

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)

雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评估

郭志娟^{1,2,3}, 刘飞^{1,2,3}, 周亚龙^{1,2,3*}, 王乔林^{1,2,3}, 王成文^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 2. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 廊坊 065000; 3. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 廊坊 065000)

摘要: 为科学评估雄安新区表层土壤氟(F)地球化学分布特征及人体健康风险, 利用 GIS 空间分析、相关分析等分析土壤 F 贫化富集特征及影响因素, 开展土壤 F 健康风险评估, 基于蒙特卡罗随机模拟, 研究健康风险评估结果的不确定性。结果表明, 新区表层土壤 $\omega(\text{F})$ 均值为 $641 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是全国 A 层土壤背景值的 1.34 倍, F 过剩和高等级样点占比超过 85%, F 含量整体相对偏高。灌溉水样 $\rho(\text{F}^-)$ 均值为 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, F^- 含量空间分布特征受浅层地下水水化学类型和流向的影响。土壤 F 垂向空间变化不显著, 其垂向变化主要受土壤有机碳、质地等土壤理化性质的垂向分布影响。表层土壤 F 的贫化富集主要受地质背景成因控制, 人为因素(农业灌溉水、施肥和大气干湿沉降)等外源输入影响其异常的空间分布。区内土壤 F 含量与地貌环境“标志性”指标 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 和 K_2O 含量, 土壤有机碳(Corg.)、阳离子交换量(CEC)、黏粒和粉粒含量显著正相关($P < 0.01$)。人体健康风险评估结果显示经口摄入是土壤氟主要暴露风险途径, 成人非致癌健康风险指数 HQ 均小于 1, 危害可忽略; 成人和儿童非致癌健康风险超过阈值的概率分别为 34.3% 和 27.6%, 每日土壤摄入量最为敏感参数。

关键词: 土壤; 氟(F); 地球化学; 健康风险; 雄安新区

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4397-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202208133

Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District

GUO Zhi-juan^{1,2,3}, LIU Fei^{1,2,3}, ZHOU Ya-long^{1,2,3*}, WANG Qiao-lin^{1,2,3}, WANG Cheng-wen^{1,2,3}

(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: In order to evaluate the distribution characteristics of fluorine geochemistry in the surface soil and human health risk in Xiong'an New District, GIS spatial analysis and correlation analysis were used to analyze the depleted and enriched features and influencing factors of soil fluoride and to carry out the soil fluoride health risk assessment. The uncertainty of the health risk assessment results was studied based on the Monte Carlo stochastic simulation. The results showed that the average content of fluorine was $641 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was 1.34 times the background value of the national A-layer soil. The excess fluorine and high-grade samples accounted for more than 85%, and the overall soil fluorine content was relatively high. The average content of fluoride of the irrigation water samples was $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the spatial distribution characteristics of which were affected by the hydrochemical type and flow direction of shallow groundwater. The vertical spatial variation of soil fluoride, mainly affected by the vertical distribution of soil physicochemical properties such as soil organic carbon and texture, was not obvious. The depletion and enrichment of topsoil fluorine was mainly controlled by the geological background, and its spatial distribution was affected by external inputs, such as human factors (agricultural irrigation water, fertilization, and atmospheric dry and wet deposition). The soil fluoride content was significantly correlated with the iconic indicators of the geomorphological environment, including the content of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , soil organic carbon (Corg.), cation exchange capacity (CEC), clay, and silt ($P < 0.01$). The results of human health risk assessment showed that oral intake was the main exposure risk route of soil fluoride. The non-carcinogenic health risk index HQ of adults was less than 1, and the harm could be ignored. The probability of non-carcinogenic health risk exceeding the threshold for adults and children was 34.3% and 27.6%, respectively, and daily soil intake was the most sensitive parameter.

Key words: soil; fluorine(F); geochemistry; health risk; Xiong'an New District

氟(F)是自然环境中与人体健康密切相关的必需微量元素之一。人体对生态环境中的 F 含量极为敏感, F 对人体具有双阈值效应^[1]。氟的安全阈值很窄, 摄入过量或者不足均会对人体健康造成危害^[2-4], 我国是地方性 F 中毒重度流行的国家之一^[5], F 的人体健康效应受到广泛关注^[6,7]。自然界中的 F 主要以化合物的形式存在于大气、岩石、土壤、水和植物中。水、食物及空气中高含量 F 是地方性 F 中毒的主要病源, 而水和食物中的 F 主要来源于土壤^[8], 因此, 研究土壤 F 的地球化学特征、迁移转化规律与生命健康的关系及其影响因素具有重

要意义。

前人研究证实, 华北平原区东部是河北省地方性 F 中毒病的高发区, 高 F 地下水广泛分布^[9,10], 由于常年使用高 F 地下水灌溉, 土壤和地下水 F 高异常及大宗粮食作物和蔬菜氟超标, 已引起高度关注^[11]。河北省多目标区域地球化学调查证实, 华北平原区表层和深层土壤 F 存在异常区^[12], 目前对其

收稿日期: 2022-08-15; 修订日期: 2022-11-08

基金项目: 中国地质调查局地调项目(DD20221770, DD20230543, DD20230623)

作者简介: 郭志娟(1986~), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为勘查地球化学, E-mail: gzhijuan@mail.cgs.gov.cn

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

分布特征、赋存形态、来源和迁移转化等方面有较多的研究^[13~16]。地处华北平原的雄安新区作为国家级新区,重点打造北京非首都功能疏解集中承载地,鲜见针对雄安新区土壤 F 人体健康风险评估,土壤高 F 生态效应不可忽视,对其异常成因来源、迁移转化规律和人体健康效应评估应是一项重要的任务。亟需评估其是否存在潜在的土壤 F 中毒人体健康风险。基于此,在梳理雄安新区已有地质成果资料基础上,利用土地质量地球化学调查数据,系统分析其土壤 F 地球化学特征,垂向分布及影响控制因素,评估新区生态环境中土壤 F 对居民的健康风险,以期为建设“绿色生态宜居新城区”提供基础科学支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

