

目次

2013~2020年天津市PM _{2.5} -O ₃ 污染变化趋势和影响因素分析	肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)
2015~2020年济南市O ₃ 污染趋势及敏感性变化分析	孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区O ₃ 污染特征、生成敏感性及传输影响分析	郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市“十三五”期间O ₃ 污染特征和驱动因子	李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市PM _{2.5} 和O ₃ 对减排的响应	尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化	吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响	钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析	郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源	孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价	谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 王丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因	何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价	白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性	丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征	程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制	朱奔, 叶建峰, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂的赋存特征和行为归趋	刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价	郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价	吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价	郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析	段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价	余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价	王莹, 董爱俊, 杨建峰, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估	丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究	简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响	马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加Fe ₃ O ₄ /桑树杆生物炭对土壤团形态和水稻砷含量的影响	阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制	张丽, 李如霞, 何玉奎, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响	李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响	侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响	冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应	陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响	由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险	赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失	张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响	谢军, 王子芳, 王莹, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测	刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析	姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响	李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策	苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制	钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邹娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析	刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘锦, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估	陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟	古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响	李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水变化下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸	王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响	秦纪法, 张佳彭, 桑变, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区分区管控对策	石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议	洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展	张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圆, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展	周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展	魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术进展	安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230)	《环境科学》征稿简则(4303)
信息	(4506, 4678, 4741)

重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价

谢浩^{1,2,3}, 邹胜章^{1,2,3}, 李军^{4*}, 申豪勇^{1,2,3}, 林永生^{1,2,3}, 周长松^{1,2,3}, 朱丹尼⁵, 王志恒^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 广西岩溶资源环境工程技术研究中心, 桂林 541004; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004; 4. 河北建筑工程学院市政与环境工程系, 张家口 075000; 5. 河海大学水文水资源学院, 南京 210024)

摘要:分散式岩溶水是重庆部分区县的重要供水水源,甚至是唯一供水水源,了解岩溶水金属元素分布特征及其暴露的健康风险尤为必要.以重庆东南部分散式岩溶水为主要研究对象,测定42组岩溶泉水样品中的Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn、As和Hg金属元素浓度,利用普通克里金插值方法绘图揭示了高检出率金属元素的空间分布情况,应用多元统计方法与健康风险模型分析金属元素空间分布特征、来源及其暴露的健康风险.结果表明,重庆东南地区分散岩溶水水质整体较好,金属元素在岩溶水中赋存的空间尺度变异性较强,特别是Ni和As;Cu、Pb、As、Zn和Cr元素来源主要受到区域地质背景的影响,Al和Mn元素主要受到人类工农矿业生产活动的影响,Ni元素受到自然背景与人类活动的双重影响;通过饮用途径暴露的总健康风险高于皮肤渗入途径,是人体主要的暴露途径,儿童通过饮用途径暴露的总健康风险高于成人,而通过皮肤渗入途径暴露的总健康风险成人高于儿童,值得注意的是,Cr元素是引起健康总风险的决定元素.从饮水安全的角度考虑,当地居民在饮用分散式岩溶地下水时需对水质给予一定的关注,以期降低人群健康风险.

关键词:岩溶水;金属元素;空间分布特征;健康风险评价;重庆东南部;来源解析;Cr元素

中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2023)08-4304-10 DOI:10.13227/j.hjxx.202208239

Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing

XIE Hao^{1,2,3}, ZOU Sheng-zhang^{1,2,3}, LI Jun^{4*}, SHEN Hao-yong^{1,2,3}, LIN Yong-sheng^{1,2,3}, ZHOU Chang-song^{1,2,3}, ZHU Dan-ni⁵, WANG Zhi-heng^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Karst Resources and Environmental Research Center of Engineering Technology, Guilin 541004, China; 3. International Research Center on Karst under the Auspices of United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Guilin 541004, China; 4. Department of Municipal and Environmental Engineering, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou 075000, China 5. College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: Dispersed karst water is an important water supply source, or even the only water supply source, for some districts and counties in Chongqing City. It is particularly necessary to understand the distribution characteristics of metal elements in karst water and the health risks exposed. In this study, the scattered karst water in the southeastern part of Chongqing was taken as the main research object, and the concentrations of Al, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Ni, Mn, As, and Hg in 42 groups of karst spring water samples were determined. The spatial distribution of metal elements with a high detection rate was revealed using the ordinary kriging interpolation method, and the spatial distribution characteristics, sources, and health risks of metal elements were analyzed using multivariate statistical methods and health risk models. The results showed that the quality of dispersed karst water in southeastern Chongqing was generally good, and the spatial scale variability in the occurrence of metal elements in karst water was strong, especially for Ni and As. The sources of Cu, Pb, As, Zn, and Cr were mainly affected by the regional geological background; Al and Mn were mainly affected by human industrial, agricultural, and mining activities; and Ni was affected by both the natural background and human activities. The total health risk of exposure through the drinking route was higher than that of the skin infiltration route, which was the main exposure route of the human body. The total health risk of children exposed through the drinking route was higher than that of adults, and the total health risk of adults exposed through the skin infiltration route was higher than that of children. It is worth noting that Cr was the determinant of total health risk. From the perspective of drinking water safety, local residents need to pay certain attention to water quality when drinking distributed karst groundwater, in order to reduce the health risk of the population.

Key words: karst water; metal elements; spatial distribution characteristics; health risk assessment; southeastern Chongqing; source analysis; chromium

我国西南岩溶山区地下水资源丰富,可开发岩溶地下水资源量为 $515.38 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$,占总可开发利用地下水资源量的82.88%,岩溶地下水是岩溶地区水资源开发的主要水源,甚至是唯一水源^[1].重庆市岩溶地下水量占总地下水资源量的74%,并且多为城乡供水的重要水源^[2,3].由于岩溶石山区特殊的地质结构与环境特征,水资源在地表-地下

双层岩溶结构中转换频繁,导致其水化学性质容易受到外界干扰.岩溶水系统防污性能相对差,且具有

收稿日期:2022-08-26;修订日期:2022-11-03

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20221758);广西科技计划项目(桂科 AB22080070);中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2021006)

作者简介:谢浩(1991~),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为重金属污染溯源与评价,E-mail: geoxie@126.com

* 通信作者,E-mail: lipshydro@163.com

高度脆弱性^[4],尤其是在人类活动强烈的城镇地区及工矿业发展区域.西南岩溶区碳酸盐岩矿物中赋存一定的金属元素,且碳酸盐岩风化过程往往伴随金属元素的富集^[5,6].金属元素是水环境中常见的污染物,主要来源包括原始地层的自然来源与人类工农业生产及生活输入的人为来源等 2 种方式^[7-9].由于金属元素具有稳定性、生物积累性和不可降解性等特点,容易在生物体内富集,进而对人体健康造成潜在威胁^[10,11].

