

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, 姜建平, 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, 刘焕武, 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^{1,2}, 姜登登^{1,2}, 温冰^{1,2}, 王磊^{1,2}, 石佳奇^{1,2}, 周艳^{1,2}*

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042; 2. 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要: 为探明铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染程度及人体健康风险, 在云南省某铅锌冶炼厂周边农田采集 56 个表层土壤(0~20 cm), 分析了土壤中 pH 和重金属 Pb、Cd、Zn、As、Cu 和 Hg 的含量, 对土壤重金属含量的污染程度、生态风险和概率健康风险进行了研究. 结果表明, 研究区土壤中 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 和 $\omega(\text{Hg})$ 的平均值分别为 4 413.93、6.89、1 672.76、44.45、47.61 和 0.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均超过云南省土壤背景值. Cd 的地累积指数(I_{geo})平均值为 0.24, 单因子污染指数(P_i)平均值为 30.42, 潜在生态风险指数(E_r)平均值为 1 312.60, 是研究区污染最重以及生态风险最高的重金属. 蒙特卡罗概率健康风险结果显示, 成人和儿童的非致癌风险指数(HI)分别为 $2.42\text{E}-01$ 和 $9.36\text{E}-01$, 儿童的非致癌风险超过控制值的比例为 36.63%; 成人和儿童的致癌风险指数(TCR)分别为 $6.98\text{E}-05$ 和 $5.93\text{E}-04$, 儿童的致癌风险超过控制值的比例为 86.85%; Cd 和 As 是造成致癌风险和非致癌风险的主要因素. 研究结果可为该区域实现精准风险管控和修复措施提供科学依据.

关键词: 铅锌冶炼; 农田土壤; 重金属污染; 生态风险; 概率健康风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2204-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205055

Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter

HUANG Jian-bo^{1,2}, JIANG Deng-deng^{1,2}, WEN Bing^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, SHI Jia-qi^{1,2}, ZHOU Yan^{1,2}*

(1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

Abstract: In order to identify the contamination and health risks of heavy metals in agricultural soils, a total of 56 surface soil samples (0-20 cm) were collected around a Pb-Zn smelter in Yunnan Province, and six heavy metals (Pb, Cd, Zn, As, Cu, and Hg) and pH were analyzed to assess heavy metal status, ecological risk, and probabilistic health risk. The results revealed that the average contents of six heavy metals (Pb: 4 413.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd: 6.89 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn: 1 672.76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, As: 44.45 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu: 47.61 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and Hg: 0.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) were higher than their background values in Yunnan Province. Cd had the highest mean geo-accumulation index (I_{geo}) of 0.24, the highest mean pollution index (P_i) of 30.42, and the greatest average ecological risk index (E_r) of 1 312.60, indicating that Cd was the primary enriched and highest-ecological risk pollutant. The mean hazard index (HI) through exposure to six HMs was $2.42\text{E}-01$ and $9.36\text{E}-01$ for adults and children, respectively, with 36.63% of HI values for children exceeding the risk threshold of 1. Moreover, the mean total cancer risks (TCR) were $6.98\text{E}-05$ and $5.93\text{E}-04$ for adults and children, respectively, with 86.85% of TCR values for children exceeding the guideline value of $1\text{E}-04$. The probabilistic health risk assessment suggested that Cd and As were the main contributors for the non-carcinogenic risks and carcinogenic risks. This work will provide scientific reference for the precise risk management and effective remediation strategy of soil heavy metal pollution in this study area.

Key words: lead-zinc smelter; agricultural soil; heavy metal contamination; ecological risk; probabilistic health risk

随着我国工业化和城市化的快速发展, 农田土壤重金属污染环境日益突出^[1], 我国农田土壤样品点位超标率为 19.4%, 其中, 有色金属冶炼周边土壤中镉、砷、铅和锌等重金属污染较为严重^[2]. 冶炼过程中产生的废渣和粉尘等通过降雨径流和大气沉降等形式进入土壤、地表水和地下水, 进而通过食物链对生态环境和人体健康构成严重威胁^[3,4]. 调查研究表明, 中国 49 个有色金属冶炼厂周边农田土壤中 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 和 $\omega(\text{Cu})$ 的平均值分别为 19.8、1 536、1 371 和 19.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均超过了对应的土壤背景值, 对周边居民健康风险较高^[5]. 因此, 冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征及风险评价一直是研究热点.

目前, 用于土壤重金属污染评价的方法主要包括地累积指数法、单因子污染指数法、内梅罗综合污染指数、潜在生态风险指数和健康风险评价^[6,7]. 采用两种及以上的评价方法可以较为全面地反映土壤污染状况^[8,9]. 传统的健康风险评价主要关注确定性健康风险, 多采用参数的均值或中位值进行风险评估, 可能导致过高或者过低估算风险水平^[10,11]. 此外, 由于重金属含量和输入参数不确定性的存在, 确定性风险评估很难识别出对风险较高

收稿日期: 2022-05-06; 修订日期: 2022-07-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801100)

作者简介: 黄剑波(1988~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤与地下水调查和评估, E-mail: huangjianbo@nies.org

* 通信作者, E-mail: zhouyan@nies.org

的重金属^[12]. 近年来, 概率风险评估逐渐成为土壤污染风险评价领域的新趋势^[13], 而蒙特卡罗模拟 (Monte Carlo) 则是最常用的概率风险分析方法^[14]. 蒙特卡罗模拟在确定暴露参数先验分布下可生成随机数进行迭代计算, 输出以概率分布的形式表达, 最终提供污染超过风险值的概率, 识别出有限控制污染物^[15]. 已有学者利用蒙特卡罗模拟方法评价了城市公园土壤重金属^[16]、居民区土壤多环芳烃^[17]和矿区土壤重金属^[18]的概率风险. 迄今为止, 国内关于铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属的概率健康风险则鲜有报道.

鉴于此, 本文选择云南省怒江州兰坪县境内某铅锌冶炼厂周边农田土壤为研究对象, 分析其土壤中重金属污染状况, 应用地累积指数和污染指数分析土壤重金属污染程度, 采用潜在生态风险指数评价土壤生态风险, 结合 Monte Carlo 模拟对土壤中重金属健康风险进行概率评估, 以期为该区域实现精准风险管控和修复措施提供科学依据, 研究结果对保障当地居民人体健康具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于兰坪县某铅锌冶炼厂周边农田, 地理坐标为: 东经 99°23′~99°24′, 北纬 26°23′~26°25′. 兰坪县位于云南省西北部, 怒江州东部, 境内矿产资源丰富, 被称为中国的“绿色锌都”. 县内有色金属冶炼厂较多, 冶炼厂周边分布多个村庄, 由于大气沉降等途径, 金属冶炼活动对周边人群健康造成极大威胁. 兰坪县属低纬山地季风气候, 地形复杂, 海拔在 1 360~4 435.4 m 之间, 相对高差大, 年平均气温为 13.7℃, 年平均降雨量为 1 002.4 mm, 主导风向为偏西风, 夏季偏南风. 研究区耕地类型以旱地为主, 土壤类型以黄棕壤土为主, 主要农作物为玉米.