雄安新区位于华北平原中部,地理坐标北纬 $38^{\circ}41' \sim 39^{\circ}10'$,东经 $115^{\circ}37' \sim 116^{\circ}19'$ 。研究区地势平坦,西部和北部略高、东部和南部稍低。沉积环境主要为冲积、冲洪积和冲湖积,地貌成因类型以洼地和低海拔平原为主^[17]。区内第四系地层覆盖,层厚 $348 \sim 437 \text{ m}$ ^[18]。土壤类型包括潮土、褐土、潮褐土和沼泽土,以潮土为主。新区土地利用类型包括耕地、园地、林地、草地、交通运输用地、水域及水利设施用地和村住宅用地等类型,其中耕地面积占比 53.33% 。

1.2 样品采集与分析测试

1.2.1 样品采集

本次调查研究采用一种分层错列非平衡模式^[19,20]部署样点,具体样点部署方法详见文献^[21,22]。在研究区不同土地利用类型系统采集表层($0 \sim 20 \text{ cm}$)土壤样品 600 件(图 1),其中耕地采集样品 460 件,园地 13 件、草地 5 件、林地 72 件、建筑用地 42 件和其他用地 8 件。根据沉积地貌单元采集 8 条垂直剖面土壤样品,其中冲洪积平原亚区采集 5 条垂直土壤样品(PM01、PM02、PM03、PM04 和 PM07),冲积平原亚区采集 3 条垂直土壤样品(PM05、PM06 和 PM08)。土壤垂直剖面以每 10 cm 采集 1 个样品的密度等间距采样,采样深度 $0 \sim 200 \text{ cm}$ 。在新区连片耕地区的地表水系或地下灌溉水区域采集灌溉水样 101 件。野外样品采集和加工执行中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T 0295-2016^[23]。

1.2.2 样品测试

土壤样品 F 元素分析测试由具有国家级资质的中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中

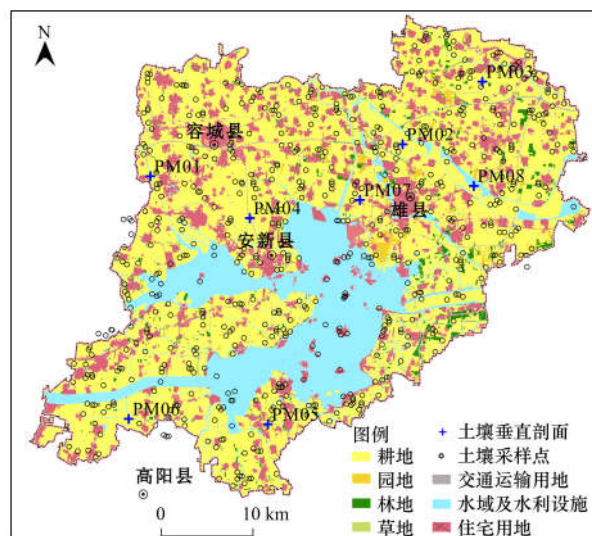


图 1 雄安新区表层土壤样点和垂直剖面采样位置

Fig. 1 Location of topsoil and vertical profile samples in Xiongan New District

心实验室采用离子选择性电极法(ISE)测定,土壤样品经 NaOH 碱熔,用水提取,在 pH 为 $6 \sim 8$ 的柠檬酸钠介质中,以 F 离子选择性电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,在离子计上测量溶液的电位差,计算 F 含量,分析检出限为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外,还分析测试了土壤 pH 值、阳离子交换量(CEC)、质地、有机碳(Corg.)、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 等指标。依照生态地球化学评价样品分析技术要求^[24],土壤 pH 值采用离子选择电极法(ISE)分析,Corg. 采用容量法(VOL)分析, SiO_2 和 Al_2O_3 采用 X 射线荧光光谱法(XRF)分析, TF_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 等指标采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析。CEC 依据规范 LY/T 1243-1999^[25]采用容量法(VOL)分析。土壤质地依据规范 NY/T 1121.3-2006^[26]采用比重计法分析。

本次分析测试设置 2.4% 的平行样,平行样中包含 12 个国家一级土壤地球化学标准物质(GBW07401 ~ GBW07408 和 GBW07423 ~ GBW07426 系列)。采用平行样测量值与标准值的对数误差($\Delta \lg C$)和相对标准偏差(RSD%)来控制检验分析测试的准确度和精密度。平行样测试指标的对数误差介于 $-0.006 \sim 0.037$ 之间,相对标准偏差介于 $1.9 \sim 9.8$ 之间,均满足生态地球化学评价样品分析技术规范要求。根据标准物质的标准值和测量值计算,平行样品中 F 元素的回收率平均值介于 $95.58\% \sim 108.94\%$ 之间。所有样品分析质量通过了中国地质调查局地球化学样品分析质量监控中心的验收,各项指标均满足相关规范要求。

1.3 健康风险评价方法

1.3.1 土壤氟地球化学等级评价

土壤 F 地球化学等级评价方法依据土地质量地球化学评价规范中分级标准^[23],土壤 F 地球化学等级划分为缺乏(≤400 mg·kg⁻¹)、边缘(400~500 mg·kg⁻¹)、适量(500~550 mg·kg⁻¹)、高(550~700 mg·kg⁻¹)和过剩(>700 mg·kg⁻¹)共 5 个等级.

1.3.2 土壤氟健康风险评价

健康风险评价是将人体健康与环境污染联系起来,定量评估环境污染对人体健康危害.依据我国生态环境部建设用地土壤污染风险评估技术导则^[27]中参考模型和推荐参数,对研究区土壤 F 健康风险进行评估.氟化物有毒性但非致癌,故本次评估土壤 F 健康风险采用非致癌物风险评估模型.土壤健康风险评估模型中儿童日平均暴露量与成人有所不同,需将单独个体儿童和成年阶段的暴露量加权平均,再将暴露量平均分配到整个生命期.土壤 F 经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触等 3 种暴露途径进入人体,对人体健康具有非致癌风险危害商(HQ).非致癌风险危害商 HQ<1 表示非致癌健康风险可忽略,反之存在非致癌健康风险.各暴露途径危害商计算公式如下:

经口摄入途径的危害商:

$$HQ_{ois} = \frac{C_i \times IR_{soil} \times EF \times ED \times ABS_o}{BW \times AT \times RfD_o \times SAF} \times 10^{-6}$$
(1)

皮肤接触途径的危害商:

$$HQ_{des} = \frac{C_i \times SL \times SAE \times EF \times ED \times ABS_d}{BW \times AT \times RfD_d \times SAF} \times 10^{-6}$$
(2)

呼吸吸入途径的危害商:

$$HQ_{pis} = \frac{C_i \times PM_{10} \times IR_{air} \times ED \times PIAF \times (f_{spo} \times EFO + f_{spi} \times EFI)}{BW \times AT \times RfD_i \times SAF}$$
(3)

公式(1)~(3)中涉及的主要符号含义见表 1,其土壤健康风险评估模型中暴露参数参照中

国环境保护部发布的行业规范 HJ 25.3-2019^[27]确定.

