

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 窦建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
毫清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共附生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥肥施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

基于APCS-MLR和PMF模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析

马杰^{1,2}, 沈智杰³, 张萍萍^{1,2*}, 刘萍^{1,2}, 刘今朝⁴, 孙静^{1,2}, 王玲灵¹

(1. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147; 2. 农村生态与土壤监测技术研究中心, 重庆 401147; 3. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 4. 重庆市国土整治中心, 重庆 400020)

摘要:以重庆市南川区某煤矸山周边耕地土壤为研究对象,运用内梅罗指数法和地累积指数法分析土壤重金属污染水平和分布特征,并采用绝对因子得分-多元线性回归(APCS-MLR)和正定矩阵因子分解(PMF)模型,探析研究区土壤重金属来源及其贡献率。结果表明,下游区土壤中8项重金属均值含量均高于上游区,其中Cu、Ni和Zn含量显著高于上游区($P < 0.05$)。内梅罗综合污染指数表现为:下游区(1.22) > 上游区(0.95),重金属污染程度由大到小表现为: Cd > Cu > Hg、As、Pb、Cr、Ni和Zn。地累积指数由大到小表现为: Cd > As > Cu = Hg > Ni > Zn = Cr > Pb。源解析表明,研究区土壤中Cu、Ni和Zn主要受煤矸山堆存影响,APCS-MLR模型的贡献率分别为49.8%、94.5%和73.2%,PMF模型的贡献率分别为62.8%、62.2%和63.1%;Cd、Hg和As主要受农业和交通混合源影响,APCS-MLR模型的贡献率分别为49.8%、94.5%和73.2%,PMF模型的贡献率分别为62.8%、62.2%和63.1%;Pb和Cr主要受土壤母质等自然因素影响,APCS-MLR模型的贡献率分别为66.4%和94.7%,PMF模型的贡献率分别为42.7%和47.7%。APCS-MLR和PMF模型源解析结果基本一致。

关键词:煤矸山; 土壤; 重金属; 耕地; 绝对因子得分-多元线性回归(APCS-MLR); 正定矩阵因子分解(PMF)

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2192-12 DOI: 10.13227/j.hjks.202206045

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model

MA Jie^{1,2}, SHEN Zhi-jie³, ZHANG Ping-ping^{1,2*}, LIU Ping^{1,2}, LIU Jin-zhao⁴, SUN Jing^{1,2}, WANG Ling-ling¹

(1. Chongqing Ecological and Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China; 2. Rural Ecology and Soil Monitoring Technology Research Center, Chongqing 401147, China; 3. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 4. Chongqing Land Consolidation and Rehabilitation Center, Chongqing 400020, China)

Abstract: To analyze the pollution characteristics and source apportionment of heavy metal pollution in soil of farmland surrounding the Gangue Heap of Coal Mine in Nanchuan, Chongqing, the Nemerow pollution index and Muller index were used. Meanwhile, to investigate the sources and contribution rate of heavy metals in the soil, absolute principal component score-multiple linear regression receptor modeling (APCS-MLR) and positive matrix factorization (PMF) were employed. The results showed higher amounts of Cd, Hg, As, Pb, Cr, Cu, Ni, and Zn in the downstream area than those in the upstream area, and only Cu, Ni, and Zn showed significantly higher amounts in the downstream area than those in upstream area ($P < 0.05$). The comprehensive Nemerow pollution index was as follows: downstream area (1.22) > upstream area (0.95), and the degree of heavy metal pollution was: Cd > Cu > Hg, As, Pb, Cr, Ni, and Zn. The Muller pollution index showed: Cd > As > Cu = Hg > Ni > Zn = Cr > Pb. The pollution source analysis showed that Cu, Ni, and Zn were mainly affected by mining activities such as long-term accumulation of the gangue heap of coal mine, with the contribution rates of APCS-MLR being 49.8%, 94.5%, and 73.2%, respectively. Additionally, PMF contribution rates were 62.8%, 62.2%, and 63.1%, respectively. Cd, Hg, and As were mainly affected by agricultural activities and transportation activities, with APCS-MLR contribution rates of 49.8%, 94.5%, and 73.2% and PMF contribution rates of 62.8%, 62.2%, and 63.1%, respectively. Further, Pb and Cr were mainly affected by natural factors, with APCS-MLR contribution rates of 66.4% and 94.7% and PMF contribution rates of 42.7% and 47.7%, respectively. The results of source analysis were basically consistent between the APCS-MLR and PMF receptor models.

Key words: gangue heap; soil; heavy metal; farmland; absolute principal component score-multiple linear regression receptor modeling (APCS-MLR); positive matrix factorization (PMF)

煤炭作为我国基础能源,与社会经济发展密切相关,但在开采、洗选和利用过程中也带来较多负面影响,其中煤矸石的排放和堆存已成为较为突出的问题之一^[1,2]。据统计,我国煤矸石堆存量已超过70亿t,不仅造成大量土地资源浪费,而且长期露天堆放,对周边大气、水体和土壤等环境造成一系列危害^[3,4]。近年来,有研究表明,不同地区煤矸山对周边土壤重金属污染程度各不相同,但总体表现为

距煤矸山越近,污染程度越重^[5~7]。然而土壤污染具有复杂性和隐蔽性,除煤矸山影响外,还可能受到自然源、工业源、农业源和生活源等影响^[8]。因此,开

收稿日期: 2022-06-04; 修订日期: 2022-07-11

基金项目: 重庆市科技局科研机构绩效激励引导专项(cstc2022jxjl0262); 重庆市生态环境局项目(21C00344)

作者简介: 马杰(1986~),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为土壤和农村生态环境监测与评价, E-mail: pony312@qq.com

* 通信作者, E-mail: 1713205656@qq.com

展煤矸山周边土壤重金属污染源解析,对后续有针对性开展区域性土壤污染防治具有重要的现实意义。

当前土壤污染源解析方法较多,能区分污染源类型,并使解析结果定量化的方法主要有化学质量平衡法(chemical mass balance, CMB)、正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)和绝对因子得分-多元线性回归法(absolute principal component score-multiple linear regression receptor modeling, APCS-MLR)^[9]。其中,化学质量平衡法(CMB)应用条件较为严苛,需预知污染源信息,构建源成分谱,在实际应用中存在一定局限性;正定矩阵因子分解法(PMF)是在因子分析法基础上改进的新型源解析模型,能对因子分解矩阵进行非负约束,使结果更准确^[10,11];绝对因子得分-多元线性回归法(APCS-MLR)是主成分分析(PCA)和多元线性回归两种统计方法相结合的受体模型,以主成分分析(PCA)结果为基础,计算因子绝对真实得分(APCS),再结合多元线性回归计算污染源贡献率^[12,13]。APCS-MLR 和 PMF 模型均不需提前构建源成分谱,比 CMB 更方便高效,已广泛应用于大气、水和土壤污染源解析中^[14~16]。

目前,已有学者利用 PMF 和 APCS-MLR 模型对煤矿周边土壤重金属进行定量溯源解析,如孙锐等^[17]通过 PMF 模型解析发现,鄂尔多斯高原煤矿周边土壤重金属污染主要来自煤炭开采(23.3%)、化石燃料燃烧(42.4%)和大气交通混合(34.3%)。比拉力·依明等^[18]通过 PMF 模型解析发现,准东煤矿周围土壤重金属污染主要来自燃煤(20.8%)、交通运输(16.8%)、大气降尘(16.8%)、工业排放(27.7%)和自然因素(17.8%)。李家莹等^[19]通过 APCS-MLR 模型解析发现,亳州市涡北煤矿周边土壤 Zn(51.2%)和 Cd(33.4%)主要来自采矿和农业施肥,As(100%)主要来自农业施肥, Ni(89.4%)、Cr(97.1%)、Cu(82.0%)和 Pb(68.5%)主要来自自然因素,但针对煤矸山周边土壤重金属定量溯源解析报道较少。

重庆作为西南地区最老的煤炭工业基地,历史上煤矿的过度开采,遗留较多废弃煤矸山仍对周边环境持续造成影响。本文选取南川区某煤矸山周边耕地为研究对象,鉴于该煤矸山因排水不畅,在地表径流作用下在其东侧形成一积水坑,积水外溢可能对周边耕地造成污染,故将煤矸山和煤矸山周边积水作为“源”,周边耕地土壤作为“汇”,测定煤矸石、积水和耕地土壤中 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 含量,运用 PMF 和 APCS-MLR 模型开展源