面对岩溶地区的水质现状以及地下水污染的不易去除和不可见等特性,分析金属元素的分布特征显得尤为重要.此外,地下水中一定剂量的金属元素经过长时间的暴露,会对人体产生致癌与非致癌的健康风险^[12,13].《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中推荐了各种金属元素的浓度标准限值^[14],但是由于金属元素在生物体内的积累属性,尽管在地下水中浓度较低,多种金属元素暴露的总健康风险可能会对人體造成一定的影响^[15-17].同时,由于 Cr 元素的特殊属性,低浓度地下水也可暴露相对较高的人体健康风险,某种程度上说,Cr 的空间分布格局决定了地下水的健康风险格局^[10,18,19].因此,地下水中金属元素暴露的人群健康风险应当引起足够重视,尤其是在以地下水作为饮用水源的地区.

重庆市是国家西部大开发重要的支撑城市,长江上游地区的经济中心,人口众多,工农业产业密集;重庆东南部以武隆区为代表的喀斯特地貌较发育,旅游业较为发达.在经济发展的同时,伴随着一定污染物的产生与排放,这使得地下水金属污染问题面临一定的挑战^[20].在重庆老龙洞地下河系统中发现 Mn、Pb、Cu 和 As 等重金属^[21]以及有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃等有机物的污染^[22-24].重庆东南部地区村镇居民饮用和生活用水主要以居住地附近岩溶泉水与地下河水为主,部分大流量地下河开发为区域重要的饮用水源地^[25].以此背景下,揭示地区分散岩溶水中金属污染组分的空间分布,并分析其可能暴露的潜在健康风险,有利于加强该地区分散式岩溶水资源的水质管理.同时,可利用岩溶水资源量相对匮乏的背景下,也有利于实现岩溶水高效利用的目标.因此,本文对重庆东南部地区岩溶地下水中 Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn、As 和 Hg 这 10 种重金属元素的空间分布进行调查,分析其空间分布特征及来源,并利用健康风险模型评价了地下河水与泉水对儿童和成人引起的健康风险,以期分散式岩溶水污染防控和水资源高效利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于重庆市区东南约 100 km,主要行政区包括武隆区和彭水县,地理坐标范围为东经:107°14'04"~108°25'26";北纬:28°58'40"~29°33'35".所处区域属亚热带湿润性季风气候,多年平均气温 16~19℃,年无霜期由河谷区的 312 d 递减到中山区的 235 d.区内降雨量充沛,时空分配极不均匀,多年平均降水量 1 000~1 300 mm 之间,雨季主要集中在 5~9 月,占全年降雨量的 68%~70%.研究区内水系主要为长江的一级支流——乌江,其横切碳酸盐岩,成为区内岩溶地下水的区域排泄基准面.

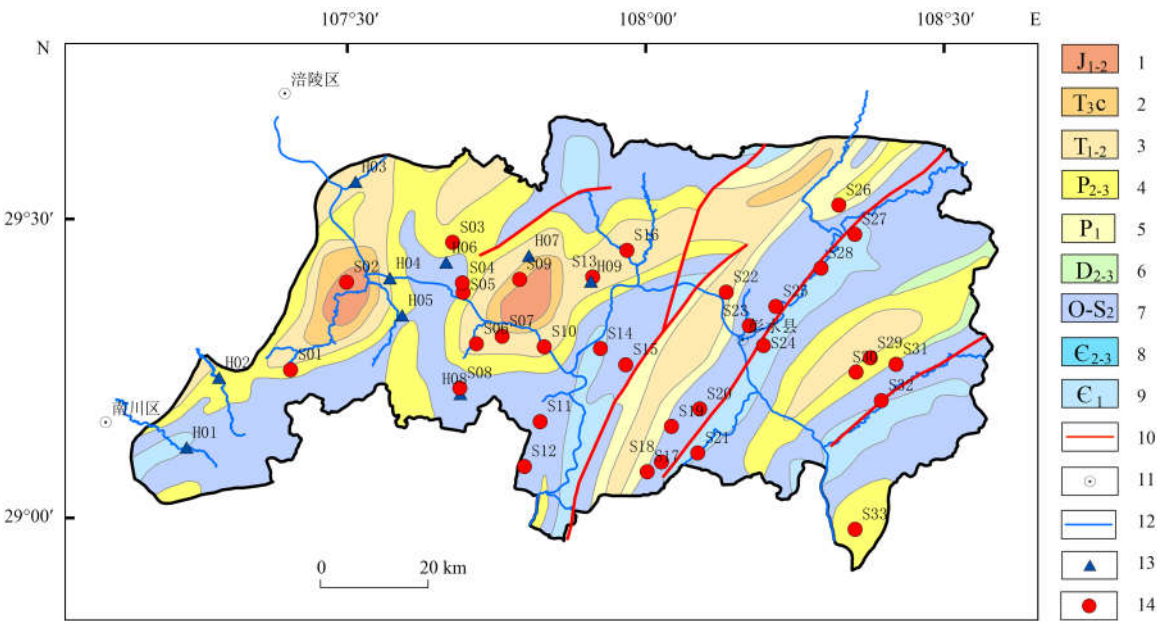
研究区岩溶分布面积广,碳酸盐岩分布区岩溶强烈发育,多见落水洞、地下河天窗和洼地等负地形,岩溶裂隙与溶洞管道为岩溶地下水资源的赋存和运移提供了重要的场所.地貌类型普遍为典型裸露岩溶中山,相对切割深度一般为 500~1 200 m,地表溶蚀剧烈,水土流失严重,生态环境脆弱.区内碳酸盐岩广布,主要分布有三叠系、二叠系、奥陶系和寒武系的灰岩、白云岩、白云质灰岩和灰质白云岩.大气降水是研究区内岩溶地下水的主要补给来源,除垂直入渗补给外,大气降雨可通过负地形直接补给地下水.地下水的运动规律和排泄条件主要受地质构造、岩溶发育和地形地貌等因素控制,沿岩溶管道、裂隙运移,于河流两岸、沟谷和斜坡低洼处以伏流或岩溶大泉的形式排泄,总体上受到最低侵蚀基准面控制.

1.2 样品采集

地下河水样和岩溶泉水样采集于 2018 年 12 月,共计 42 组水样品,其中包括地下河水样 9 组(H01~H09)和岩溶泉水样 33 组(S01~S33),采样点分布详见图 1.采样点流量均大于 10 L·s⁻¹,并且为附近村镇地区分散式供水水源地.水样采集时,首先利用原样水将 500 mL 聚乙烯采样瓶清洗 3 遍,使用 0.45 μm 孔径的过滤膜进行原样水过滤,每组样品收集 500 mL 水样,加入 1:1 硝酸 2 mL 以稳定过滤水样中的金属元素,使用封口膜对瓶口进行密封.采样结束后,记录采样点周边环境、人类活动和可能污染源.全部水样在采集后均放入保温箱进行运输保存,并快速送往实验室进行相关组分检测.