表 1 土壤氟健康风险暴露参数
Table 1 Exposure parameters of health risk of soil fluoride

符号	参数名称	单位	成人参考值	儿童参考值
C_i	土壤 F 含量	mg·kg ⁻¹	实测	实测
IR_{soil}	每日摄入土壤量	mg·d ⁻¹	100	200
IR_{air}	每日空气呼吸量	m ³ ·d ⁻¹	14.5	7.5
ED	暴露年限	a	24	6
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	350	350
BW	平均体重	kg	61.8	19.2
AT	平均暴露时间	d	2 190	2 190
SAE	暴露皮肤表面积	cm ²	5 700	2 800
SL	皮肤表面土壤粘附系数	mg·(cm ² ·d) ⁻¹	0.07	0.2
PM_{10}	空气中可吸入颗粒物含量	mg·m ⁻³	0.119 7 ^[28]	0.119 7 ^[28]
f_{spi}	室内空气中来自土壤颗粒物所占比例	无量纲	0.8	0.8
f_{spo}	室外空气中来自土壤颗粒物所占比例	无量纲	0.5	0.5
EFO	室外暴露频率(呼吸吸入)	d·a ⁻¹	87.5	87.5
EFI	室内暴露频率(呼吸吸入)	d·a ⁻¹	262.5	262.5
PIAF	吸入土壤颗粒物在体内滞留比例	无量纲	0.75	0.75
SAF	暴露于土壤的参考剂量分配系数	无量纲	0.5	0.5
ABS_o	经口摄入吸收效率因子	无量纲	1	1
ABS_d	皮肤吸收因子	无量纲	0.01	0.01
RfD_o	经口摄入参考剂量	mg·(kg·d) ⁻¹	0.04	0.04
RfD_d	皮肤接触参考剂量	mg·(kg·d) ⁻¹	0.04	0.04
RfD_i	呼吸吸入参考剂	mg·(kg·d) ⁻¹	0.003	0.005

1.3.3 不确定性分析

鉴于暴露评估参数的选取和风险表征分析得到的数据均具有不确定性,为了降低风险评价的不确定性,引入蒙特卡罗模拟(Monte Carlo),即将所求解的问题同一定的概率模型相联系,以暴露评估和

险表征中涉及的具有不确定性的参数为自变量,设定随机模拟迭代次数为10 000 次,置信水平确定为 95%,求得风险评价的近似解.利用 Crystal Ball 11.1 软件的敏感性分析对污染物风险进行迭代计算.敏感性分析可以反映出各参数对风险结果的影响程

度,敏感度若为正值,则表示与风险结果正相关,且敏感度值越大,表示其对风险结果的影响越大;若敏感度为负值,则表示与风险结果负相关,且敏感度绝对值越大,表示其对风险结果的影响越大^[29,30].

2 结果与讨论

2.1 氟地球化学特征

2.1.1 表层土壤氟地球化学特征

雄安新区表层土壤 F 含量统计显示(图 2),研究区土壤 $\omega(\text{F})$ 区间为 $396 \sim 968 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $(654 \pm 4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,中位数为 $641 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,标准差为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,偏度 0.47,峰度 -0.31,元素变异系数为 0.15,变异程度相对较低.雄安新区表层土壤 F 含量背景值(剔除 3 倍离差后的平均值 $654 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)显著高于全国 A 层土壤 F 背景值($478 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[31],也高于冀中南平原区土壤平均值($543.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[12]和海河平原区北部土壤背景值($561.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[32].

研究区表层土壤 F 地球化学空间分布具有明显差异,整体呈“北东-南西高,北西-南东低”的分布特征(图 3).F 高背景区($>800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)主要连片分布于调查区西南部芦庄乡、老河头镇和安州镇北部地区、雄县东北部的龙湾乡和张岗乡周围地区和安新县北部地区,在地貌上属于冲湖积平原亚区的洼地小区和平地小区微地貌区.F 低背景区($<500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)主要连片分布于安新县大王镇、雄县朱各庄乡、大营镇和东南部苟各庄镇-郑州镇-七间房乡周围地区,在地貌上多属于故河道高地或微高地小区、扇上平地或缓斜地小区、冲湖积平原亚区的平地小区.

2.1.2 土壤氟垂向分布特征

研究区不同沉积地貌单元土壤垂直剖面中 F 地球化学分布特征显示(图 4),研究区各土壤剖面内 F 的垂向空间变化不显著,其中 PM01、PM03、PM04、PM05 和 PM06 土壤剖面中 F 含量垂向变化幅度不大,各剖面内 F 变异系数介于 9.2%~14.7% 之间,其垂向空间变异程度较小;PM02、PM08 和 PM07 土壤垂向剖面中 F 含量存在轻微幅度变化,其土壤垂直剖面内 F 变异系数分别为 20.5%、23.3% 和 16.7%,属中等变异程度.研究区土壤剖面 F 的垂向空间变化特征主要受到土壤 Corg.、质地等土壤理化性质的垂向分布影响.土壤垂直剖面中土壤 Corg.、黏粒含量与土壤 F 含量具有显著正相关关系.受土壤黏粒、有机质等吸附载体的吸附作用影响,土壤中含黏土矿物和非晶质矿物越多的层位其吸附能力越强,土壤 F 含量越高.与张红梅^[33]