1.2 样品采集与测试

在冶炼厂周边 2 块农田共布设 56 个土壤点位, 采样点分布见图 1. A 农田占地约 100 000 m², 距离冶炼厂 400 m 左右; B 农田占地约 200 000 m², 距离冶炼厂 1 300 m 左右. 考虑到 A 农田距离冶炼厂较近, 采用 50 m×50 m 网格布点法共布设 35 个采样点, B 农田距离冶炼厂较远, 采用 100 m×100 m 网格布点法共布设 21 个采样点. 每个采样点利用木铲采集 0~20 cm 表层土壤, 按四分法弃除多余土壤后保留 1.0 kg 土壤样品, 样品装入密封袋运输至实验室.

采集的土壤样品经自然风干后去除根茎、石块

等异物, 用玛瑙研钵研磨后过 100 目筛装入自封袋备用. 土壤 pH 参照文献^[19]方法测定. 土壤样品经 HNO₃-HF-HClO₄ 法消解后使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定重金属 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量; 另外, 称取土壤样品经 (1:1) 王水消解后采用原子荧光光度计测定 Hg 的含量. 采用 GSS-28 标准物质进行质量控制, 回收率为 90%~110% 之间.

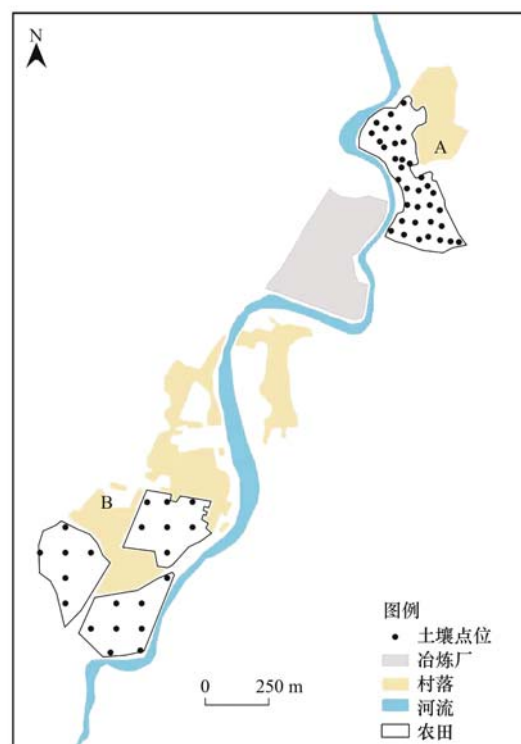


图 1 研究区土壤采样点示意

Fig. 1 Soil sampling sites of the study area

1.3 分析方法

1.3.1 地累积指数法

地累积指数法 (I_{geo}) 近年来已被广泛应用于评价土壤重金属污染程度^[20], 其计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (K \times C_0)] \quad (1)$$

式中, I_{geo} 为地累积指数; C_i 为土壤重金属 i 含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为评价标准, 采用云南省土壤背景值算术平均值; K 为修正系数, 取值 1.5^[21]. 地累积污染指数分为 7 个等级: $I_{geo} \leq 0$, 无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$, 介于无污染至中污染; $1 < I_{geo} \leq 2$, 中污染; $2 < I_{geo} \leq 3$, 介于中污染至强污染; $3 < I_{geo} \leq 4$, 强污染; $4 < I_{geo} \leq 5$, 介于强污染至极强污染; $5 < I_{geo} \leq 10$, 极强污染^[22].

1.3.2 污染指数法

单因子污染指数法:

$$P_i = C_i / C_0 \quad (2)$$

式中, P_i 为重金属 i 的单项污染指数; C_i 为土壤重金属 i 含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为评价标准, 采用云南省

土壤背景值算术平均值;单因子污染指数分为 5 个等级: $P_i \leq 0.7$,无污染; $0.7 < P_i \leq 1$,警戒限; $1 < P_i \leq 2$,轻度污染; $2 < P_i \leq 3$,中度污染; $P_i > 3$,重度污染.

内梅罗综合污染指数法:

$$P = \sqrt{(P_{\max}^2 + P_{\text{ave}}^2)/2} \quad (3)$$

式中, P 为内梅罗综合污染指数; $P_{\max}$ 为所有重金属污染指数的最大值; P_{ave} 为所有重金属污染指数的平均值. 内梅罗综合污染指数分为 5 个等级: $P \leq 0.7$, 无污染; $0.7 < P \leq 1$, 警戒限; $1 < P \leq 2$, 轻度污染; $2 < P \leq 3$, 中度污染; $P > 3$, 重度污染^[23].

1.3.3 潜在生态风险评价

Hakanson 潜在生态危害指数法根据重金属性质及环境行为特点,可以反映某一特定环境中单个污染物和多种污染物的影响,其计算公式为:

$$E_r^i = T_r^i \times C_i / C_0 \quad (4)$$

$$RI = \sum_{i=1}^m E_r^i \quad (5)$$

式中, E_r^i 为重金属 i 单项潜在生态风险指数; C_i 为土壤重金属含量; C_0 为评价标准,采用云南省土壤背景值算术平均值; T_r^i 为重金属 i 的毒性响应系数,本研究中 As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的毒性响应系数分别为 10、30、5、40、5 和 1; RI 为综合潜在生态风险指数. E_r^i 分级标准为: $E_r^i < 40$, 低生态风险; $40 \leq E_r^i < 80$, 中等生态风险; 当 $80 \leq E_r^i < 160$, 较高生态风险; $160 \leq E_r^i < 320$, 高生态风险; $E_r^i \geq 320$, 极高生态风险.

Hakanson 潜在生态危害指数法是基于 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 这 8 种重金属的毒性系数和 8 种重金属的最大毒性系数进行确定的^[24]. 本研究只涉及 As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 这 6 种重金属,重金属数量发生了变化,若不进行分级标准调整可能会低估重金属综合潜在生态风险^[25]. 因此,本研究首先确定单位毒性系数分级值 $RI = 150/133 = 1.13$,其中,150 为 Hakanson 第一级分级界限值,133

为 8 种重金属毒性系数综合, Hg 仍然是毒性系数最大的重金属,本研究 6 种重金属的毒性系数总和为 91,则调整后第一级界限值 $RI = 91 \times 1.13 \approx 103$,剩余的每一级界限值为上一级值的 2 倍^[26,27],则调整后 RI 分级标准为: $RI < 103$, 低生态风险; $103 \leq RI < 206$, 中等生态风险; $206 \leq RI < 412$, 高生态风险; $RI \geq 412$, 极高生态风险^[22].

