为 6.04, 小于全国土壤背景值和贵州省土壤背景值, 土壤 C_{org} 的含量平均值为 2.7%, 是中国土壤元素背景值的 1.50 倍 [46, 47]. Ni 和 Cr 变异系数在 16.5%~35.0% 之间, 属于中度变异 [48], Cu、Hg、Pb、Zn、As 和 Cd 元素变异系数均大于 36.0%, 属于高度变异, 特别是对人类活动较为敏感的 Cd 和 Hg, 变异系数分别为 72.89% 和 84.21%, 可能指示研究区内土壤中 Cd 和 Hg 含量受到的人为扰动影响较大. 结果表明研究区土壤经历了 Ca、Si、K 和 Na 等元素迁移淋失以及 Fe、Al 和 PTEs 元素原地残留富集的地球化学过程.

表 3 赫章县土壤表层元素含量地球化学统计参数¹⁾

Table 3 Geochemical statistics of element concentrations in topsoil samples in Hezhang County

元素	最小值	最大值	平均值	中值	变异系数	标准偏差	中国土壤背景值	贵州省土壤背景值
As	1.2	360.3	24.6	17.7	122.36	30.1	11.2	20.0
Cd	0.25	12.72	2.25	1.67	72.89	1.64	0.10	0.66
Cr	54.3	430.8	176.4	172.3	33.50	59.1	61.0	95.9
Cu	11.4	267.7	89.6	83.3	53.68	48.1	22.6	32.0
Hg	0.03	1.68	0.19	0.15	84.21	0.16	0.07	0.11
Ni	6.3	191.6	64.2	65.7	30.84	19.8	26.9	39.1
Pb	19.3	3 289.7	101.7	41.2	253.29	257.6	26.0	35.2
Zn	38.0	4 629.0	257.4	173.0	139.24	358.4	74.2	99.5
Mn	80	6 115	1 394	1 357	41.97	585	583	794
K ₂ O	0.55	4.39	1.54	1.31	44.81	0.69	2.24	1.88
Na ₂ O	0.1	1.9	0.4	0.2	75.00	0.3	1.4	0.1
SiO ₂	30.8	79.4	50.2	49.1	19.12	9.6	65.0	66.4
Al ₂ O ₃	9.31	22.56	14.99	14.91	10.94	1.64	12.50	10.88
TFe ₂ O ₃	1.6	18.7	10.0	10.2	27.00	2.7	4.2	6.0
MgO	0.36	4.42	1.42	1.12	56.34	0.80	1.30	1.18
CaO	0.13	7.14	0.91	0.78	71.43	0.65	2.16	0.87
C _{org}	0.8	7.3	2.7	2.6	33.33	0.9	1.8	2.5
pH	4.63	8.12	6.04	5.98	11.75	0.71	6.70	6.20

1) 样品数 795 件, 氧化物和 C_{org} 单位为%, pH 无量纲, 其他单位均为 mg·kg⁻¹; 中国土壤元素背景值 SiO₂ 引自文献 [46], 贵州省土壤元素背景值 SiO₂ 引自文献 [47], 其他元素引自文献 [14]

2.2 表层土壤中潜在有毒元素(PTEs)含量分布特征

赫章县表层土壤中潜在有毒元素的空间分布如图2所示, Cd、Hg、Pb、Zn和As含量空间分布有很大的相似性, 含量高值区主要分布在研究区西南部, 北部含量较低, 高值区与研究区内大型铁矿和铅锌矿具有较好的对应关系, 矿体中的组分主要为Cd、Pb、Zn和Fe, 同时还伴生少量的Cu、Hg和As等, 母岩周围出现了不同程度的矿化, 围岩蚀变主要表现为碳酸盐化、铁锰矿化和赤铁矿化, PTEs随着自然沉降、雨水的淋滤进入土壤富集, 同时, 成土母岩主要是碳酸盐岩(图1), Cd和Hg等在原岩风化

成土过程中易发生次生富集, 具有天然的高背景属性, 研究区Cd、Hg、Pb、Zn和As元素含量高可能与矿产开采和碳酸盐岩风化成土富集均有关系. Cr、Cu和Ni的空间分布具有较好的一致性, 高值区分布在中部和北部, 与研究区玄武岩的分布高度吻合(图1), Cr、Ni和Cu等均属于亲铁元素, 常表现出相似的地球化学性质, 含量主要受大面积出露的成土母岩玄武岩控制. 在人类活动较密集的城镇, Cd、Cr和Cu等重金属含量均较高, 表明人类活动可能对重金属积累也有部分贡献, Hg的来源较为复杂, 既能通过大气进行长距离传输, 也有河流汞的长