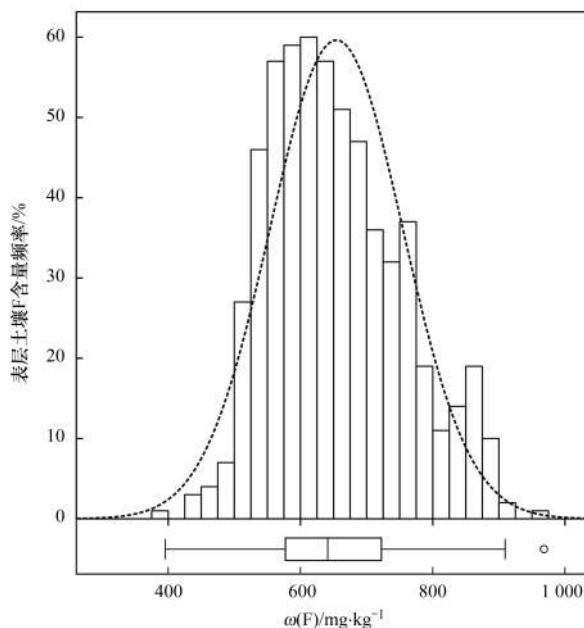


图 2 表层土壤 F 含量统计直方图

Fig. 2 Statistical histogram of fluorine content in topsoil

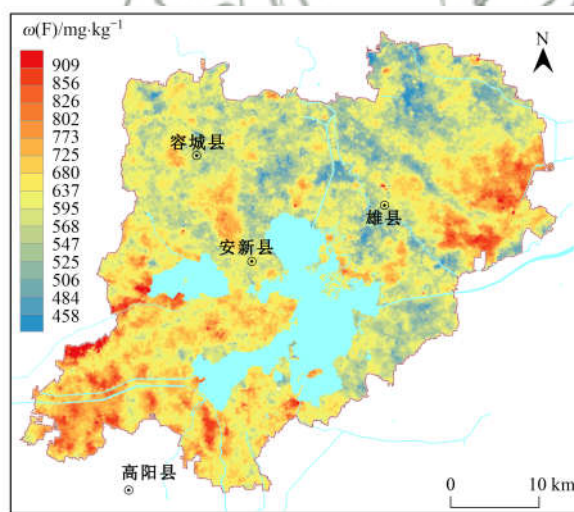


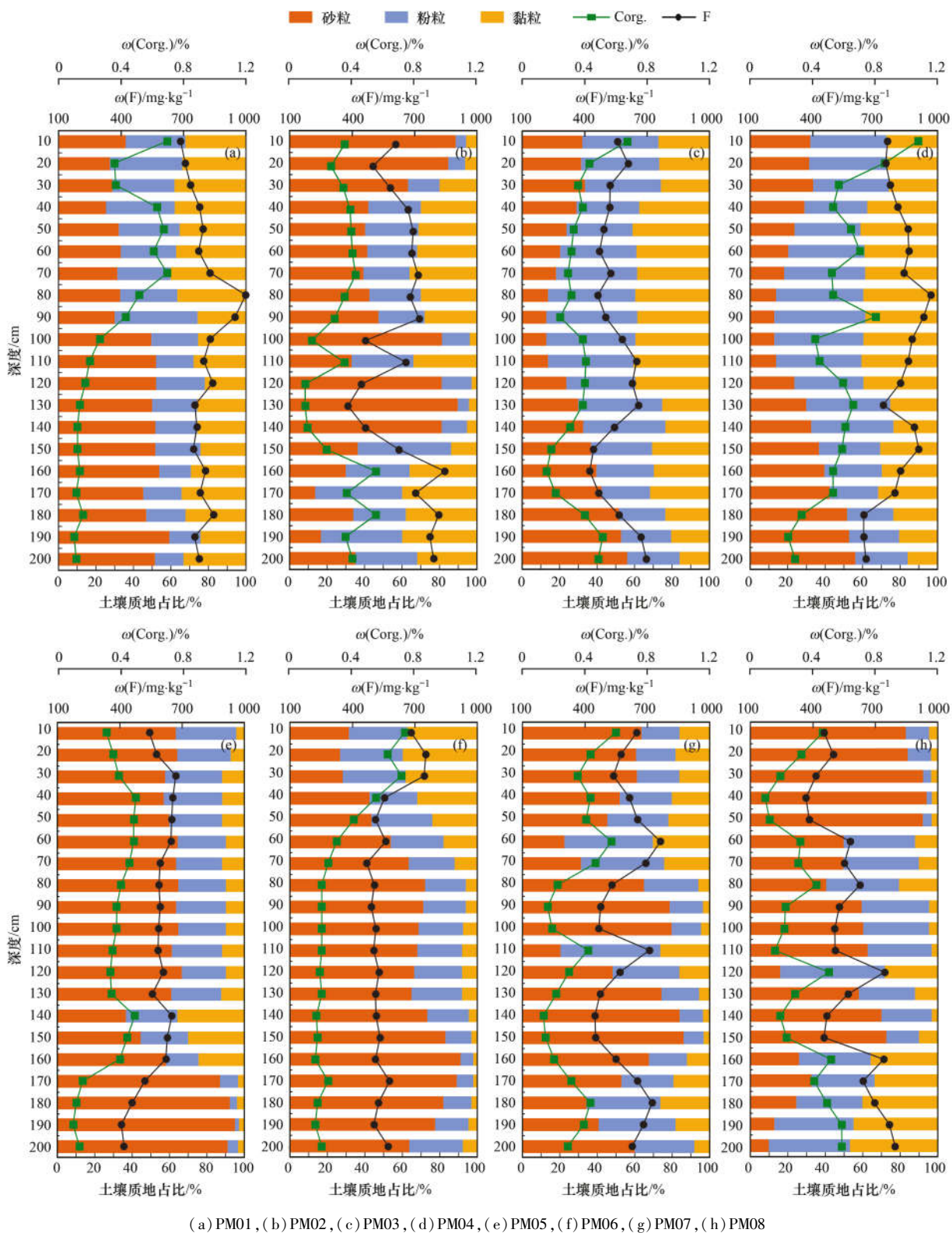
图 3 表层土壤 F 含量地球化学分布

Fig. 3 Geochemical distribution of fluorine content in topsoil

借用土柱物理模型装置对土壤 F 迁移规律研究结果一致,受土壤吸附作用的影响,氟离子在向下垂向迁移距离非常有限.