解析,以期为区域土壤重金属污染防治提供科学支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

重庆市南川区属亚热带湿润季风气候,雨热同季,年降雨量为 1 245 mm。研究区位于南川区西南部,区内有煤矸山一座,占地面积约 0.8 hm²,高约 10 m,现存废渣 3 万 t,2010 年因煤矿关闭而停止排矸,已堆存 20 a。煤矸山紧靠井口,原煤通过井口一侧的国道外运,煤矸石则就地堆放。煤矸山东西两侧地势较高,以林地为主,仅南北方向地势相对平坦,总体呈北高南低,且有成片旱地,以种植玉米为主,土壤类型为黄壤,土壤质地为壤土。煤矸山因缺少排水设施,东侧逐步形成一积水坑,占地面积约 0.8 hm²,平均水深 0.3 m,受煤矸石浸出影响,积水坑水体呈黄褐色,积水坑南侧地势较低,可能受地表径流影响,而北侧雨季期间部分耕地会被淹没,因此将研究区细分为可能受地表径流影响的下游区和不受地表径流影响的上游区,面积分别为 15 hm² 和 25 hm² (图 1)。此外,研究区周边 1 km 范围内无其他工业、矿业污染源。

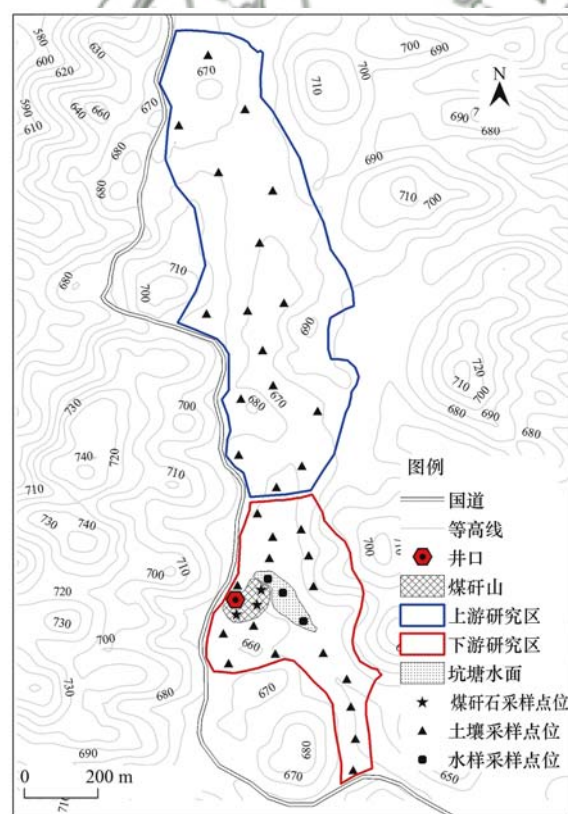


图 1 研究区区位及采样点分布示意

Fig. 1 Location of the study area and distribution of sampling

1.2 样品采集和测定

重庆地处丘陵山区,耕地破碎化程度高,为保障

研究区点位具有代表性,故在每个耕作台面布设 1 个土壤采样点,最终在上游区和下游区各布设 16 个点(图 1),相邻点位间距为 100 ~ 200 m 之间. 现场采样用双对角线 5 点混合法采集 0 ~ 20 cm 表层土壤装入聚乙烯塑料密封袋,贴好样品标签,用 GPS 记录采样点位坐标信息. 土壤样品带回实验室经自然风干后,将测定 pH 的土壤过 2 mm 孔径筛,按 HJ 962-2018 要求^[20],用酸度计(SevenExcellence)测定;将测定 Cd 和 Hg 的土壤过 0.150 mm 孔径筛, Cd 按照 GB/T 17141-1997 要求^[21],经盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解后,用石墨炉火焰原子吸收分光光度计(ZEEnit700P)测定; Hg 按照 GB/T 22105.1-2008 要求^[22],经硝酸-盐酸混合试剂在沸水浴中加热消解后,用原子荧光光度计(AFS-9750)测定;将测定 As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的土壤过 0.075 mm 孔径筛,按照 HJ 780-2015 要求^[23],用 X 射线荧光光谱仪(S8 TIGER)测定.

此外,分别在煤矸山北部、中部和南部各采集 1 个表层煤矸石样品,带回实验室经自然风干后,研磨过 0.150 mm 孔径筛,采用微波消解法进行预处理, Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As 按 HJ 781-2016 要求^[24],用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES Icap6300Radial)测定, Hg、As 按 HJ 702-2014 要求^[25],用原子荧光光度计(AFS-9750)测定. 土壤和煤矸石样品分析测试条件均满足标准分析方法质量保证与质量控制要求. 在煤矸山东侧积水坑北部、中部和南部各采集 1 个水样监测(图 1), pH 用 pH 计现场测定;测定重金属项目的水样用聚乙烯采水器采集,装至 1 000 mL 聚乙烯塑料瓶中,贴好样品标签,用 GPS 记录采样点位坐标信息,低温避光保存带回实验室 24 h 内完成分析. 其中 Hg 和 As 按照 HJ694-2014 要求^[26],用原子荧光光谱仪(Kylin S18)测定, Cd、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 按照 HJ700-2014 要求^[27],用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP RQ)测定.

2021 年 8 月完成土壤样品、水样和煤矸石样品

采集,其中土壤和煤矸石样品在 1 个月内完成分析测试,水样在 3 d 内完成分析测试. 土壤样品、水样和煤矸石样品的分析测试条件均满足标准分析方法质控要求.

1.3 评价方法

1.3.1 内梅罗指数法

内梅罗指数法是常用的土壤污染评价方法,兼顾单因子污染指数 P_i 的平均值和最高值^[28],如式(1)和式(2):

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

$$P_N = \sqrt{\frac{(C_i/S_i)_{\max}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中, P_i 为土壤重金属 i 污染指数; C_i 为土壤重金属 i 实测值; S_i 为土壤重金属 i 评价参比值; $(C_i/S_i)_{\max}$ 和 $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 分别表示土壤重金属 i 污染指数的最大值与均值; P_N 为综合污染指数. 评价参比值采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018)中的风险筛选值(表 1). 单因子污染指数 P_i 分为无污染($P_i \leq 1$)、轻微污染($1 < P_i \leq 2$)、轻度污染($2 < P_i \leq 3$)、重度污染($3 < P_i \leq 5$)和极强污染($P_i > 5$) 5 个等级. 综合污染指数 P_N 分为安全($P_N \leq 0.7$)、警戒限($0.7 < P_N \leq 1.0$)、轻污染($1.0 < P_N \leq 2.0$)、中污染($2.0 < P_N \leq 3.0$)和重污染($P_N > 3.0$) 5 个等级.

1.3.2 地累积指数法

地累积指数法同样是常用的土壤污染评价方法,兼顾地质背景和人为活动的影响^[29],如式(3):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / KB_n \quad (3)$$

式中, I_{geo} 为地累积指数; C_n 为土壤重金属 n 的实测值; B_n 为土壤重金属 n 的背景参比值; K 为成岩作用可能对背景值的影响(一般取 1.5). 背景参比值为重庆土壤背景值(表 1)^[30]. 地累积指数分为无污染($I_{\text{geo}} < 0$)、轻度污染($0 \leq I_{\text{geo}} < 1$)、偏中污染($1 \leq I_{\text{geo}} < 2$)、中度污染($2 \leq I_{\text{geo}} < 3$)、偏重污染($3 \leq I_{\text{geo}} < 4$)、重污染($4 \leq I_{\text{geo}} < 5$)和严重污染($I_{\text{geo}} \geq 5$) 这 7 个等级.

表 1 农用地土壤污染风险筛选值和背景值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Risk screening values and regional background values of agricultural soils/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项目	风险筛选值				背景值
	$\text{pH} \leq 5.5$	$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$	$6.5 < \text{pH} \leq 7.5$	$\text{pH} > 7.5$	
Cd	0.3	0.3	0.3	0.6	0.11
Hg	1.3	1.8	2.4	3.4	0.06
As	40	40	30	25	5
Pb	70	90	120	170	26
Cr	150	150	200	250	80
Cu	50	50	100	100	26
Ni	60	70	100	190	32
Zn	200	200	250	300	80

1.4 评价方法

1.4.1 绝对因子得分-多元线性回归 (APCS-MLR) 模型

绝对因子得分-多元线性回归 (APCS-MLR) 模型是利用主成分分析 (PCA) 获取绝对主成分因子得分 (APCS), 再将 APCS 作为自变量, 各重金属含量为因变量进行多元线性回归分析, 计算出不同污染源贡献率^[31]. 具体步骤如下.