1.3 样品分析测试

水体金属元素测试由自然资源部岩溶地质与资源环境检测中心完成,Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn、As 和 Hg 由电感耦合等离子体质谱仪(iCAP



1. 侏罗系中下统; 2. 三叠系上统; 3. 三叠系中下统; 4. 二叠系中上统; 5. 二叠系下统; 6. 泥盆系中上统; 7. 奥陶系及志留系中下统; 8. 寒武系中上统; 9. 寒武系下统; 10. 断层; 11. 区、县; 12. 地表水系; 13. 地下河采样点; 14. 岩溶泉采样点

图 1 研究区采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the study area

RQ ICP-MS,赛默飞世尔)完成测试. 为确保样品测试质量,同一水样采用3次进样测试,取平均值作为样品最终浓度,全部金属元素检测过程均设有空白对照组,严格采用国家一级标准物质实现本次测试的质量控制和保证,测试结果的标准偏差不超过5%,加标回收率在90%~110%范围内. 因此,本次水样金属检测结果可靠,能够满足后续分析.

1.4 健康风险评价模型

1.4.1 日均摄入量

自然界中与人类活动密切相关的水体多数处于液态,液态水主要通过饮水摄入方式和皮肤渗入方式进入人体,污染物通过这2种途径进入人体的占比超过90%^[26]. 金属元素是地下水中一类常见的污染组分^[27],依据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)所检测的化学物质致癌可靠性分析项目,金属元素可划分为化学致癌金属元素和非化学致癌金属元素这2类. 目前,国内外水体中金属元素暴露的人群健康风险,主要采用美国环保署(USEPA)推荐的水环境中有毒组分引起的健康风险评价模型^[28~30]. 基于此,本研究将所检测的10种金属元素划分为化学致癌金属 As、Cr 和 Cd 以及非化学致癌金属 Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg,根据 USEPA 推荐的水环境健康风险评价模型,对研究区成人和儿童这2类人群进行健康风险评价.

金属元素通过饮用水途径的人群日均暴露量为:

$$ADD_i = c_w \cdot IR \cdot ED \cdot EF / (BW \cdot AT) \quad (1)$$

金属元素通过皮肤渗入途径的人群日均暴露量为:

$$ADD_d = \frac{c_w \cdot SA \cdot ET \cdot ED \cdot EF \cdot CF \cdot PC}{BW \cdot AT} \quad (2)$$

1.4.2 健康风险

水体中化学致癌金属 As、Cr 和 Cd 暴露的人群健康风险计算模型为:

$$R_c = ADD \cdot SF / L \quad (3)$$

水体中非化学致癌金属 Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg 暴露的人群健康风险计算模型为:

$$R_n = ADD / (RfD \cdot L) \quad (4)$$

式中相关计算参数表示含义、取值和单位详见表1^[31~33]. PC、SF 和 RfD 参数取值与金属元素的物化性质相关,10种金属的具体取值详见表2^[34,35].

1.4.3 总健康风险

由于金属元素具有累积效应,假设水体中的各金属元素暴露的人群健康同样具有累计风险关系^[36],则多种金属元素暴露的人群总健康风险 R_T 计算公式为:

$$R_T = \sum R \quad (5)$$

1.5 数理统计方法

利用 Excel 2019 完成金属元素原始测试数据的分类整理、计算和统计;利用 SPSS 22 对金属浓度分类数据进行正态分布检验,统计各类数据的浓度平均值、标准差和变异系数;利用 ArcGIS 10.0 绘制采样点分布图和金属浓度空间分布;利用 Origin 2019 绘制相关性分析、金属浓度和健康风险统计.

表 1 健康风险评价模型参数汇总
Table 1 Summary of health risk assessment model parameters

参数	含义	取值	单位
ADD_i	饮用途径的日均暴露剂量	计算求得	$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$
R_c/R_n	致癌/非致癌风险	计算求得	a^{-1}
c_w	金属浓度	实测结果	$mg \cdot L^{-1}$
IR	日均饮水量	成人 1.542, 儿童 1.000	L
ED	暴露持续时间	致癌 70, 非致癌 35	a
BW	人均体重	成人 58.1, 儿童 15.0	kg
AT	暴露平均时长	致癌 25 550, 非致癌 12 775	d
ADD_d	皮肤渗入途径的日均暴露剂量	计算求得	$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$
R_T	总共健康风险	计算求得	a^{-1}
EF	暴露频率	365	$d \cdot a^{-1}$
SA	接触的表面积	成人 18 000, 儿童 6 000	cm^2
ET	每天的暴露时间	成人 0.633 3, 儿童 0.416 7	$h \cdot d^{-1}$
CF	体积转换因子	0.001	$mL \cdot cm^{-3}$
PC	渗透系数	参见表 2	$cm \cdot h^{-1}$
L	人均寿命	70	a
SF	致癌斜率因子	参见表 2	$(kg \cdot d) \cdot mg^{-1}$
RfD	日均摄入参考量	参见表 2	$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$

表 2 健康风险评价方法相关参数值¹⁾
Table 2 Values of parameters related to health risk assessment

金属元素		$PC \times 10^{-3}$ $/cm \cdot h^{-1}$	$SF/(kg \cdot d) \cdot mg^{-1}$		$RfD/mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$	
			饮用途径	皮肤渗入途径	饮用途径	皮肤渗入途径
致癌	As	1.8	1.5	3.66	—	—
	Cr	2	41	41	—	—
	Cd	1	6.1	6.1	—	—
非致癌	Al	10	—	—	0.14	0.14
	Cu	0.6	—	—	0.04	0.012
	Pb	0.004	—	—	0.001 4	0.000 42
	Zn	0.6	—	—	0.3	0.01
	Ni	0.1	—	—	0.02	0.005 4
	Mn	0.1	—	—	0.046	0.001 8
	Hg	1.8	—	—	0.000 3	0.000 3

1) “—”表示无相应参考标准值

2 结果与讨论

2.1 金属元素浓度特征

重庆东南地区 2 种类型分散岩溶水源中 10 种金属元素浓度特征如表 3。地下河水中检出 Al、Cu、Cr、Ni、Mn 和 As 这 6 种金属元素,浓度平均值顺序为:Al>Mn>Cr>Ni>As>Cu,其中 Al、Cr 和 Mn 在全部地下河水样中检出,Cu、Ni 和 As 检出率均低于 50%;岩溶泉水中检出金属元素种类多于地下河水,包括 Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Mn 和 As 这 8 种,浓度平均值顺序为:Al>Mn>Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As,其中 Cr 在全部岩溶泉中检出,Al、Ni 和 Mn 的检出率高于 50%,其余金属元素检出率偏低。东南地区分散式岩溶水源中检出率在 50% 以上的金属元素浓度特征如图 2。Al、Mn 和 Ni 元素在地下河水中的浓度分布总体高于岩溶泉水,仅 Cr 元素浓度分布总体低于岩溶泉水。依据我国《地下水质量

标准》(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水标准限值和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)标准限值^[14, 37],重庆东南地区分散岩溶水源中检测的 10 种金属元素均未出现超标,说明重庆东南地区分散岩溶水源水质整体较好。