1.3.4 概率健康风险评估

采用美国环保署 (USEPA) 推荐的健康风险评价模型,对研究区成人和儿童在经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入这 3 种暴露途径下的健康风险进行评价,成人和儿童的日均摄入量计算公式为 (6) ~ (8),土壤重金属的非致癌风险和致癌风险计算公式为 (9) ~ (10):

$$ADD_{\text{经口摄入}} = \frac{C_i \times \text{IngR}_{\pm} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$ADD_{\text{皮肤接触}} = \frac{C_i \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$ADD_{\text{呼吸吸入}} = \frac{C_i \times \text{InhR}_{\pm} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ = \sum \frac{ADD_i}{\text{RfD}_i} \quad (9)$$

$$\text{TCR} = \sum \text{CR} = \sum ADD_i \times \text{SF}_i \quad (10)$$

式中, ADD 为土壤重金属日均摄入量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; C_i 为土壤重金属 i 的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; HQ 和 HI 分别为单一和综合非致癌风险指数; RfD 为重金属日均参考剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; CR 和 TCR 分别为单一和综合致癌风险指数; SF 为致癌斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$; 式 (6) ~ (8) 中所用参数的含义和取值见表 1, 式 (9) 和式 (10) 中所用参数的含义和取值见表 2.

若 $HQ/HI \leq 1$, 表明土壤重金属对人体无非致

表 1 蒙特卡罗概率风险评估输入参数

Table 1 Parameter values of the model for probabilistic risk assessment with the Monte Carlo simulator

参数	含义	单位	分布形式	成人	儿童	文献
$\text{IngR}_{\pm}$	土壤颗粒摄入速率	$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	三角	4、30 和 52	66, 103 和 161	[12]
EF	暴露频率	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	单点	350	350	[28]
ED	暴露期	a	均匀分布	0 和 50	0 和 10	[29]
$\text{InhR}_{\pm}$	土壤颗粒吸入速率	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	单点	20	7.6	[30]
PEF	颗粒物释放因子	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	单点	1.36×10^9	1.36×10^9	[31]
BW	体重	kg	正态	57.03 和 1.18	16.68 和 1.48	[32]
AT	平均暴露时间	d	单点	9 125	2 190	[32]
SA	皮肤暴露面积	cm^2	正态	18 182 和 1.1	7 422 和 1.25	[32]
AF	皮肤黏附系数	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	正态	0.49 和 0.54	0.65 和 1.2	[33]
ABS	皮肤吸收因子	—	单点	0.001	0.001	[29]

表 2 重金属参考剂量和斜率因子取值
Table 2 Corresponding reference dose (RfD) and slope factor (SF) values of heavy metals

重金属	参考剂量 (RfD)/(mg·(kg·d) ⁻¹)			斜率因子 (SF)/(kg·d)·mg ⁻¹		
	经口摄入	呼吸吸入	皮肤接触	经口摄入	呼吸吸入	皮肤接触
As	3.00E-04 ^[12]	1.23E-04 ^[33]	1.23E-04 ^[33]	1.5E+00 ^[12]	1.51E+00 ^[34]	3.66E+00 ^[34]
Cd	1.00E-03 ^[35]	1.00E-05 ^[35]	1.00E-05 ^[35]	6.1E+00 ^[12]	6.30E+00 ^[35]	—
Cu	4.00E-02 ^[35]	4.02E-02 ^[35]	1.20E-02 ^[35]	— ¹⁾	—	—
Hg	3.00E-04 ^[33]	8.57E-05 ^[33]	2.10E-05 ^[33]	—	—	—
Pb	3.50E-03 ^[35]	3.52E-03 ^[35]	5.25E-04 ^[35]	8.50E-03 ^[36]	—	—
Zn	3.00E-01 ^[35]	3.00E-01 ^[35]	6.00E-02 ^[35]	—	—	—

1) “—”表示无该参数

癌风险；若 HQ/HI > 1, 表明土壤重金属对人体有非致癌风险. 若 CR/TCR < 1 × 10⁻⁶, 表明土壤重金属对人体无致癌风险；若 1 × 10⁻⁶ < CR/TCR < 1 × 10⁻⁴, 表明致癌风险处于人体可接受程度；若 CR/TCR > 10⁻⁴, 表明土壤重金属对人体有可致癌风险.

Monte Carlo 模拟通过将符合一定概率分布的大量随机样本作为参数代入数学模型, 设定随机模拟迭代次数为 10 000 次, 获得土壤重金属对人体健康风险的概率分布.

1.3.5 数据处理

利用 Origin 2018、SPSS 25.0 和 ArcGIS 10.5 进行数据分析和图件绘制, 利用 Crystal Ball 11.1.24 进行概率健康风险评估.

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属含量和 pH 及统计特征

研究区土壤中重金属含量和 pH 及统计特征见表 3. 土壤中 ω(Pb)、ω(Cd)、ω(Zn)、ω(As)、ω(Cu) 和 ω(Hg) 的平均值分别为 4 413.93、6.89、

1 672.76、44.45、47.61 和 0.21 mg·kg⁻¹, 对比云南省土壤背景值, 这 6 种重金属的平均含量均超过背景值, 其中, Pb、Cd 和 Zn 超背景值倍数分别为 108.7、31.6 和 18.6 倍, As、Cu 和 Hg 超背景值倍数介于 1.0 ~ 3.6 倍之间；这 6 种重金属超背景值的样品比例分别为 100.00%、100.00%、98.21%、89.29%、33.93% 和 78.57%. 对比《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018) 风险筛选值, Pb、Cd、Zn、As 和 Cu 的最高含量分别是筛选值的 86.79、123.67、26.21、4.72 和 1.46 倍, Hg 的最高含量没有超过筛选值；ω(Pb)、ω(Cd)、ω(Zn) 和 ω(As) 的平均值分别是筛选值的 23.37、30.42、5.60 和 1.25 倍, Cu 和 Hg 含量平均值没有超过筛选值；土壤中 Pb、Cd、Zn、As 和 Cu 超筛选值样品比例分别为 100.00%、98.21%、94.64%、50.00% 和 8.93%. 此外, 土壤中 Pb、Cd 和 As 超过 GB 15618 风险管制值的样品比例分别为 64.29%、67.86% 和 3.57%, 含量最高值分别是管制值的 14.88、13.13 和 1.18 倍. 由此可见, Pb、Cd、

表 3 研究区土壤中重金属和 pH 含量统计¹⁾
Table 3 Descriptive statistics of soil heavy metal contents in agricultural soils of the study area

元素	Pb	Cd	Zn	As	Cu	Hg	pH
最小值	188.90	0.44	59.00	1.00	21.40	0.02	4.23
最大值	13 666.80	37.10	6 266.00	117.90	93.00	1.18	7.89
平均值	4 413.93	6.89	1 672.76	44.45	47.61	0.21	6.41
标准差	3 381.77	1 377.91	7.77	30.68	27.34	0.23	1.00
变异系数	0.77	1.13	0.82	0.69	0.57	1.10	0.16
超背景值比率/%	100.00	100.00	98.21	89.29	33.93	78.57	
超筛选值比率/%	100.00	98.21	94.64	50.00	8.93	0.00	
超管制值比率/%	64.29	67.86	/ ²⁾	3.57	/	0.00	
云南省背景值	40.6	0.218	89.7	18.4	46.3	0.058	
GB 15618							
pH ≤ 5.5	70	0.3	200	40	50	1.3	
5.5 < pH ≤ 6.5	90	0.3	200	40	50	1.8	
筛选值							
6.5 < pH ≤ 7.5	120	0.3	250	30	100	2.4	
pH > 7.5	170	0.3	300	25	100	3.4	
管制值							
pH ≤ 5.5	400	1.5	/	200	/	2	
5.5 < pH ≤ 6.5	500	2	/	150	/	2.5	
6.5 < pH ≤ 7.5	700	3	/	120	/	4	
pH > 7.5	1 000	4	/	100	/	6	

