

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, 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, 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)	

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¹, 陈芬¹, 张晓东¹, 孙约兵^{2*}

(1. 铜仁学院贵州省梵净山地区生物多样性保护与利用重点实验室, 铜仁 554300; 2. 农业农村部产地环境污染防治重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要: 为了解锰矿周边农田土壤重金属污染和生态风险情况, 采集某矿区周边 174 份农田土壤样品, 分析了土壤中 8 种重金属 (Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg) 的含量, 采用主成分分析 (PCA) 和正定矩阵因子分解模型 (PMF) 分析土壤重金属的来源, 通过单因子污染指数法、地累积指数法、潜在生态风险指数法和人体健康风险评价模型评价土壤重金属生态环境风险。结果表明, 研究区农田土壤 Cu、Zn、Cr、Ni、Mn 和 Hg 含量的均值均高于贵州省土壤背景值, 100% 样本 Zn 和 38.86% 样本 Cu 均超过农用地土壤污染风险筛选值。源解析显示农田土壤重金属的主要来源为矿业开采排放源, 其次为农业活动和交通运输混合源、自然源和农业活动源。风险评价结果表明, 土壤中 Ni、Cr、Pb 和 As 属于清洁水平, Hg 和 Cu 属于轻度污染水平, Zn 属于偏中度污染水平, Mn 属于偏重污染水平。Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn 和 As 存在轻微潜在生态风险, Hg 存在强潜在生态风险。研究区整体存在强潜在生态风险, 8 种重金属存在致癌风险和 0~5 岁儿童非致癌风险, 主要贡献因子分别是 Cr 和 Mn。

关键词: 锰矿; 农田土壤; 重金属; 来源解析; 污染评价; 健康风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4416-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202210106

Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area

YU Gao¹, CHEN Fen¹, ZHANG Xiao-dong¹, SUN Yue-bing^{2*}

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory for Biodiversity Conservation and Utilization in the Fanjing Mountain Region, Tongren University, Tongren 554300, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Safe-Product, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to understand the status of heavy metal pollution and the resulting ecological risk of farmland soil surrounding the manganese mining area, 174 soil samples were collected, and the heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Mn, As, and Hg) were analyzed. Principal component analysis (PCA) and the positive matrix factorization (PMF) model were used to determine the source of heavy metals in the soils. The single-factor pollution index method, geo-accumulation index method, potential ecological risk assessment method, and US EPA health risk assessment model were used to evaluate the ecological environment risk of heavy metals. The results showed that the average values of Cu, Zn, Cr, Ni, Mn, and Hg exceeded the background value of Guizhou. 100% of Zn samples and 38.86% of Cu samples exceeded the risk screening value for agricultural land soil pollution. Source analysis revealed that the main sources of soil heavy metals were mining emission, mixed agricultural activity and transportation, nature, and agricultural activities. The risk evaluation showed that Ni, Cr, Pb, and As belonged to the clean level, Hg and Cu were in a light pollution stage, Zn fell into the category of moderate contamination, and Mn reached the heavy pollution level. Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Mn, As, and Cd posed low potential ecological risk, while Hg caused a considerable potential ecological risk. In total, the integrated potential ecological risk of heavy metals was ranked "strong", eight types of heavy metals had carcinogenic risks and non-carcinogenic risks for children aged 0-5 years, and the main contributing factors were Cr and Mn, respectively.

Key words: manganese mine; farmland soil; heavy metals; source analysis; pollution evaluation; health risk assessment

锰是重要的战略矿产资源之一, 贵州铜仁作为全球最大的锰矿储藏地, 当前总探明储量约 7.4 亿 t, 居亚洲第一, 且锰矿资源主要集中在松桃苗族自治县 (松桃县)。据统计, 松桃县现有锰矿开采企业 28 家, 年开采量约 180 万 t; 电解锰企业 10 家, 年产电解锰 15 万 t, 产生锰渣约 130 万 t, 锰渣库 (场) 20 座, 其中松桃河沿岸老旧锰渣库 12 座, 锰渣存量约 1 390 万 m³。由于环保设施的不完善, 导致锰矿在开采、冶炼、重金属尾矿、冶炼废渣和锰渣的堆存过程中, 直接或间接造成矿区周边农田土壤重金属 (Mn 及其伴生元素: Cu、Zn、Ni、As 和 Hg 等) 污染^[1]。到目前为止, 关于松桃锰矿区土壤及蔬菜重

金属污染状况的研究鲜有报道。任军等^[2]的研究发现, 贵州铜仁松桃县黑水溪村尾矿渣堆场和寨郎沟矿井废渣堆场土壤重金属污染空间变异较大, Mn 污染最严重, 其次是 Cd, 属于 Mn-Cd 复合型污染。蒋宗宏等^[3]的研究发现, 贵州铜仁典型锰矿区土壤 Mn 和 Hg 含量的均值分别是贵州省土壤背景值^[4]的

收稿日期: 2022-10-11; 修订日期: 2022-11-03

基金项目: 贵州省梵净山地区生物多样性保护与利用重点实验室项目 (黔科合平台人才 [2020] 2003); 农业农村部产地环境污染防治重点实验室开放基金项目 (19cdhj-5); 铜仁市科技局产学研合作平台项目 (铜市科研 [2021] 33 号)

作者简介: 余高 (1988 ~), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为重金属污染评价与来源解析, E-mail: http://www.yu1014@sina.com

* 通信作者, E-mail: sunyuebing2008@126.com

2.56 倍和 1.55 倍; 辣椒、白菜和茄子等蔬菜样品中 Pb、Cd、As 和 Cr 的含量均未超过食品中污染物限量标准(GB 2762-2017)。因此,开展当地锰矿区周边土壤重金属污染现状研究和生态风险评估显得极其重要。其研究结果不仅能为锰产业绿色高质量发展和锰污染综合治理提供理论依据,同时也对保障锰矿区域人们生命和财产安全,建设区域良好生态环境具有重要意义。

受体模型是广泛采用的土壤重金属源解析模型之一,目前常用的受体模型主要包括 UNMIX 模型、主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分解(PMF)模型^[5]。其中,PCA 运行简单,是开展污染物源解析研究应用较早且最广泛的方法^[6]; PMF 模型在源解析时不需要预先测量源配置文件,并且在求解过程中对因子矩阵的分解做了非负约束,因此得到的分析结果更具实际意义^[5]。将 PCA 与 PMF 模型相结合定量分析各种污染因子对土壤重金属的贡献率,能够有效提取重金属污染的不同来源^[6]。如:韩存亮等^[6]和陈盟等^[7]分别基于 PCA 和 PMF 模型分析了阳朔典型铅锌矿区流域土壤和珠江三角洲区域农业土壤 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、As、Cd 和 Hg 等元素的来源情况,推导出不同元素对各污染源的贡献率和各污染源对研究区的平均贡献率。土壤重金属风险评价主要包括污染风险评价和人体健康风险评价。其中,污染评价方法主要包括单因子指数法、内梅罗指数法、地累积指数法和潜在生态风险指数法等^[5],然而,每一种方法都存在一定的局限性,如:单因子指数法虽然能够有效地反映单个因子的污染特征,但却不能够对多种污染因子进行综合考虑^[5];内梅罗指数法虽然可以全面反映各重金属对土壤的不同作用,突出高浓度重金属对环境质量的影响,但却难以凸显单因子的质变过程^[8];地累积指数法虽然较好地考虑了地质背景所带来的影响,能够评价各采样点某种重金属的污染状况,但却无法对元素间或区域间环境质量进行比较分析^[8];潜在生态风险指数法依据的原则较多,综合效应更为全面,但却忽略了多种重金属复合污染时各金属之间的加权或拮抗作用^[9]。为了弥补单一方法的局限性,众多学者会采用多种方法对土壤重金属污染状况进行评价。如:胡杰等^[10]、王海洋等^[11]和李强等^[12]均采用了上述两种或三种方法评价潼关矿区周边农田土壤、太原市汾河河岸带土壤和韶关某冶炼厂地土壤重金属的污染风险情况,以上研究结果可以从污染角度及生态风险角度同时分析,得到一个更具有参考性的结果^[9]。人体健康风险评价常采用美国环保署(US EPA)提供的健康风险评价模型,

该模型是一种定量风险评估方法,其计算简单,使用方便,输出结果能代表研究区的基本水平^[13]。Peng 等^[13]、Kaur 等^[14]和庞晓晨等^[15]均是基于 US EPA 风险评价模型研究了手口-皮肤-呼吸这 3 种暴露途径下土壤重金属对人体的致癌和非致癌健康风险。上述研究方法不仅能够定量分析土壤重金属的来源情况,了解其污染状况和生态风险,还能科学全面地评估其人体健康风险,是土壤重金属源解析和风险评价的有效方法。

综上,本研究以松桃县寨英镇内锰矿区(包括锰矿遗址、正在开采的锰矿和锰渣堆放场)周边的农田土壤为研究对象,分析了土壤中 8 种重金属(Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg)的含量特征,基于 PCA 和 PMF 模型识别和定量解析土壤重金属的来源和贡献率,采用单因子污染指数法、地累积指数法、潜在生态风险指数法和人体健康风险评价模型评价土壤重金属的污染风险和人体健康风险,以为当地农田土壤的污染防控、土壤修复和农田可持续生产利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