首先, 对各重金属含量数据标准化, 如式(4):

$$Z_{ij} = (C_{ij} - \bar{C}_j) / \delta_j \quad (4)$$

其次, 引入 1 个浓度为 0 的人为样本, 计算各重金属 0 浓度样本的因子分数, 如式(5):

$$Z_{j0} = \frac{0 - \bar{C}_j}{\delta_j} = -\frac{\bar{C}_j}{\delta_j} \quad (5)$$

最后, 由主因子得分减去 0 浓度样本因子分数得到每个样本的 APCS; 将 APCS 作为自变量, 各重金属含量为因变量进行多元线性回归分析, 利用回归系数计算各污染源对土壤重金属的贡献量, 如式(6):

$$C_j = b_{j0} + \sum_{p=1}^P (b_{pj} \times \text{APCS}_p) \quad (6)$$

式中, Z_{ij} 为第 i 个样本中 j 种重金属含量标准化值; C_{ij} 为第 i 个样本中 j 种重金属含量; $\bar{C}_j$ 为 j 种重金属平均含量; δ_j 为 j 种重金属标准偏差; Z_{j0} 为重金属元素 j 的 0 浓度样本; C_j 为 j 种重金属平均含量; b_{j0} 为 j 种重金属多元回归的常数项; b_{pj} 为污染源 p 对 j 种重金属的回归系数; APCS_p 是绝对主成分因子得分; P 为污染源个数; $b_{pj} \times \text{APCS}_p$ 为污染源 p 对 C_j 的贡献率.

1.4.2 正定矩阵因子分解 (PMF) 模型

正定矩阵因子分解 (PMF) 模型是将重金属元素含量矩阵分解为因子贡献和因子残差矩阵, 然后基于各个重金属污染源的确定不同因子的贡献率^[32]. 如式(7):

$$\mathbf{X}_{ij} = \sum_{k=1}^p (\mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij}) \quad (7)$$

式中, $\mathbf{X}_{ij}$ 为第 i 个样本中 j 种重金属含量; $\mathbf{f}_{kj}$ 为 j 种重金属在源 k 中的含量; $\mathbf{g}_{ik}$ 为源 k 对第 i 个样本的贡献; $\mathbf{e}_{ij}$ 为残差矩阵.

PMF 模型通过加权最小二乘法进行限定和迭代计算, 不断分解矩阵 $\mathbf{X}$, 选择最优的矩阵 $\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{F}$, 得到最小目标函数 Q ^[18]. 如式(8):

$$Q = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \left(\frac{\mathbf{X}_{ij} - \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj}}{\mathbf{u}_{ij}} \right)^2 \quad (8)$$

当重金属含量低于或等于 MDL 时, $\mathbf{u}_{ij}$ 计算如

式(9):

$$\mathbf{u}_{ij} = (5/6) \text{MDL} \quad (9)$$

当重金属含量超过相应的 MDL 时, $\mathbf{u}_{ij}$ 计算如式(10):

$$\mathbf{u}_{ij} = \sqrt{(\text{RSD} \times \mathbf{X}_{ij})^2 + \text{MDL}^2} \quad (10)$$

式中, $\mathbf{u}_{ij}$ 为第 i 个样本中 j 种重金属含量的不确定性大小; RSD 为重金属含量的相对标准偏差; MDL 为方法检出限, Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 检出限分别为 0.01、0.002、2.0、2.0、3.0、1.2、1.5 和 2.0 mg·kg⁻¹.

1.5 数据处理

数据统计由 Excel 2013 完成, 相关性分析、主成分分析 (PCA) 和绝对因子得分-多元线性回归 (APCS-MLR) 由 SPSS 24.0 完成, 正定矩阵因子分解 (PMF) 由 EPA PMF 5.0 完成, 地统计分析由 ArcGIS 10.2 完成.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量特征

研究区土壤 pH 值和重金属含量统计结果如表 2 所示. 上游区和下游区土壤 pH 均值分别为 5.5 和 6.3, 不存在显著差异 ($P > 0.05$); 上游区土壤 8 项重金属均值含量均低于下游区, 其中 Cu、Ni 和 Zn 含量存在显著差异 ($P < 0.05$). 与土壤背景值相比, 上游区和下游区土壤 8 项重金属均值都高于背景值, 其中上游区土壤高出倍数表现为: Cd > Hg = As > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni; 下游区土壤高出倍数表现为: Cd > Cu > Hg > As > Ni > Zn > Cr > Pb, 说明研究区土壤 Cd、Cu、Hg 和 As 累积程度相对较高.

从变异系数 (CV) 来看, 除上游区 Cd 和 Cr 变异系数略高于下游区外, 其他 6 项重金属均表现为上游区变异系数低于下游区, 说明下游区土壤受到人为活动影响更大. 按照变异系数大小分为弱变异 ($\text{CV} < 15\%$)、中等变异 ($15\% \leq \text{CV} < 36\%$) 和强变异 ($\text{CV} \geq 36\%$) 这 3 个等级^[33]. 其中上游区土壤中 Hg、Pb、Cr 和 Cu 表现为弱变异 ($\text{CV} < 15\%$), 下游区土壤中 Pb 和 Cr 表现为弱变异 ($\text{CV} < 15\%$); 其他重金属均表现为中等变异 ($15\% \leq \text{CV} < 36\%$), 说明总体上 Pb 和 Cr 受人为活动影响相对较小.

利用 ArcGIS 10.2 反距离加权插值 (IDW) 分析, 土壤重金属含量空间分布如图 2 所示. 除 Cr 空间分布无明显规律外, 其他 7 项重金属土壤含量均表现为下游区高于上游区, 且煤矸山和积水坑周边 100 m 范围内土壤重金属含量相对较高, 说明煤矸山和积水坑在地表径流作用下对下游区有一定

表 2 土壤重金属含量统计情况¹⁾

Table 2 Statistical characteristics of heavy metal concentrations in soil										
区域	统计	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
上游区土壤 (n = 16)	最小值	4. 4	0. 21	0. 13	9. 44	26. 4	91. 0	44. 8	24. 4	81. 2
	最大值	7. 8	0. 54	0. 19	17. 4	37. 7	141	75. 7	52. 3	159
	平均值	5. 5a	0. 34a	0. 15a	12. 5a	31. 5a	120a	56. 5a	35. 7a	97. 3a
	变异系数	20. 3	32. 3	12. 3	20. 0	10. 0	14. 1	14. 1	22. 3	20. 3
下游区土壤 (n = 16)	最小值	4. 5	0. 31	0. 10	9. 17	28. 8	97. 0	44. 4	38. 0	90. 1
	最大值	8. 0	0. 86	0. 32	23. 3	43. 8	137	112	86. 7	189
	平均值	6. 3a	0. 49b	0. 18a	14. 6a	34. 3a	122. 3a	83. 1b	67. 4b	147b
	变异系数	20. 9	30. 7	31. 7	31. 8	13. 0	9. 8	23. 2	22. 3	20. 1

1) 不同小写字母表示存在显著差异($P < 0.05$); pH 无量纲,其余数值单位 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数单位为%

影响.

2.2 煤矸石和水样重金属含量特征

研究区煤矸石和积水坑水样重金属含量统计结果分别见表3和表4.煤矸石pH均值为5.8,8项重金属均值含量大小表现为:Cr>Zn>Cu>Ni>Pb>As>Cd>Hg.水样pH均值为2.9,Hg均未检出,其他7项重金属均值含量大小表现为:Zn>Ni>Cu>Cr>Pb>Cd>As.与《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)相比,水样pH值不在6~9的标准限值范围内,重金属元素均达到Ⅲ类水质要求.罗海波等^[34]研究表明,受煤矸石堆场地表径流影响,邻近的水体pH值偏低,在2.46~2.82之间,与本研究的结果一致.其原因在于风化的煤矸石在降雨淋溶作用下 SO_4^{2-} 浓度会维持较高水平,与煤矸石浸出的Fe、Mn、Cu、Zn等作用,产生持续氧化产酸过程,从而降低水体pH^[35,36].此外,有研究表明,煤矸

山在地表径流影响下,会导致周边水体重金属含量升高,因为煤矸石中大部分重金属均能在浸泡初期快速释放^[37],这与水样和煤矸石中Zn、Cu和Ni含量均相对较高的监测结果基本一致.由于研究区煤矸山周边未修筑排水设施,导致排水不畅形成了0.8 hm²的积水坑.因此,推测水样中重金属含量受到煤矸石堆存的影响.雨季时随着积水坑汇水面积增大,导致周边耕地受淹,并通过地表径流持续影响下游,调查还发现,旱季时农户存在用积水坑中的水进行浇灌.研究表明,利用煤矸石浸出水和渗滤液等灌溉会导致土壤重金属的累积^[38,39],这也就解释了下游区土壤8项重金属均值含量均高于上游区,且煤矸石和水样中Zn、Ni和Cu含量相对较高,而下游区土壤中Cu、Ni和Zn也显著高于上游区.综上,推定下游区土壤重金属含量较高与煤矸山堆存有关.