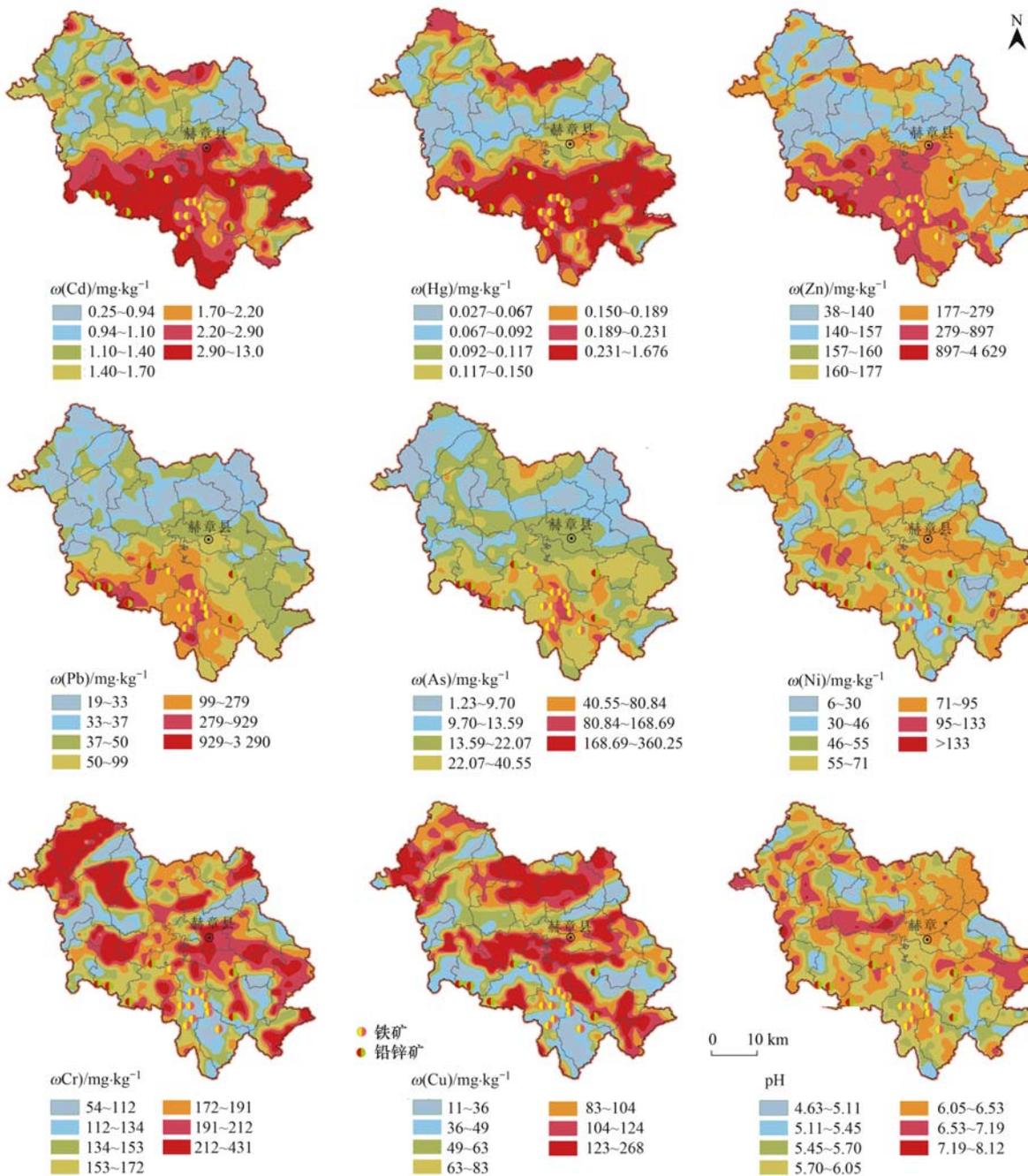


图2 研究区表层土壤中潜在有毒元素含量空间分布特征

Fig. 2 Spatial distribution of potentially toxic element concentrations and geological map in study area

途迁移,还受人类活动的影响^[48]. 基于 GIS 重金属空间分布可以对土壤中重金属的污染来源及其对应的贡献提供一定的信息来源.

2.3 表层土壤中潜在有毒元素 (PTEs) 污染评价

富集系数箱式图显示,重金属平均富集系数降序依次为: Cd (2.33) > Pb (1.87) > Zn (1.63) > Cu (1.61) > Hg (1.18) > Cr (1.17) > Ni (1.02) > As (0.83), 见图 3. 结果显示, Cd 有较大面积的中等污染, Pb、Zn 和 Cu 有较大面积的轻微污染, Hg、Cr、Ni 和 As 富集系数在基线值附近 (EF ≈ 1), 污染较小. 富集系数统计结果显示, Cd 元素 35.09% 的样品轻微污染, 29.43% 的样品中等污染, 10.82% 的样品严重污染; Pb 元素轻微污染、中度污染、重度污染和高度污染的样品比例依次为 21.51%、11.57%、4.65% 和 1.38%, 有 1 个样品为极强污染; Zn 元素轻微污染、中度污染、重度污染和高度污染的样品比例依次为 37.11%、13.21%、3.02% 和

0.38%; Cu 元素轻微污染和中度污染的样品比例依次为 59.87% 和 28.30% (表 4). 其它重金属多为无污染或轻微污染. 赫章县是多种重金属的复合污染, 值得引起大家的关注.

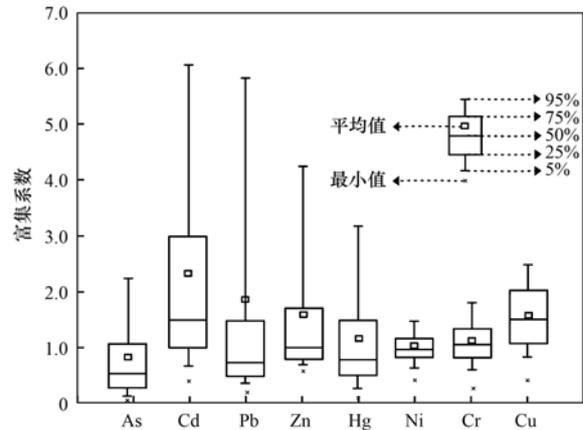


图 3 表层土壤中潜在有毒元素富集系数箱式图

Fig. 3 Enrichment factors (EFs) of potentially toxic elements in topsoil

表 4 表层土壤潜在污染元素富集系数等级分布情况¹⁾

Table 4 Class distribution of EF for PTEs in topsoils

元素	EF < 1		1 ≤ EF < 2		2 ≤ EF < 5		5 ≤ EF < 20		20 ≤ EF < 40		40 ≤ EF	
	n	A/%	n	A/%	n	A/%	n	A/%	n	A/%	n	A/%
As	580	72.96	159	20.00	48	6.04	8	1.01	0	0.00	0	0.00
Cd	196	24.65	279	35.09	234	29.43	86	10.82	0	0.00	0	0.00
Cr	299	37.61	476	59.87	20	2.52	0	0.00	0	0.00	0	0.00
Cu	94	11.82	476	59.87	225	28.30	0	0.00	0	0.00	0	0.00
Hg	458	57.61	221	27.80	104	13.08	12	1.51	0	0.00	0	0.00
Ni	388	48.81	400	50.31	7	0.88	0	0.00	0	0.00	0	0.00
Pb	483	60.75	171	21.51	92	11.57	37	4.65	11	1.38	1	0.13
Zn	368	46.29	295	37.11	105	13.21	24	3.02	3	0.38	0	0.00