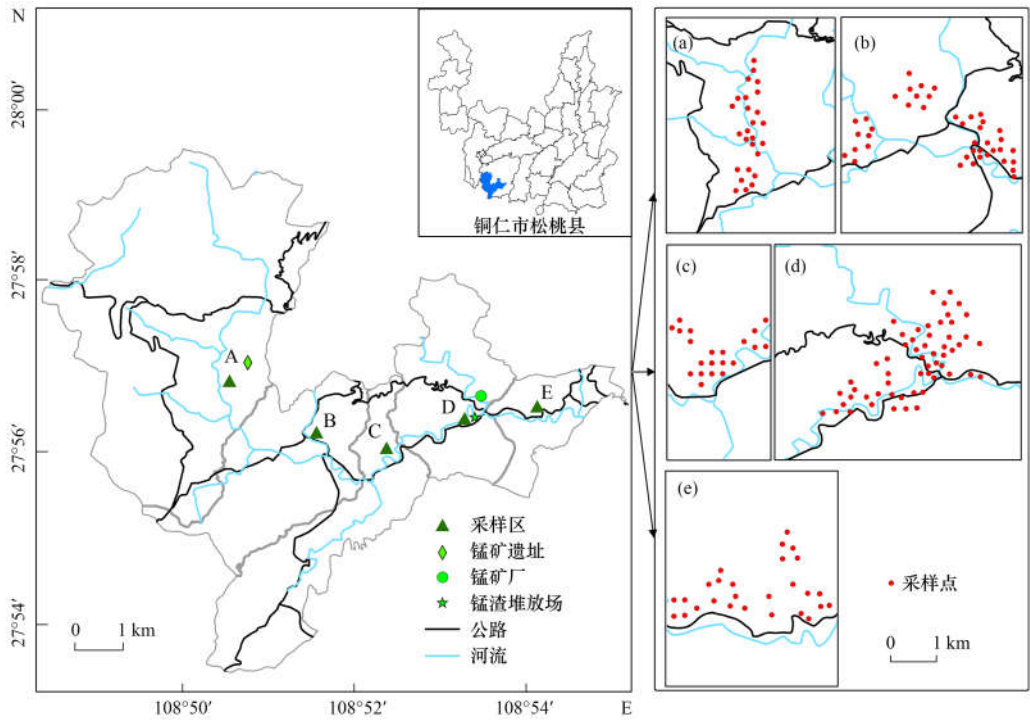
研究区位于贵州铜仁松桃县西南部寨英镇(27°53'~27°59'N, 108°48'~108°55'E),地势西高东低且起伏大,属于典型的喀斯特地貌,平均海拔在 500~700 m 之间,年均降水量 1 200 mm,年均无霜期 290 d,年均气温 16.5℃,属于中亚热带湿润气候。研究区为山地,土地利用类型包括耕地、林地、交通过地、居民点和工矿用地(其中林地占山地的 80% 以上),土壤类型为黄壤,植被以亚热带针叶林为主。此外,寨英镇境内拥有多种矿种,目前已探明的有锰、磷、硫铁、硅酸盐、重晶石、铜、铀和石英砂岩等,其中,锰矿远景储量约 4 700 万 t,占松桃县锰矿总储量 50% 以上,年开采量 5 万 t。

1.2 样品采集与处理

2021 年 7 月,对寨英镇锰矿区周边的农田土壤进行实地考察,根据考察结果,结合寨英镇的地形分布和自然地理条件,同时考虑当地土地利用现状以及采样地点的可达性、安全性和研究区空间覆盖范围等因素,最终根据土壤环境监测技术规范(HJT 166-2004),按照网格法在地势相对平坦、耕地相对集中区域进行土壤样品采集,采样区域涉及 5 个行政村,分别为兴庄村(A)、落满村(B)、半沟村(C)、举贤村(D)和寨英村(E),在 A、B、C、D 和 E 这 5 个行政村分别设置土壤样点 26、43、21、57 和 27 个,共 174 个采样点(图 1),同一

区域内相邻样点间距为 0.3 km 左右(由于当地地形地貌的复杂性,实际采样距离稍有偏差),每个采样点设置为 2 m × 2 m 的样方,每个样方内均采用五点取样法采集 0 ~ 20 cm 土层的土壤样品 500

g 左右,充分混匀后装入塑封袋,记录采样点的海拔、地理位置、植被类型等环境信息,对样品进行编号后带回实验室.样品经自然风干、去杂、磨细和过筛后备用.



(a)、(b)、(c)、(d)和(e)分别为 5 个行政村 A、B、C、D 和 E 的样点分布

图 1 研究区土壤采样点分布

Fig. 1 Distribution of soil sampling sites in the study area

1.3 土壤样品的测定

土壤 pH 采用 pH 酸度计进行测定(上海雷磁 PHS-3C)^[16]; As 和 Hg 的含量采用原子荧光光度法(AFS)进行测定^[16], Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Mn 的含量采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行测定^[17].

1.4 评价方法

1.4.1 PMF 模型

本研究采用 PMF 模型进行土壤重金属源解析. PMF 模型是由 Paatero 等^[18]于 1994 年提出,是一种通过受体模型数学方法利用样本组成或者指纹对污染源进行定量分析的一种方法^[5]. 根据 PMF 5.0 用户指南^[19],其基本公式如下:

$$S_{ik} = \sum_{j=1}^p A_{ij} \times B_{jk} + E_{ik} \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \left(\frac{E_{ik}}{U_{ik}} \right)^2 \quad (2)$$

$$U_{ik} = \begin{cases} (5/6) \times MDL, & C \leq MDL \\ \sqrt{(\delta \times C)^2 + MDL^2}, & C > MDL \end{cases} \quad (3)$$

式中, i 表示第 i 个样品; j 表示第 j 种元素; k 表示第 k 种潜在源; p 表示共 p 种潜在源; n 表示共 n 个样品; m 表示共 m 种元素; A 表示源贡献率矩阵;

B 表示源载荷矩阵; E 表示残差矩阵; S 表示样品的含量矩阵; U 表示不确定度; Q 表示 PMF 定义的目标函数; MDL 表示方法检出限, Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg 的 MDL 分别为 1、1、10、4、3、0.003、0.01 和 0.002 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; δ 表示相对标准偏差; C 表示土壤重金属含量的实测值.

1.4.2 土壤重金属污染评价

(1) 单因子污染指数法 单因子污染指数 (P_i) 法是对单个污染因子的污染程度进行评价. 计算公式如下:

$$P_i = C_i / S_i \quad (4)$$

式中, C_i 表示土壤重金属的实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; S_i 表示土壤重金属的评价标准值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此处以贵州省土壤背景值^[4]作为评价标准; P_i 表示单因子污染指数. 分级标准见表 1.

(2) 地累积指数法 地累积指数 (I_{geo}) 法是德国科学家 Muller 于 1969 年提出来的^[20], 它是一种被广泛应用于评价土壤和沉积物重金属污染程度的定量评价方法^[21]. 计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 (C_i / KS_i) \quad (5)$$

式中, K 表示地壳运动引起的背景值变动系数, 一

般为 1.5^[22]； I_{geo} 表示土壤重金属的地累积指数； C_i 和 S_i 同式(1). 分级标准见表 1.

(3)潜在生态风险指数法 潜在生态风险指数 (E_i)法是瑞典学者 Hakanson 于 1980 年提出^[23], 目前被广泛应用于综合评价土壤和沉积物重金属的潜在生态风险^[21]. 计算公式如下:

$$RI = \sum E_i = \sum T_i P_i \tag{6}$$

式中, RI 表示多种重金属的综合潜在生态风险指数; E_i 表示单因子潜在生态风险指数; T_i 表示土壤重金属的毒性系数, Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg 的毒性系数分别为 5、1、5、2、5、1、10 和 40^[9]; P_i 同式(1). 分级标准见表 1.

经典 Hakanson 的 E_i 和 RI 分级标准是基于 8 种污染物 (Hg、Cd、As、Cu、Pb、Cr、Zn 和 PCB) 设计的, 其主要是根据 8 种污染物中的最大毒性系数

($T_{\text{Hg}} = T_{\text{PCB}} = 40$) 和污染物的毒性系数之和(133)提出的^[23]. 根据已有研究^[24], E_i 值风险分级的第一级上限值可由非污染的污染系数 ($X = 1$) 与参评污染物中的最大毒性系数相乘得到, 其他风险级别的上限分别用上一级乘以 2 得到, 本研究中, Hg 的 T_i 值最大, 为 40, 故 E_i 的第一级上限值为 40 (表 1). RI 的大小主要与参评污染物的种类和数量有关, 种类越多, 毒性越强, RI 值就越大. 因此, 采用 RI 评价综合潜在生态风险时, 需根据参评物的种类和数量对其进行调整^[24]; 首先, 根据 Hakanson 的 RI 第一级界限值 (150) 除以 8 种污染物的毒性系数之和 (133); 然后将得到单位毒性系数 RI 值 (1.13) 乘以本研究中 8 种元素的毒性系数总和 (69), 根据取整规则得到 RI 第一界限值 80, 其他级别的界限值分别用上一级界限值乘以 2 得到 (表 1).