变异系数可反映出同一时期水体中金属元素受空间尺度的影响程度^[16, 38],当变异系数低于 0.2 时,表示水体中金属元素的空间分布为低变异,变异系数介于 0.2~0.5 时为中等变异,当变异系数高于 0.5~1.0 时为强变异,当变异系数高于 1.0 时为极强变异^[39]。不考虑未检出金属元素,在地下河水与岩溶泉水样品中除 Cr(变异系数为 0.21)外,Al、Cu、Ni、Mn 和 As 的变异系数均超过 1,说明这些金属元素在岩溶地下水中赋存的空间变异性较强,特别是 Ni 和 As;其中,岩溶泉水中 Al、Cu、Pb 和 Zn 的变异系数高于地下河水,表明水岩作用更充分的岩溶泉水受地下水赋存空间影响比地下河水大,而

表 3 重庆东南部岩溶水源中金属元素浓度特征¹⁾

Table 3 Concentration characteristics of metal elements in karst water sources in southeastern Chongqing											
项目	类型	Al	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Ni	Mn	As	Hg
地下河 (n=9)	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	42.55	0.07	—	—	3.26	—	1.03	20.85	0.16	—
	中值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	21.50	0.30	—	—	3.07	—	1.90	2.28	0.72	—
	浓度区间/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.96~115.00	nd~0.35	nd	nd	2.04~4.88	nd	nd~7.12	0.28~82.60	nd~1.34	nd
	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	44.67	0.07	—	—	0.69	—	3.60	32.94	0.87	—
	变异系数	1.050	1.06	—	—	0.21	—	3.50	1.58	5.40	—
	检出率/%	100.00	22.22	0	0	100.00	0	33.33	100.00	22.22	0
岩溶泉 (n=33)	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	36.24	0.03	0.02	4.90	3.82	—	0.45	4.86	0.01	—
	中值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	24.20	0.25	0.13	80.89	3.86	—	0.43	2.04	0.14	—
	浓度区间/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	nd~176.00	nd~0.40	nd~0.18	nd~159.00	2.52~5.28	nd	nd~2.76	nd~30.10	nd~0.23	nd
	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	41.04	0.08	0.04	110.47	0.81	—	0.64	6.87	0.06	—
	变异系数	1.13	2.30	2.22	22.54	0.21	—	1.43	1.41	3.94	—
	检出率/%	90.91	12.12	12.12	6.06	100.00	0	66.67	96.97	9.09	0
总体 (n=42)	检出率/%	92.85	14.29	9.52	4.76	100	0	59.52	97.62	11.90	0
	超标率/%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
水质标准	地下水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	200	1 000	10	1 000	50	5	20	100	10	1
	生活饮用水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	200	1 000	10	1 000	50	5	20	100	10	1

1) nd 表示未检出; “—”表示无计算结果

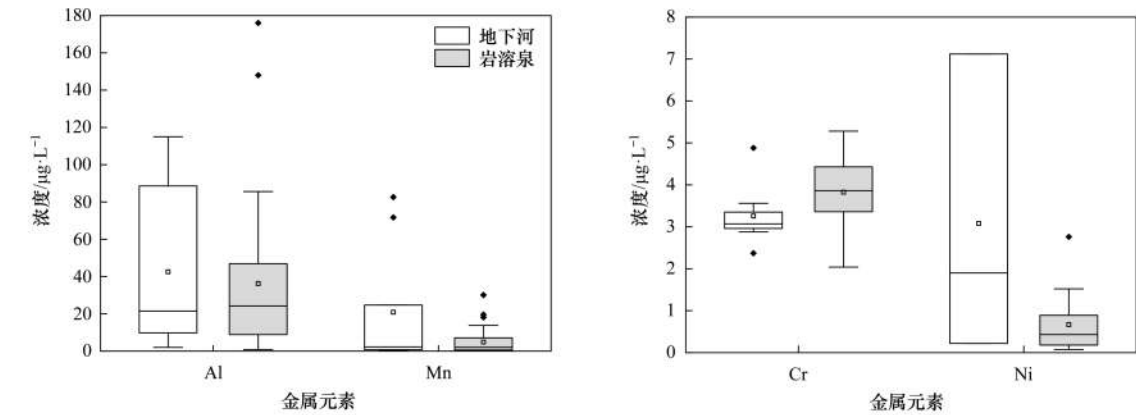


图 2 检出率 50% 以上的金属元素在地下河水和岩溶泉水中浓度特征

Fig. 2 Concentration characteristics of metal elements with detection rate of more than 50% in underground river water and karst spring water

地下河水中的 Ni、Mn 和 As 变异系数高于岩溶泉水. 由于地下岩溶管道的存在更有利于岩溶地下水的空间运移,使得距离城区较近的地下河水采样点更容易受到城镇生活废水中金属元素^[40]的影响,导致地下河水中部分金属元素浓度发生异常.

2.2 金属元素空间分布特征

以普通克里金插值方法绘制重庆东南地区地下水样品中检出率 50% 以上金属元素 (Al、Cr、Mn 和 Ni) 的空间分布 (图 3). 在武隆区东北部与彭水县东北部 Al 元素浓度较高,形成近斑状高浓度区. 武隆区东北部地下河水样 H09 和泉水样 S13 点 $\rho(\text{Al})$ 为 $115\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $176\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度偏高; 彭水县东北部泉 S27 点 $\rho(\text{Al})$ 为 $148\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 为区域地下水 Al 高值区,此外研究区西南部分布有 Al 元素的带状高值区. 研究区西北部出现 Mn 带状浓度高值区, 主要分布 H02 和 H03 地下河水采样点, H02 附近东侧 0.5 km 处为矿业活动区域, H03 所在位置为

重庆市某化工园区下游. Ni 斑状高浓度区分布在研究区西南部,主要受到 H02 点浓度的控制. 元素 Al、Mn 和 Ni 的空间特征均呈不均匀分布特点,推测其由于受到人类活动的影响,改变了区域上元素的分布规律.

武隆区东部和彭水县大部分地区出现 Cr 元素浓度高值区,浓度最高位武隆区南部 S07 泉水样点, 为 $5.03\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 地下河水样品和岩溶泉水浓度平均值分别为 $3.26\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.82\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) I 类水标准限值以下,因此,推测其主要以水岩作用的自然来源为主^[41]. 此外,使用独立样本 T 检验方法分别对地下河水、泉水样品中检出率 50% 以上金属元素浓度进行对比分析发现,Al、Mn、Cr 和 Ni 这 4 种元素的差异性显著指数分别为 0.711、0.185、0.054 和 0.336,可以看出,4 种元素在地下河水和泉水中浓度差异性程度不同,Al 元素差异性最大,其次为