1) n 表示某一风险水平的样本数, A 表示某一风险级别的样本占样本总数的比例

表层土壤中 PTEs 潜在生态风险指数统计结果显示, 生态风险较低、中等生态危害、强生态危害和很强生态危害的样品数分别为 297、341、136 和 21 件, 分别占样品总数的 37.36%、42.89%、

17.11% 和 2.64%. 按每 50 个样品一组统计其潜在生态风险指数平均值, 每组样品的 RI 均超过 200, 有 5 组数据的平均 RI 超过 600 [图 4 (a)], 8 种 PTEs 对 RI 贡献指数降序依次为: Cd > Hg > Cu > As

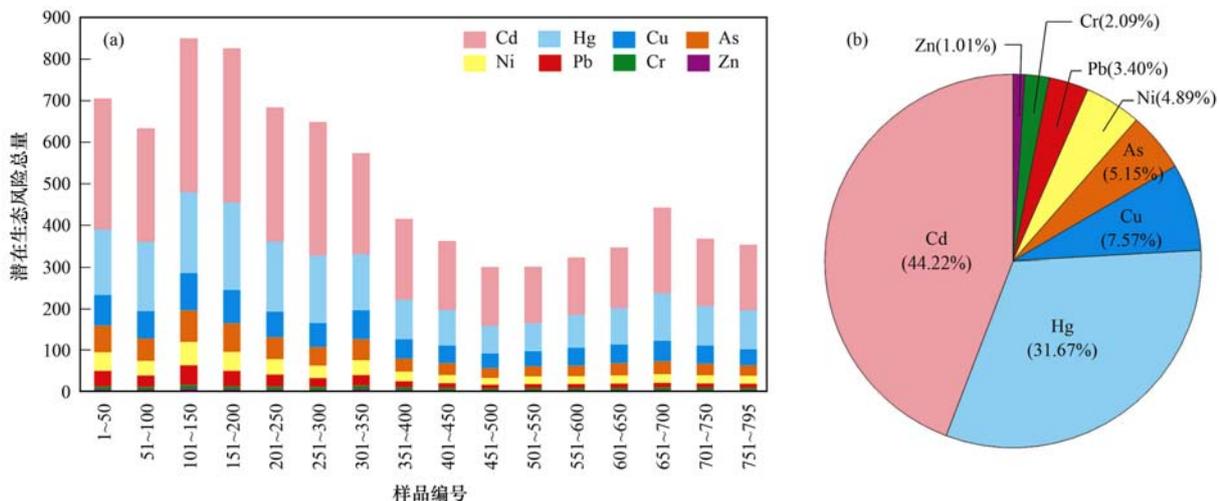


图 4 采样点 PTEs 的潜在生态风险总量评估和各 PTEs 对潜在生态风险的贡献率

Fig. 4 Total potential ecological risk assessment of PTEs in the sampling sites and the contribution to potential ecological risks

> Ni > Pb > Cr > Zn, 贡献率分别为 44.22%、31.67%、7.57%、5.15%、4.89%、3.40%、2.09% 和 1.01% [图 4(b)]。