1) pH 值无量纲, 其他元素单位为 mg·kg⁻¹; 2) “/”表示无该管制值

Zn 和 As 可能是研究区土壤中主要的重金属污染物. 从变异系数来看, 土壤中 Pb、Cd、Zn、As、Cu 和 Hg 的变异系数均大于 0.5, 特别是 Cd 和 Hg 的变异系数高达 1.13 和 1.10, 说明研究区重金属空间变异性较强, 可能受到强烈的人为活动影响. 土壤中 pH 的变化范围为 4.23 ~ 7.89, 平均值为 6.41, 其中, $\text{pH} \leq 5.5$ 的土壤样品 13 个, $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ 的土壤样品 15 个, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的土壤样品 20 个, $\text{pH} > 7.5$ 的土壤样品 8 个, 总体而言, 研究区农田表层土壤以酸性土壤为主.

2.2 土壤中重金属污染评价

2.2.1 地累积污染指数评价

研究区土壤中重金属地累积指数 (I_{geo}) 计算结果由图 2 所示, 重金属平均 I_{geo} 变化趋势为 Cd (0.24) > As (0.12) > Cu (0.10) > Pb (0.07) > Zn (0.06) > Hg (-0.13). Cd 的 I_{geo} 值介于 -4.14 ~ 2.02 之间, 44.64% 样品 Cd 属于无污染, 无污染至中度污染样品比例为 30.36%, 中度污染样品比例为 23.21%, 1.79% 样品 Cd 属于中度污染至重度污

染. Pb、Zn、As 和 Cu 的 I_{geo} 值均介于 0 ~ 1 之间, 属于无污染至中度污染水平; Hg 的 I_{geo} 全部小于 0, 为无污染. 从重金属 I_{geo} 值可见研究区土壤样品中 Cd 是污染最严重的重金属, As 次之. 说明冶炼等人为活动可能是造成土壤重金属污染的主要原因.

2.2.2 污染指数评价

研究区土壤中单因子污染指数 (P_i) 和内梅罗污染指数 (P) 计算结果如图 3 所示. 重金属的 P_i 平均值变化趋势大小为: Cd > Pb > Zn > As > Cu > Hg. Cd、Pb 和 Zn 的 P_i 平均值分别为 30.42、23.37 和 5.60, 均属于重度污染水平; As 的平均 P_i 值为 1.25, 属于轻微污染水平, Cu 和 Hg 的平均 P_i 值均小于 0.7, 属于无污染水平. Cd、Pb 和 Zn 这 3 种重金属的 P_i 值处于中度和重度污染水平的样品占比分别为 91.07%、91.07% 和 80.36%; As 和 Cu 这 2 种重金属的 P_i 值处于无污染和警戒限水平的样品占比分别为 50.00% 和 91.07%. 研究区土壤中 P 值介于 3.00 ~ 90.16 之间, 平均值为 31.85, 所有土壤样品都处于重度污染水平, 结合重金属的单因子污