表 3 煤矸石样品重金属含量统计情况¹⁾

Table 3 Statistical characteristics of heavy metal concentrations in gangue										
区域	统计	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
煤矸山矸石 (n = 3)	最小值	5. 3	0. 19	0. 308	11. 3	40. 4	112	68. 0	30. 1	89. 6
	最大值	6. 3	0. 36	0. 438	13. 7	47. 9	153	72. 0	38. 4	107
	平均值	5. 8	0. 26	0. 368	12. 9	43. 4	135	70. 2	35. 5	101
	变异系数	8. 0	33. 2	17. 9	10. 6	9. 1	15. 6	2. 9	13. 1	8. 1

1) pH 无量纲,其余数值单位 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数单位为%

表 4 积水坑水样重金属含量统计情况¹⁾

Table 4 Statistical characteristics of heavy metal concentrations in water										
区域	统计	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
积水坑水样 (n = 3)	最小值	2. 8	$3. 4 \times 10^{-4}$	ND	$8. 2 \times 10^{-4}$	$3. 4 \times 10^{-3}$	$2. 1 \times 10^{-2}$	$4. 1 \times 10^{-2}$	0. 12	0. 31
	最大值	2. 9	$1. 5 \times 10^{-3}$	ND	$1. 1 \times 10^{-3}$	$6. 6 \times 10^{-3}$	$2. 5 \times 10^{-2}$	$7. 7 \times 10^{-2}$	0. 20	0. 36
	平均值	2. 9	$9. 3 \times 10^{-4}$	ND	$9. 1 \times 10^{-4}$	$5. 5 \times 10^{-3}$	$2. 3 \times 10^{-2}$	$6. 1 \times 10^{-2}$	0. 17	0. 34
	变异系数	2. 0	63. 2	ND	14. 6	33. 1	9. 2	29. 9	24. 3	8. 1

1) ND 表示未检出,pH 无量纲,其余数值单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,变异系数单位为%

2.3 土壤重金属污染评价

2.3.1 内梅罗指数法

内梅罗指数法评价表明,上游区土壤重金属综合污染指数 P_N 均值为0.95,评价为警戒线;下游区

土壤重金属综合污染指数 P_N 均值为1.22,评价为轻污染.各重金属元素评价结果如图3所示,其中上游区土壤Cd和Cu为主要污染物,Cd表现为轻度污染($2 < P_i \leq 3$,占比6.3%),轻微污染($1 < P_i \leq 2$,占

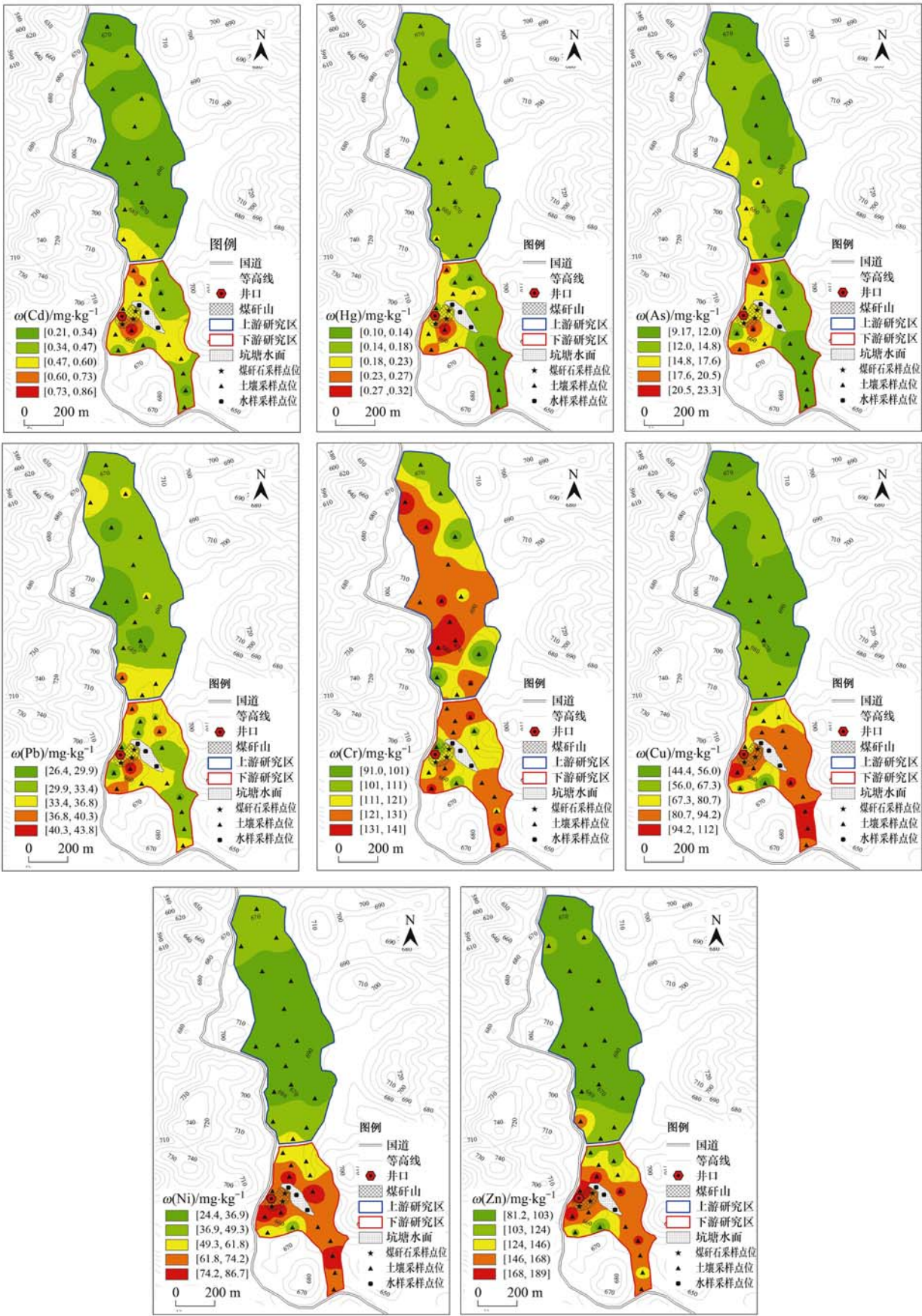


图2 土壤重金属含量空间分布

Fig. 2 Spatial distributions of heavy metal content in soil

比 43.7%), 无污染($P_i \leq 1$, 占比 50.0%); Cu 表现为轻微污染($1 < P_i \leq 2$, 占比 56.3%), 无污染($P_i \leq 1$, 占比 43.7%); 其他 6 项重金属均评价为无污染($P_i \leq 1$); 下游区土壤 Cd 和 Cu 为主要污染物, 轻度污染($2 < P_i \leq 3$, 均占比 12.5%), 轻微污染($1 < P_i \leq 2$, 分别占比 56.2% 和 50.0%), 无污染($P_i \leq 1$, 分别占比 31.3% 和 37.5%); 其他 6 项重金属均评价为无污染($P_i \leq 1$). 综上, 研究区土壤重金属污染表现为: Cd > Cu > Hg、As、Pb、Cr、Ni 和 Zn, 区域污染程度表现为: 下游区 > 上游区. 因此, 应加强对 Cd 和 Cu 的污染防治.