Cd 和 Hg 的生态危害系数分布图显示(图 5), Cd 轻微生态危害($E_r^i < 40$)分布面积较小,样品数为

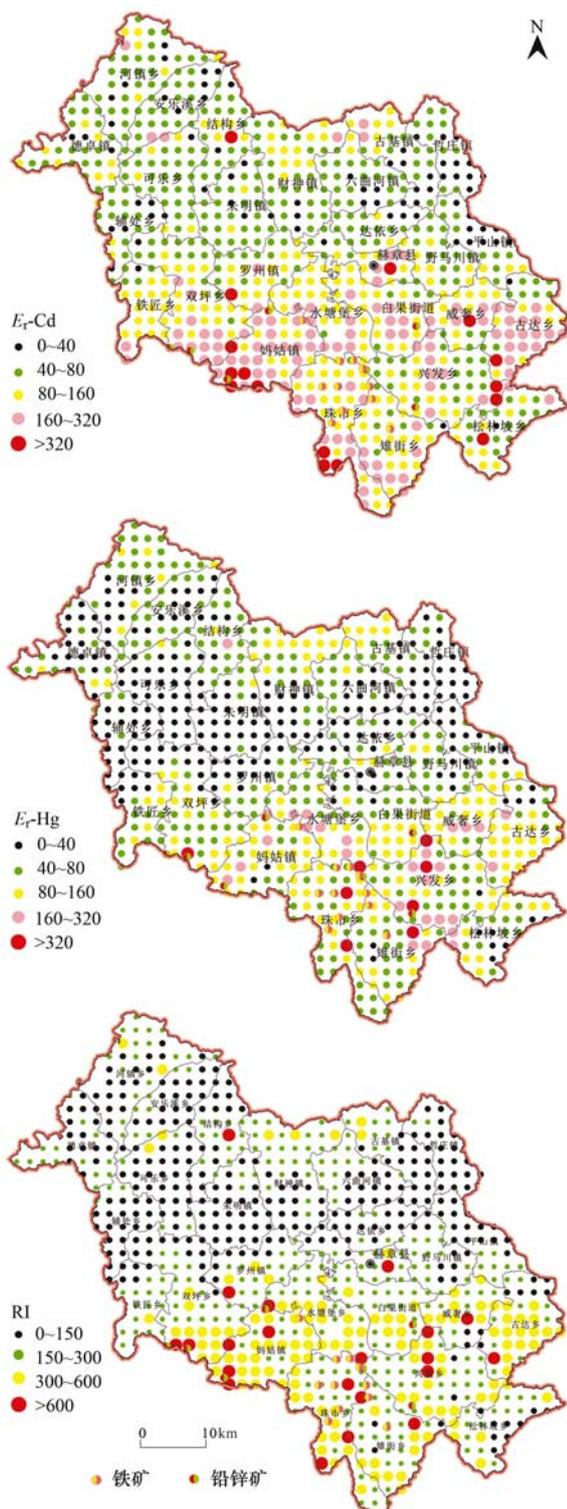


图 5 土壤 PTEs(Cd 和 Hg) 生态风险系数及综合生态风险指数空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of potential ecological risks of Cd, Hg, and total potential ecological risk in the study area

76 个, 仅仅占样品总数的 9.56% (图 6), 主要分布在古基乡、哲庄乡、平山乡、六曲河镇和辅处乡. 中等生态危害($40 \leq E_r^i < 80$) 主要分布在研究区中北部, 样品数 337 个, 占总样品数的 42.39% (图 6). 强生态危害($80 \leq E_r^i < 160$) 样品数 250 个, 占总样品数的 31.45% (图 6), 主要分布在研究区南部, 北部零星分布, 与玄武岩地层较为吻合. 很强生态危害($160 \leq E_r^i < 320$) 样品数 116 个, 占总样品数的 14.59%, 主要分布在研究区南部的妈姑镇、双坪乡、珠市乡、威奢乡、古达乡和赫章县城所在地城关镇, 这些区域广泛分布铁矿和铅锌矿等, 极强生态危害($E_r^i \geq 320$) 样品数 16 个, 占总样品数的 2.01% (图 6), 所占比例较小, 主要分布在妈姑镇、双坪乡和古达乡等特大铅锌矿和铁矿区. Hg 的生态危害系数小于 Cd, 轻微生态危害、中等生态危害、强生态危害、很强生态危害和极强生态危害的样品个数分别为 268、303、188、28 和 8 个, 分别占总样品数的 33.71%、38.11%、23.65%、3.52% 和 1.01% (图 6), 空间部分与 Cd 具有较强的相似性, 生态危害系数较高, 也分布在铅锌矿和铁矿区.

综合生态风险指数空间分布显示, 轻微生态危害($RI < 150$) 主要分布在研究区北部, 中等生态危害($150 \leq RI < 300$) 主要分布在研究区中南部以及研究区内玄武岩分布区, 强生态危害($300 \leq RI < 600$) 和很强生态危害($RI \geq 600$) 主要分布在铅锌矿和铁矿区(图 5). 空间分布与 Cd 和 Hg 具有高度一致性.

3 讨论

3.1 土壤潜在污染元素 (PTEs) 来源识别

土壤中 PTEs 含量除了受人为因素的输入和成土母质控制外, 还受土壤理化性质、氧化物含量以及各 PTEs 之间作用等多种因素的影响, Pearson 相关系数常用于衡量不同变量之间的相关程度, 初步判别是否具有同源性. 赫章县 795 件土壤样品中元素含量符合正态分布, 故本研究采用 Pearson 相关系数对表层土壤中 8 种 PTEs 元素含量与土壤理化性质和氧化物含量进行了相关矩阵分析(表 5), 赫章县土壤中 8 种 PTEs 除 Pb-Zn 和 Ni-Cr 极强相关外, 其他组合均为中等相关、弱相关和无相关, 说明 8 种 PTEs 来源较为复杂. Pb-Zn 之间的相关系数为 0.854, 两者极强相关, 说明具有相同的地球化学行为, Pb 和 Zn 富集应该与研究区内铅锌矿开采炼制有关, 同时 Cd、Hg 和 As 与 Pb 和 Zn 之间的相关系数大于 0.4, 为中等程度相关, 参考 Cd、Hg 和 As 含量空间分布, Cd、Hg 和 As 的富集也与矿业活动有

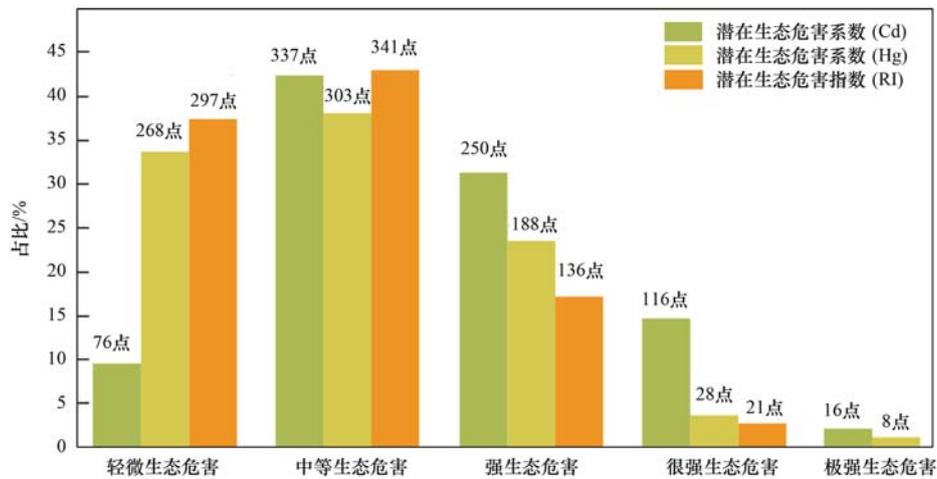


图6 土壤 PTEs 环境质量各等级样品数量以及占比

Fig. 6 Sample quantity and proportion of each grade of soil PTEs environmental quality