2.1.3 灌溉水氟地球化学特征

研究区 101 件灌溉水样 $\rho(\text{F}^-)$ 介于 $0.18 \sim 2.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.灌溉水样 F^- 高含量主要分布在研究区东部的雄县地区和西南部的安新县老河头镇(图 5).参照 GB 5084-2021^[34],研究区灌溉水样中仅存在 5 件水样 F^- 浓度超过一般地区标准($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),超过一般地区标准的灌溉水样点主要位于研究区雄县东南部的大清河流域和安新县西南部的府河流域.研究区农业灌溉用水主要开采浅层地下水,灌溉水样 $\rho(\text{F}^-)$ 空间分布



(a) PM01, (b) PM02, (c) PM03, (d) PM04, (e) PM05, (f) PM06, (g) PM07, (h) PM08

图4 土壤F与质地和有机质垂向分布

Fig. 4 Vertical distribution of soil fluoride with texture and organic matter

特征明显受浅层地下水水化学类型和流向的影响. 研究区浅层地下水水化学类型以 HCO_3^- 型为主, 自西北向东南方向地下水化学类型主要由 HCO_3^- - $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ ($\text{Mg}\cdot\text{Ca}$) 型向 HCO_3^- - $\text{Na}\cdot\text{Mg}$ ($\text{Mg}\cdot\text{Na}$) 和 SO_4 ($\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3$)- $\text{Na}\cdot\text{Mg}$ ($\text{Na}\cdot\text{Ca}$) 型过渡^[35]. 研究区灌溉水 F^- 与 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 呈显著相关性

(置信区间 $P = 0.01$, 图6), HCO_3^- 和 Na^+ 富集的苏打型碱性水化学环境(灌溉水 pH 平均值 7.85)有利于 F^- 的富集, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 则会抑制 F^- 的富集^[10].
2.2 土壤氟富集成因探讨
2.2.1 地质背景成因
土壤中 F 的贫化富集主要受地质背景成因的

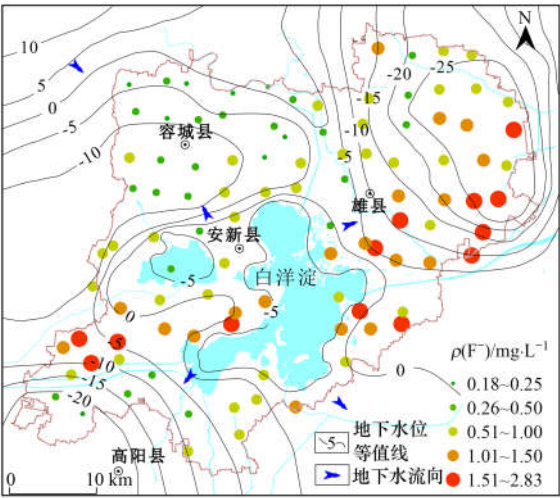


图5 灌溉水 F⁻ 含量分布

Fig. 5 Distribution of fluorine ion content in irrigation water

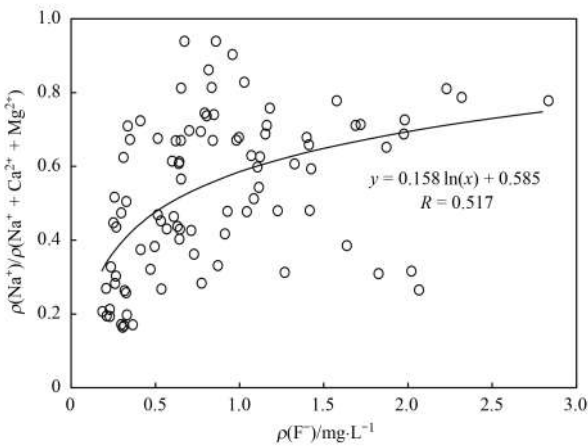


图6 灌溉水 F⁻ 与 Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺) 相关性

Fig. 6 Correlation between F⁻ and Na⁺/(Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺) in irrigation water

自然因素和人类活动的影响. 成土母岩是多数地区土壤 F 的主要物质来源,是决定土壤 F 含量的关键因素之一. 研究区属于华北平原海河流域,地表出露地层均为第四纪冲洪积松散地层,无基岩出露,反映

其土壤 F 富集不是来源于基底岩石的原地风化成因. 有研究表明,太行山区碳酸盐岩、片麻岩和火山岩等基岩经风化剥蚀后被河流携带搬运而成为冀中南平原区土壤物源^[12,13,36],提供了丰富的 F 物源. 土壤元素含量除与成土母质类型密切相关之外,还受沉积地貌等因素的影响. 利用土壤元素含量和异常组合等地球化学指标特征能有效指示研究区沉积地貌环境. 如滞水环境形成的湖相或冲湖积沉积物上发育的土壤中,由于土壤偏黏性,富含黏土矿物和有机质等吸附载体,Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 等易发生富集;在离物源较近的冲洪积平原亚区故河道高地, SiO₂ 多以碎屑沉积为主,迁移能力相对很弱,呈现 SiO₂ 高值特征^[36,37]. 研究区土壤 F 与地貌环境具有“指示”或“标志性”意义的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 和 K₂O 等相关分析结果显示(表 2),土壤 F 含量与地貌环境“标志性”指标 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO 和 K₂O 含量具有显著正相关关系,与 SiO₂ 和 Na₂O 具有显著负相关关系($P < 0.01$). 表层土壤 F 含量与土壤理化性质中的 Corg.、CEC 和土壤黏粒和粉(砂)粒含量等也具有显著正相关关系,与土壤砂粒含量具有显著负相关关系($P < 0.01$). 这种显著相关特征反映研究区土壤 F 的富集贫化与土壤黏土矿物、有机质等吸附载体密切相关. 研究区西侧的太行山区富含 F 的基岩经风化剥蚀后被河流携带搬运,在白洋淀滞水环境形成的湖相或冲湖积沉积环境中,由于土壤偏黏性,富含黏土矿物和有机质等吸附载体,土壤 F 易发生次生富集;在冲洪积平原故河道高地、扇上平地或缓斜地沉积环境中,缺乏黏土和有机质等吸附载体,土壤 F 易迁移流失. 研究区不同地貌单元土壤垂直剖面 F 的分布模式也证实了地表至深部土壤 F 含量变化与土壤中的矿物组分具有明显的相关性,土壤 F 含量随深度变化不显著,主要受土壤黏粒和有机质含量的控制.