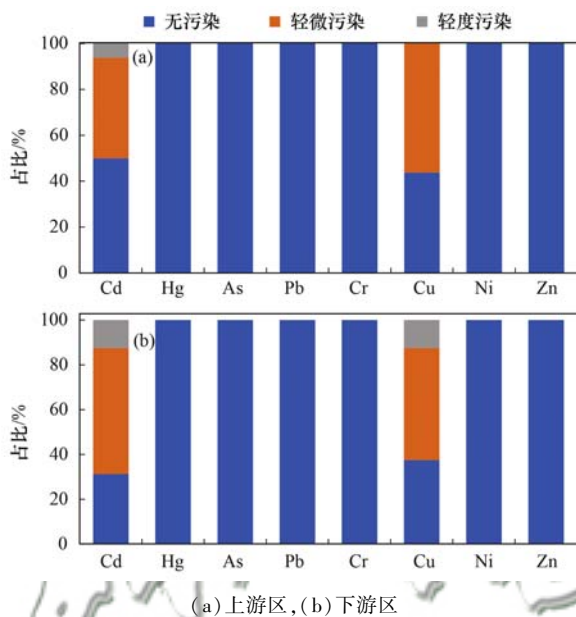


图 3 土壤污染单因子指数评价结果

Fig. 3 Statistical results of single-factor pollution in soil

2.3.2 地累积指数法

地累积指数法评价结果如图 4 所示. 上游区土壤 Cd 累积污染最重, 评价为偏中污染($1 \leq I_{geo} < 2$, 占比为 56.3%) 和轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 占比为 43.8%); 其次是 As 和 Hg, 评价为偏中污染($1 \leq I_{geo} < 2$, 占比分别为 31.2% 和 25.0%) 和轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 占比分别为 68.8% 和 75.0%); 再次是 Cu, 评价为轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 占比为 100%); 最后是 Cr、Ni、Zn 和 Pb, 评价为轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 占比分别为 56.2%、12.5%、6.2% 和 6.2%). 下游区土壤 Cd 累积污染最重, 评价为中度污染($2 \leq I_{geo} < 3$, 占比 12.5%), 偏中污染($1 \leq I_{geo} < 2$, 占比 68.8%), 轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 占比 18.7%); 其次是 Cu、Hg 和 As, 评价为偏中污染($1 \leq I_{geo} < 2$, 分别占比 62.5%、37.5% 和 37.5%), 轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 分别占比 37.5%、62.5% 和 62.5%); 最后是 Ni、Zn、Cr 和 Pb, 评价为轻度污染($0 \leq I_{geo} < 1$, 分别占比 87.5%、81.2%、31.2% 和 18.8%). 综上, 研

究区土壤重金属累积污染程度表现为: Cd > As > Cu = Hg > Ni > Zn = Cr > Pb. 区域累积程度表现为: 下游区 > 上游区.

虽然按单因子评价 Hg、As、Ni 和 Zn 均为无污染, 未超风险筛选值, 但按地质累积指数评价已出现明显累积, 说明受到一定人为活动影响, 应加强 Hg、As、Ni 和 Zn 的关注和长期监测, 分析趋势变化规律, 做好土壤优先保护. 此外, 上游区 Cu、Ni 和 Zn 污染累积程度远低于下游区, 如前所述与煤矸山堆存和积水有关, 故应开展相应整治, 防止持续对下游区土壤造成污染.

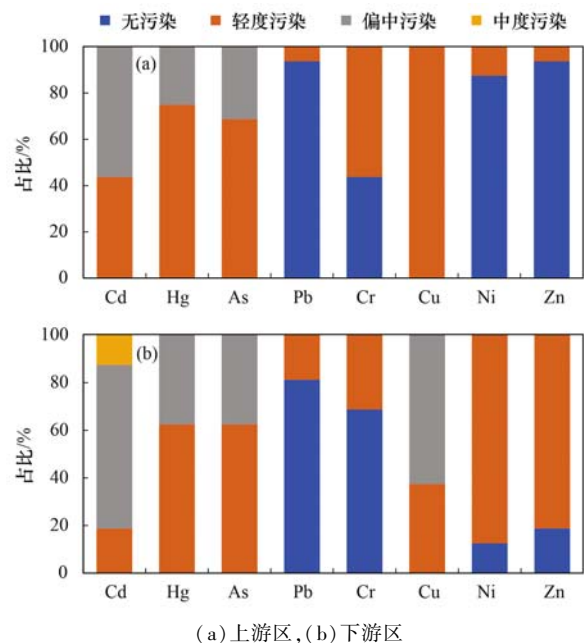


图 4 地累积指数法评价结果统计

Fig. 4 Statistical results of Muller index in soil

2.3.3 土壤重金属含量相关性分析

相关性分析能反映土壤重金属元素之间关联情况, 可用于推定土壤污染来源^[40], 分析结果如表 5 所示, 土壤中 Hg 和 As 存在显著正相关关系($r = 0.731$, $P < 0.01$), 可能存在相同或相似污染源; Cu、Ni 和 Zn 之间存在显著正相关关系, 可能存在相同或相似污染源(r 在 0.808 ~ 0.907 之间, $P < 0.01$); Cd 与 Hg、As、Cu、Ni、Zn 均存在显著正相关关系, 说明 Cd 可能受两种及以上污染源的影响; Cr 和 Pb 存在显著相关关系($r = 0.445$, $P < 0.05$), 可能存在相同或相似污染源.

2.4 土壤重金属来源解析

2.4.1 绝对因子得分-多元线性回归法 (APCS-MLR)

根据 KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) 统计值和 Bartlett's 球体检验, 结果分别为 0.649 和 0.001, 表明可进一步对其进行主成分分析. 结合相关性分析

结果,设置主因子数为 3,一般把因子负荷分为强负荷(>0.75)、中等负荷(0.5~0.75)和弱负荷(0.3~0.5)这 3 个等级^[41]. 结果见表 6,前三因子累积占比达 85.5%,第一主因子占比为 43.2%,主要重金属元素是 Cu、Ni 和 Zn,元素方差最大正交旋转后的第一主因子正负荷系数分别为 0.936、0.962 和 0.946,均为强负荷. 第二主因子占比为 27.5%,主要重金属元素是 Cd、Hg 和 As,元素方差最大正交旋转后的第二主因子正负荷系数分别为 0.637、0.918

和 0.882,其中 Hg 和 As 为强负荷,Cd 为中等负荷,此外 Cd 第一主因子正负荷系数为 0.597,略低于第二主因子正负荷系数,说明 Cd 受第二主因子和第一主因子共同影响. 第三主因子占比为 19.7%,主要重金属元素是 Pb 和 Cr,元素方差最大正交旋转后的第三主因子正负荷系数分别为 0.795 和 0.907,Pb 和 Cr 均为强负荷. 此外 Pb 第二因子正负荷系数为 0.331,表现为弱负荷,说明第二因子对 Pb 也有一定影响.

表 5 土壤重金属含量相关性分析结果¹⁾

Table 5 Correlation between the heavy metals in soil

	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Cd	1							
Hg	0.527 **	1						
As	0.487 **	0.731 **	1					
Pb	0.250	0.297	0.445 *	1				
Cr	0.082	0.002	0.240	0.508 **	1			
Cu	0.411 *	-0.051	-0.139	0.106	0.156	1		
Ni	0.575 **	0.152	0.069	0.213	0.050	0.885 **	1	
Zn	0.637 **	0.166	0.108	0.005	-0.088	0.808 **	0.907 **	1

1) * 表示显著相关性 $P < 0.05$, ** 表示显著相关性 $P < 0.01$

表 6 主因子影响因素

Table 6 Influence factors of the principal factors

项目	旋转后载荷系数		
	第一主因子	第二主因子	第三主因子
Cd	0.597	0.637	0.046
Hg	0.046	0.918	0.007
As	-0.046	0.882	0.276
Pb	0.071	0.331	0.795
Cr	0.016	-0.034	0.907
Cu	0.936	-0.164	0.145
Ni	0.962	0.098	0.087
Zn	0.946	0.166	-0.127

利用绝对因子得分-多元线性回归法 (APCS-MLR) 分析结果显示,Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 拟合度 R^2 分别为 0.77、0.85、0.85、0.75、0.83、0.92、0.94 和 0.93. 8 项重金属拟合度 R^2 均在 0.75 以上.

计算各土壤重金属来源及贡献率,结果如图 5 所示. Cu、Ni 和 Zn 主要受第一主因子影响,贡献率分别为 75.2%、83.9% 和 76.3%,有研究表明,煤矸石长期堆存,会在自然条件下发生淋溶,使重金属以硫酸盐形式析出^[42],结合煤矸石监测数据,推测积水坑中水样 Cu、Ni 和 Zn 含量较高与这一因素有关. 根据前述调查结果,雨季由于排水不畅,会使积水坑水面上涨,周边耕地受淹,并通过地表径流持续影响下游,旱季农户存在用积水坑中的水浇灌行为,从而导致土壤中重金属含量增加,结合下游区土壤中 Cu、Ni 和 Zn 显著高于上游区,且 Cu、Ni 和 Zn 之间存在显著正相关关系,说明 Cu、Ni 和 Zn 存在

同一污染源. 因此,推断第一主因子主要受煤矸山堆存影响.