表 1 土壤重金属污染指数分级标准^[9,12]
Table 1 Classification of heavy metal indexes

单因子污染指数		地累积指数		单因子潜在生态风险指数		综合潜在生态风险指数	
范围	污染水平	范围	污染水平	范围	生态危害程度	范围	生态危害程度
$P_i \leq 1$	无	$I_{\text{geo}} \leq 0$	清洁	$E_i < 40$	轻微	$RI < 80$	轻微
$1 < P_i \leq 2$	轻微	$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$	轻度	$40 \leq E_i < 80$	中等	$80 \leq RI < 160$	中等
$2 < P_i \leq 3$	轻度	$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$	偏中度污染	$80 \leq E_i < 160$	强	$160 \leq RI < 320$	强
$3 < P_i \leq 5$	中度	$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$	中度污染	$160 \leq E_i < 320$	很强	$RI \geq 320$	很强
$P_i > 5$	重度	$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$	偏重	$E_i \geq 320$	极强		
		$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$	严重				
		$I_{\text{geo}} > 5$	极重				

1.4.3 人体健康风险评价

根据 US EPA 人体健康风险评价模型^[25]对 0 ~ 5 岁(儿童)、6 ~ 17 岁(儿童)和 18 ~ 75 岁(成人)这 3 个不同年龄段的群体进行土壤重金属健康风险评价. 本研究中, Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg 具有非致癌健康风险; 其中, Ni、Cr 和 As 具有致癌健康风险^[22]. 土壤重金属主要通过手口途径、皮肤接触和呼吸吸入这 3 种暴露途径进入人体^[14], 不同暴露途径儿童和成人非致癌和成人致癌重金属的日均暴露剂量计算公式如下^[26]:

(1)手口途径:

$$ADD_{\text{ing}} = C \times \frac{\text{Ing} \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT} \times \text{BW}} \tag{7}$$

(2)皮肤接触:

$$ADD_{\text{derm}} = C \times \frac{\text{SA} \times \text{SL} \times \text{ABS} \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT} \times \text{BW}} \tag{8}$$

(3)呼吸吸入:

$$ADD_{\text{inh}} = C \times \frac{\text{Inh} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT} \times \text{BW} \times \text{PEF}} \tag{9}$$

3 种途径儿童致癌重金属的终身日均暴露剂量计算公式^[26]如下.

(1)手口途径:

$$ADD_{\text{ing}} = \frac{C \times \text{CF} \times \text{EF}}{\text{AT}} \times \left(\frac{\text{Ing}_{\text{child}} \times \text{ED}_{\text{child}}}{\text{BW}_{\text{child}}} + \frac{\text{Ing}_{\text{adult}} \times \text{ED}_{\text{adult}}}{\text{BW}_{\text{adult}}} \right) \tag{10}$$

(2)皮肤接触:

$$ADD_{\text{derm}} = \frac{C \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{SL} \times \text{ABS}}{\text{AT}} \times \left(\frac{\text{SA}_{\text{child}} \times \text{ED}_{\text{child}}}{\text{BW}_{\text{child}}} + \frac{\text{SA}_{\text{adult}} \times \text{ED}_{\text{adult}}}{\text{BW}_{\text{adult}}} \right) \tag{11}$$

(3)呼吸吸入:

$$ADD_{\text{inh}} = \frac{C \times \text{EF}}{\text{AT} \times \text{PEF}} \times \left(\frac{\text{Inh}_{\text{child}} \times \text{ED}_{\text{child}}}{\text{BW}_{\text{child}}} + \frac{\text{Inh}_{\text{adult}} \times \text{ED}_{\text{adult}}}{\text{BW}_{\text{adult}}} \right) \tag{12}$$

式中的相关参数说明见表 2.

非致癌健康风险和致癌健康风险的计算公式如下^[26]:

$$HI = \sum_{i=1}^3 HQ_i = \sum_{i,r=1}^3 \frac{ADD_{ir}}{RfD_{ir}} \tag{13}$$

$$TCR = \sum_{i=1}^3 CR_i = \sum_{i,r=1}^3 ADD_{ir} \times SF_{ir} \tag{14}$$

式中, i 表示重金属类型; r 表示暴露途径; HQ 表示单因子非致癌风险指数; HI 表示 8 种元素总的非致癌风险指数; CR 表示单因子致癌风险指数;

TCR 表示 8 种元素总的致癌风险指数; ADD 表示日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; RfD 表示日参考剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ (表 3); SF 表示致癌斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$ (表 3)。

1.5 数据处理

数据统计分析采用 Spass 25.0 和 Origin Pro 2022 完成; 土壤重金属源解析采用 EPA PMF5.0 软

表 2 土壤重金属暴露参数^[22,26]
Table 2 Health risk parameters for heavy metals in soil

参数	含义	单位	儿童		成人
			0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁
C	土壤重金属含量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	实测值		
CF	转换因子	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
EF	暴露频率	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	350	350	350
ED	暴露年限	a	6	6	24
AT	平均暴露时间	d	$AT(\text{致癌}) = 74.8 \times 365$ $AT(\text{非致癌}) = ED \times 365$		
BW	平均体重	kg	6.4	26.5	60.6
PEF	颗粒物排放因子	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	1.36×10^9	1.36×10^9	1.36×10^9
Ing	摄取土壤速率	$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	73	103	100
Inh	呼吸摄入量	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	3.7	10.1	15.7
SA	皮肤暴露的表面积	cm^2	1 224	3 564	5 120
SL	皮肤富集因子	$\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	0.2	0.2	0.07
ABS	皮肤吸收因子	/	As:0.03, 其它金属: 10^{-3}		

表 3 不同暴露途径土壤重金属的 RfD 和 SF ¹⁾

元素	RfD			SF
	手口途径	皮肤接触	呼吸吸入	
Cu	4.00E-02	1.20E-02	4.02E-02	—
Zn	3.00E-01	6.00E-02	3.00E-01	—
Pb	3.50E-03	5.25E-04	3.52E-03	—
Cr	3.00E-03	6.00E-05	2.86E-05	42
Ni	2.00E-02	5.40E-03	2.06E-02	0.84
Mn	4.60E-02	1.84E-03	1.43E-05	—
As	3.00E-04	1.23E-04	3.00E-04	15.1
Hg	3.00E-04	2.10E-05	8.57E-05	—

1) 数据来源文献[8,14]; —表示缺少致癌斜率因子

件进行。

2 结果与讨论

2.1 矿区周边土壤重金属含量特征与分布规律

研究区土壤 pH 值为 5.69~6.04, 为弱酸性。由表 4 可知, 土壤重金属 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Mn})$ 、 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Hg})$ 的均值分别为 50.85、452.80、27.24、109.37、57.55、4 706.36、9.80 和 0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中, Cu、Zn、Cr、Ni、Mn 和 Hg 含量的均值均高于贵州省土壤背景值^[19], 分别是背景值的 1.59、4.55、1.14、1.47、26.62 和 2.73 倍, 且样本超标率均达 80% 以上。说

明 Cu、Zn、Cr、Ni、Mn 和 Hg 在土壤中均有不同程度的富集, 这主要与当地锰矿的开采, 锰渣的堆放及农药和化肥的不合理施用有关。以土壤环境质量(GB 15618-2018)作为标准, Pb、Cr、Ni、As 和 Hg 含量均低于风险筛选值, Zn 含量均高于风险筛选值, 38.86% 土壤样品中 Cu 含量高于风险筛选值, 但 Pb、Cr、As 和 Hg 含量均低于风险管控值(Cu、Zn、Ni 和 Mn 没有相关参考值, 因此未做比较)。根据土壤环境质量标准, 当土壤污染物含量高于风险筛选值, 低于风险管制值时, 会对食用农产品安全生产造成一定的威胁, 因此, 在日常生活中应结合当地实际情况加强对研究区农作物中 Cu 和 Zn 的监测。

变异系数的无量纲化能更好地反映重金属含量的波动情况, 变异系数越大, 表明该元素离散程度越高, 土壤受外界干扰越显著, 重金属含量空间分布越不均匀^[8]。统计分析表明, 8 种元素的变异系数从大到小依次为: Mn (89.36%) > Hg (36.67%) > Cu (23.20%) > Zn (22.30%) > Cr (21.43%) > Ni (20.52%) > Pb (9.32%) > As (6.83%), 其中, Pb 和 As 属于弱变异, 表明这 2 种元素在研究区农田土壤中的分布较均匀, 受人为活动影响较小; Hg、Cu、Zn、Cr 和 Ni 属于中等变异; Mn 属于强变异, 表明