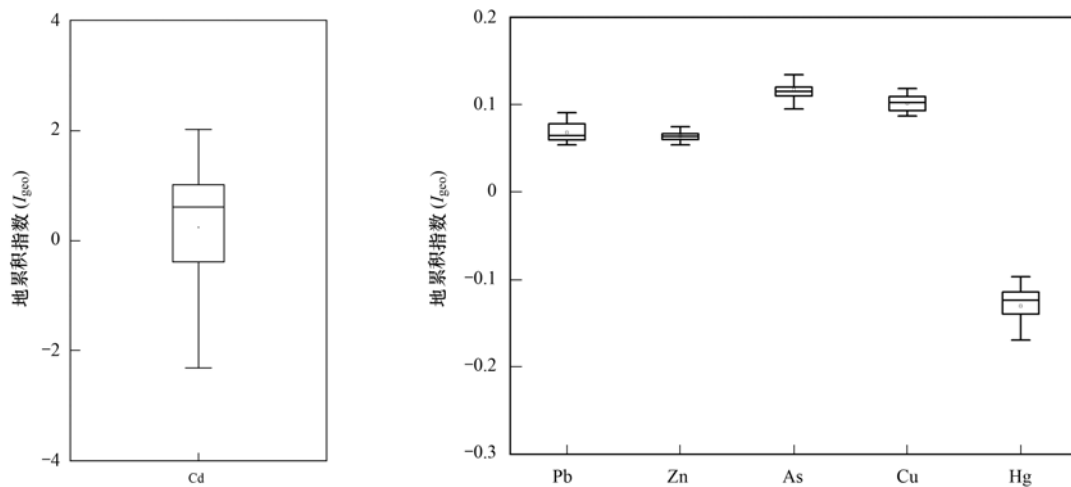


图 2 研究区农田土壤重金属地累积指数

Fig. 2 The I_{geo} of heavy metals in agricultural soils in the study area

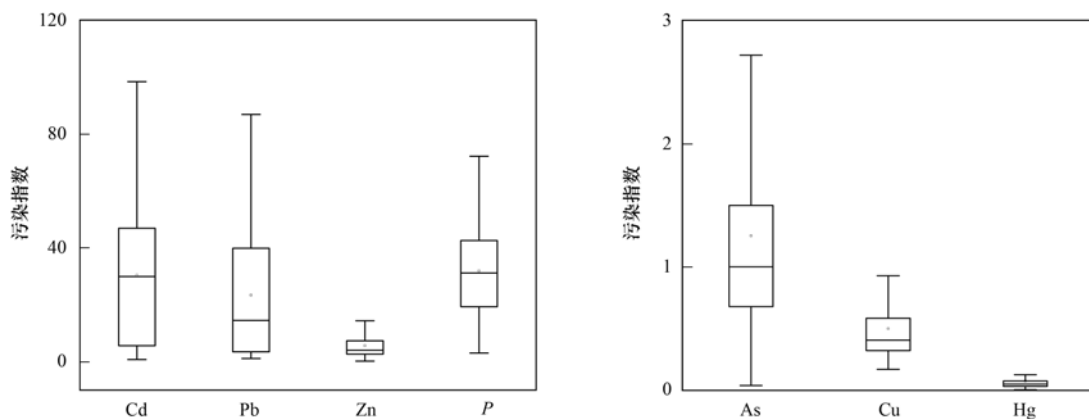


图 3 研究区农田土壤重金属污染指数

Fig. 3 Pollution index of heavy metals in agricultural soils in the study area

染指数,研究区土壤样品的重度污染主要是由 Cd 和 Pb 这 2 种重金属污染造成的。

2.3 土壤重金属潜在生态风险评价

研究区土壤潜在生态风险评价结果见图 4,土壤中 Cu 的潜在生态风险指数(E_r^i)小于 40,生态风险较小。Zn 和 As 的生态风险指数范围分别为 0.66 ~ 69.86 和 0.54 ~ 64.08,均值分别为 14.59 和 21.05,处于低生态风险和中等生态风险,Zn 和 As 的低生态风险样本数占比分别为 94.64% 和 89.29%,说明土壤中 Zn 和 As 主要还是以低生态风险为主。土壤 Hg 的 E_r^i 值范围为 13.79 ~ 813.79,平均值为 119.22, Hg 的中等生态风险和较高生态风险分别占比为 39.29% 和 23.21%。Pb 的 E_r^i 值范围为 9.35 ~ 1683.10,平均值为 351.36,高生态风险以

上样品占比 60.71%; Cd 的 E_r^i 值范围为 60.55 ~ 5 105.50,平均值为 1 312.60,高生态风险以上样品占比 94.64%,其中,极高生态风险样品占比 71.43%,说明研究区 Cd 生态风险极高。

研究区土壤重金属总潜在生态指数 RI 范围为 296.80 ~ 6 034.82,平均值为 1 823.22,处于高至极高生态风险等级,并且以极高生态风险为主。如图 5 所示,研究区综合潜在生态风险高值区域几乎遍布整个研究区域,重金属高和极高生态风险所占比例分别为 7.14% 和 92.86%,表明冶炼活动对研究区农田土壤造成明显的生态风险,影响范围广泛,影响程度较大。结合单项潜在生态风险指数,说明 Cd 和 Pb 是导致研究区生态风险极高的主要因素。

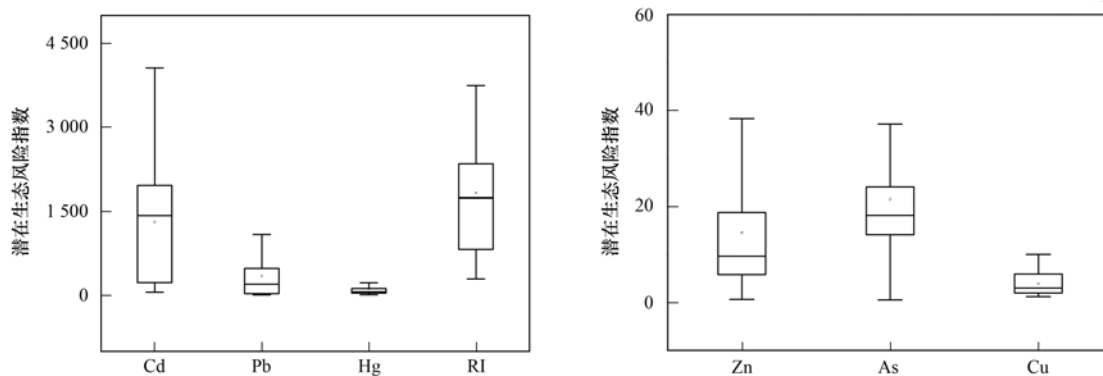


图 4 研究区农田土壤重金属潜在生态风险

Fig. 4 Potential ecological risk index of heavy metals in agricultural soils in the study area

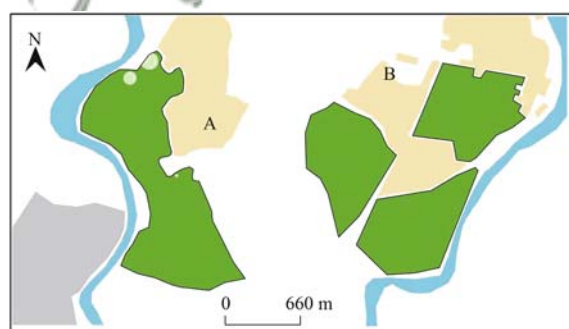


图 5 土壤重金属潜在生态风险指数空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of potential ecological risk index of heavy metals

2.4 土壤重金属概率健康风险

利用蒙特卡罗模型计算了研究区成人和儿童在经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入 3 种暴露途径下的概率健康风险。从非致癌风险指数结果来看(图 6),对成人而言,As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 这 6 种重金属的平均非致癌风险指数(HQ)和 95% 值均小于 1[图 6(a) ~ 6(f)],总非致癌风险指数(HI)为

2.42×10^{-1} [图 6(g)],说明重金属对成人无非致癌风险。对于儿童,Cu、Hg、Pb 和 Zn 这 4 种重金属的平均 HQ 值和 95% 值均小于 1[图 6(c) ~ 6(f)],说明这 4 种重金属对儿童没有非致癌风险;As 和 Cd 对儿童的平均非致癌指数小于 1,但是 As 和 Cd 的 95% 值分别为 1.35×10^0 和 1.08×10^0 [图 6(a) ~ 6(b)],超过非致癌风险控制值 1 的比例分别为 20.41% 和 5.64%[图 7(a)],说明 As 和 Cd 对儿童具有一定的累积健康风险;儿童的总非致癌风险指数和 95% 值分别为 9.36×10^{-1} 和 2.27×10^0 [图 6(g)],且 36.63% 的 HI 值超过风险值 1[图 7(a)],说明研究区土壤中重金属对儿童具有累积非致癌风险。

从致癌风险指数结果来看(图 8),对成人而言,虽然 As 对成人的平均致癌风险小于 1×10^{-4} ,但是其对成人的 95% 值大于 1×10^{-4} [图 8(a)],说明土壤中 As 对成人具有一定的累积致癌风险;Cd 和 Pb 对成人的平均致癌风险指数(CR)和 95% 值均小于 1×10^{-4} [图 8(b)和 8(c)],说明 Cd 和 Pb 对成人无致癌风险。对儿童而言,As 和 Cd 对

