

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祺, 胡建林 (635)
2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晚, 张瑞芹 (689)
郑州市PM _{2.5} 中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晚, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琮, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (1026)
基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 耶明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓旻, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析

潘泳兴¹, 陈盟^{1,2*}, 王橧橧³

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 3. 桂林理工大学地球科学学院, 桂林 541004)

摘要: 量化重金属来源风险可以识别主要污染源, 为减轻土壤重金属对生态和人类健康风险提供科学依据. 以桂北某铅锌矿流域浅层土壤为研究对象, 利用潜在生态风险评价(RI)和人体健康风险评价(HRA)进行生态和人体健康风险评价, 利用绝对主成分-多元线性回归受体(APCS-MLR)模型和随机森林模型进行土壤重金属源解析, 最后结合RI、HRA和APCS-MLR组成联合风险评价模型量化土壤重金属来源风险. 结果表明, $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 和 $\omega(\text{Cd})$ 均值分别为342.77、693.34、61.27和3.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含量均超出农用地土壤环境筛选值, 存在一定程度的污染; Pb、Cr和As是主要健康风险影响因子, 对儿童的健康风险要高于成年人; 源解析结果识别出矿山开采活动(来源I)、成土母质及原生地层(来源II)和未知源, 其中Pb、Zn、Cu和Cd主要由来源I, Cr和As主要由未知源和来源II贡献; 土壤重金属来源风险评价结果表明, 潜在生态风险和非致癌风险主要由来源I和来源II贡献, 而致癌风险主要由未知源贡献; 未知源在来源解析和风险评价均占有较高比例, 应对其进一步研究, 为土壤重金属防治提供科学依据. 基于源解析的联合风险评价模型, 注重不同来源的风险特征, 精准查明高风险污染源, 是一种更为合理可靠的风险评价方法.

关键词: 土壤重金属; 生态风险; 健康风险; 联合风险评价模型; 源风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-1026-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202303153

Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources

PAN Yong-xing¹, CHEN Meng^{1,2*}, WANG Xiao-tong³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Security in Karst Area, Guilin 541004, China; 3. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Quantifying the risk of soil heavy metal sources can identify the main pollution sources. It can provide a scientific basis for reducing the ecological and human health risks of soil heavy metals. Taking the shallow soil in a Pb-Zn mine watershed in northern Guangxi as a research object, ecological and human health risk assessments were conducted using potential ecological risk assessment (RI) and human health risk assessment (HRA), and the source apportionment of soil heavy metals was completed using the absolute principal component-multiple linear regression receptor (APCS-MLR) model and random forest (RF) model. Then, a combined risk assessment model, consisting of RI, HRA, and APCS-MLR, was used to quantify the risk of soil heavy metal sources. The results showed that the contents of Pb, Zn, Cu, and Cd exceeded the environmental screening values for agricultural land with mean values of 342.77, 693.34, 61.27, and 3.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, and there was a certain degree of contamination. Pb, Cr, and As were the main health risk impact factors, with higher health risks for children than for adults. Three sources were identified: mining activities (Source I), soil parent material sources and original formation (Source II), and unknown sources. Pb, Zn, Cu, and Cd were mainly derived from Source I, and Cr and As were controlled by unknown sources and Source II. The source risk assessment results of soil heavy metals indicated that the potential ecological risk and non-carcinogenic risk were mainly from Source I and Source II, and carcinogenic risk was mainly from unknown sources. The unknown sources had a high proportion in source apportionment and risk assessment, and should be further researched to provide scientific basis for soil heavy metal control. The combined risk assessment model based on source analysis, focusing on the risk characteristics of different sources, can accurately identify high-risk pollution sources. It is a more reasonable and reliable risk assessment method.

Key words: soil heavy metals; ecological risk; health risk; combined risk assessment model; source risk assessment

土壤重金属污染造成的土壤质量及生态环境问题, 已受到人们的广泛关注^[1]. 与其他污染物相比, 土壤重金属具有迁移转化慢、易累积等特点^[2], 可通过自然或人为输入在环境介质中积累和转移^[3], 进而威胁农产品质量、生态安全和人类健康^[4,5]. 目前已证实重金属会引发多种人类疾病^[6,7], 直接接触高浓度铬会增加皮肤敏感性和癌症的风险^[8], 摄入过多铅会损害神经及免疫系统^[9]. 因此, 研究土壤重金属污染状况及来源, 对于进一步认识重金属所引发的生态风险和人类健康风险具有重要意义.