表 4 锰矿周边农田土壤重金属含量统计¹⁾

Table 4 Heavy metal concentrations in farmland soil around manganese mine								
项目	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Mn	As	Hg
最小值/mg·kg ⁻¹	32.25	373.64	16.09	77.58	38.42	420.78	4.38	0.15
最大值/mg·kg ⁻¹	119.98	544.60	38.95	131.22	87.64	14 211.23	17.83	0.60
平均值/mg·kg ⁻¹	50.85	452.80	27.24	109.37	57.55	4 706.36	9.80	0.30
标准差	11.80	100.98	2.54	23.44	11.81	4 205.78	0.67	0.11
变异系数/%	23.20	22.30	9.32	21.43	20.52	89.36	6.83	36.67
土壤背景值/mg·kg ⁻¹	32	99.5	35.2	95.9	39.1	176.8	20	0.11
点位超标率/%	100	100	6.82	81.82	97.16	100	0	100
风险筛选值/mg·kg ⁻¹	50	200	90	150	200	—	40	1.8
点位超标率/%	38.86	100	0	0	0	—	0	0
风险管控值/mg·kg ⁻¹	—	—	500	800	—	—	150	2.5
点位超标率/%	—	—	0	0	—	—	0	0

1) “—”表示某元素在土壤环境质量标准中没有风险筛选值或风险管控值,相应的也未计算其点位超标率

Mn 元素的离散程度较高,空间异质性较强,受 Mn 矿开采活动和人为活动的影响较大。

由图 2 可知,5 个行政村中,举贤村土壤 $\omega(\text{Mn})$ 最高,为 9 156.98 mg·kg⁻¹,分别是兴庄村、落满村、半沟村和寨英村的 13.33、6.63、5.34 和 1.42 倍,其它 7 种元素在不同行政村之间差别不大,其中,兴庄村 $\omega(\text{Cu})$ 最高,为 70.11 mg·kg⁻¹;落满村 $\omega(\text{Cr})$ 最高,为 125.50 mg·kg⁻¹;举贤村 $\omega(\text{Pb})$ 和 $\omega(\text{As})$ 最高,分别为 32.91 和 12.46 mg·kg⁻¹;寨英村 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Ni})$ 和 $\omega(\text{Hg})$ 最高,分别为 491.36、64.66 和 0.43 mg·kg⁻¹。这可能与当地长期的锰矿开采、锰渣堆放、农业活动和地形地势有关。

2.2 矿区周边土壤重金属污染来源解析

2.2.1 土壤重金属相关性分析

元素间的相关性可以反映其是否具有同源性,相关系数越大,则不同元素来自同一污染源的可能性就越大^[4]。由表 5 可知,Cu-Zn-Ni、Pb-As、Cr-Hg、

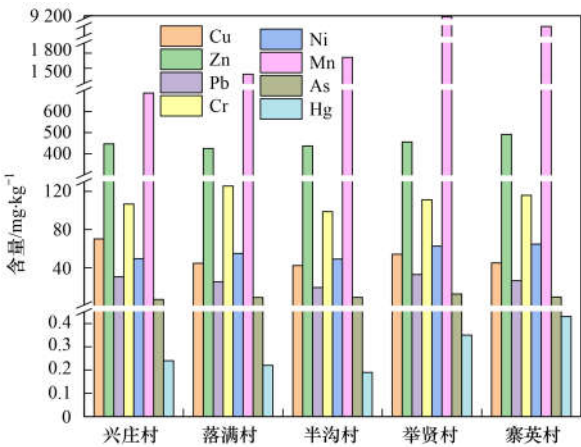


图 2 锰矿周边农田土壤重金属含量分布特征

Fig. 2 Distribution of heavy metals in farmland soil of different villages

Ni-Mn 和 Ni-Hg 之间的相关系数均大于 0.5,且两两元素之间均呈极显著正相关($P < 0.01$),说明这些元素可能存在相似或者同样的污染源,且可能存在混合污染源。

表 5 土壤重金属相关系数¹⁾

Table 5 Correlation coefficient of soil heavy metals								
	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Mn	As	Hg
Cu	1							
Zn	0.501 **	1						
Pb	0.356 **	-0.226 **	1					
Cr	0.236 **	0.341 **	-0.002	1				
Ni	0.537 **	0.574 **	-0.074	0.468 **	1			
Mn	0.299 **	0.476 **	0.035	0.158 *	0.543 **	1		
As	-0.072	-0.062	0.529 **	-0.089	0.282 **	0.357 **	1	
Hg	0.115	0.468 **	0.031	0.669 **	0.554 **	0.450 **	0.143	1

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.2.2 基于 PCA 的土壤重金属来源解析

通过主成分分析对土壤重金属来源情况进行解析.采用 SPSS 25.0 对土壤重金属含量进行检验,结果显示 $\text{KMO} = 0.604$, $P = 0.000$,说明原始数据适

合进行主成分分析^[27],分析结果见表 6.主成分分析提取到 4 个因子,且这 4 个因子的特征值(3.385、1.496、1.289 和 1.177)均大于 1,累积贡献率为 87.013%,基本能够解释土壤重金属元素所包含的

信息.

第一主成分(PC1)的解释方差为41.318%,其中,Zn、Ni、Mn、As和Hg在PC1上具有较高的正载荷,且这些元素两两之间呈极显著正相关(As除外, $P < 0.01$,表5),说明它们的来源相似.由表4可知,Zn、Ni、Mn和Hg含量的均值均高于贵州省土壤背景值^[19],变异系数为20.52%~89.36%,说明这些元素受人为活动的影响较大.陆凤^[28]的研究表明,锰渣及其浸出液中含有一定量的As、Hg、Cd、Cr、Zn、Cu、Ni和Mn,其中,这8种元素在锰渣中的含量分别为19.00、0.38、1.54、44.50、126.00、42.00、54.50和54 900.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在浸出液中的浓度分别为0.46、0、1.75、1.19、463.58、3.08、315.95和85 575.32 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.根据实地调查,研究区拥有正在开采的锰矿、锰渣堆放场和锰矿遗址,根据当地的地形地貌,锰矿在开采过程中不仅可能使地底深处的矿物暴露于地表,增加Mn及其伴生元素(Zn、Ni和Hg等)的释放通量,而且开采、冶炼和加工过程中产生的粉尘和废气也会通过雨水淋溶或者大气沉降富集于土壤中^[29],增加土壤中的重金属含量;此外,研究区锰渣堆放场属于露天堆放,且堆放场除了四周有围栏外,未做其它任何环保处理,以上导致锰矿尾矿渣在堆积过程中,经过长期的风化和雨水淋溶作用,尾矿渣中所含的Zn、Ni、Mn和Hg等元素将不断进入周边的地表水、地下水和土壤等生态环境,进而导致周边环境这些元素含量的不断升高^[30].电解锰渣中含有大量的有毒物质,建厂初期环保要求不高,所有电解锰企业锰渣均堆存于黏土防渗的渣场中,渣库底部没设防渗膜,库顶也没覆膜覆土,因此,在雨水的作用下,电解锰渣中的Zn、Ni、Mn和Hg等元素也会随雨水向周围的土壤和河流中迁移,进而增加周边土壤中的重金属含量.因此,推测PC1为矿业开采排放源.

第二主成分(PC2)的解释方差为17.694%,其中,Pb和As具有较高的正载荷,分别为0.773和0.662.As在PC1上也有较高的载荷(0.604),但PC1对As的贡献率略低于因子2,表明As受PC2的影响较大.相关性分析表明,Pb和As之间呈极显著正相关($P < 0.01$,表5),说明Pb和As具有同源性.由表4可知,研究区农田土壤As和Pb含量的均值均低于贵州省土壤背景值,且变异系数均属于弱变异.因此,推测PC2为自然源.

第三主成分(PC3)的解释方差为15.117%,其中,Cu、Zn和Ni具有较高的正载荷,且这些元素两两之间呈极显著正相关($P < 0.01$,表5),说明Cu、

Zn和Ni具有同源性.由表4可知,Zn、Cu和Ni均属于中等变异,表明土壤重金属的累积受人为影响的因素较大.由图2可知,5个行政村之间土壤Cu、Zn和Ni含量差别不大,其中,兴庄村Cu含量最高,寨英村Zn和Ni含量最高.有研究表明,铜制剂农药对常见的真菌性和细菌性病害具有良好的防治作用^[31].通过现场踏勘可知,兴庄村主要的种植作物为辣椒,当地农民会通过使用铜制剂农药(波尔多液、琥胶肥酸铜)来对辣椒的炭疽病进行防治,这可能导致兴庄村土壤Cu的累积.而过磷酸钙类农药和除草剂的过量施用则可能会导致土壤Zn和Ni的积累.寨英村拥有一条锰矿运往外界的必经道路,当重型车辆行驶时,汽车轮胎磨损产生的Zn和Cu以及汽车在运行过程中尾气中的Ni会进入大气经过运移最终沉降到土壤中^[32].因此,推测PC3为农业活动和交通运输混合源.

第四主成分(PC4)的解释方差为12.884%,其中,Cr和Hg具有较高的正载荷,且二者之间呈极显著正相关($P < 0.01$,表5),说明Cr和Hg具有同源性.一般认为,土壤Cr受人类活动的影响较小,其主要来源于成土母质^[7].然而,本研究中,土壤中Cr和Hg含量的均值均高于贵州省土壤背景值^[19],且属于中等变异,说明其来源受到人为活动的影响.Giersz等^[33]的研究发现,Hg是化肥的重要成分,一般肥料中的 $\omega(\text{Hg})$ 为0.005~0.69 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.艾建超等^[34]的研究表明,化肥中的Cr含量较高,一般过磷酸钙和氮肥中的 $\omega(\text{Cr})$ 分别为50~250 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和5~3 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,据统计,世界上通过肥料输入到土壤中的Cr为0.03~0.38 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[5].据调查,农业生产是当地农民收入的主要来源之一,为了提高作物产量,农民将大量的化肥施入土壤,这些化肥的长期过量施用导致了当地土壤中Hg和Cr的积累.因此,推测PC4为农业活动源.