表5 表层土壤潜在污染元素含量相关性分析¹⁾

Table 5 Pearson correlation matrix for PTEs concentrations in topsoils

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1							
Cd	0.339 **	1						
Cr	-0.058	0.130 **	1					
Cu	-0.097 **	-0.103 **	0.260 **	1				
Hg	0.671 **	0.506 **	0.035	-0.087 *	1			
Ni	0.035	0.209 **	0.801 **	0.441 **	0.066	1		
Pb	0.586 **	0.373 **	-0.056	-0.069	0.499 **	0.065	1	
Zn	0.461 **	0.499 **	0.034	0.024	0.408 **	0.165 **	0.854 **	1

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

关. Cd-Hg 相关系数 0.506, 具有同源性, 同时与其他多种重金属具有相关性, 说明 Cd 和 Hg 具有多种来源. Cr、Ni 和 Cu 同为亲铁元素, 显著相关, Ni-Cr 极强相关, 具备天然相似的地球化学性质, 相关系数较高, 参考重金属空间分布, Cr、Ni 和 Cu 元素含量主要受大面积出露的成土母岩玄武岩控制, 应是由地质背景引起的.

PMF 可以进一步识别和量化土壤中 PTEs 的来源和贡献. 本文输入的数据集为 795 件土壤样品 8 种 PTEs 的含量, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 信噪比 (S/N) 分别设置为强、弱、弱、强、弱、强、强和强, 因子数设置为 3、4、5 和 6, 运行次数设置为 20 并选择随机起始数, 当因子数设置为 5 时, 运行收敛且 Q 值最为稳定.

不同 PTEs 的源成分谱和源贡献率见表 6. 因子 1 中 As 的贡献率高达 77%, 远大于其他 PTEs. 由于 As 元素通常与黄铁矿伴生, 在黄铁矿开采过程中不可避免地会进入环境. 此外, 含砷废渣、回填材料和冶炼渣中的砷在风化浸出过程中会被活化, 以各种形式释放到周围环境中, 对大气、水和土壤等介质造成砷污染. As 污染程度低, 黄铁矿分布范围也较小. 因此, 因子 1 解释为黄铁矿开采引起的.

因子 2 中 Pb、Zn 和 Cd 的权重较高, 贡献率分别为 74.7%、46.5% 和 20.7%. 铅锌冶炼过程中产生的废水、矿尘和矿渣可能是周围环境的主要污染源. 铅锌矿附近的土壤中存在 Pb、Zn 和 Cd 污染, 土壤中 Pb 和 Zn 的污染主要由铅锌冶炼引起, Cd 污染是由于在冶炼过程中仅提取 Pb 和 Zn, Cd 在冶炼过程中释放到环境中造成的. 因此, 因子 2 解释为铅锌矿开采引起的.

因子 3 与 Cr 和 Ni 高度相关, 贡献率分别为 64.6% 和 63.0%. Cr 和 Ni 为亲铁元素, 普遍具有亲铁亲和性, 相关系数高, Cr、Ni 和 Cu 的高含量区与大面积出露玄武岩关系密切. 因子 3 解释为地质背景引起的, 是自然来源. 在因子 4 中, Cu、Cd 和 Hg 的相对贡献率高于其他 PTEs, 贡献率分别为 85.0%、67.4% 和 79.4%. 土壤 pH 值是最重要的化学性质之一, 研究区仅有少量碱性土壤, 以酸性土壤为主, 部分为强酸性土壤. 在高酸化区, Al^{3+} 和 $Al(OH)^{2+}$ 的含量也普遍较高, Al^{3+} 更容易占据吸附 Cd 的位置, 导致土壤中 Cd 含量较高. 土壤母岩以碳酸盐岩为主, 在风化成土过程中 PTEs 易发生富集, Cu 的高含量区与研究区玄武岩的分布一致. 因子 4 也解释为自然来源引起的.

因子 5 中, Ni、Cr 和 Zn 贡献率较大, 分别为 32.3%、26.8% 和 22.5%。赫章县是典型的农业县, Ni、Cr 和 Zn 高含量分布与农业分布相吻合。农业活动过程中, 动物粪便和废水等直接排放到周围环境中, 过度使用化肥和农药也会导致土壤中 Ni、Cr 和 Zn 过高, 同时, 农业材料是农业土壤中 Cd 的主要来源。因此, 因子 5 被解释为农业活动引起。

综上所述, 赫章县的 PTEs 有 5 种来源, 即黄铁矿开采、铅锌矿开采、自然来源(玄武岩)、自然来源(碳酸岩)和农业活动。5 种来源的贡献率分别为 5.25%、27.37%、28.94%、17.91% 和 20.53% (表 6)。黄铁矿开采和铅锌矿开采均属于工业排放, 与赫章县以矿业为支柱产业的情况相吻合, 风险贡献率为 32.62%。因子 3 和因子 4 与成土母岩分布相吻合, 均可定义为自然来源, 风险贡献率为 46.85%。农业是赫章县的支柱产业, 因子 5 被解释为农业活

动引起。

3.2 土壤潜在污染元素(PTEs)富集控制因素

土壤 PTEs 富集还受土壤理化性质和氧化物含量等多种因素的影响。Pearson 相关分析结果显示(表 7), 土壤中 PTEs 含量与 pH 值均无较强相关关系($R < 0.2$), 表明研究区土壤酸碱度不是 PTEs 富集的主要控制因素, 土壤 C_{org} 与土壤中 PTEs 含量均无较强相关关系($R < 0.2$), 表明研究区土壤 C_{org} 对研究区土壤重金属富集的影响作用相对较小, 也不是 PTEs 富集的主要控制因素。研究区土壤中 Cu 和 Ni 与 SiO_2 有强负相关关系, 与 TFe_2O_3 有强正相关关系(图 7)。同时, PTEs 与 Mn 均为显著正相关, 除 As- TFe_2O_3 外, 其它 PTEs 均与 TFe_2O_3 呈显著正相关, 说明铁锰氧化物或氢氧化物是 PTEs 富集的重要载体^[49], 在风化成土过程中 PTEs 随着原生硅酸盐矿物的分解被释放。