土壤重金属污染程度确定及其潜在污染源识别

是有效控制重金属污染程度的前提^[10]. 确定土壤重金属的污染程度的传统方法有地累积指数法(I_{geo})、富集系数法(EF)、潜在生态指数法(RI)等^[11~13], 其中RI采用毒性反应系数计算不同重金属的综合影响, 能够较好地评价土壤重金属的生态风险^[14]. 土壤重金属的主要来源为自然来源及人为输入^[15], 主成分

收稿日期: 2023-03-18; 修订日期: 2023-04-05

基金项目: 广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA297050); 广西科技基地和人才专项项目(桂科AD19110046)

作者简介: 潘泳兴(1998~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属区域调查及源解析, E-mail: pan15277479634@163.com

* 通信作者, E-mail: cattlen@163.com

分析(PCA)^[16]、正定矩阵因子分解法(PMF)^[17]和绝对主成分-多元线性回归(APCS-MLR)^[18]等均可用于土壤重金属的确源解析,其中,PMF和APCS-MLR均可计算出重金属来源的贡献率^[17,18],APCS-MLR较PMF在识别来源时不用事先了解来源数量,且算法较为简单明了,复查成本较低^[19,20]。现今随着科技的发展,机器学习方法已逐渐应用于土壤重金属来源解析^[21],其中随机森林模型(RF)不仅具备传统机器学习方法的优点,亦可对输入数据特征变量的重要性进行定量和排序,完成土壤重金属的定量解析^[22]。土壤重金属风险评价及源解析已成为当前研究热点^[23,24],但目前对于它们之间的联合机制进行的研究相对较少^[25,26]。不同来源的重金属对土壤的潜在危害贡献不同,仅仅依靠污染源对重金属总浓度的贡献并不能有效识别优先污染源^[27]。

铅锌矿在开采和冶炼过程产生的废物导致周边土壤重金属超标严重,植被被污染和破坏,对当地生态环境和居民健康带来较大风险^[2,28]。经口摄入是铅锌矿废物中重金属的主要暴露途径,并且儿童比成人更易于受到影响^[29]。因此,土壤重金属风险成为目前急需解决的环境问题。

研究区选定桂北典型铅锌矿区,位于广西壮族自治区桂林市兴坪镇,前人研究结果表明Pb、Zn、Cu和Cd存在超标现象,土壤重金属污染程度严重^[30-34]。为了能够定量分析不同来源的风险水平,将APCS-MLR模型与生态风险和人体健康风险相结合进行计算,综合考虑不同来源重金属的贡献率及其相应毒性,可更加准确地识别高风险污染源。本次工作研究目的为:①查明研究区土壤重金属生态风险及人体

健康风险;②分析土壤重金属可能来源;③基于重金属来源分析土壤生态风险及人体健康风险,识别风险较高的重金属来源,以期为受重金属污染区域的农田土壤的合理利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区属亚热带湿润季风气候,年平均气温19.3℃。年平均降雨量1 596.1 mm,全年75%的降雨集中在3~8月,年均日照为1 482.5 h。发源于上游铅锌矿区的思的河是区内唯一的地表水流,汇水面积约14 km²,矿区面积约21 km²。矿山于20世纪50年代正式开采,2012年停产。矿山开采产生的尾砂堆放于思的河上游,后经河流运输进入研究区,且在20世纪70年代中一次强降雨导致尾砂库坍塌,尾砂沿河谷泄入河流,导致研究区受到严重的重金属污染。

1.2 样品采集与处理

对已有资料进行研究分析,基于研究区土壤成因、范围以及地质背景等因素,在2021年7月垂直思的河下游方向布置24个钻孔,采集土壤样品进行分析,为进一步验证和完善采样点信息,2022年4月加密布置9个钻孔进行土壤样品采集。采样点布置于玉米地、柑橘地和桑基地等农用地,共采集127个土壤样品,其中0~20、20~40和40~60 cm深度上各采集33个样品,60~80 cm深度上采集28个样品,见图1。现场采集土壤样品后,除去石块和根系后,留取约1 kg样品装入密封袋中,带回室内进行自然风干,然后用陶瓷研钵研磨,过2 mm和0.149 mm孔径尼龙筛,保存于干净密封袋中待测。