Cd、Hg 和 As 主要受第二主因子影响,贡献率分别为 49.8%、94.5% 和 73.2%,积水坑中水样 Cd 和 As 含量偏低,Hg 未检出,且上游区 Cd、Hg 和 As 含量与下游区并不存在显著差异性,说明第二主因子并非主要受煤矸山堆存的影响. 有研究表明,长期施肥会导致土壤中 Cd、Hg、As、Pb、Cr 等重金属积累^[43,44]. 研究区以旱地为主,主要种植玉米和蔬菜,主要施用磷肥和氮肥. 陈芳等^[45] 在 12 a 长期定点施磷氮肥条件下发现,土壤重金属增长量大小为: Hg (225%) > Cd (128%) > Pb (112%) > As (109%),其中,磷矿石是磷肥的主要原料,常含有重金属等各种污染物质,故长期施磷肥是重金属在土壤中累积主要原因^[45,46]. 此外,该煤矿在 2010 年停产前,开采近 30 年,原煤从井口装车外运,井口西侧的国道是煤炭运输的主要交通干道,运输过程中也会存在原煤散落和扬尘等情况. 有研究表明,交通干道周边土壤重金属含量可能偏高,如柴磊等^[47] 对兰州耕地土壤重金属来源解析发现 Pb 和 Cd 污染以交通运输源为主,贡献率分别为 52.4%、50.7%. 因此,推断第二主因子为混合源,Cd、Hg 和 As 污染主要受施肥农业等活动影响和历史煤矿开采运输等交通源影响.

Pb 和 Cr 主要受第三主因子影响,贡献率分别为 66.4% 和 94.7%. 研究区 Pb 和 Cr 空间分布并无明显规律,且变异系数较小,地累积指数评价污染程

度最低,说明受人为活动影响相对较小.因此,推断第三主因子主要受土壤母质等自然因素影响,这与已有研究的结果一致^[48~50].

此外,马杰等^[51]利用 APCS-MLR 模型对距研究区 3 km 外的其他煤矸山研究发现,Pb 和 Cr 主要受土壤母质等自然因素影响与本研究结果一致,但其他 6 项重金属源解析结果存在一定差异,这可能与不同研究区土地利用方式、施肥种植习惯、煤矸山对周边耕地的污染途径等不同有关.因此,针对同一地域的不同研究区应按“一企一策”要求,逐个开展监测评估和溯源分析,以便后续有针对性地开展污染防治.

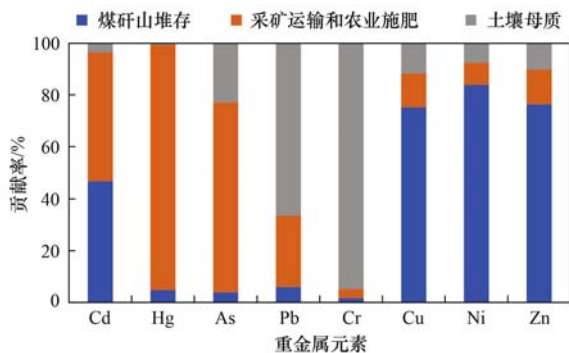


图5 APCS-MLR 模型土壤重金属污染源贡献率

Fig. 5 Source contribution ratios of heavy metals in soil based on APCS-MLR receptor model

2.4.2 正定矩阵因子分解法(PMF)

利用 EPA PMF 5.0 模型对研究区土壤 8 项重金属进行定量溯源解析,选择因子数为 3~7 进行迭代运算 20 次,结合研究区可能源成分谱信息,最终确定 4 个因子数.经运算,模型运行结果在第 10 次最佳, Q_{Robust} 和 Q_{true} 值均为 115.0,残差分析结果显示所有样本残差均在 -3~3 之间,说明模型结果具有一定可信度. Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 拟合度 R^2 分别为 0.99、0.90、0.83、0.63、0.87、0.93、0.98 和 0.88.除 Pb 外,其他 7 项重金属拟合度 R^2 均在 0.8 以上.

利用正定矩阵因子分解法(PMF)计算各土壤重金属来源及贡献率,结果如图 6 所示. PMF 模型因子 1 中 Cu、Ni 和 Zn 贡献率最高,分别为 38.3%、55.5% 和 42.6%;因子 2 中 Pb 和 Cr 贡献率最高,分别为 42.7% 和 47.7%.因子 1 和因子 2 分别与 APCS-MLR 模型第一主因子和第三主因子结果一致.因此,推定 PMF 模型中因子 1 主要受煤矸山堆存影响,因子 2 主要受土壤母质等自然因素影响.

因子 3 中 Cd、Hg 和 As 贡献率最高,分别为 38.3%、55.5% 和 42.6%,与 APCS-MLR 模型第二主因子结果一致,但 PMF 模型较 APCS-MLR 模型进

一步识别出因子 4.如图 6 所示,因子 4 为非主要因子,然而 Pb、Cd、Cr、Cu 和 Zn 的贡献率相对较高,分别为 30.7%、38.4%、20.7%、21.5% 和 11.3%.有研究表明,Pb 和 Cd 受交通源贡献率较大^[47],尤其是 Pb.曾庆庆等^[52]对贵州省某县辣椒种植区土壤重金属来源解析发现 Pb 污染交通源贡献率为 73.5%.再结合监测数据(表 3),煤矸石中 Cr、Cu 和 Zn 含量远高于其他重金属元素,在实际运输过程中存在原煤散落和扬尘等情况可能对土壤造成污染.故推定因子 4 受历史上采矿运输等交通源影响.由于 APCS-MLR 模型中识别出 Cd、Hg 和 As 污染主要受施肥等农业活动影响和历史上煤矿开采运输等交通源影响,并未分别识别出农业源和交通源的贡献率.而 PMF 模型则独立识别出交通源影响,故推定 PMF 模型中因子 3 受施肥等农业活动影响.综上,PMF 模型中 Cd、Hg 和 As 受农业源(因子 3)和交通源(因子 4)共同影响的贡献率分别为 62.8%、62.2% 和 63.1%.

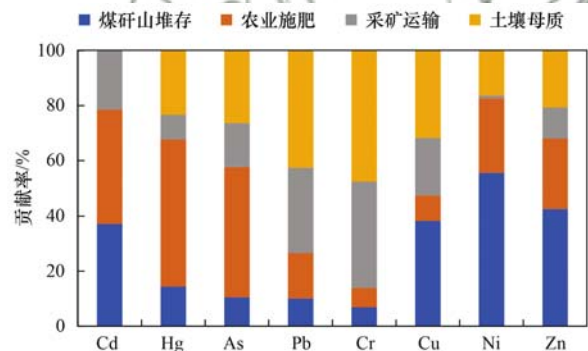


图6 PMF 模型土壤重金属污染源贡献率

Fig. 6 Source contribution ratios of heavy metals in soil based on PMF receptor model

2.4.3 两种方法源解析结果比较

从拟合度 R^2 来看,两种模型除 Pb 外,其他 7 项重金属拟合度 R^2 均大于 0.8,且 PMF 模型 Cd、Hg、Cr、Cu 和 Zn 略大于 APCS-MLR 模型,拟合度 R^2 越接近于 1 说明多元线性回归拟合度越好,总体上看两种模型预测含量与实测含量拟合良好,源解析结果均可靠.

从源解析结果来看,两种模型所得结果基本一致,其中 PMF 模型在因子设置为 4 时,效果最佳.解析结果为 Cu、Ni 和 Zn 主要受煤矸山堆存影响(因子 1);Pb 和 Cr 主要受土壤母质等自然因素影响(因子 2);Cd、Hg 和 As 主要受农业施肥影响(因子 3);并且解析出非主要因子(因子 4),即受采矿运输等交通源影响.而 APCS-MLR 模型仅识别出 3 种污染源,农业源和交通源作为混合源统一考虑.