表2 土壤氟含量与土壤矿物含量和理化性质的相关性¹⁾

	地貌环境“标志性”指标						土壤理化性质					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Corg.	pH	CEC	砂粒	粉粒	黏粒
F	-0.82 **	0.76 **	0.87 **	0.72 **	-0.80 **	0.52 **	0.60 **	-0.04	0.86 **	-0.85 **	0.76 **	0.79 **

1) ** 表示在 $P=0.01$ 水平(双侧)上显著相关

2.2.2 人为活动影响

已有资料显示,人类工业生产和农业活动等人为影响是土壤中 F 富集贫化的另一个重要因素. F 是工业生产中重要的化工原料(磷矿石加工,陶瓷、玻璃生产和钢铁冶炼等),工业生产活动过程中排放的含 F 废水、废渣和废气,通过入渗、淋溶和大气干湿沉降等过程直接或间接地将 F 带入土壤中

不断累积^[8]. 农业活动中含 F 的磷肥、农药和灌溉水的输入也会使土壤中的 F 含量增加. 根据冀中南平原区大气干湿沉降、化肥和灌溉水输入通量的研究^[12,13],研究区所在的保定市 3 种类型的输入通量分别为:1 346、8 218.8 和1 859.25 mg·(hm²·a)⁻¹. 由此可知,研究区人为活动对土壤 F 富集的主要影响因素是化肥输入,其次为灌溉水. 根据 3 种类型年

输入通量估计,其 F 输入量显著小于研究区表层土壤含量均值。研究区 8 条土壤剖面中表层(0 ~ 20 cm)土壤 F 含量平均值与深层(180 ~ 200 cm)土壤 F 含量平均值对比发现,表、深层土壤 F 含量平均值无显著变化,说明区内表层土壤中人为活动输入成因对其 F 含量影响相对较小,是其富集的次要影响因素。

2.3 土壤氟健康风险评价

2.3.1 土壤氟地球化学等级评价

依据土地质量地球化学评价规范中分级标准开展研究区土壤 F 地球化学等级评价。结果显示,研究区 600 件表层土壤中 F 含量水平在绝大部分地区处于过剩和高的等级,占调查总样本数的 85.3%,其中 F 过剩等级主要集中出现在雄县东部的张岗乡、龙湾乡区域和安新县老河头镇、同口镇唐河地区。边缘和缺乏等级仅占调查总面积的 2.5%,主要沿大清河等水系零星分布在大河镇、大王镇和大营镇地区。

目前土壤 F 健康质量评价方法多采用土壤 F 的实测值与评价标准比较的单因子指数法。在酸性条件下以土壤的全 F 含量来判断 F 的土壤健康质量,土壤 $\omega(\text{F})$ 介于 $200 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间为正常土壤;在碱性条件下以土壤的水溶性 F 含量来判断,土壤水溶性 $\omega(\text{F})$ 介于 $0.50 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间为正常土壤^[38]。研究区土壤 pH 值范围介于 7.2 ~ 9.6 之间,平均值为 8.2,因此应采用土壤的水溶性 F 含量判断其质量。据易春瑶等^[14]对华北平原典型区土壤 F 形态的连续浸提分析结果,华北平原区土壤水溶态 F 含量的主要影响因素为土壤 pH,逐步回归分析的拟合结果显示, $y_{\text{水溶态F}} = -98.286 + 13.679 x_{\text{pH}}$ ($R^2 = 0.606$, $P = 0.017$)。利用拟合结果估算研究区土壤水溶性 $\omega(\text{F})$ 平均值约为 $13.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。需要说明的是该估算结果可能受回归分析结果的影响,与研究区土壤水溶性 F 实际含量存在一定的差异,但基本反映了研究区土壤 F 存在一定的污染风险。

2.3.2 土壤氟健康风险评价

研究区土壤 F 非致癌健康风险评价结果显示,不同暴露途径下非致癌健康风险危害商平均值表现为: $\text{HQ}_{\text{ois}} > \text{HQ}_{\text{pic}} > \text{HQ}_{\text{des}}$ (图 7),说明经口摄入是土壤 F 非致癌风险的主要途径,非致癌健康风险与暴露途径有关。土壤 F 成人非致癌健康风险指数 HQ_{adult} 介于 $0.143 \sim 0.350$ 之间,平均值为 0.236;土壤 F 儿童非致癌健康风险指数 HQ_{child} 介于 $0.219 \sim 0.513$ 之间,平均值为 0.346,儿童的非致癌风险指数均大于成人,由于行为和生理特征,儿童比成人单

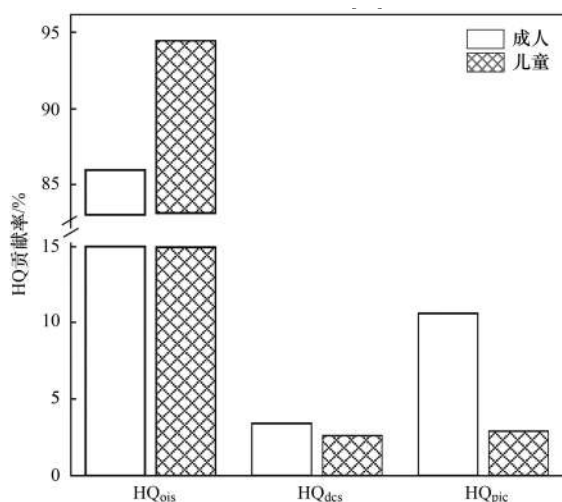


图 7 土壤氟不同暴露途径非致癌健康风险危害商贡献率

Fig. 7 Contribution rate of non-carcinogenic health risk hazard quotient of different exposure routes of soil fluoride

的非致癌健康风险较小,可忽略不计。

2.3.3 不确定性分析

基于蒙特卡罗的土壤 F 不确定性健康风险评价结果如图 8(a) 所示,对于成人和儿童,土壤 F 导致不可接受的非致癌健康风险影响的概率分别为 34.3% 和 27.6%。非致癌健康风险的敏感性分析 [图 8(b)],反映了不同参数对不确定性风险评价结果的方差贡献率。对成人和儿童最敏感参数均为