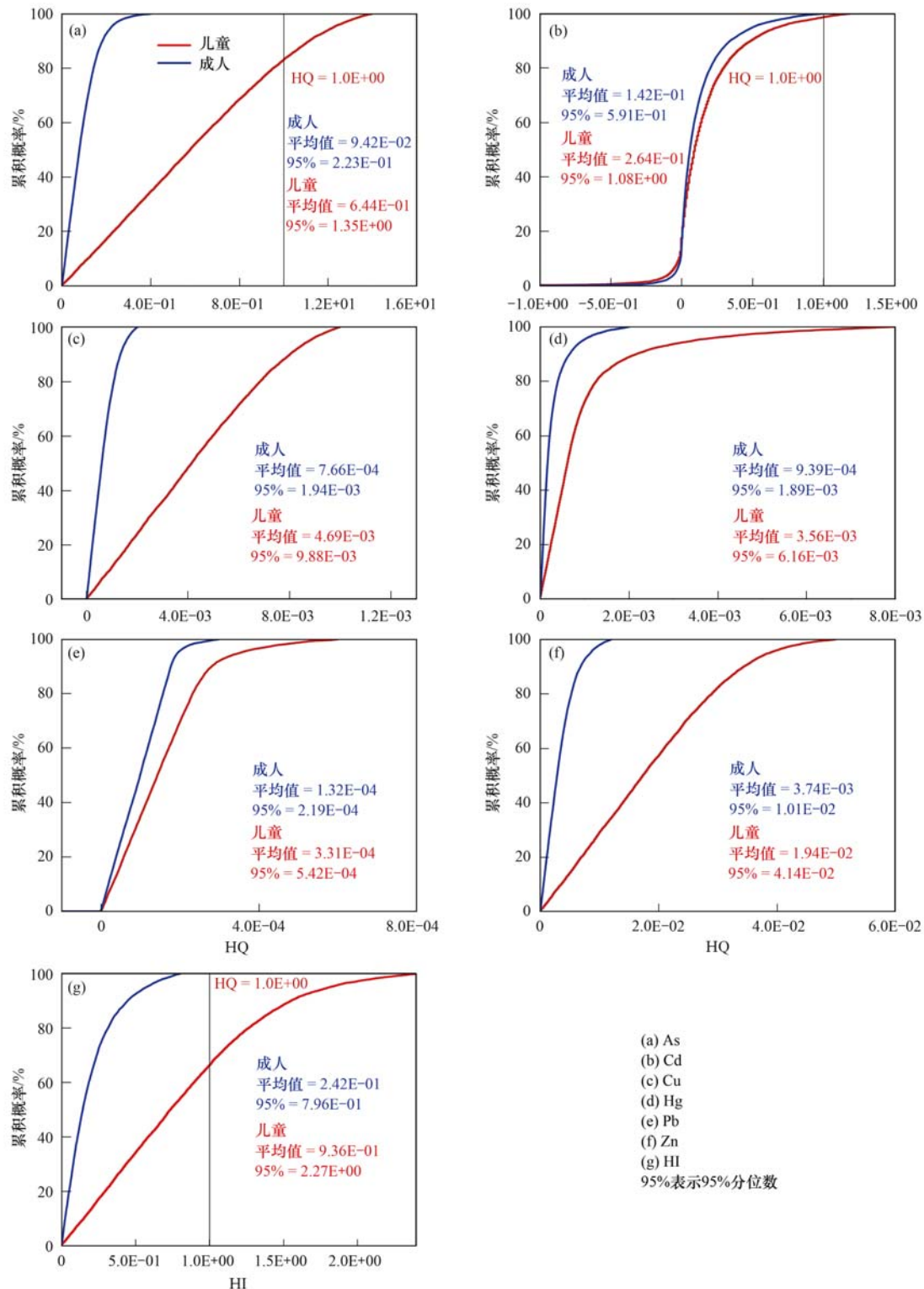


图6 土壤重金属非致癌风险概率分布

Fig. 6 Probability distribution for hazard quotient (HQ) and hazard index (HI)

儿童的平均致癌风险指数和95%值均大于 1×10^{-4} [图8(a)和8(b)],说明As和Cd对儿童具有致癌风险;Pb对儿童的平均致癌风险指数(CR)和95%值均小于 1×10^{-4} [图8(c)],说明Pb对儿童没有致癌风险.由图7(b)所示,As和Cd对儿童的致癌风险超过控制值 1×10^{-4} 的比例分别为

81.90%和65.98%;儿童的总致癌风险指数(TCR)和95%值分别为 5.93×10^{-4} 和 1.55×10^{-3} ,总致癌风险约为 1×10^{-4} 的5.9倍且超过控制值 1×10^{-4} 的比例为86.85%,说明研究区土壤重金属对儿童的累积致癌风险较大,且Cd和As是主要的致癌因子.

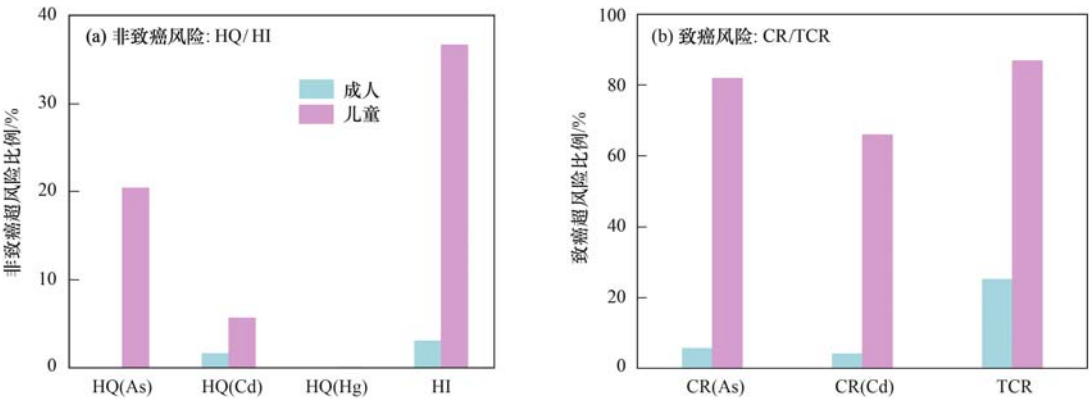
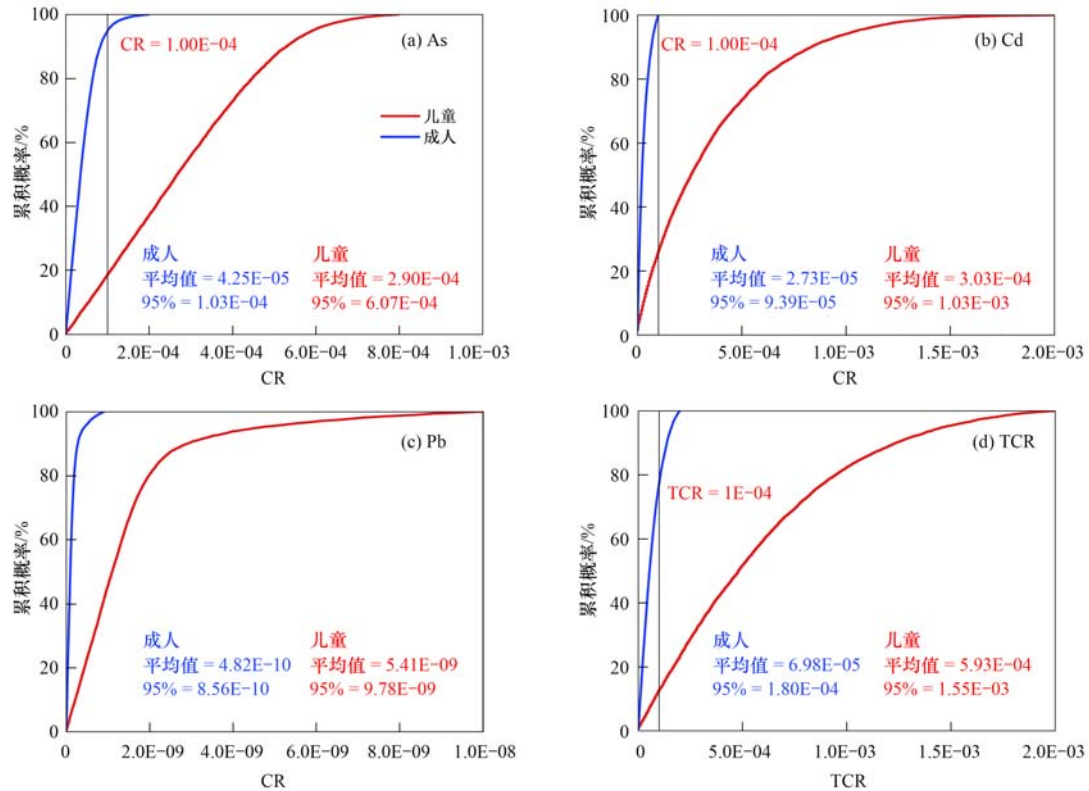