表6 土壤重金属主成分分析

Table 6 Matrix analysis of heavy metals in soils

元素	组成			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Cu	0.366	-0.071	0.917	-0.222
Zn	0.672	-0.516	0.565	-0.332
Pb	0.012	0.773	0.227	0.143
Cr	0.461	-0.408	0.139	0.725
Ni	0.856	-0.113	0.522	-0.111
Mn	0.862	0.285	0.316	-0.164
As	0.604	0.662	-0.074	0.053
Hg	0.608	0.005	0.076	0.632
特征值	3.385	1.496	1.289	1.177
贡献率/%	41.318	17.694	15.117	12.884
累积贡献率/%	41.318	59.012	74.129	87.013

2.2.3 基于 PMF 模型的来源解析

为进一步分析研究区农田土壤中重金属的来源情况,采用 PMF 模型对土壤重金属进行来源解析.将数据导入 EPA PMF 5.0 软件,设置因子数目使软件运行,因子数设置过多或过少均会对解析结果造成显著影响,因此,需要进行多次运行调试,以实现 Q 值最小化,并得到最优解析结果,最终确定因子数及其相对贡献^[6].本研究设置 4~7 个因子数,经多次运行调试后,最终确定 4 个因子,得到较低的 Q 值为 155.8,实测含量值与模型预测值之间达到最佳拟合效果,且大部分残差处于 -3~3 之间,结果见表 7. 8 种元素的 R^2 系数范围为 0.563~0.986,表明 PMF 模型的源解析效果整体较好,所选择的因子数能够较好地解释原始数据所包含的信息.

根据 PMF 源解析结果可知(图 3),因子 1 对 Mn 的贡献较高,其贡献率为 88.87%;对其它 7 种重金属元素也有一定的贡献率,其范围为 18.76%~42.19%,这与第一主成分结果相似,为矿业开采排放源.因子 2 对 Zn、Cu 和 Ni 的贡献较高,其贡献率分别为 42.41%、36.40% 和 34.50%,与第三主成分

的结果一致,可解释为农业活动和交通运输混合源.因子 3 对 As 和 Pb 的贡献较高,其贡献率分别为 57.81% 和 54.24%,与第二主成分的结果一致,可解释为自然源.因子 4 对 Hg 和 Cr 的贡献较高,其贡献率分别为 45.48% 和 39.30%,与第四主成分的结果一致,可解释为农业活动源.综上,PMF 模型源解析结果与主成分分析结果基本类似,锰矿区周边农田土壤重金属来源主要为矿业开采排放源,农业活动和交通运输混合源,自然源和农业活动源这 4 种来源,其综合贡献率分别为 34.52%、17.49%、26.11% 和 21.88%.

表 7 土壤重金属测定值与模型预测值拟合结果

Table 7 Fitting results of measured values and model-predicted values of soil heavy metals			
元素	R^2	斜率	截距
Cu	0.638	0.61	9.84
Zn	0.967	1.01	-4.50
Pb	0.563	0.58	11.10
Cr	0.986	0.98	2.20
Ni	0.686	0.66	18.52
Mn	0.585	0.46	43.26
As	0.966	1.03	-0.34
Hg	0.917	0.85	0.03

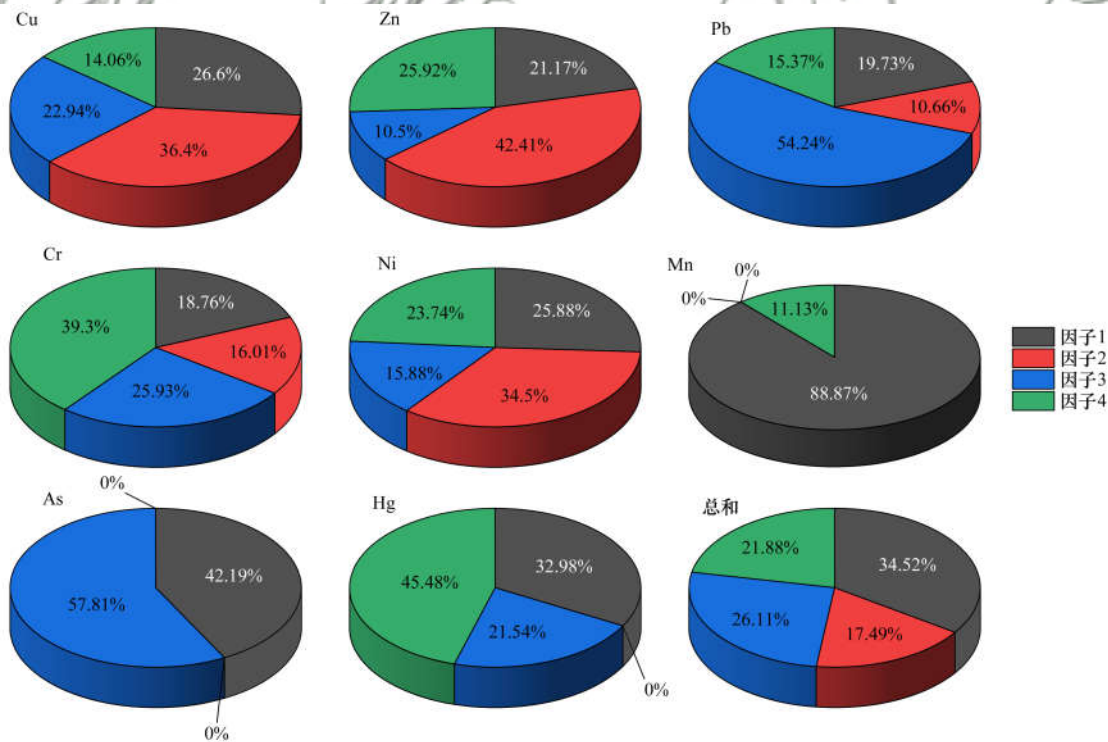


图 3 不同来源对农田土壤重金属的贡献率

Fig. 3 Contribution rates of different sources to heavy metals in agricultural soils

2.3 矿区周边土壤重金属污染评价

由图 4 可知,8 种元素的单因子污染指数(P_i)均值从大到小依次为:Mn(26.62) > Zn(4.55) > Hg(2.73) > Cu(1.59) > Ni(1.47) > Cr(1.14) > Pb(0.77) > As(0.49),其中,Pb 和 As 表现为无污染,

Cu、Ni 和 Cr 表现为轻微污染,Hg 表现为轻度污染,Zn 表现为中度污染,Mn 表现为重度污染.所有土壤样本中,As 属于无污染水平;Cu 属于轻微-中度污染水平;Pb 和 Cr 属于无-轻微污染水平;Ni 属于无-轻度污染水平;Zn 属于中度-重度污染水平;Mn

属于轻度-重度污染水平; Hg 属于轻微-重度污染水平. 其中, Zn、Mn 和 Hg 达到重度污染水平的土壤样品分别占 13.22%、90.80% 和 13.22%.

由图 4 可以看出, 8 种元素的地累积指数(I_{geo})均值从大到小依次为: Mn(3.33) > Zn(1.60) > Hg(0.75) > Cu(0.02) > Ni(-0.05) > Cr(-0.41) > Pb(-0.99) > As(-1.68), 其中, Ni、Cr、Pb 和 As 属于清洁水平, Hg 和 Cu 属于轻度污染水平, Zn 属于偏中度污染水平, Mn 属于偏重污染水平. 所有土壤样本中, Pb、Cr 和 As 属于清洁水平; Cu 和 Hg 属于清洁-偏中度污染水平; Zn 属于偏中度污染水平; Ni 属于清洁-轻度污染水平; Mn 属于轻度-极重污染水平, 其中, 23.56% 的土壤样品达到极重污染水平.

由图 4 还可以看出, 8 种元素的单因子潜在生态风险指数(E_i)均值从大到小依次为: Hg(108.81)

> Mn(26.71) > Cu(7.94) > Ni(7.35) > As(4.88) > Zn(4.55) > Pb(3.87) > Cr(2.28), 其中, 除了 Hg 存在强潜在生态风险外, 其余 7 种元素均存在轻微潜在生态风险($E_i < 40$). 所有土壤样本中, Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 As 存在轻微潜在生态风险; Mn 存在轻微-强潜在生态风险, 其中, 达到强潜在生态风险的土壤样品占 0.57%; Hg 存在中等-很强潜在生态风险, 其中, 达到强和很强潜在生态风险的土壤样品分别占 55.17% 和 13.22%.

根据式(6)得出研究区农田土壤 8 种元素的综合潜在生态风险指数(RI)为 97.23 ~ 343.01, 存在中等-很强潜在生态风险, RI 平均值为 166.58, 说明研究区农田土壤整体存在强潜在生态风险. 8 种元素中, Hg 对综合潜在生态风险的贡献率为 65.32%, 是造成研究区农田土壤潜在生态风险的主要因子.