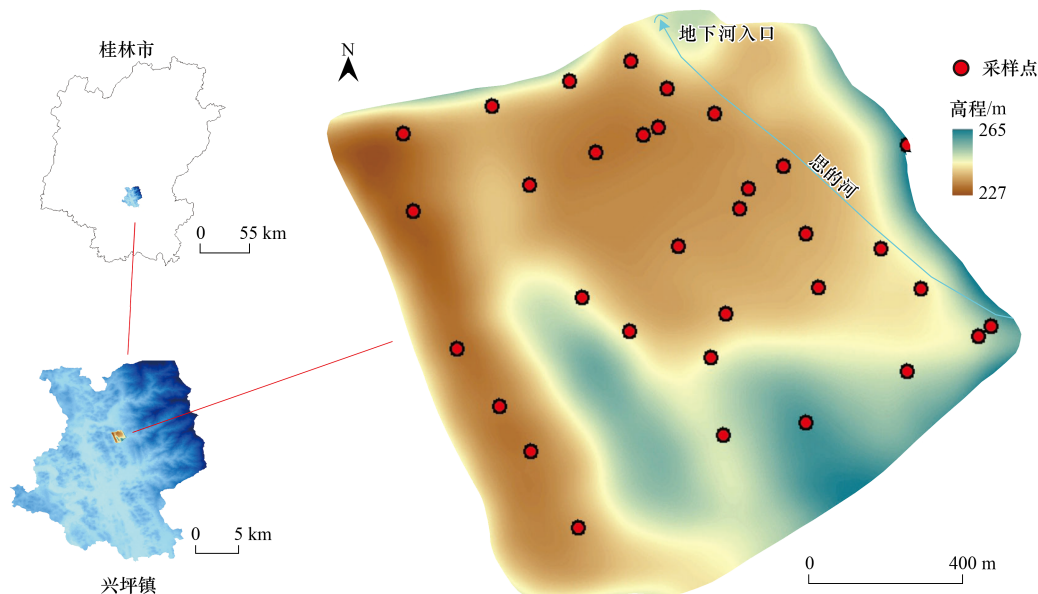


图1 研究区地理位置及采样点布置

Fig. 1 Geographical location and sampling site layout of the study area

土壤样品利用HNO₃-H₂O₂进行消解,用原子荧光光谱法(AFS-9700)测定As,其余重金属利用电感耦合等离子体发射光谱法(Optima 7000DV)测定.分析过程加入标准土壤样品(GSS-4)和空白样品进行质量控制,所用试剂纯度均为优级纯,所用水为超纯水,结果显示样品回收率在90%~110%之间,符合要求.

1.3 风险评价模型

1.3.1 潜在生态风险评价(potential ecological risk assessment, RI)

RI是由Hakanson提出用来评价沉积物重金属生

态风险的方法^[13],目前也常用于评价土壤重金属生态风险,其公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i} \tag{1}$$

式中, C_i^i 为*i*重金属的实测含量; C_n^i 为*i*重金属的参比值,本研究选用广西西江流域背景值作为参比值^[35]; T_r^i 为*i*重金属的毒性响应系数,Pb、Zn、Cu、Cr、As和Cd的毒性响应系数分别为5、1、5、2、10和30^[36]; E_r^i 为*i*重金属的单项潜在生态风险指数;RI为*n*个重金属总的潜在生态风险指数;生态风险等级划分标准见表1.