图7 土壤重金属非致癌指数和致癌指数超风险比例

Fig. 7 Exceedance ratio of non-carcinogenic risks and carcinogenic risks for soil heavy metals



95% 表示 95% 分位数

图8 土壤重金属致癌风险概率分布

Fig. 8 Probability distribution for carcinogenic risk (CR) index and total carcinogenic risk (TCR)

3 讨论

本研究中Cd是地累积指数、污染指数和生态风险最高的重金属,一方面说明研究区土壤样品中Cd含量普遍较高,另一方面与Cd的毒性响应系数较大有关^[37].已有研究表明,铅锌冶炼厂周边土壤中Cd污染程度极高^[5,38,39],这是因为Cd是Pb-Zn矿的伴生物^[40],Pb-Zn矿的开采向周边土壤中输入了大量Cd元素,导致土壤中累积了大量的Cd污染^[41].重金属地累积指数评价结果、污染指数和潜在生态风险评价结果基本一致,但也存在部分差异;

污染指数评价结果表明Cd、Pb和Zn是主要的污染物,而潜在生态风险评价结果显示Cd、Pb和Hg是生态风险水平较高的污染物;主要原因可能是Zn的毒性系数较低,而Hg是毒性系数最高的重金属,因此Zn的生态风险相对较低,而Hg对潜在生态风险的贡献则较高.

综合潜在生态风险评价结果和健康风险评价结果,前者主要考虑重金属的环境毒性,但是生态风险较高的重金属不一定存在人体健康风险.Pb和Hg是研究区生态风险较高的重金属,但是其并未表现出明显的人体暴露风险($HQ < 1$).概率健康风险评

价结果表明 Cd 和 As 是主要的致癌因子和非致癌因子,研究区 Cd 污染程度严重,Cd 的斜率因子(SF)最大,因此 Cd 对人体的暴露风险也较大,需要重点关注土壤中 Cd 污染;重金属 As 对成人和儿童较高的健康风险可能与其较低的参考剂量和较高的斜率因子有关^[42,43],Tseng^[44]报道了人群对砷暴露较为敏感因此导致 As 健康风险也较大,本研究结果与文献[12,45]的研究结果具有一致性。

对比研究区重金属对成人和儿童的健康风险,土壤中重金属对成人具有致癌风险,对儿童具有致癌风险和非致癌风险,重金属污染对儿童的健康风险大于成人的健康风险,王世玉等^[46]和 Zhang 等^[47]分别对典型污灌区和典型工业遗址公园土壤暴露评估的研究也表明重金属对儿童产生的风险大于成人,本研究的结果与前人的相似。一方面可能是与儿童较小的体型和较高的接触频率有关,另一方面可能是因为儿童特殊的生理和行为模式(如吮吸手指和呼吸频率较高等),从而导致其可能较高地摄入土壤中的重金属^[48]。

4 结论

(1)研究区土壤中 Pb、Cd、Zn、As、Cu 和 Hg 含量平均值均超过云南省背景值,Pb、Cd、Zn、As 和 Cu 超过农用地土壤风险筛选值,Pb、Cd 和 As 超过农用地土壤风险管制值。Pb、Cd、Zn 和 As 是主要的重金属污染物,土壤重金属空间变异性较强,受人为活动影响较大。

(2)地累积指数评价结果表明土壤 Cd 污染最为严重,As 次之;污染指数评价结果表明土壤 Cd 污染最为严重,Pb 次之,Cd 和 Pb 是造成研究区土壤重度污染的主要因素;潜在生态风险结果表明土壤 Cd 生态风险最大,Pb 次之,Cd 和 Pb 是导致研究区生态风险极高的主要因素。冶炼活动对研究区农田土壤造成严重的重金属污染和极高的生态风险。

(3)概率健康风险评估结果表明研究区存在由重金属引起的非致癌风险和致癌风险,重金属对儿童的健康风险高于成人。重金属对成人和儿童非致癌风险超过控制值的比例分别为 3.05% 和 36.63%,对成人和儿童致癌风险超过控制值的比例分别为 25.14% 和 86.85%。致癌风险和非致癌风险主要由 Cd 和 As 引起。

参考文献:

[1] Jiang H H, Cai L M, Wen H H, *et al.* An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **701**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2019.134466.

[2] 环境保护部. 环境保护部国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. http://www.gov.cn/xinwen/2014-04/17/content_2661765.htm, 2014-04-17.

[3] 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.

[4] Zhang P Y, Qin C Z, Hong X, *et al.* Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **633**: 1136-1147.

[5] Jiang Z C, Guo Z H, Peng C, *et al.* Heavy metals in soils around non-ferrous smelteries in China: status, health risks and control measures[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117038.

[6] Xu X B, Wang T, Sun M X, *et al.* Management principles for heavy metal contaminated farmland based on ecological risk-A case study in the pilot area of Hunan province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **684**: 537-547.

[7] 王锐, 邓海, 严明书, 等. 重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4749-4756.

Wang R, Deng H, Yan M S, *et al.* Assessment and source analysis of heavy metal pollution in farmland soils in southern Youyang County, Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4749-4756.

[8] Wu J, Lu J, Li L M, *et al.* Pollution, ecological-health risks, and sources of heavy metals in soil of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Chemosphere*, 2018, **201**: 234-342.

[9] 李艳玲, 陈卫平, 杨阳, 等. 济源市平原区农田重金属污染特征及综合风险评估[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(6): 2229-2236.

Li Y L, Chen W P, Yang Y, *et al.* Heavy metal pollution characteristics and comprehensive risk evaluation of farmland across the eastern plain of Jiyuan city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(6): 2229-2236.

[10] Huang C C, Cai L M, Xu Y H, *et al.* A comprehensive exploration on the health risk quantification assessment of soil potentially toxic elements from different sources around large-scale smelting area [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, **194**(3), doi:10.1007/s10661-022-09804-0.