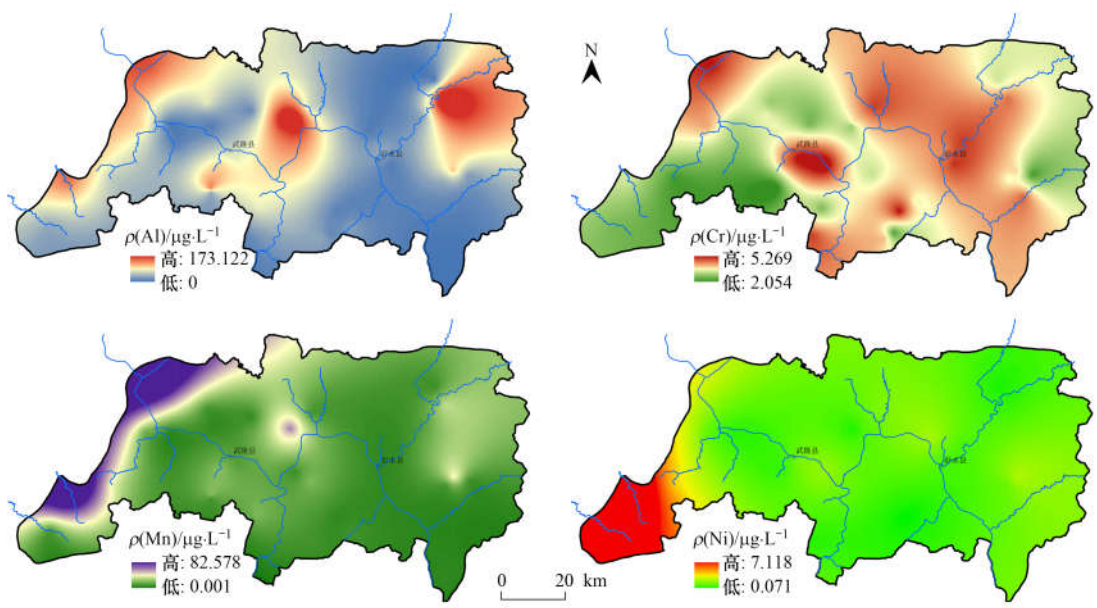


图3 研究区检出率 50% 以上的金属元素空间分布特征

Fig. 3 Spatial distribution characteristics of metal elements with detection rate over 50% in the study area

Ni、Mn 和 Cr. 说明不同重金属元素在地下河和岩溶泉的地下水排泄形式中表现出来的水岩相互作用充分程度不同.

2.3 金属元素来源解析

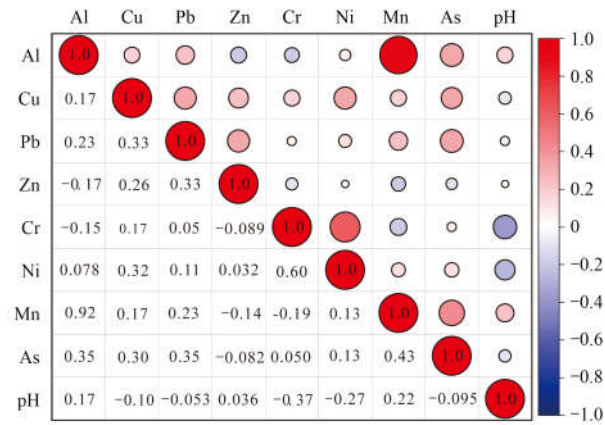
2.3.1 相关性分析

重庆东南地区地下水样品 pH 和各金属元素间的 Spearman 相关分析结果见图 4. Mn 与 Al 和 Cr 与 Ni 元素呈显著正相关($P < 0.01$), 相关系数分别为 0.92 和 0.60, 说明重庆东南地区 Al、Ni 和 As 这 3 种元素与 Mn 具有相同的来源或是迁移转化过程相近, 其主要体现在研究区西北部地下河分布的地区, 在我国西南其他岩溶地区也发现了相同的规律^[10, 16]. 另外, pH 与各个金属元素之间无明显相关性, 说明在该地区岩溶地下水酸碱度对金属元素赋

存无明显影响.

2.3.2 聚类分析

岩溶地下水中金属元素的来源受到多种影响因素的综合影响, 可分为自然因素和人类活动两类^[42]. 为进一步了解研究区金属元素的来源, 对研究区金属元素浓度进行聚类分析, 可以揭示岩溶地下水中不同离子之间的同源性或经历了相同的水文地球化学过程^[20]. 运用 SPSS 软件对研究区岩溶地下水中金属元素进行系统聚类分析, 采用组间平均联结法, 得到结果见图 5. 将 8 种金属元素分为 2 类, Cu、Pb、As、Zn、Ni 和 Cr 为一类, Al 和 Mn 为一类.



红色表示正相关, 蓝色表示负相关, 颜色深浅表示相关性大小

图4 岩溶地下水中金属元素与 pH 的 Spearman 相关性 ($n = 42$)

Fig. 4 Spearman correlation between metal elements and pH in karst groundwater ($n = 42$)

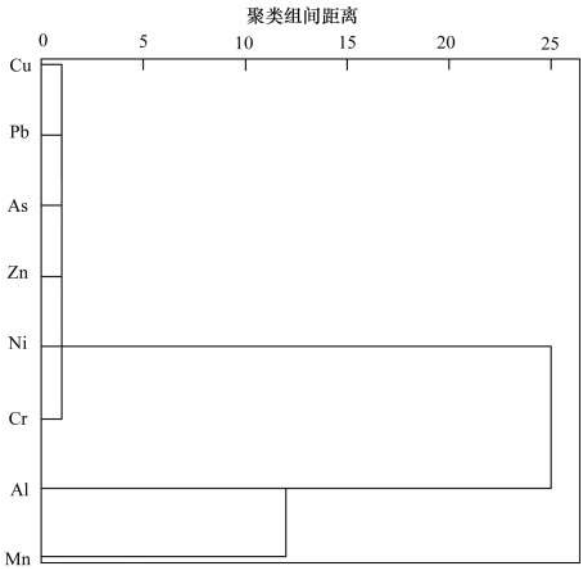


图5 研究区岩溶地下水金属元素聚类分析树状

Fig. 5 Dendrogram of cluster analysis of metal elements in karst groundwater in the study area

由前所述,Cu、Pb、As 和 Zn 元素检出率低于 50%,元素浓度相对较高的采样点为部分岩溶泉水,如 S22、S27、S29 和 S31 号点,均位于研究区东部,其地层大部分布有志留系中统和奥陶系,岩性主要为粉砂岩与石灰岩,岩石中含有 Cu、Pb、As 和 Zn 等元素^[43,44],其经过地下水溶滤作用进入地下水;Ni 元素高值点位于研究区西南部,该点附近有一采矿场,矿业的开发加重了 Ni 元素的富集;另外,研究区内 Cr 元素浓度较低,分布相对均匀,且与重庆其他未污染地区浓度相近^[45,46],由此推测研究区中 Cr 元素分布主要受到地球化学背景值影响,与空间分布分析结果一致.因此,第一类金属元素来源大部分受到区域地质背景的影响,Ni 元素则受到矿业活动与自然来源的双重影响.