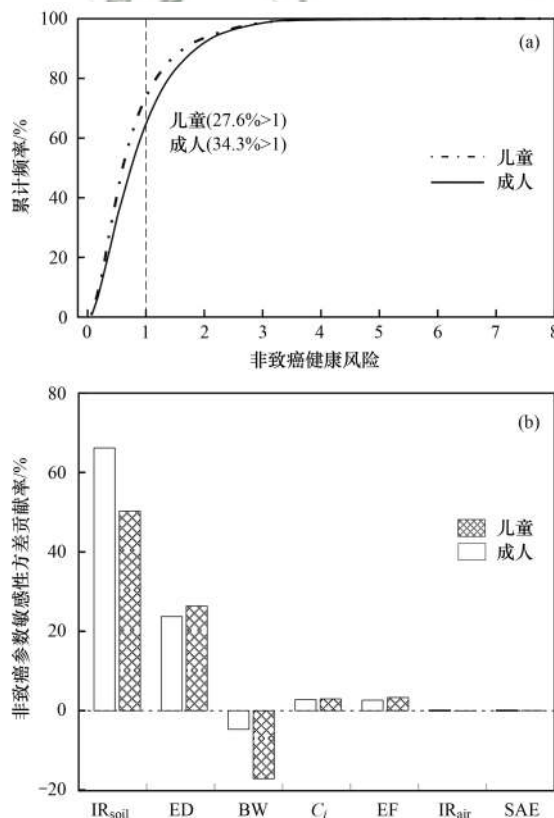


图 8 土壤氟健康风险的累计频率和敏感性方差贡献率

Fig. 8 Cumulative frequency and sensitivity variance contribution of soil fluoride health risk

每日土壤摄入量 IR_{soil} , 分别为 66.19% 和 50.25%, 暴露周期 ED 和土壤中的 F 含量也具有较高的敏感度. 体重 BW 对非致癌风险的敏感度为负值, 呈负相关, 即体重越小, 非致癌风险越高, 且在儿童中表现更明显. 最不敏感参数均为每日空气呼吸量 IR_{air} 和暴露皮肤表面积 SAE, 与前文呼吸吸入和皮肤接触暴露途径风险贡献相对较低的结论一致. 土壤不确定性分析显示, 健康风险评价过程受到参数的不确定性影响, 风险评价结果处于非常大的变动范围, 即选择不同的暴露参数等进行风险评价将使评价结果产生显著差异.

3 结论

(1) 研究区土壤 $\omega(F)$ 最小值为 $396 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最大值为 $968 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $641 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是全国 A 层土壤背景值的 1.34 倍, 说明研究区表层土壤 F 含量整体相对偏高. 土壤垂向剖面内 F 的垂向空间变化不显著, 其含量高低受到土壤有机碳、土壤质地等土壤理化性质的垂向分布影响. 灌溉水样 $\rho(F^-)$ 介于 $0.18 \sim 2.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 灌溉水样 F^- 浓度的空间分布特征明显受浅层地下水水化学类型和流向的影响.

(2) 研究区土壤中 F 的贫化富集主要受地质背景成因控制, 西侧的太行山区富含 F 的基岩经风化剥蚀成壤作用, 为其提供了丰富的物源. 区内土壤 F 含量与地貌环境“标志性”指标 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 和 K_2O 含量, 土壤 Corg.、CEC、黏粒和粉粒含量呈显著正相关; 与土壤 SiO_2 、 Na_2O 和砂粒含量显著负相关. 同时人为因素(农业灌溉水、施肥和大气干湿沉降)等外源输入影响土壤 F 异常的空间分布.

(3) 表层土壤 F 地球化学质量等级评价显示, F 过剩和高等级样点数占比超过 85%. 人体健康风险评价结果显示经口摄入是土壤 F 主要暴露风险途径, 成人非致癌健康风险指数 HQ_{adult} 均小于 1, 危害可忽略; 成人和儿童非致癌健康风险超过阈值的概率分别为 34.3% 和 27.6%, 每日土壤摄入量为最敏感参数.

参考文献:

- [1] Ozsvath D L. Fluoride and environmental health: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, **8** (1): 59-79.
- [2] Skórka-Majewicz M, Goschorska M, Żwiercho W, *et al.* Effect of fluoride on endocrine tissues and their secretory functions-review[J]. *Chemosphere*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127565.
- [3] Zuo H, Chen L, Kong M, *et al.* Toxic effects of fluoride on organisms[J]. *Life Sciences*, 2018, **198**: 18-24.
- [4] Johnston N R, Strobel S A. Principles of fluoride toxicity and the cellular response: a review[J]. *Archives of Toxicology*, 2020, **94**(4): 1051-1069.
- [5] 黎昌健, 蒙衍强, 蒋才武. 地氟病在中国大陆的流行现状[J]. *实用预防医学*, 2008, **15**(4): 1295-1298.
- [6] Li C J, Meng Y Q, Jiang C W. Present state of endemic fluorosis in China Mainland[J]. *Practical Preventive Medicine*, 2008, **15** (4): 1295-1298.
- [7] 李凤嫣, 蒋天宇, 余涛, 等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. *岩矿测试*, 2021, **40**(6): 793-807.
- [8] Li F Y, Jiang T Y, Yu T, *et al.* Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, **40**(6): 793-807.
- [9] 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. *地球与环境*, 2020, **48**(1): 87-95.
- [10] He L L, He S Y, Chen Z Y, *et al.* Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect[J]. *Earth and Environment*, 2020, **48**(1): 87-95.
- [11] 杨金燕, 荀敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(3): 506-513.
- [12] Yang J Y, Gou M. The research status of fluorine contamination in soils of China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(3): 506-513.
- [13] 刘海燕, 刘茂涵, 张卫民, 等. 华北平原高氟地下水中稀土元素分布和分异特征[J]. *地学前沿*, 2022, **29**(3): 129-144.
- [14] Liu H Y, Liu M H, Zhang W M, *et al.* Distribution and fractionation of rare earth elements in high fluoride groundwater from the North China Plain[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, **29**(3): 129-144.
- [15] 邢丽娜, 郭华明, 魏亮, 等. 华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因[J]. *地球科学与环境学报*, 2012, **34**(4): 57-67.
- [16] Xing L N, Guo H M, Wei L, *et al.* Evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2012, **34**(4): 57-67.
- [17] 任福弘, 曾熾辉, 刘文生, 等. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患病率的关系——以华北平原为例[J]. *地球学报*, 1996, **17**(1): 85-97.
- [18] Ren F H, Zeng J H, Liu W S, *et al.* Hydrogeochemical environment of high fluorine groundwater and the relation between the speciation of fluorine and the diseased ratio of endemic fluorosis—a case study of the North China Plain[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1996, **17**(1): 85-97.
- [19] 谷海峰, 栾文楼, 杜俊, 等. 冀中南平原土壤氟地球化学特征及其控制因素[J]. *物探与化探*, 2011, **35**(3): 388-392.
- [20] Gu H F, Luan W L, Du J, *et al.* Fluorine geochemistry of soil in central south Hebei plain and its controlling factors[J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2011, **35**(3): 388-392.
- [21] 李随民, 栾文楼, 韩腾飞, 等. 冀中南平原区土壤氟元素来源分析[J]. *中国地质*, 2012, **39**(3): 794-803.
- [22] Li S M, Luan W L, Han T F, *et al.* A source analysis of soil fluorine in central and southern Hebei plain[J]. *Geology in China*, 2012, **39**(3): 794-803.
- [23] 易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵. 华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3195-3204.
- [24] Yi C Y, Wang B G, Jin M G. Fluorine speciation and its distribution characteristics in selected agricultural soils of North China Plain[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 3195-3204.