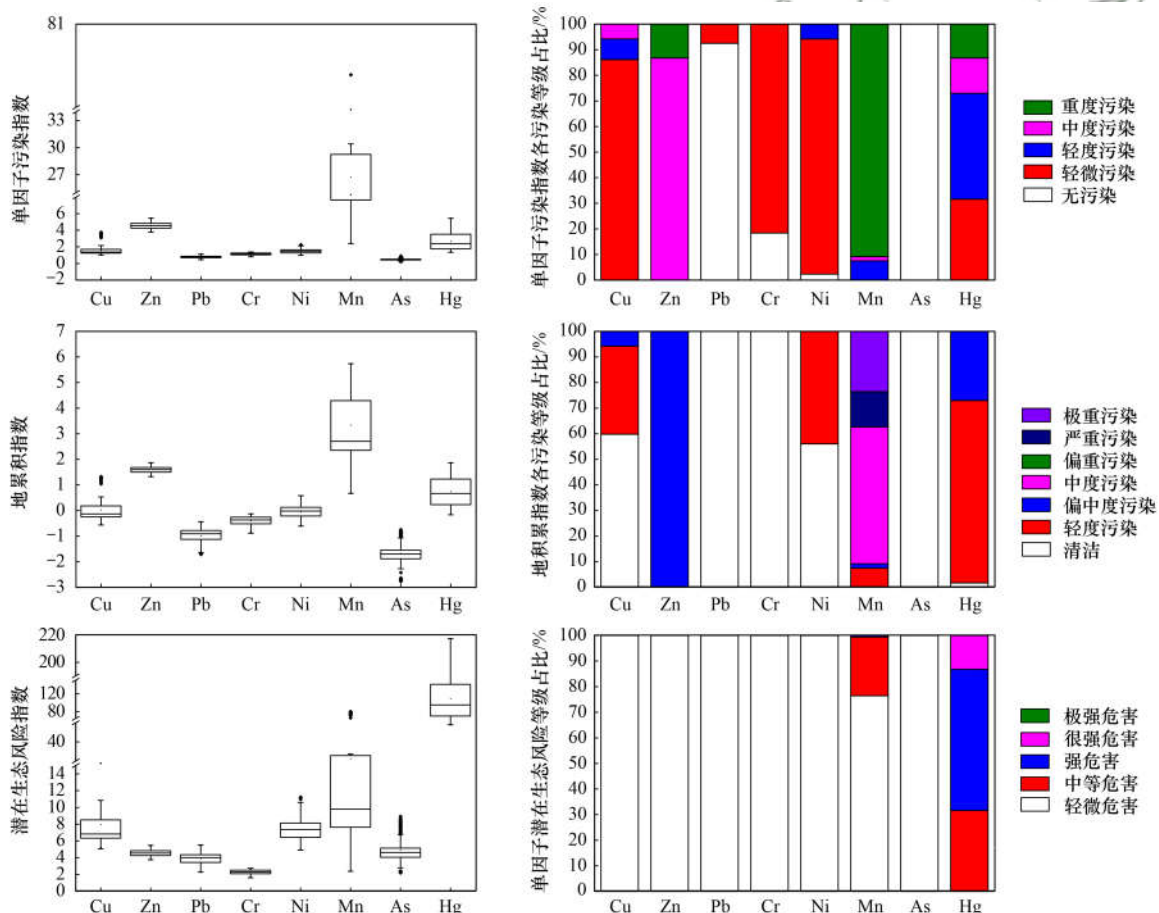


图 4 土壤重金属单因子污染指数(P_i)、地累积指数(I_{geo})和潜在生态风险指数(E_i)

Fig. 4 Single-factor pollution index, geo-accumulation index, and potential ecological risk index of heavy metals in soil

综上, 研究区土壤受 Mn 污染严重, 受 Zn 中度污染, 受 Hg 轻度污染, 其中, Hg 存在强潜在生态风险, Mn 和 Zn 存在轻微潜在生态风险. 黄钟霆等^[35]的研究表明, 湘西花垣县锰矿区周边土壤存在严重的 Cd、Zn、As 和 Mn 污染, 其中, Cd 存在极强潜在生态风险, Zn、As 和 Mn 存在轻微潜在生态风险. 黄

小娟等^[36]的研究表明, 重庆溶溪锰矿区周边土壤 Mn 和 Cd 污染严重, 其中, Cd 存在极强潜在生态风险, Mn 存在强或很强生态风险. 程俊伟等^[37]的研究发现, 贵州湘江锰矿区土壤中存在不同程度的 Hg、Cd、Cr、Mn、Cu 和 Zn 污染, 其中, Hg 和 Cd 为重度污染水平, Cr 为中度污染水平, Mn、Cu 和 Zn 为轻

微、轻度污染水平. 蒋宗宏等^[3]的研究表明, 铜仁盆架山锰矿区土壤受 Mn 污染严重, 受 Hg 轻度污染. 此研究结果与黄钟霆等^[35]、黄小娟等^[36]和程俊伟等^[37]研究的结果存在一定差异, 与蒋宗宏等^[3]研究的结果相似. 这主要与研究区域有关, 研究区域不同, 土壤重金属污染情况也不同, 而铜仁境内汞矿的开采导致了境内土壤受到不同程度的 Hg 污染.

综合土壤重金属的 P_i 、 I_{geo} 和 E_i 结果可知, 8 种元素的 P_i 和 I_{geo} 从大到小的顺序一致, 而 E_i 与二者的排序则存在一定差异. 如: P_i 和 I_{geo} 表明研究区土壤 Mn 污染最严重, Hg 污染较轻 (图 4), 而 E_i 却表明, Mn 的潜在生态风险较低, Hg 的潜在生态风险较高 (图 4), 这主要与重金属的 T_i 有关^[38]. Men 等^[39]的研究发现, 北京道路扬尘中 Cu 的地累积指数较高, 潜在生态风险指数较低, Hg 的地累积指数虽然较低, 但由于受 T_i 的影响, 使其存在中等-强潜在生态风险. Yu 等^[22]的研究发现, 受重金属 T_i 的影响, 贵州省土壤中 Cd 的地累积指数较低, 但却存在较高的潜在生态风险, Pb 的地累积指数较高, 其潜在生态风险却较低. 以上研究结果均表明, T_i 是影响土壤重金属潜在生态风险指数的关键因子. 综合上述 3 种评价结果还发现, Hg、Mn 和 Zn 是研究区的主要污染物. 因此, 建议当地政府及环保部门制定科学合理的土地规划政策和监督机制, 因地制宜建立土壤污染监测、预测和评价系统, 以保证当地农田土壤生态结构、功能稳定性及可持续生产能力^[40]. 采取必要的农艺调控措施 (轮耕休耕、替代种植) 和钝化修复技术 (生物炭、含硫材料等) 等来抑制土壤 Hg、Mn 和 Zn 的生物有效性, 降低农产品超标风险.

2.4 矿区周边土壤重金属健康风险评价

重金属具有较高的毒性, 其在人体内的蓄积不仅会对神经系统产生伤害, 而且也会损害所蓄积到的器官或细胞, 甚至可以导致癌症的发生^[8], 因此, 研究重金属人体健康风险评价具有十分重要的现实意义.

不同暴露途径下, 单因子非致癌风险指数 (HQ) 或总的非致癌风险指数 (HI) 的阈值均为 $1.00E+00$, 当 HQ 或 HI $< 1.00E+00$ 时, 表明土壤重金属对人体非致癌健康没有影响或影响较小, 反之, 存在显著的非致癌风险^[14]; 当 HQ $< 1.00E+00$ 而 HI $> 1.00E+00$ 时, 表明虽然重金属单因子非致癌风险不显著, 但总非致癌风险却对人体健康具有一定的影响^[14]. 由表 8 可知, 儿童和成人的 HQ 从高到低均为: Mn $>$ Cr $>$ As $>$ Pb $>$ Ni $>$ Zn $>$ Cu $>$ Hg, 其中, 在 0~5 岁, Mn、Cr 和 As 的贡献率分别为 55.69%、19.31% 和 18.36%, 三者之和占 HI 的

93.36%; 在 6~17 岁, Mn、Cr 和 As 的贡献率分别为 55.68%、19.29% 和 19.19%, 三者之和占 HI 的 94.16%; 在 18~75 岁, Mn、Cr 和 As 的贡献率分别为 48.67%、33.03% 和 13.41%, 三者之和占 HI 的 95.11%, 说明 Mn、Cr 和 As 是研究区土壤非致癌风险的 3 大贡献因子. 从 HQ 还可以看出, 0~5 岁儿童 Mn 的 HQ 为 $1.35E+00$ ($> 1.00E+00$), 存在单因子非致癌健康风险, 说明 Mn 会对 0~5 岁儿童的人体健康产生明显影响. 由表 8 可以看出, 6~17 岁和 18~75 岁的 HI 均小于 $1.00E+00$, 0~5 岁的 HI 大于 $1.00E+00$, 说明研究区土壤重金属对 6~17 岁儿童和 18~75 岁成人的非致癌健康没有影响或者影响较小, 而对 0~5 岁儿童的人体健康具有明显的影响. 结合 HI 和 HQ 发现, Mn 是造成研究区土壤重金属对 0~5 岁儿童产生非致癌健康风险的主要因子. 比较不同年龄段 HI 发现, HI 会随着年龄的增长而降低, 其中, 0~5 岁儿童的 HI 最大, 分别是 6~17 岁儿童和 18~75 岁成人的 2.53 和 4.98 倍. 说明在同一生活环境下, 儿童更易受到重金属污染的危害.