从污染源贡献率来看,两种模型存在个别元素

贡献率差异较大的情况. 如 APCS-MLR 和 PMF 模型解析 Cr 受自然源影响贡献率分别为 94.7% 和 47.7%, 而研究区 Cr 均值含量约为背景值的 1.5 倍, 说明受到一定人为活动影响, PMF 模型解析结果更符合实际. 造成差异的原因可能在于 APCS-MLR 模型贡献率在计算过程中会出现负值, 为了提高源分配的准确性, 将所有负值人为转化为积极贡献, 而 PMF 模型在计算过程中可赋予每组数据一定的不确定性估计, 从而直接避免了因子载荷出现负值的情况, 因此有研究认为 PMF 模型在土壤重金属污染源解析上更具优势性^[12,14,53,54]. 但 PMF 模型没有提供确定合理因子个数的方法, 而 APCS-MLR 模型是以多元统计分析为基础, 能鉴别因子数量, 适用于土壤重金属污染源鉴别的需要^[9]. 故两种模型结合使用可以取长补短, 在土壤重金属源解析上相互验证, 使解析结果更加准确.

3 结论

(1) 下游区土壤 Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Zn 含量均值均高于上游区, 其中 Cu、Ni 和 Zn 含量存在显著差异 ($P < 0.05$). 积水坑水样中 Cu、Ni 和 Zn 含量也相对较高, 推断因煤矸山长期堆存, 重金属元素不断析出, 由于排水不畅在积水坑中不断累积, 在地表径流作用下持续影响下游区所致.

(2) 研究区综合污染指数表现为: 下游区 (1.22) > 上游区 (0.95), 土壤重金属污染以 Cd 和 Cu 为主, 污染程度由大到小表现为: Cd > Cu > Hg、As、Pb、Cr、Ni 和 Zn, 应重点加强对 Cd 和 Cu 的污染防治. 土壤重金属累积程度由大到小表现为: Cd > As > Cu = Hg > Ni > Zn = Cr > Pb, 其中 Cu、Ni 和 Zn 下游区累积程度远高于上游区, 推断与煤矸山堆存和积水有关, 应对其开展整治.

(3) APCS-MLR 模型识别出 3 个污染源, PMF 模型识别出 4 个污染源, 土壤中 Cu、Ni 和 Zn 主要受煤矸山堆存影响, APCS-MLR 模型的贡献率分别为 75.2%、83.9% 和 76.3%, PMF 模型的贡献率分别为 38.3%、55.5% 和 42.6%; Cd、Hg 和 As 主要受农业和交通混合源影响, APCS-MLR 模型的贡献率分别为 49.8%、94.5% 和 73.2%, PMF 模型的贡献率分别为 62.8%、62.2% 和 63.1%; Pb 和 Cr 主要受土壤母质等自然因素影响, APCS-MLR 模型的贡献率分别为 66.4% 和 94.7%, PMF 模型的贡献率分别为 42.7% 和 47.7%.

(4) APCS-MLR 和 PMF 模型源解析结果基本一致. APCS-MLR 模型在鉴别污染源类别有一定优势, 而 PMF 模型定量分析结果更符合实际. 因此, 两种

模型结合使用, 可以在源解析上相互验证, 使解析结果更加准确.

参考文献:

- [1] 殷腾飞. 煤炭工业高质量发展评价体系与路径研究文献综述[J]. 煤炭工程, 2021, 53(12): 179-183.
Yin T F. Literature review of evaluation system and path of coal industry's high-quality development[J]. Coal Engineering, 2021, 53(12): 179-183.
- [2] 周楠, 姚依南, 宋卫剑, 等. 煤矿矸石处理技术现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2020, 37(1): 136-146.
Zhou N, Yao Y N, Song W J, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2020, 37(1): 136-146.
- [3] 周新华, 舒悦, 周亮亮, 等. pH 值对碱性煤矸石碱度和重金属释放规律影响研究[J]. 安全与环境学报, 2022, 22(5): 2752-2758.
Zhou X H, Shu Y, Zhou L L, et al. Study on effects of pH value on alkalinity and heavy metal release of alkaline coal gangue[J]. Journal of Safety and Environment, 2022, 22(5): 2752-2758.
- [4] 吴钢, 魏东, 周政达, 等. 我国大型煤炭基地建设的生态恢复技术研究综述[J]. 生态学报, 2014, 34(11): 2812-2820.
Wu G, Wei D, Zhou Z D, et al. A summary of study on ecological restoration technology of large coal bases construction in China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(11): 2812-2820.
- [5] 丛鑫, 雷旭涛, 付玲, 等. 海州煤矿矸石山周边土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 地球与环境, 2017, 45(3): 329-335.
Cong X, Lei X T, Fu L, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soils around the gangue heap of Haizhou coal mine, China[J]. Earth and Environment, 2017, 45(3): 329-335.
- [6] Jiang X, Lu W X, Zhao H Q, et al. Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump[J]. Natural Hazards and Earth System Sciences, 2014, 14(6): 1599-1610.
- [7] Alekseenko V A, Bech J, Alekseenko A V, et al. Environmental impact of disposal of coal mining wastes on soils and plants in the Rostov Oblast, Russia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 261-270.
- [8] 霍明珠, 高秉博, 乔冬云, 等. 基于 APCS-MLR 受体模型的农田土壤重金属源解析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 978-986.
Huo M Z, Gao B B, Qiao D Y, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soil based on the APCS-MLR model[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 978-986.
- [9] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2219-2238.
Chen Y L, Weng L P, Ma J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2019, 38(10): 2219-2238.
- [10] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. 基于 PMF 模型及地统计法的乐安河中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.

- [11] 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.
- [12] 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 等. APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源[J]. 环境科学, 2022, **43**(5): 2476-2488.
Shen C Y, Yan Y, Yu R L, *et al.* APCS-MLR Combined with PMF model to analyze the source of metals in sediment of Xinglin Bay suburban watershed, Xiamen [J]. Environmental Sciences, 2022, **43**(5): 2476-2488.
- [13] 后希康, 张凯, 段平洲, 等. 基于 APCS-MLR 模型的沱河流域污染来源解析[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(10): 2350-2357.
Hou X K, Zhang K, Duan P Z, *et al.* Pollution source apportionment of Tuohe River based on absolute principal component score-multiple linear regression [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, **34**(10): 2350-2357.
- [14] 赵大双, 姜春露, 赵琦, 等. 基于 PMF 和 PCA-APCS-MLR 模型的煤矿区地下水多环芳烃分布特征及来源解析[J]. 地球与环境, 2022, **50**(5): 721-732.
Zhao D S, Jiang C L, Zhao Q, *et al.* Distribution characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater of a coal Mining area based on PMF and PCA-APCS-MLR model [J]. Earth and Environment, 2022, **50**(5): 721-732.
- [15] 孟利, 左锐, 王金生, 等. 基于 PCA-APCS-MLR 的地下水污染源定量解析研究[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3773-3786.
Meng L, Zuo R, Wang J S, *et al.* Quantitative source apportionment of groundwater pollution based on PCA-APCS-MLR [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3773-3786.
- [16] Li Y Y, Gao B, Xu D Y, *et al.* Hydrodynamic impact on trace metals in sediments in the cascade reservoirs, North China [J]. Science of the Total Environment, 2020, **716**: 136914.
- [17] 孙锐, 周晓芳, 陈阳, 等. 正定矩阵因子模型解析鄂尔多斯高原煤矿土壤重金属来源[J]. 科学技术与工程, 2021, **21**(16): 6937-6943.
Sun R, Zhou X F, Chen Y, *et al.* Positive definite matrix factor model analysis of the source of heavy metals in coal mine soils in the Ordos Plateau [J]. Science Technology and Engineering, 2021, **21**(16): 6937-6943.
- [18] 比拉力·依明, 阿不都艾尼·阿不里, 师庆东, 等. 基于 PMF 模型的准东煤矿周围土壤重金属污染及来源解析[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(9): 185-192.
Bilali Y M, Abdugheni A, Shi Q D, *et al.* Pollution and source identification of heavy metals in surrounding soils of Eastern Junggar Coalfield based on PMF model [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, **35**(9): 185-192.
- [19] 李家莹, 陈亚婷, 安燕飞, 等. 亳州市涡北煤矿周边农田土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 安徽农业大学学报, 2021, **48**(4): 641-647.
Li J Y, Chen Y T, An Y F, *et al.* Soil heavy metal pollution evaluation and sources analysis in the surrounding farmland of Guobei Coal Mine [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2021, **48**(4): 641-647.
- [20] HJ 962-2018, 土壤 pH 值的测定电位法[S].
- [21] GB/T 17141-1997, 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [22] GB/T 22105. 1-2008, 土壤质量总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法第 1 部分: 土壤中总汞的测定[S].
- [23] HJ 780-2015, 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法[S].
- [24] HJ 781-2016, 固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法[S].
- [25] HJ 702-2014, 固体废物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法[S].
- [26] HJ 694-2014, 水质汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法[S].
- [27] HJ 700-2014, 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法[S].
- [28] 李武艳, 朱从谋, 和雪滢, 等. 经济发达地区耕地景观格局对土壤重金属污染风险的影响分析[J]. 农业工程学报, 2021, **37**(16): 233-241.
Li W Y, Zhu C M, He X Y, *et al.* Impacts of cultivated land landscape patterns on the risk of soil heavy metal pollution in economically developed areas [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, **37**(16): 233-241.
- [29] 杨磊, 熊黑刚. 新疆准东煤田土壤重金属来源分析及风险评价[J]. 农业工程学报, 2018, **34**(15): 273-281.
Yang L, Xiong H G. Soil heavy metal sources analysis and risk evaluation of Zhundong coal mine in Xinjiang [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, **34**(15): 273-281.
- [30] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 2014, **21**(3): 265-306.
Chen H X, Li K, Li M, *et al.* Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China [J]. Earth Science Frontiers, 2014, **21**(3): 265-306.
- [31] 张旺, 高珍冉, 邵粤鹰, 等. 基于 APCS-MLR 受体模型的贵州喀斯特矿区水田土壤重金属源解析[J]. 农业工程学报, 2022, **38**(3): 212-219.
Zhang W, Gao Z R, Tai Y Y, *et al.* Source analysis of the heavy metals in paddy field soils in Karst mining areas of Guizhou using APCS-MLR receptor model [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, **38**(3): 212-219.
- [32] 刘玥, 郭文强, 武晔秋. 基于 PMF 模型的大同市城区公园地表灰尘中重金属污染评价及来源解析[J]. 环境化学, 2022, **41**(5): 1616-1628.
Liu Y, Guo W Q, Wu Y Q. Pollution assessment and source analysis of surface dust heavy metals in parks of Datong city based on positive matrix factorization model [J]. Environmental Chemistry, 2022, **41**(5): 1616-1628.
- [33] Sawut R, Kasim N, Maihemuti B, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China [J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 864-878.
- [34] 罗海波, 刘方, 邓为难, 等. 贵州省煤矸石堆场径流污染特征及其对溪流水质的影响[J]. 水土保持通报, 2010, **30**(4): 148-151.
Luo H B, Liu F, Deng W N, *et al.* Pollution characteristics of surface runoff from gangue yards in Guizhou province and its impacts on water quality of rivers [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2010, **30**(4): 148-151.
- [35] 刘方, 陈祖拥, 刘元生, 等. 植被自然恢复对煤矸石堆场 Fe/Mn 淋溶迁移的影响及其作用效果[J]. 水土保持通报, 2020, **40**(6): 181-186.