表1 潜在生态风险分级标准

Table 1 Potential ecological risk classification criteria

E_r^i	风险等级	RI	风险等级
$E_r^i < 40$	轻微风险	$RI < 150$	低风险
$40 \leq E_r^i < 80$	中等风险	$150 \leq RI < 300$	中等风险
$80 \leq E_r^i < 160$	较强风险	$300 \leq RI < 600$	强风险
$160 \leq E_r^i < 320$	强风险	$RI \geq 600$	极强风险
$E_r^i \geq 320$	极强风险		

1.3.2 健康风险评价(health risk assessment, HRA)

利用美国环保署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)的健康风险模型,分别从经口摄入、呼吸摄入和皮肤摄入这3种暴露途径对研究区土壤重金属进行健康风险评价,计算公式如下:

$$ADD_{ing} = \frac{C \times IngR \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{2}$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times InhR \times CF \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \tag{3}$$

$$ADD_{der} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{4}$$

式中,ADD_{ing}、ADD_{inh}和ADD_{der}分别为经口摄入、呼吸摄入和皮肤摄入土壤的日均暴露量.其余参数含义及取值见表2^[37~39].

表2 土壤重金属健康风险评价参数定义及取值

Table 2 Definition and value of soil heavy metal health risk assessment parameters

参数	定义	单位	成人参考值	儿童参考值
<i>C</i>	土壤重金属含量	mg·kg ⁻¹	本研究	本研究
IngR	经口摄入率	mg·d ⁻¹	100	200
CF	转换因子	kg mg ⁻¹	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	350	350
ED	暴露年限	a	24	6
BW	平均体重	kg	56.8	15.9
AT	平均暴露时间	d	365×24	365×6
InhR	呼吸摄入率	m ³ ·d ⁻¹	14.7	7.63
PEF	粒子排放因子	m ³ ·kg ⁻¹	1.36E+09	1.36E+09
SA	皮肤暴露面积	cm ²	5 700	2 800
AF	皮肤粘附系数	mg·cm ⁻²	0.07	0.2
ABS	皮肤吸收因子	无量纲	0.001	0.001

人体健康风险分为非致癌风险和致癌风险,其计算公式为:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{ADD_{ing} + ADD_{inh} + ADD_{der}}{RfD_i} \tag{5}$$

$$CR = \sum_{i=1}^n CR_i = \sum_{i=1}^n \left[(ADD_{ing} + ADD_{inh} + ADD_{der}) \times SF \right] \tag{6}$$

式中,HQ_{*i*}为*i*重金属非致癌风险指数;HI为所有重金

属总非致癌风险指数,若HI小于1则非致癌风险处于安全等级,反之存在非致癌健康风险.CR_{*i*}为*i*重金属致癌健康风险指数;CR为所有重金属总致癌健康风险指数,CR小于1.00E-06则不存在致癌风险,在1.00E-06~1.00E-04之间,属可接受范围内,大于1.00E-04,为不可接受致癌风险.RfD_{*i*}和SF定义及取值见表3^[37~39].

表 3 土壤重金属参考剂量及斜率因子¹⁾
Table 3 Soil heavy metal reference dose and slope factor

重金属	RfD 参考剂量/(mg·(kg·d ⁻¹))			SF 斜率因子/(kg d·mg ⁻¹)		
	口摄入	呼吸摄入	皮肤摄入	口摄入	呼吸摄入	皮肤摄入
Pb	3.50E-03	3.52E-03	5.25E-04	—	—	—
Zn	3.00E-01	3.00E-01	6.00E-02	—	—	—
Cu	4.00E-02	4.02E-02	1.20E-02	—	—	—
Cr	3.00E-03	2.90E-05	6.00E-05	0.50	42.00	20.00
As	3.00E-04	3.00E-04	1.23E-04	1.50	15.10	3.66
Cd	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-05	6.10	6.30	0.38

1)“—”表示无参考数据

1.4 绝对主成分-多元线性回归受体(APCS-MLR)模型

APCS-MLR 是基于主成分分析(PCA)得到绝对主成分因子得分(APCS),将 APCS 作为自变量,重金属元素含量作为因变量,进行多元线性回归分析,最后计算得到不同来源的贡献率^[18],计算公式如下:

$$Z_{ni} = \frac{C_{ni} - \bar{C}_i}{\delta_i} \tag{7}$$

$$Z_{0i} = \frac{0 - \bar{C}_i}{\delta_i} \tag{8}$$

$$C_i = b_i + \sum_{m=1}^p (b_{mi} \times \text{APCS}_{mi}) \tag{9}$$

式中, Z_{ni} 为第 n 个样本中第 i 个重金属含量标准化值, C_{ni} 为第 n 个样本中第 i 个重金属的含量; $\bar{C}_i$ 为 i 种重金属的含量均值; δ_i 为 i 种重金属的标准偏差; Z_{0i} 为第 i 种重金属元素含量为 0 时标准化值; C_i 为重金属 i 种重金属的实测含量; b_i 为多元回归常数项; p 为主成分因子个数; b_{mi} 为来源 m 对 i 种重金属的回归系数; APCS_{mi} 为绝对主成分因子得分。