由表 8 还可以看出, 不同年龄段, 土壤重金属的 HI 从高到低依次为: 手口途径 $>$ 皮肤接触 $>$ 呼吸吸入. 其中, 针对 0~5 岁儿童, 8 种元素在手口途径、皮肤接触和呼吸吸入这 3 种途径中的非致癌风险贡献率分别为 83.94%、10.39% 和 5.59%; 针对 6~17 岁儿童, 非致癌风险贡献率分别为 72.24%、18.42% 和 9.29%; 针对 18~75 岁成人, 非致癌风险贡献率分别为 60.46%、27.04% 和 12.50%, 说明手口途径是土壤重金属造成人体非致癌风险的主要途径, 这与 Kaur 等^[14]和 Tudi 等^[41]研究的结果一致. 因此, 在日常生活中, 人们应该养成良好的生活习惯 (如: 勤洗手和洗脸等), 以防有害物质通过手口途径进入体内^[8].

由于元素 Cu、Zn、Pb、Mn 和 Hg 缺少致癌斜率因子, 因此, 本研究只评估了 Cr、Ni 和 As 这 3 种元素的致癌风险. 根据 US EPA 提出的土壤治理基准和我国有关专家的研究结果, 当致癌风险 $< 1.00E-06$ 时, 表明土壤重金属致癌风险可以接受; 当致癌风险介于 $1.00E-06 \sim 1.00E-04$ 时, 表明存在一定的致癌风险; 当致癌风险 $> 1.00E-04$ 时, 表明存在很高的致癌风险^[42]. 由表 9 可知, 土壤重金属的单因子致癌风险指数 (CR) 从高到低依次为 Cr $>$ As $>$ Ni, 其中, Cr 的 CR 最高, 为 $1.06E-06$, 介于 $1.00E-06 \sim 1.00E-04$ 之间, 说明研究区 Cr 存在一定的致癌风险. 由表 9 可以看出, 0~5 岁儿童的总致癌风险指数 (TCR) 介于 $1.00E-06 \sim 1.00E-$

04 时,表明 0~5 岁儿童存在一定的致癌风险;6~17 岁儿童和 18~75 岁成人的 TCR 均小于 1.00E-06,说明土壤重金属对 6~17 岁儿童和 18~75 岁成人人体健康的影响不明显或可忽略不计.比较 3 个年龄段的 TCR 发现,TCR 与 HI 变化规律相似,均随着人体年龄的增长而降低,其中,0~5 岁儿童的

TCR 分别是 6~17 岁儿童和 18~75 岁成人的 1.14 和 1.56 倍,此结果进一步说明儿童更易受到重金属污染的危害.3 种元素的 TCR 介于 1.00E-06~1.00E-04 之间,存在致癌风险.TCR 结合 CR 可知,Cr 是主要贡献因子,其致癌风险贡献率达 95.91%,说明 Cr 是研究区最主要的致癌风险因子.

表 8 土壤重金属非致癌风险指数¹⁾

Table 8 Non-carcinogenic risk index of heavy metals in soils

项目	手口途径			皮肤接触			呼吸吸入			单因子非致癌风险指数(HQ)		
	儿童		成人	儿童		成人	儿童		成人	儿童		成人
	0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁	0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁	0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁	0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁
Cu	1.39E-02	4.75E-03	2.01E-03	1.56E-04	1.09E-04	2.40E-05	4.93E-07	3.26E-07	5.75E-06	1.41E-02	4.86E-03	2.04E-03
Zn	1.65E-02	5.63E-03	2.39E-03	2.77E-04	1.95E-04	4.28E-05	6.17E-07	4.07E-07	2.76E-07	1.68E-02	5.83E-03	2.43E-03
Pb	8.51E-02	2.91E-02	1.23E-02	1.90E-03	1.34E-03	2.93E-04	3.15E-06	2.08E-06	1.41E-06	8.70E-02	3.04E-02	1.26E-02
Cr	4.00E-01	1.37E-01	5.77E-02	6.68E-02	4.70E-02	1.03E-01	1.56E-03	1.03E-03	6.99E-04	4.68E-01	1.85E-01	1.61E-01
Ni	3.15E-02	1.07E-02	4.56E-03	3.91E-04	2.74E-04	6.04E-05	1.14E-06	7.52E-07	5.10E-07	3.19E-02	1.10E-02	4.62E-03
Mn	1.12E+00	3.80E-01	1.62E-01	9.40E-02	6.58E-02	1.45E-02	1.34E-01	8.81E-02	6.01E-02	1.35E+00	5.34E-01	2.37E-01
As	3.57E-01	1.22E-01	5.17E-02	8.78E-02	6.16E-02	1.36E-02	1.33E-05	8.77E-06	5.97E-06	4.45E-01	1.84E-01	6.53E-02
Hg	1.09E-02	3.73E-03	1.58E-03	5.24E-04	3.69E-04	8.10E-05	1.42E-06	9.40E-07	6.39E-07	1.14E-02	4.10E-03	1.66E-03
总和(HI)	2.03E+00	6.93E-01	2.94E-01	2.52E-01	1.77E-01	1.32E-01	1.36E-01	8.91E-02	6.08E-02	2.42E+00	9.59E-01	4.87E-01

1) 黑体字体表示存在非致癌风险

表 9 土壤重金属致癌风险指数¹⁾

Table 9 Carcinogenic risk index of heavy metals in soils

项目	0~5 岁	6~17 岁	18~75 岁	单因子致癌健康风险指数(CR)
Cr	4.20E-07	3.68E-07	2.69E-07	1.06E-06
Ni	4.41E-09	3.87E-09	2.83E-09	1.11E-08
As	1.35E-08	1.19E-08	8.67E-09	3.41E-08
总和(TCR)	4.38E-07	3.84E-07	2.81E-07	1.11E-06

1) 黑体字体表示存在致癌风险

对比分析研究区土壤重金属不同年龄段人群的健康 HQ、HI、CR 和 TCR 发现,年龄越小,健康风险指数越高,土壤重金属对其造成的危害越高.结合以往研究可以发现^[22,42],虽然不同研究区域土壤重金属健康风险指数差异较大,但一般情况下,儿童健康风险指数大于成人健康指数,本研究进一步验证了此结果,这主要是因为:与成人相比,儿童体重较轻且免疫力较弱和儿童对污染物摄入率更高等因素^[43].本研究主要分析了 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn、As 和 Hg 的健康风险,但由于影响健康风险的因素较多,本研究结果与实际情况可能存在较大差异,因此,在以后的研究中应该尽可能对研究方法和研究内容进行进一步地细化.针对研究方法,可以采用体外或体内试验法,分析不同土壤重金属在人体各个器官的累积情况,了解其生物有效性^[44];针对研究内容,可以在研究土壤重金属元素的基础上增加土壤有机污染物(PAHs 或 DDTs 等),以上研究结果可为当地健康风险管控提供更为详实的参考依据.同时,也可以进一步研究当地农产品健康风险,构建土壤-农产品-人体的健康风险研究体系,进而为统筹管理各健康

风险特征因子奠定基础^[44],最终为当地健康风险管控措施,甚至某些国家宏观管控战略的落实实施提供一定的理论依据.

3 结论

(1)研究区农田土壤 Cu、Zn、Cr、Ni、Mn 和 Hg 含量的均值均超过贵州省土壤背景值,100% 样本 Zn 和 38.86% 样本 Cu 均超过农用地土壤污染风险筛选值,但均低于风险管制值,存在一定的食品安全风险.

(2)PCA 和 PMF 模型的源解析结果一致.结果表明研究区农田土壤重金属主要来源为矿业开采排放源,其次为农业活动和交通运输混合源,自然源和农业活动源.

(3)污染风险评价结果表明,研究区农田土壤 Ni、Cr、Pb 和 As 属于清洁水平,Hg 和 Cu 属于轻度污染水平,Zn 属于偏中度污染水平,Mn 属于偏重污染水平;Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn 和 As 存在轻微潜在生态风险,Hg 存在强潜在生态风险,研究区整体存在强潜在生态风险.