Al 是农业杀虫剂和除草剂中的重要组分,可作为农业活动的标志^[47,48].H09 和 S13 采样点相距 0.87 km,距离乌江 3.7 km,水文地质条件相同,位于同一小型岩溶地下水系统,且附近无工矿企业存在,该区域分布有大片农田,推测其来源主要为农业活动的汇入;Al 和 Mn 元素浓度高值为地下河采样点 H02 和 H03,均分布在工业园区及采矿场附近,工矿业生产活动使 Al 和 Mn 元素分布高于区域背景值.地下河水补给范围较大,裂隙及岩溶管道发育,金属元素随地表径流补给至地下空间中,最终导致岩溶地下水中金属元素浓度偏高,根据研究区工矿业分布,推测 Mn 和部分 Al 元素来源于采矿活动及化工园区生产.因此,第二类金属元素来源主要受到人类活动的影响.

2.4 健康风险评价

水体中金属元素暴露的人群最大健康风险往往更受人类关注,因此,本研究参照重庆东南部分散岩溶水源各金属的最大浓度,获取了成人和儿童通过饮用途径和皮肤渗入途径暴露的年均最大健康风险(表4).可以看出,通过饮用途径暴露的人群健康风险总体表现为致癌风险($10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)高于非致癌风险($10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ a}^{-1}$).据国际辐射防护委员会(ICRP)规定的年均人群最大可接受风险水平 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ ^[34],以及英国皇家协会(ERS)和瑞典环境保护局(SEPA)限定的健康风险最大可接受水平 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ^[49],引起人群健康风险的主要来自于致癌金属元素 Cr 和 As,长时间暴露容易导致皮肤癌和肝癌等疾病^[50].Cr 引起的致癌风险相对 As 高出 2~3 个数量级,且儿童暴露风险值要高于成人一个数量级.地下河水和岩溶泉水中的 Cr 在成人和儿童中暴露的最大人群致癌风险均超过 ICRP 限定的最大可接受风险水平 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$,岩溶泉水中 Cr 暴露的人群致癌风险略高于地下河水.As 仅在地下河水中暴露的儿童致癌风险值超过了 ERS 和 SEPA 限定的最大可接受风险水平 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$.Cr 与 As 元素暴露引起的健康风险是引起地下水中健康风险的主要来源,在西南部岩溶地区发现了同样的结论^[32,51].因此,当地居民将这部分水源作为饮用水时,需对地下水中 Cr 和 As 元素格外关注,特别是针对水体中的 Cr 元素.

人类生活用水和农业灌溉活动使得水源长时间与人体皮肤接触,无论城市区还是村镇区,这些活动

表4 不同类型水中金属元素通过饮用途径和皮肤渗入途径暴露的最大人群健康风险¹⁾/ a^{-1}

Table 4 Largest population health risk of exposure of metal elements in different types of water through drinking and skin penetration/ a^{-1}

暴露途径	类型	金属元素	地下河		岩溶泉	
			成人	儿童	成人	儿童
饮用途径	致癌	As	7.62×10^{-7}	1.91×10^{-6}	1.31×10^{-7}	3.29×10^{-7}
		Cr	7.59×10^{-5}	1.91×10^{-4}	8.21×10^{-5}	2.06×10^{-4}
	非致癌	Al	3.11×10^{-10}	7.82×10^{-10}	4.77×10^{-10}	1.20×10^{-9}
		Cu	3.32×10^{-12}	8.33×10^{-12}	3.79×10^{-12}	9.52×10^{-12}
		Pb	—	—	4.87×10^{-11}	1.22×10^{-10}
		Zn	—	—	2.01×10^{-10}	5.05×10^{-10}
		Ni	1.35×10^{-10}	3.39×10^{-10}	5.23×10^{-11}	1.31×10^{-10}
		Mn	6.81×10^{-10}	1.71×10^{-9}	2.48×10^{-10}	6.23×10^{-10}
	非致癌	As	2.47×10^{-8}	2.10×10^{-8}	4.25×10^{-9}	3.61×10^{-9}
		Cr	1.12×10^{-6}	9.53×10^{-7}	1.21×10^{-6}	1.03×10^{-6}
皮肤渗入途径	致癌	Al	2.30×10^{-11}	1.96×10^{-11}	3.52×10^{-11}	2.99×10^{-11}
		Cu	4.91×10^{-14}	4.17×10^{-14}	5.61×10^{-14}	4.76×10^{-14}
	非致癌	Pb	—	—	4.80×10^{-15}	4.08×10^{-15}
		Zn	—	—	2.67×10^{-11}	2.27×10^{-11}
		Ni	3.70×10^{-13}	3.14×10^{-13}	1.43×10^{-13}	1.22×10^{-13}
		Mn	1.29×10^{-11}	1.09×10^{-11}	4.69×10^{-12}	3.98×10^{-12}
		总风险	7.78×10^{-5}	1.93×10^{-4}	8.33×10^{-5}	2.07×10^{-4}

1) “—”表示无计算结果

暴露的健康风险并不能被忽略.由表 4 可知,通过皮肤渗入途径暴露的人群健康风险($10^{-6} \sim 10^{-15} \text{ a}^{-1}$)明显低于饮用途径($10^{-4} \sim 10^{-12} \text{ a}^{-1}$),这说明饮用途径是主要的暴露途径.通过皮肤渗入途径引起的健康风险主要来源于致癌金属元素 Cr,成人暴露的致癌风险高于儿童,这与成人的体表面积和暴露时间相对大有关.地下河水中 Cr 暴露的成人致癌风险和岩溶泉水中的 Cr 暴露的成人和儿童致癌风险略高于 ERS 和 SEPA 限定的最大可接受风险水平 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$,应当引起当地居民关注.其他金属元素暴露的人群健康风险均低于最大可接受水平,不能对人类构成明显的毒害风险.

重庆东南部地下河水和岩溶泉分散水源中 10 种金属暴露的人群总健康风险如图 6. 总体来看,通

过饮用途径暴露的总健康风险高于皮肤渗入途径,儿童通过饮用途径暴露的总健康风险高于成人,而通过皮肤渗入途径暴露的总健康风险成人高于儿童.通过饮用途径,儿童在地下河水和岩溶泉水中暴露的总健康风险均高于 ICRP 限定的最大可接受风险水平 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$,多数岩溶泉和部分地下河水中暴露的成人总健康风险超过最大可接受水平.因此,重庆东南部分散岩溶水源作为饮用水,建议进行适当风险管控.通过皮肤渗入暴露的总健康风险均低于 ICRP 限定的最大可接受风险水平 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$,仅少量水点高于 ERS 和 SEPA 限定的最大可接受风险水平 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$,这说明重庆东南部分散岩溶水源作为生活用水和农业灌溉时对人体构成毒害风险并不明显.