- Liu F, Chen Z Y, Liu Y S, *et al.* Effects of natural vegetation restoration on Fe/Mn leaching and migration in coal gangue yard [J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2020, **40** (6): 181-186.
- [36] 余运波, 汤鸣皋, 钟佐桑, 等. 煤矸石堆放对水环境的影响——以山东省一些煤矸石堆为例[J]. *地学前缘*, 2001, **8** (1): 163-169.
- Yu Y B, Tang M G, Zhong Z S, *et al.* The Influence of coal-mining waste piles on hydro-environment in Shandong province [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, **8**(1): 163-169.
- [37] 罗丽萍, 刘应冬, 范良千. 攀枝花地区煤矸石中重金属元素浸出行为[J]. *矿产综合利用*, 2021, (4): 59-65.
- Luo L P, Liu Y D, Fan L Q. Leaching behavior of main heavy metal from coal gangue in Panzhihua region [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, (4): 59-65.
- [38] 尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 等. 矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用[J]. *环境科学*, 2020, **41** (6): 2936-2941.
- Shang Y, Yang F L, Ning X, *et al.* Toxicity of soil leachate from coal gangue and its surrounding village of barley (*Hordeum vulgare*) [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (6): 2936-2941.
- [39] 万蕾, 张曼玉, 陆晟, 等. 污染水灌溉对土壤影响的研究进展及问题分析[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(5): 906-910.
- Wan L, Zhang M Y, Lu S, *et al.* Study progress on effect of polluted water irrigation on soil and problem analysis [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(5): 906-910.
- [40] 马杰, 张秀, 刘今朝, 等. 某铅锌尾矿库周边土壤重金属污染特征及其来源分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022, (6): 101-109.
- Ma J, Zhang X, Liu J Z, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in soils of a lead-zinc tailings pond [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022, (6): 101-109.
- [41] Liu C W, Lin K H, Kuo Y M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **313**(1-3): 77-89.
- [42] 杨妮, 季宏兵. 新化矿区煤矸石中微量元素赋存形态及浸出特征[J]. *地球与环境*, 2016, **44**(1): 36-46.
- Yang Y, Ji H B. A study on chemical forms and leaching characteristics of trace elements in coal gangue from Xinhua coal mine in Guizhou province, China [J]. *Earth and Environment*, 2016, **44**(1): 36-46.
- [43] 邢维芹, 冉永亮, 梁爽, 等. 施肥对土壤重金属的影响研究进展[J]. *河南农业科学*, 2010, (5): 129-133.
- [44] 江南, 平令文, 季晓慧, 等. 典型北方菜田常用肥料中重金属含量分析及污染风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(3): 521-529.
- Jiang N, Ping L W, Ji X H, *et al.* Content analysis and pollution risk assessment of heavy metal in common fertilizers in typical north vegetable fields [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(3): 521-529.
- [45] 陈芳, 董元华, 安琼, 等. 长期肥料定位试验条件下土壤中重金属的含量变化[J]. *土壤*, 2005, **37**(3): 308-311.
- Chen F, Dong Y H, An Q, *et al.* Variation of soil heavy metal contents in a long-term fertilization experiment [J]. *Soils*, 2005, **37**(3): 308-311.
- [46] 余垚, 朱丽娜, 郭天亮, 等. 我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1326-1331.
- Yu Y, Zhu L N, Guo T L, *et al.* Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1326-1331.
- [47] 柴磊, 王新, 马良, 等. 基于 PMF 模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J]. *中国环境科学*, 2020, **40** (9): 3919-3929.
- Chai L, Wang X, Ma L, *et al.* Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40** (9): 3919-3929.
- [48] 李杰, 朱立新, 战明国, 等. 南方典型丘陵区酸性土壤重金属地球化学分布特征及来源分异解析[J]. *地质学报*, 2016, **90**(8): 1978-1987.
- Li J, Zhu L X, Zhan M G, *et al.* The geochemical distribution characteristics and source analysis of heavy metals in the typical hilly acidic soil region of South China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1978-1987.
- [49] 王玉, 辛存林, 于爽, 等. 南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价: 以江西省兴国县西北部为例[J]. *环境科学*, 2022, **43**(9): 4756-4766.
- Wang Y, Xin C L, Yu S, *et al.* Evaluation of heavy metal content, sources, and potential ecological risks in soils of southern hilly areas: an example from northwestern Xingguo county, Jiangxi province [J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (9): 4756-4766.
- [50] 于林松, 万方, 范海印, 等. 姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(8): 4199-4211.
- Yu L S, Wan F, Fan H Y, *et al.* Spatial distribution, source apportionment, and ecological risk assessment of soil heavy metals in Jianghugongmi producing area, Shandong province [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4199-4211.
- [51] 马杰, 刘萍, 刘今朝, 等. 重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43** (12): 5698-5709.
- Ma J, Liu P, Liu J Z, *et al.* Pollution evaluation and quantitative traceability analysis of heavy metals in farmland soils around the gangue heap of coal mine, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5698-5709.
- [52] 曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 等. 贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(1): 102-113.
- Zeng Q Q, Fu T L, Zou H Q, *et al.* Spatial distribution characteristics and sources of heavy metals in soil in a pepper growing area of county in Guizhou Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(1): 102-113.
- [53] 于旦洋, 王颜红, 丁茯, 等. 近十年来我国土壤重金属污染源解析方法比较[J]. *土壤通报*, 2021, **52**(4): 1000-1008.
- Yu D Y, Wang Y H, Ding F, *et al.* Comparison of analysis methods of soil heavy metal pollution sources in China in last ten years [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, **52**(4): 1000-1008.
- [54] Yin X L, Xie Z Y, Wang W P, *et al.* Source apportionment of heavy metals in soil of Guangzhou: Comparison of three receptor models [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2021, **51**(11): 813-821.

CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qì, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-ping, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)