[11] 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 等. 云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 936-945.

Liu Y, He Z H, Niu X K, *et al.* Health risk assessment of soil heavy metals in a small watershed of mining area in Yunnan [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 936-945.

[12] Yang S Y, Zhao J, Chang S X, *et al.* Status assessment and probabilistic health risk modeling of metals accumulation in agriculture soils across China: a synthesis [J]. *Environment International*, 2019, **128**: 165-174.

[13] Zhang H, Zhou X, Wang L B, *et al.* Concentrations and potential health risks of strontium in drinking water from Xi'an, Northwest China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **164**: 181-188.

[14] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: volume III-Part A, process for conducting probabilistic risk assessment [R]. Washington, DC:USEPA, 2001.

[15] Ding D, Kong L Y, Jiang D D, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of chemicals of concern in soil, water and sediment at a large strontium slag pile area [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **304**, doi: 10.1016/j.

- jenvman. 2021. 114228.
- [16] Huang J L, Wu Y Y, Sun J X, *et al.* Health risk assessment of heavy metal(loid)s in park soils of the largest megacity in China by using Monte Carlo simulation coupled with Positive matrix factorization model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **415**, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125629.
- [17] 佟瑞鹏, 杨校毅. 基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评估: PAHs 为例[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2522-2529.
- Tong R P, Yang X Y. Environmental health risk assessment of contaminated soil based on Monte Carlo method: a case of PAHs[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2522-2529.
- [18] Qu C S, Sun K, Wang S R, *et al.* Monte Carlo simulation-based health risk assessment of heavy metal soil pollution: a case study in the Qixia mining area, China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2012, **18**(4): 733-750.
- [19] USEPA. Method 9045D-soil and waste pH[R]. Washington, DC: USEPA, 2004.
- [20] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高锡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.
- [21] 陈航, 王颖, 王澍. 铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2719-2731.
- Chen H, Wang Y, Wang S. Source analysis and pollution assessment of heavy metals in farmland soil around Tongshan mining area[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2719-2731.
- [22] 郭志娟, 周亚龙, 王乔林, 等. 雄安新区土壤重金属污染特征及健康风险[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(1): 431-441.
- Guo Z J, Zhou Y L, Wang Q L, *et al.* Characteristics of soil heavy metal pollution and health risk in Xiong'an New District[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(1): 431-441.
- [23] Nemerow N L. Stream, lake, estuary, and ocean pollution[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1985.
- [24] Li L, Cui J J, Liu J H, *et al.* Extensive study of potential harmful elements(Ag, As, Hg, Sb, and Se) in surface sediments of the Bohai Sea, China: sources and environmental risks[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 432-439.
- [25] 陈怡先, 姜小三, 王勇, 等. 基于 GIS 矿区土壤重金属生态环境及人体健康评价[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1642-1652.
- Chen Y X, Jiang X S, Wang Y, *et al.* Assessment of ecological environment and human health of heavy metals in mining area based on GIS[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1642-1652.
- [26] 马建华, 王晓云, 侯千, 等. 某城市幼儿园地表灰尘重金属污染及潜在生态风险[J]. *地理研究*, 2011, **30**(3): 486-495.
- Ma J H, Wang X Y, Hou Q, *et al.* Pollution and potential ecological risk of heavy metals in surface dust on urban kindergartens[J]. *Geographical Research*, 2011, **30**(3): 486-495.
- [27] Fernández J A, Carballeira A. Evaluation of contamination, by different elements, in terrestrial mosses[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, **40**(4): 461-468.
- [28] Wu B, Zhang Y, Zhang X X, *et al.* Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: quantitative analysis based on published monitoring data[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **410-411**: 112-118.
- [29] USEPA. Risk assessment guidance for Superfund, Volume 1: human health evaluation manual[R]. Washington, DC: USEPA, 2004.
- [30] Xu Y F, Dai S X, Meng K, *et al.* Occurrence and risk assessment of potentially toxic elements and typical organic pollutants in contaminated rural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 618-629.
- [31] USEPA. Exposure factors handbook[R]. EPA/600/R-09/052F, Washington DC: USEPA, 2011.
- [32] Zhang L E, Huang D Z, Yang J, *et al.* Probabilistic risk assessment of Chinese residents' exposure to fluoride in improved drinking water in endemic fluorosis areas[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **222**: 118-125.
- [33] 陈奔, 邱海源, 郭彦妮, 等. 尤溪铅锌矿集区重金属污染健康风险评估研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2012, **51**(2): 245-251.
- Chen B, Qiu H Y, Guo Y N, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment in the zinc mine set area of Youxi, China[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2012, **51**(2): 245-251.
- [34] Chen R H, Chen H Y, Song L T, *et al.* Characterization and source apportionment of heavy metals in the sediments of Lake Tai (China) and its surrounding soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **694**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133819.
- [35] Gu Y G, Lin Q, Gao Y P. Reprint of: metals in exposed-lawn soils from 18 urban parks and its human health implications in southern China's largest city, Guangzhou[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **163 Suppl 1**: S164-S171.
- [36] USEPA. Regional screening level (RSL) summary table [EB/OL]. Washington DC: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>, 2021-09-25.
- [37] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 437-444.
- Wang Y Y, Li F F, Wang X Y, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 437-444.
- [38] Li P Z, Lin C Y, Cheng H G, *et al.* Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **113**: 391-399.
- [39] Huang Y N, Dang F, Li M, *et al.* Environmental and human health risks from metal exposures nearby a Pb-Zn-Agmine, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **698**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134326.
- [40] Gołębiewski M, Deja-Sikora E, Cichosz M, *et al.* 16S rDNA pyrosequencing analysis of bacterial community in heavy metals polluted soils[J]. *Microbial Ecology*, 2014, **67**(3): 635-647.
- [41] Han Q, Wang M, Cao J, *et al.* Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110157.
- [42] Li J, Li C, Sun H J, *et al.* Arsenic relative bioavailability in contaminated soils: comparison of animal models, dosing schemes, and biological end points[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 453-461.

- [43] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**:843-853.
- [44] Tseng W P. Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1977, **19**:109-119.
- [45] Han J H, Lee S, Mammadov Z, *et al.* Source apportionment and human health risk assessment of trace metals and metalloids in surface soils of the Mugan Plain, the Republic of Azerbaijan[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **290**, doi: 10. 1016/j. envpol. 2021. 118058.
- [46] 王世玉, 吴文勇, 刘菲, 等. 典型污灌区土壤与作物中重金属健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(4):1550-1560.
- Wang S Y, Wu W Y, Liu F, *et al.* Assessment of human health risks of heavy metals in the typical sewage irrigation areas[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(4):1550-1560.
- [47] Zhang R, Chen T, Zhang Y, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in agricultural soils and identification of main influencing factors in a typical industrial park in northwest China [J]. *Chemosphere*, 2020, **252**, doi:10. 1016/j. chemosphere. 2020. 126591.
- [48] Cai L M, Wang Q S, Luo J, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 725-733.



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 ₃ 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)