表 6 PMF 模型解析出的各源成分谱及其贡献率

Table 6 Source profile and source contribution ratios for different potentially toxic elements by PMF

元素	源成分谱含量/ $mg \cdot kg^{-1}$					源贡献率/%				
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
As	18.91	1.88	0.00	3.50	0.26	77.0	7.7	0.0	14.2	1.0
Cr	4.01	1.59	108.48	8.94	45.01	2.4	0.9	64.6	5.3	26.8
Cu	3.30	0.26	0.03	76.25	9.88	3.7	0.3	0.0	85.0	11.0
Ni	1.84	1.19	40.35	0.00	20.69	2.9	1.9	63.0	0.0	32.3
Pb	1.53	68.42	4.98	7.19	9.53	1.7	74.7	5.4	7.8	10.4
Zn	6.31	113.46	43.97	25.15	54.91	2.6	46.5	18.0	10.3	22.5
Cd	0.00	0.41	0.13	1.32	0.10	0.0	20.7	6.7	67.4	5.3
Hg	0.0063	0.0014	0.0149	0.1317	0.0115	3.8	0.8	9.0	79.4	6.9

表 7 表层土潜在污染元素与氧化物含量 Pearson 相关系数

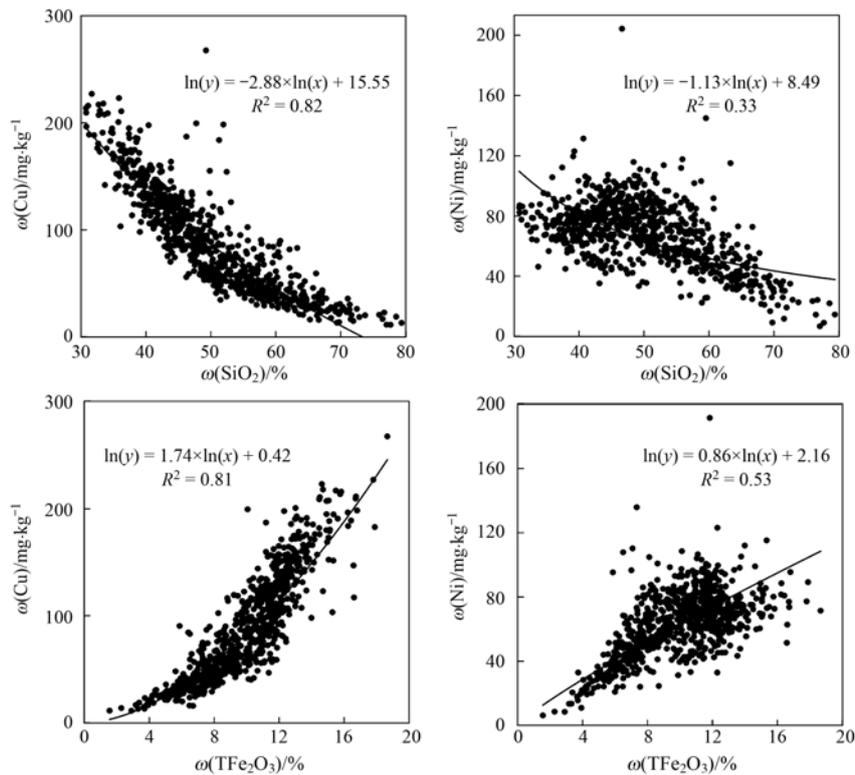
Table 7 Pearson correlation matrix between PTEs and oxide concentrations in topsoils

	Mn	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	C_{org}	pH
As	0.381**	0.083*	0.058	-0.042	-0.088*	-0.272**	0.005	0.089*	0.097**
Cd	0.397**	0.098**	0.090*	0.213**	-0.282**	-0.312**	0.049	0.296**	0.103**
Cr	0.201**	-0.391**	0.112**	0.410**	-0.114**	0.551**	0.120**	0.049	0.05
Cu	0.274**	-0.870**	0.120**	0.880**	-0.415**	0.208**	0.156**	0.173**	-0.075*
Hg	0.382**	0.110**	0.042	0.106**	-0.288**	-0.357**	-0.068	0.196**	0.000
Ni	0.460**	-0.562**	0.273**	0.597**	-0.073*	0.391**	0.175**	0.008	0.133**
Pb	0.412**	0.035	0.130**	0.345**	-0.024	-0.145**	-0.011	0.077*	0.037
Zn	0.375**	-0.055	0.158**	0.114**	-0.082*	-0.113**	0.031	0.132**	0.05

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

土法冶炼铅锌废渣是赫章县重要的污染源, 与土壤相比, 冶炼废渣中 Cd 含量相对低得多, 常含有高比例的 Zn/Cd (200 ~ 2800) 和 Pb/Cd (130 ~ 6700)^[50], 这是由于 Cd 沸点较低(765℃), 在高温冶炼过程中蒸发并进入气相, Pb 和 Zn 沸点较高, 更易保留在冶炼废渣中^[50]。炼锌过程中由于这些元素不同的地球化学行为将导致冶炼废渣中 Zn/Cd 和 Pb/Cd 高于土壤中的比值, 理论上使用 Zn/Cd 和 Pb/Cd 比率能区分是否为冶炼铅锌矿引起的污染。