- [15] 易春瑶. 华北平原典型区水—土系统氟的迁移转化规律研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2013.
- [16] 杜俊. 太行山山前平原氟元素赋存状态及生态效应研究[D]. 石家庄:石家庄经济学院, 2010.
- [17] 马震, 夏雨波, 李海涛, 等. 雄安新区自然资源与环境-生态地质条件分析[J]. 中国地质, 2021, **48**(3): 677-696.
Ma Z, Xia Y B, Li H T, *et al.* Analysis of natural resources and environment eco-geological conditions in the Xiong'an New Area [J]. *Geology in China*, 2021, **48**(3): 677-696.
- [18] 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 2003-2015.
Zhou Y L, Yang Z B, Wang Q L, *et al.* Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil-crop system in Xiong'an New District [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 2003-2015.
- [19] Severson R C, Tidball R R. Spatial variation in total element concentration in soil within the northern great plains cool region [J]. *Professional Paper Geological Survey*, 1979, **148**(4): 1-18.
- [20] Garrett R G, Goss T I. Uanova: a fortran IV program for unbalanced nested analysis of variance [J]. *Computers & Geosciences*, 1980, **6**(1): 35-60.
- [21] 郭志娟, 周亚龙, 杨峥, 等. 雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 4169-4179.
Guo Z J, Zhou Y L, Yang Z, *et al.* Discussion on key issues of geochemical monitoring of soil heavy metal in Xiong'an New District [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4169-4179.
- [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] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].
- [24] DD 2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求[S].
- [25] LY/T 1243-1999, 森林土壤阳离子交换量的测定[S].
- [26] NY/T 1121.3-2006, 土壤检测 第3部分: 土壤机械组成的测定[S].
- [27] HJ 25.3-2019, 建设用地土壤污染风险评估技术导则[S].
- [28] 缪育聪, 刘树华. 雄安新区大气污染的气象特征分析[J]. 科学通报, 2017, **62**(23): 2666-2670.
Miao Y C, Liu S H. Meteorological characteristics associated with air pollution in Xiong'an, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, **62**(23): 2666-2670.
- [29] 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: 以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.
- [30] 方晴, 洗萍, 蒙政成. 基于蒙特卡罗模拟的农用地土壤健康风险评价[J]. 环境工程, 2021, **39**(2): 147-152.
Fang Q, Xian P, Meng Z C. Environmental health risk assessment model of agricultural land based on Monte Carlo simulation and its application [J]. *Environmental Engineering*, 2021, **39**(2): 147-152.
- [31] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 326-359.
- [32] 曹峰, 李瑞敏, 王轶, 等. 海河平原北部地区土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. 地质通报, 2010, **29**(8): 1215-1219.
Cao F, Li R M, Wang Y, *et al.* Soil geochemical baseline and environmental background values in northern Haihe plain, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, **29**(8): 1215-1219.
- [33] 张红梅. 氟在土中运移规律的动态试验研究[J]. 岩土工程学报, 2006, **28**(9): 1159-1162.
Zhang H M. Dynamic experimental study on transport law of F⁻ in soils [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2006, **28**(9): 1159-1162.
- [34] GB 5084-2021, 农田灌溉水质标准[S].
- [35] 李海涛, 凤蔚, 王凯霖, 等. 雄安新区地下水资源概况、特征及可开采潜力[J]. 中国地质, 2021, **48**(4): 1112-1126.
Li H T, Feng W, Wang K L, *et al.* Groundwater resources in Xiong'an New Area and its exploitation potential [J]. *Geology in China*, 2021, **48**(4): 1112-1126.
- [36] 周亚龙, 郭志娟, 王乔林, 等. 基于土壤化学元素探讨雄安新区沉积地貌特征、物质来源及其与环境的关系[J]. 中国地质, 2021, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210628.1347.008.html>.
- [37] 周亚龙, 郭志娟, 王乔林, 等. 雄安新区富硒土地资源分布特征及开发利用评价[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(8): 3913-3921.
Zhou Y L, Guo Z J, Wang Q L, *et al.* Distribution characteristics and utilization evaluation of selenium-rich land resources in Xiong'an New District [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(8): 3913-3921.
- [38] 李静, 谢正苗, 徐建明, 等. 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, **31**(5): 593-597.
Li J, Xie Z M, Xu J M, *et al.* Preliminary study on guideline on soil health quality index of fluorine and method of its evaluation in China [J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2005, **31**(5): 593-597.
- [39] DHAenC. Environmental health risk assessment: guidelines for assessing human health risks from environmental hazards [R]. Canberra: Commonwealth Department of Health and Aging and enHealth Council, 2012.

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)