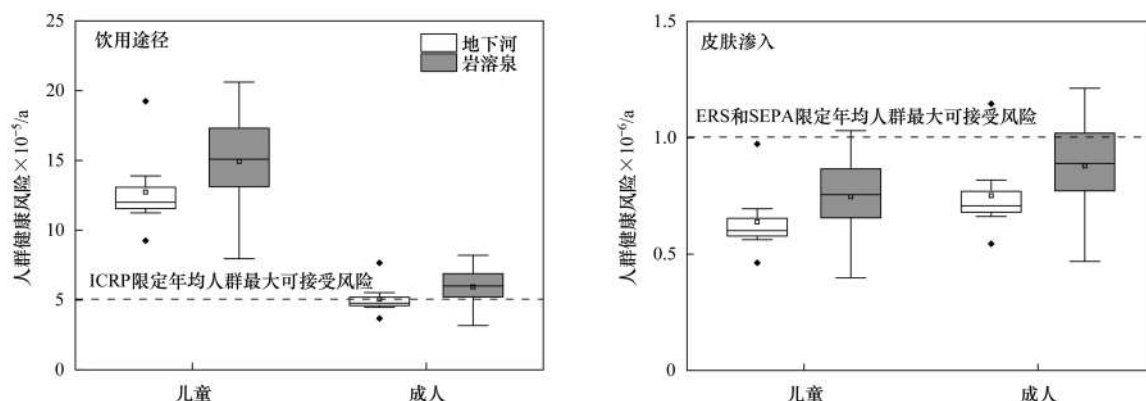


图 6 不同类型水中金属元素通过饮用途径和皮肤渗入途径暴露的人群总健康风险

Fig. 6 Total health risk of people exposed to metal elements in different types of water through drinking and skin penetration

3 结论

(1)重庆东南地区分散岩溶水源水质整体较好,Al、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn、As 和 Hg 这 10 种元素均未超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)标准限值,其中 Hg 和 Cd 元素浓度均未超出检出限.地下河水中的浓度分布总体高于岩溶泉水,岩溶泉水受地下水赋存空间影响大于地下河水.

(2)通过空间分布特征和多元统计分析可知,Cu、Pb、As、Zn 和 Cr 元素浓度主要受到区域地质背景的影响;Al 和 Mn 元素空间分布不均匀,其主要来源受到农业、化工园区生产和矿业开采等人类活动的影响;Ni 元素同时受到水岩作用的自然来源与人类工矿业活动的双重影响.

(3)通过饮用途径暴露的总健康风险高于皮肤渗入途径,是人体主要的暴露途径,对于研究区岩溶水源作为饮用水时建议进行适当的风险管控,而作为生活用水和农业灌溉时对人体构成毒害风险并不

明显;儿童通过饮用途径暴露的总健康风险高于成人,而通过皮肤渗入途径暴露的总健康风险成人高于儿童.值得注意的是,Cr 元素是引起健康总风险的决定性元素,应当列为饮用水安全管控中的重点金属元素.

参考文献:

- [1] 夏日元,卢海平,曹建文,等.南方岩溶区地下水资源特征与水资源保障对策[J].中国地质,2022,49(4):1139-1153.
Xia R Y, Lu H P, Cao J W, et al. Characteristics of groundwater resources of karst areas in the Southern China and water resources guarantee countermeasures [J]. Geology in China, 2022, 49(4): 1139-1153.
- [2] Pu J B, Yuan D X, Zhang C, et al. Hydrogeochemistry and possible sulfate sources in karst groundwater in Chongqing, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 68(1): 159-168.
- [3] 樊连杰,裴建国,邹胜章,等.重庆市南川区南部岩溶地下水水文地球化学特征[J].中国岩溶,2017,36(5):697-703.
Fan L J, Pei J G, Zou S Z, et al. Hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in southern Nanchuan district of Chongqing [J]. Carsologica Sinica, 2017, 36(5): 697-703.
- [4] 邹胜章,卢海平,周长松,等.岩溶区地下水环境质量调查

- 评估技术方法与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [5] Yang Q, Yang Z F, Filippelli G M, *et al.* Distribution and secondary enrichment of heavy metal elements in karstic soils with high geochemical background in Guangxi, China[J]. *Chemical Geology*, 2021, **567**, doi: 10.1016/j.chemgeo.2021.120081.
- [6] 孙子媛, 文雪峰, 吴攀, 等. 喀斯特地区典型风化剖面重金属超标程度及元素迁移特征研究[J]. *地球与环境*, 2019, **47**(1): 50-56.
- Sun Z Y, Wen X F, Wu P, *et al.* Excessive degrees and migration characteristics of heavy metals in typical weathering profiles in karst areas[J]. *Earth and Environment*, 2019, **47**(1): 50-56.
- [7] Mallongi A, Rauf A U, Daud A, *et al.* Health risk assessment of potentially toxic elements in Maros karst groundwater: a Monte Carlo simulation approach[J]. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, 2022, **13**(1): 338-363.
- [8] 钱建平, 李伟, 张力, 等. 地下水中重金属污染源及研究方法综析[J]. *地球与环境*, 2018, **46**(6): 613-620.
- Qian J P, Li W, Zhang L, *et al.* Source and research status of heavy metal pollution in groundwater: a review[J]. *Earth and Environment*, 2018, **46**(6): 613-620.
- [9] 师环环, 潘羽杰, 曾敏, 等. 雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4246-4256.
- Shi H H, Pan Y J, Zeng M, *et al.* Source analysis and health risk assessment of heavy metals in groundwater of Leizhou Peninsula[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4246-4256.
- [10] Lin C C, Lo S L, Liou S Y H. Application of synthetic data to establish the working framework for multivariate statistical analysis of river pollution traceability-the heavy metals in Nankan River, Taiwan [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(46): 70479-70492.
- [11] 付蓉洁, 幸存林, 于爽, 等. 石期河西南子流域地下水重金属来源解析及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 798-806.
- Fu R J, Xin C L, Yu S, *et al.* Analysis of heavy metal sources in groundwater and assessment of health risks: An example from the Southwest Sub-basin of the Shiqi River [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 798-806.
- [12] 谢浩, 梁永平, 李军, 等. 龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4257-4266.
- Xie H, Liang Y P, Li J, *et al.* Distribution characteristics and health risk assessment of metal elements in groundwater of Longzici Spring Area [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4257-4266.
- [13] Liu S Y, Liang C, Yang L C, *et al.* Distribution characteristics of chemicals and heavy metals in typical karst subterranean rivers in South China[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2019, **34**(4): 1867-1875.
- [14] GB 5749-2022, 生活饮用水卫生标准[S].
- [15] Xu C X, Li Z Z, Li D H. Heavy metal content and health risk assessment of karst cave water in Guizhou [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2020, **29**(4): 2378-2389.
- [16] 李军, 赵一, 邹胜章, 等. 会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 184-194.
- Li J, Zhao Y, Zou S Z, *et al.* Metal pollutions and human health risks in groundwater from wet, normal, and dry periods in the Huixian Karst Wetland, China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 184-194.
- [17] 高瑞忠, 秦子元, 张生, 等. 吉兰泰盐湖盆地地下水 Cr^{6+} 、As、Hg 健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(6): 2353-2362.
- Gao R Z, Qin Z Y, Zhang S, *et al.* Health risk assessment of Cr^{6+} , As and Hg in groundwater of Jilantai salt lake basin, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(6): 2353-2362.
- [18] 王若师, 许秋瑾, 张娴, 等. 东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3083-3088.
- Wang R S, Xu Q J, Zhang X, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in typical township water sources in Dongjiang River Basin[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3083-3088.
- [19] 王晓东, 田伟, 张雪艳. 宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 329-338.
- Wang X D, Tian W, Zhang X Y. Distribution characteristics and health risk assessment of metal elements for groundwater in the Ningxia Region of China[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 329-338.
- [20] Li J, Yang G L, Zhu D N, *et al.* Hydrogeochemistry of karst groundwater for the environmental and health risk assessment: the case of the suburban area of Chongqing (Southwest China)[J]. *Geochemistry*, 2022, **82**(2), doi: 10.1016/j.chemer.2022.125866.
- [21] 任坤, 梁作兵, 于正良, 等. 重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4095-4102.
- Ren K, Liang Z B, Yu Z L, *et al.* Distribution and transportation characteristics of heavy metals in Nanshan Laolongdong subterranean river system and its capacity of self-purification in Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4095-4102.
- [22] 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 等. 岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5448-5457.
- Ye K, Sun Y C, Jia Y N, *et al.* Residual characteristics and health assessment analysis of OCPs and PCBs in karst groundwater[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5448-5457.
- [23] Lan J C, Sun Y C, Xiang X Y. Ecological risk assessment of PAHs in a karst underground river system[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, **29**(1): 677-687.
- [24] Lan J C, Sun Y C, Xiao S Z, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in a highly vulnerable underground river system in Chongqing, Southwest China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, **168**: 65-71.
- [25] Jiang Y J, Wu Y X, Yuan D X. Human impacts on karst groundwater contamination deduced by coupled nitrogen with strontium isotopes in the Nandong underground river system in Yunan, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(20): 7676-7683.
- [26] Giri S, Singh A K. Risk assessment, statistical source identification and seasonal fluctuation of dissolved metals in the Subamarekha River, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **265**: 305-314.
- [27] Hashim M A, Mukhopadhyay S, Sahu J N, *et al.* Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(10): 2355-2388.
- [28] USEPA. Risk assessment guidance for superfund Volume I:

- Human health evaluation manual. Supplemental Guidance: "Standard default exposure factors" final interim report (Directive) [R]. Washington: US EPA, 1991.
- [29] USEPA. Guidelines for exposure assessment [R]. Washington: US EPA, 1992.
- [30] EPA-540-R-070-002, Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual (Part F, Supplemental guidance for inhalation risk assessment) [S]. 2009.
- [31] Yuan Y Y, Liu Y L, Luo K L, *et al.* Hydrochemical characteristics and a health risk assessment of the use of river water and groundwater as drinking sources in a rural area in Jiangjin District, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, **79**(7), doi: 10.1007/s12665-020-8900-1.
- [32] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 等. 铁矿周边地下水金属元素分布及健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(5): 1934-1944.
- Zhou J M, Jiang Z C, Xu G L, *et al.* Distribution and health risk assessment of metals in groundwater around iron mine [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(5): 1934-1944.
- [33] Qiao J B, Zhu Y J, Jia X X, *et al.* Distributions of arsenic and other heavy metals, and health risk assessments for groundwater in the Guanzhong Plain region of China [J]. *Environmental Research*, 2020, **181**, doi: 10.1016/j.envres.2019.108957.
- [34] USEPA. Available information on assessing exposure from pesticides in food—A user's guide [R]. Washington: Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, 2000.
- [35] Jiang X M, Wang J, Pan B Z, *et al.* Assessment of heavy metal accumulation in freshwater fish of Dongting Lake, China: Effects of feeding habits, habitat preferences and body size [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **112**: 355-365.
- [36] Wang J, Liu G J, Liu H Q, *et al.* Multivariate statistical evaluation of dissolved trace elements and a water quality assessment in the middle reaches of Huaihe River, Anhui, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **583**: 421-431.
- [37] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [38] Yang P H, Yuan D X, Ye X C, *et al.* Sources and migration path of chemical compositions in a karst groundwater system during rainfall events [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(20): 2488-2496.
- [39] Phil-Eze P O. Variability of soil properties related to vegetation cover in a tropical rainforest landscape [J]. *Journal of Geography and Regional Planning*, 2010, **3**(7): 177-184.
- [40] Drozdova J, Raclavska H, Raclavsky K, *et al.* Heavy metals in domestic wastewater with respect to urban population in Ostrava, Czech Republic [J]. *Water and Environment Journal*, 2019, **33**(1): 77-85.
- [41] Xu S, Lang Y C, Zhong J, *et al.* Coupled controls of climate, lithology and land use on dissolved trace elements in a karst river system [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, **591**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125328.
- [42] Khan K, Lu Y L, Khan H, *et al.* Health risks associated with heavy metals in the drinking water of Swat, northern Pakistan [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(10): 2003-2013.
- [43] 谢玉玲, 崔凯, 夏加明, 等. 中国东部燕山期斑岩铜-热液型铅锌(银)成矿系统的成矿物质来源[J]. *地学前缘*, 2020, **27**(2): 182-196.
- Xie Y L, Cui K, Xia J M, *et al.* The origin of ore-forming materials of the Yanshanian porphyry Mo-hydrothermal Pb-Zn (Ag) metallogenic system in eastern China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, **27**(2): 182-196.
- [44] Li D W, Cao J J, Ke H L, *et al.* Study of particles from the Kafang copper deposit in Gejiu city, Yunnan [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2017, **17**(4): 367-377.
- [45] 程艳茹, 李晓, 赵红梅, 等. 重庆安稳地区地下水质量综合评价及可靠性分析[J]. *地下水*, 2013, **35**(6): 61-65.
- [46] 兰靖. 重庆渝西地区地下水水质评价方法及数值模拟研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.
- Lan J. Study on water quality evaluation method and groundwater numerical simulation in Western Chongqing [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019.
- [47] Yilmaz H, Erbatur O, Erbatur G. Monitoring of pesticide and heavy metal discharge of the major rivers and drainage canals into the Mediterranean Sea in the north-east coastal zone, Turkey [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2003, **12**(11): 1407-1411.
- [48] Durgnat J M, Heuser J, Andrey D, *et al.* Quality and safety assessment of ginseng extracts by determination of the contents of pesticides and metals [J]. *Food Additives & Contaminants*, 2005, **22**(12): 1224-1230.
- [49] 孙超, 陈振楼, 张翠, 等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(1): 60-65.
- Sun C, Chen Z L, Zhang C, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in drinking water sources in Shanghai, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(1): 60-65.
- [50] Coglian V J, Baan R, Straif K, *et al.* Preventable exposures associated with human cancers [J]. *JNCI: Journal of the National Cancer Institute*, 2011, **103**(24): 1827-1839.
- [51] 李军, 邹胜章, 梁永平, 等. 会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4948-4957.
- Li J, Zou S Z, Liang Y P, *et al.* Metal distributions and human health risk assessments on waters in the Huixian karst wetland, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4948-4957.

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM _{2.5} -O ₃ Pollution in Tianjin from 2013 to 2020	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O ₃ Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O ₃ Pollution During 13 th Five-Year Period in Tianjin	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM _{2.5} and O ₃ to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe ₃ O ₄ /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvio-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weiwei Dry Plateau Region of Shaanxi	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-ying, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)