矿区和非矿区 Zn/Cd 与 Pb/Cd 的比值如图 8, 结果显示矿区土壤样品中含有较高比例的 Zn/Cd 与 Pb/Cd 值, 其中 Zn/Cd 值范围为 45.58 ~ 828.13, 平均值为 150.34, Pb/Cd 值为 24.79 ~ 838.55, 平均值为 61.34, 非矿区土壤样品中含有较低比例的 Zn/Cd 与 Pb/Cd 值, 其平均值分别为 101.05 和 26.38。表明矿区的 PTEs 可能主要来源于铅锌矿的冶炼废渣, 非矿区 Zn/Cd 与 Pb/Cd 的比值较低, 可能来源于烟气粉尘的大气沉降和地质背景。与前人在赫章

图 7 研究区土壤 TFe_2O_3 、 SiO_2 与 Cu、Ni 元素含量散点图Fig. 7 Scatter plot of TFe_2O_3 , SiO_2 and Cu, Ni contents in soil of the study area

县研究的颗粒物样品以及农作物中 PTEs 来源研究一致^[51,52]. 因此铅锌矿冶炼也是 PTEs 富集的重要因素,需要说明的是 Zn/Cd 与 Pb/Cd 的比值区分 PTEs 来源是一种简单而有用的方法,可以用于在矿区冶炼污染地区识别金属来源,亦可用于描绘不同来源 PTEs 的影响范围.

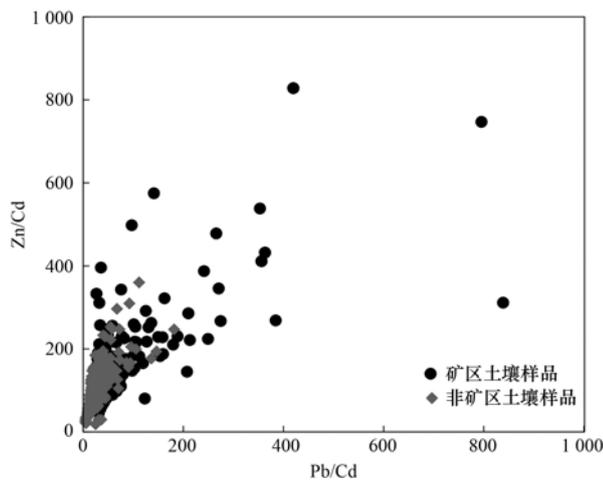


图 8 矿区和非矿区土壤样品 Zn/Cd 与 Pb/Cd 的关系

Fig. 8 A plot of Zn/Cd against Pb/Cd for soil samples

4 结论

赫章县土壤中 8 种 PTEs 含量较高,有潜在生态风险,其含量平均值均超过全国土壤平均值,土法冶炼等矿业活动是造成土壤污染的首要原因,成土母

岩风化和成土过程中 PTEs 的富集是重要原因. 应用 PMF 模型,实现了区域性潜在污染元素来源和贡献率的定量分析,应用 Zn/Cd 和 Pb/Cd 的比值可以区分 PTEs 来源,为在矿区冶炼污染地区识别 PTEs 来源提供较为有用的方法. 研究区铁锰氧化物或氢氧化物是 PTEs 富集的重要载体, TFe_2O_3 和 SiO_2 等氧化物含量是影响土壤中 PTEs 富集的重要因子,在风化成土过程中 PTEs 随着原生硅酸盐矿物的分解被释放,土壤 pH 和土壤 C_{org} 并不是 PTEs 富集的主要控制因素.

参考文献:

- [1] 朱其清,尹楚良,唐丽华,等. 石灰岩土中微量元素的含量与分布[J]. 土壤学报, 1984, 21(1): 58-69.
Zhu Q Q, Yin C L, Tang L H, et al. Content and distribution of trace elements in limestone soils of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 1984, 21(1): 58-69.
- [2] 周德全,王世杰,刘秀明. 石灰土(碳酸盐岩风化壳)形成地球化学过程研究[J]. 地球与环境, 2005, 33(2): 31-38.
Zhou D Q, Wang S J, Liu X M. Study on geochemical processes in limestone soil profiles[J]. Earth and Environment, 2005, 33(2): 31-38.
- [3] Wen Y B, Li W, Yang Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. Chemosphere, 2020, 245, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125620.
- [4] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(2): 750-759.