(4)健康风险评价结果表明,研究区存在致癌风险,其主要贡献因子为 Cr; 0~5 岁儿童存在非致癌风险,其主要贡献因子为 Mn,因此,应加强对土壤中 Cr 和 Mn 的关注。

参考文献:

- [1] 王蕊,陈楠,张二喜,等. 龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1114-1122.
Wang R, Chen N, Zhang E X, *et al.* Geochemical patterns and source analysis of soil heavy metals in an iron and manganese ore area of Longyan city[J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1114-1122.
- [2] 任军,石遥,刘方,等. 贵州锰矿废渣堆场重金属污染风险评价及草本植物重金属吸收特征[J]. 草业学报, 2021, **30**(8): 86-97.
Ren J, Shi Y, Liu F, *et al.* An assessment of heavy metal absorption patterns in herbaceous plants and pollution risks in manganese mining areas in Guizhou Province [J]. Acta Prataculturae Sinica, 2021, **30**(8): 86-97.
- [3] 蒋宗宏,陆凤,马先杰,等. 贵州铜仁典型锰矿区土壤及蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2020, **37**(2): 293-300.
Jiang Z H, Lu F, Ma X J, *et al.* Characteristics and health risk assessments of heavy metals in soils and vegetables in manganese mining areas in Tongren County, Guizhou Province, China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2020, **37**(2): 293-300.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 韩存亮,罗炳圣,常春英,等. 基于多种方法的区域农业土壤重金属污染成因分析研究[J]. 生态与农村环境学报, 2022, **38**(2): 176-183.
Han C L, Luo B S, Chang C Y, *et al.* Identifying the source of soil heavy metal pollution in regional agricultural area based on multiple methods [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2022, **38**(2): 176-183.
- [7] 陈盟,潘泳兴,黄奕翔,等. 阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(10): 4545-4555.
Chen M, Pan Y X, Huang Y X, *et al.* Spatial distribution and sources of heavy metals in soil of a typical lead-zinc mining area, Yangshuo[J]. Environmental Science, 2022, **43**(10): 4545-4555.
- [8] 郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(5): 889-896.
Guo X X, Liu C Q, Zhu Z Z, *et al.* Evaluation methods for soil heavy metals contamination: a review[J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, **30**(5): 889-896.
- [9] 陈芬,余高,侯建伟,等. 矿渣运输道路两侧农田土壤重金属风险评价[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2020, **42**(11): 9-21.
Chen F, Yu G, Hou J W, *et al.* Risk assessment of heavy metals in farmland soils on both sides of the slag transportation road[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2020, **42**(11): 9-21.
- [10] 胡杰,赵心语,王婷婷,等. 太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(5): 2500-2509.
Hu J, Zhao X Y, Wang T T, *et al.* Distribution characteristics, evaluation, and source analysis of heavy metals in soils of Fenhe riparian zone in Taiyuan City[J]. Environmental Science, 2022, **43**(5): 2500-2509.
- [11] 王海洋,韩玲,谢丹妮,等. 矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2022, **43**(4): 2104-2114.
Wang H Y, Han L, Xie D N, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in farmland soils around mining areas and pollution assessment[J]. Environmental Science, 2022, **43**(4): 2104-2114.
- [12] 李强,曹莹,何连生,等. 典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5930-5937.
Li Q, Cao Y, He L S, *et al.* Spatial distribution characteristics and source analysis of soil heavy metals at typical smelting industry sites [J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5930-5937.
- [13] Peng J Y, Zhang S, Han Y Y, *et al.* Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2022, **816**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151632.
- [14] Kaur M, Kumar A, Mehra R, *et al.* Quantitative assessment of exposure of heavy metals in groundwater and soil on human health in Reasi district, Jammu and Kashmir [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, **42**(1): 77-94.
- [15] 庞晓晨,韩新宇,史建武,等. 昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 180-188.
Pang X C, Han X Y, Shi J W, *et al.* Pollution characteristics and health risk of heavy metals in fugitive dust around Zhaotong City[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 180-188.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [17] HJ 803-2016, 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法[S].
- [18] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [19] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [20] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 108-118.
- [21] 庞阔,李敏,刘璐,等. 基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4008-4017.
Pang K, Li M, Liu L, *et al.* Evaluation and source analysis of heavy metal pollution in sediments of the Yellow River basin based on Monte Carlo simulation and PMF model [J]. Environmental Science, 2022, **43**(8): 4008-4017.
- [22] Yu G, Chen F, Zhang H L, *et al.* Pollution and health risk assessment of heavy metals in soils of Guizhou, China [J]. Ecosystem Health and Sustainability, 2021, **7**(1), doi: 10.1080/20964129.2020.1859948.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research,

- 1980, **14**(8): 975-1001.
- [24] 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 等. 上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5262-5271.
- Guo Y H, Sun X C, Zhang S B, *et al.* Pollution characteristics, source analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5262-5271.
- [25] US EPA. Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual[R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response U. S. EPA, 1989.
- [26] 范刘丹, 王明仕, 宋党育, 等. 部分中国城市公园重金属生态风险及健康风险评价[J]. 环境化学, 2019, **38**(4): 793-804.
- Fan L D, Wang M S, Song D Y, *et al.* Ecological risk assessment and health risk assessment of heavy metals in some China urban parks [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(4): 793-804.
- [27] 王乔林, 宋云涛, 王成文, 等. 滇西地区土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(8): 3693-3703.
- Wang Q L, Song Y T, Wang C W, *et al.* Source identification and spatial distribution of soil heavy metals in western Yunnan [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(8): 3693-3703.
- [28] 陆凤. 贵州典型锰矿区锰渣重金属污染特征及环境效应[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- Lu F. Characteristics of heavy metal pollution and environmental effects from manganese residues in typical manganese mining area in Guizhou [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [29] 黄艳波, 吴福忠, 杨玉盛, 等. 湿润亚热带森林锰、铜、锌随降雨分配的迁移动态特征[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(11): 4710-4719.
- Huang Y B, Wu F Z, Yang Y S, *et al.* Dynamics of manganese, copper, and zinc along with rainfall partitioning in humid subtropical forests[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(11): 4710-4719.
- [30] Ban J X, Sun K K, Yao J, *et al.* Advances in the use of recycled inorganic silicon oxide wastes as a resource for non-ferrous metal mine site remediation[J]. *Environmental Research*, 2022, **213**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113533.
- [31] 马强, 李洪杰, 张民, 等. 铜基营养叶面肥对辣椒光合特性、产量、品质及防病效果的影响[J]. 水土保持学报, 2018, **32**(6): 384-392.
- Ma Q, Li H Q, Zhang M, *et al.* Effects of copper-based nutritional foliar fertilizers on photosynthetic characteristics, yield, quality and disease control efficiency of pepper [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, **32**(6): 384-392.
- [32] 刘媚媚, 高凤杰, 韩晶, 等. 黑土区小流域土壤重金属生态危害与来源解析[J]. 中国农业大学学报, 2020, **25**(11): 12-21.
- Liu M M, Gao F J, Han J, *et al.* Ecological risk and source analysis of soil heavy metals in a Mollisol watershed of China[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2020, **25**(11): 12-21.
- [33] Giersz J, Bartosiak M, Jankowski K. Sensitive determination of Hg together with Mn, Fe, Cu by combined photochemical vapor generation and pneumatic nebulization in the programmable temperature spray chamber and inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Talanta*, 2017, **167**: 279-285.
- [34] 艾建超, 王宁, 杨净. 基于 UNMIX 模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3530-3536.
- Ai J C, Wang N, Yang J. Source apportionment of soil heavy metals in Jiapigou goldmine based on the UNMIX model [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3530-3536.
- [35] 黄钟霖, 易盛炜, 陈贝贝, 等. 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2022, **43**(2): 975-984.
- Huang Z T, Yi S W, Chen B B, *et al.* Pollution properties and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils and crops around a typical manganese mining area[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 975-984.
- [36] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2014, **34**(15): 4201-4211.
- Huang X J, Jiang C S, Hao Q J. Assessment of heavy metal pollutions in soils and bioaccumulation of heavy metals by plants in Rongxi manganese mineland of Chongqing[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, **34**(15): 4201-4211.
- [37] 程俊伟, 蔡深文, 黄明琴. 贵州湘江锰矿区优势植物重金属富集特征研究[J]. 生态环境学报, 2021, **30**(8): 1742-1750.
- Cheng J W, Cai S W, Huang M Q. Bioconcentration of heavy metals in dominant plants of Xiangjiang manganese mining area in Guizhou Province [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, **30**(8): 1742-1750.
- [38] Yu Z Z, Liu E F, Lin Q, *et al.* Comprehensive assessment of heavy metal pollution and ecological risk in lake sediment by combining total concentration and chemical partitioning [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116212.
- [39] Men C, Liu R M, Xu F, *et al.* Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 138-147.
- [40] 陈芬, 余高, 孙约兵, 等. 汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4342-4352.
- Chen F, Yu G, Sun Y B, *et al.* Characteristics of microbial community structure in the surrounding farmlands of a mercury mining area and its environmental driving factors [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4342-4352.
- [41] Tudi M, Ruan H D, Wei B G, *et al.* Ecological and health risk assessment of trace elements in surface soil in an arid region of Xin Jiang, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, **21**(2): 936-947.
- [42] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- Li C F, Cao J F, Lv J S, *et al.* Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- [43] Schachter A E, Gailey A, Egendorf S P, *et al.* Mechanisms of children's soil exposure[J]. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care*, 2020, **50**(1), doi: 10.1016/j.cpps.2019.100742.
- [44] 姬超, 侯大伟, 李发志, 等. 耕地土壤重金属健康风险空间分布特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1440-1448.
- Ji C, Hou D W, Li F Z, *et al.* Assessment and spatial characteristics analysis of human health risk of heavy metals in cultivated soil[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1440-1448.

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)