1.5 随机森林模型(RF)

RF 是基于分类和回归集成机器学习算法,其特点是利用 Bootstrap 抽样法,从样本数据中有放回地随机抽取多个样本数据作为训练集,建立决策树,且重复抽样和训练步骤建立大量决策树,最终形成随机森林,基于均方误差来表征变量特征重要性^[22],将经过处理得到的因子得分矩阵输入 RF 进行后续分析^[21]。本研究将 APCS-MLR 计算得到的 APCS 矩阵为自变量,分别预测不同重金属元素含量,并计算各因子(源)对不同元素的特征重要性以表示源贡献率。

1.6 基于来源的风险评价模型

结合 APCS-MLR 模型和 RI 建立一种基于来源的生态风险评价方法,其公式如下:

$$\text{Con}(\text{RI})_{ij} = \text{Con}\left(\sum_{i=1}^n E_{ij}^i\right) = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_{ij}}{C_n^i} \tag{10}$$

式中, $\text{Con}(\text{RI})_{ij}$ 为第 i 个样本第 j 个来源重金属风险计算值; C_{ij} 为第 i 个样本第 j 个来源重金属含量,其余参

数含义与前文一致。

结合 APCS-MLR 模型和 HRA 建立一种基于来源的生态风险评价方法,其公式如下:

$$\text{Con}(\text{ADD}_{\text{ing}})_{ij} = \frac{C_{ij} \times \text{IngR} \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \tag{11}$$

$$\text{Con}(\text{ADD}_{\text{inh}})_{ij} = \frac{C_{ij} \times \text{InhR} \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{PEF} \times \text{BW} \times \text{AT}} \tag{12}$$

$$\text{Con}(\text{ADD}_{\text{der}})_{ij} = \frac{C_{ij} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \tag{13}$$

$$\text{Con}(\text{HI})_{ij} = \text{Con}\left(\sum_{i=1}^n \text{HQ}_i\right)_{ij} = \sum_{i=1}^n \frac{\text{Con}(\text{ADD}_{\text{ing}})_{ij} + \text{Con}(\text{ADD}_{\text{inh}})_{ij} + \text{Con}(\text{ADD}_{\text{der}})_{ij}}{\text{RfD}_i} \tag{14}$$

$$\text{Con}(\text{CR})_{ij} = \text{Con}\left(\sum_{i=1}^n \text{CR}_i\right)_{ij} = \sum_{i=1}^n \left\{ \left[\text{Con}(\text{ADD}_{\text{ing}})_{ij} + \text{Con}(\text{ADD}_{\text{inh}})_{ij} + \text{Con}(\text{ADD}_{\text{der}})_{ij} \right] \times \text{SF} \right\} \tag{15}$$

式中, $\text{Con}(\text{ADD}_{\text{ing}})_{ij}$ 、 $\text{Con}(\text{ADD}_{\text{inh}})_{ij}$ 和 $\text{Con}(\text{ADD}_{\text{der}})_{ij}$ 分别为第 i 个样本第 j 个来源的经口摄入、呼吸摄入和皮肤摄入土壤的日均暴露量; $\text{Con}(\text{HI})_{ij}$ 和 $\text{Con}(\text{CR})_{ij}$ 分别为第 i 个样本第 j 个来源所有重金属总非致癌和致癌健康风险指数。

1.7 数据处理

利用 Excel 2019 和 SPSS 26.0 进行土壤重金属数据的统计和数据差异性分析,利用 Matlab 2018a 进行随机森林计算,利用 CorelDRAW X4、OriginPro 2023 和 ArcGIS 10.2 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 重金属数据统计分析