- [5] Xia X Q, Ji J F, Yang Z F, *et al.* Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock [J]. *Chemosphere*, 2020, **254**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126799.
- [6] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, *et al.* Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering [J]. *Chemical Geology*, 2004, **203**(1-2): 29-50.
- [7] Temur S, Orhan H, Deli A. Geochemistry of the limestone of Mortas formation and related terra rossa, Seydisehir, Konya, Turkey [J]. *Geochemistry International*, 2009, **47**(1): 67-93.
- [8] 中国地质调查局. 中国耕地地球化学调查报告 [EB/OL]. <http://www.cgs.gov.cn/upload/201506/20150626/gdbg.pdf>, 2015-06-25.
- [9] Wei X, Ji H B, Wang S J, *et al.* The formation of representative lateritic weathering covers in south-central Guangxi (southern China) [J]. *CATENA*, 2014, **118**: 55-72.
- [10] Zhang S, Song J. Geochemical cadmium anomaly and bioaccumulation of cadmium and lead by rapeseed (*Brassica napus* L.) from noncalcareous soils in the Guizhou Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **644**: 624-634.
- [11] 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.
- [12] 谢学锦, 任天祥, 孙焕振. 中国地球化学图集 [M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [13] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, *et al.* Contamination features and health risk of soil heavy metals in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **512-513**: 143-153.
- [14] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [15] GB 15618-2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 [S].
- [16] 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.
- [17] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2877-2884.
Liu Y Z, Xiao T F, Xiong Y, *et al.* Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, Southwestern China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2877-2884.
- [18] 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): 449-459.
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.
- [19] 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.
- [20] 郭超, 文字博, 杨忠芳, 等. 典型岩溶地质高背景土壤镉生物有效性及其控制因素研究 [J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2019, **55**(4): 678-687.
Guo C, Wen Y B, Yang Z F, *et al.* Factors controlling the bioavailability of soil cadmium in typical karst areas with high geogenic background [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2019, **55**(4): 678-687.
- [21] 韩伟, 王成文, 彭敏, 等. 川南山区土壤与农作物重金属特征及成因 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2480-2489.
Han W, Wang C W, Peng M, *et al.* Characteristics and origins of heavy metals in soil and crops in mountain area of southern Sichuan [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2480-2489.
- [22] Kong X Y, Liu T, Yu Z H, *et al.* Heavy metal bioaccumulation in rice from a high geological background area in Guizhou province, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, **15**(10), doi: 10.3390/ijerph15102281.
- [23] Teng Y G, Wu J, Lu S J, *et al.* Soil and soil environmental quality monitoring in China: a review [J]. *Environment International*, 2014, **69**: 177-199.
- [24] 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2884-2892.
Zhou Y, Chen Q, Deng S P, *et al.* Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb-Zn mine in southwestern China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2884-2892.
- [25] 陈凤, 董泽琴, 王程程, 等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4360-4369.
Chen F, Dong Z Q, Wang C C, *et al.* Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4360-4369.
- [26] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量 [S].
- [27] 刘芳, 王书肖, 吴清茹, 等. 大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 712-717.
Liu F, Wang S X, Wu Q R, *et al.* Evaluation and source analysis of the mercury pollution in soils and vegetables around a large-scale zinc smelting plant [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 712-717.
- [28] Li D Q, Li W Y, Lu Q, *et al.* Cadmium bioavailability well assessed by DGT and factors influencing cadmium accumulation in rice grains from paddy soils of three parent materials [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, **18**(7): 2552-2561.
- [29] 刘旭, 顾秋蓓, 杨琼, 等. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素 [J]. *现代地质*, 2017, **31**(2): 374-385.
Liu X, Gu Q B, Yang Q, *et al.* Distribution and influencing factors of cadmium Geochemical fractions of soils at carbonate covering area in Hengxian and Xiangzhou of Guangxi [J]. *Geoscience*, 2017, **31**(2): 374-385.
- [30] 成杭新, 彭敏, 赵传冬, 等. 表生地球化学动力学与中国西南土壤中化学元素分布模式的驱动机制 [J]. *地学前缘*, 2019, **26**(6): 159-191.
Cheng H X, Peng M, Zhao C D, *et al.* Epigenetic geochemical dynamics and driving mechanisms of distribution patterns of chemical elements in soil, Southwest China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, **26**(6): 159-191.
- [31] DZ/T 0258-2014, 多目标区域地球化学调查规范 (1:250000)

- [S].
- [32] Buat-Menard P, Chesselet R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, **42**(3): 399-411.
- [33] Kara M, Dumanoglu Y, Altok H, *et al.* Spatial distribution and source identification of trace elements in topsoil from heavily industrialized region, Aliaga, Turkey [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, **186**(10): 6017-6038.
- [34] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(6): 611-627.
- [35] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [36] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(2): 112-115.
- Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, *et al.* Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **31**(2): 112-115.
- [37] Alleman L Y, Lamaison L, Perdrix E, *et al.* PM₁₀-metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **96**(4): 612-625.
- [38] Pekey H, Dogan G. Application of positive matrix factorisation for the source apportionment of heavy metals in sediments: a comparison with a previous factor analysis study [J]. *Microchemical Journal*, 2013, **106**: 233-237.
- [39] Schaefer K, Einax J W. Source apportionment and geostatistics: an outstanding combination for describing metals distribution in soil [J]. *CLEAN-Soil Air Water*, 2016, **44**(7): 877-884.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] USEPA. EPA Positive Matrix Factorization 5.0 Fundamentals and User Guide [EB/OL]. [https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-](https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-guide) guide, 2014-04-01.
- [43] Chavent M, Guégan H, Kuentz V, *et al.* PCA- and PMF-based methodology for air pollution sources identification and apportionment [J]. *Environmetrics*, 2009, **20**(8): 928-942.
- [44] Jang E, Alam M S, Harrison R M. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 271-285.
- [45] Guan Q Y, Wang F F, Xu C Q, *et al.* Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: a case study in Hexi Corridor, northwest China [J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 189-197.
- [46] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [47] 何邵麟, 陈武, 刘应忠, 等. 贵阳市土壤地球化学背景与生态环境分析 [J]. *地球与环境*, 2015, **43**(6): 642-652.
- He S L, Chen W, Liu Y Z, *et al.* Geochemical background and ecologic environment of soil in Guiyang city, Guizhou province, China [J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(6): 642-652.
- [48] 冯新斌, 曹晓斌, 付学吾, 等. 环境地球化学研究近十年若干新进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, **40**(2): 253-289.
- Feng X B, Cao X B, Fu X W, *et al.* Some progresses in environmental Geochemistry study in China in the past decade [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, **40**(2): 253-289.
- [49] 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 等. 广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1514-1522.
- Ma H H, Peng M, Guo F, *et al.* Factors affecting the translocation and accumulation of cadmium in a soil-crop system in a typical karst area of Guangxi province, China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1514-1522.
- [50] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, *et al.* Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China [J]. *Environment International*, 2006, **32**(7): 883-890.
- [51] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, *et al.* Quantitative assessment of cadmium emission from zinc smelting and its influences on the surface soils and mosses in Hezhang County, Southwestern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(22): 4228-4233.
- [52] 沈新尹, 汪新福, 朱光华, 等. 土法炼锌对大气环境造成的铅、镉污染 [J]. *中国环境监测*, 1991, **7**(6): 8-9.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-ni, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xiao-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Julong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)