对研究区土壤重金属含量进行统计分析结果见表 4。Pb、Zn 和 Cd 在不同深度内含量均值均大于背景值和风险筛选值,呈显著差异性($P < 0.05$),其中 Pb 和 Zn 在 0 ~ 20 cm 深度上的含量最高,为 717.66 mg·kg⁻¹ 和 896.37 mg·kg⁻¹,Cd 在 20 ~ 40 cm

深度上含量最高,为 $4.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pb、Zn 和 Cd 的变异系数(CV)较大(Pb: $1.22 \sim 1.55$, Zn: $0.91 \sim 1.30$, Cd: $1.03 \sim 2.19$),表明研究区土壤中 Pb、Zn 和 Cd 受人为影响较大. Cu 在不同深度含量均值均大于背景值,除 60 ~ 80 cm 深度外,其余深度含量均值均大于风险筛选值;且不同深度含量均值呈显著差异($P < 0.05$),在表层(0 ~ 20cm)的含量均值最大,为 84.25

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数较大($0.73 \sim 1.08$). Cr 在不同深度的含量均值接近($56.60 \sim 62.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),均小于背景值与风险筛选值,差异不显著($P > 0.05$),变异系数较小($0.35 \sim 0.40$). As 在不同深度上含量分布相差不大($16.63 \sim 17.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),在深度为 0 ~ 20 cm 和 60 ~ 80 cm 上,含量均值大于背景值,差异不显著($P > 0.05$),变异系数为 $0.35 \sim 0.52$.

表 4 研究区土壤重金属统计分析¹⁾

Table 4 Statistical analysis of soil heavy metals in the study area

深度/cm	样品个数	项目	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Cd
0 ~ 20	33	Max	6 216.70	2 814.10	351.23	88.82	39.85	13.64
		Min	28.42	82.40	11.41	16.14	3.09	0.23
		Mean	717.66	896.37	84.25	56.60	17.79	3.23
		CV	1.55	0.91	0.86	0.35	0.35	1.03
20 ~ 40	33	Max	1 502.37	4 097.83	194.80	109.47	30.12	37.42
		Min	22.59	72.45	11.02	21.13	4.16	0.23
		Mean	308.39	750.32	56.36	61.42	16.63	4.42
		CV	1.48	1.24	0.79	0.39	0.43	1.72
40 ~ 60	33	Max	981.30	3 049.43	358.83	117.34	38.03	10.50
		Min	25.79	77.37	9.49	15.54	4.17	0.22
		Mean	162.78	557.61	54.72	62.31	16.44	2.12
		CV	1.22	1.08	1.08	0.40	0.52	1.14
60 ~ 80	28	Max	1 296.67	3 548.70	159.17	95.74	36.28	29.14
		Min	19.92	74.39	12.20	15.67	3.60	0.26
		Mean	182.27	569.08	49.75	60.71	17.34	2.53
		CV	1.53	1.30	0.73	0.37	0.47	2.19
不同深度显著度(P)			0.003	0.048	0.040	0.461	0.737	0.035
背景值			50.72	67.34	20.79	82.66	17.04	0.56
风险筛选值			70.00	200.00	50.00	150.00	40.00	0.30

1) CV 和 P 为无量纲,其余数据单位均为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;背景值来自文献[35];风险筛选值选择和确定来自文献[33,40]

变异系数(CV)在一定程度上可以反映人类活动对土壤重金属的影响程度^[41]. CV 值较小时,表明土壤重金属空间分布较为均匀,受人为因素影响较弱;当 CV 值较大时,表明土壤重金属受到人为因素影响较大^[42]. Pb、Zn 和 Cd 在不同深度内含量均值均大于背景值和风险筛选值,且 CV 值较大($0.73 \sim 2.19$),表明研究区受到人为因素影响较大且污染较为严重. Cu 在不同深度含量均值大于背景值,小于风险筛选值,表明其在研究区的污染程度较低. 研究区中 Cr 含量均值较为接近($56.60 \sim 62.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),变异系数较小($0.35 \sim 0.40$),且小于背景值与风险筛选值,表明研究区中 Cr 受人为因素影响较小,污染程度较轻微. As 含量与背景值较接近($16.63 \sim 17.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $17.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),变异系数较小($0.35 \sim 0.52$),表明 As 受人为因素影响较小,污染程度较低,与前人的研究结果相似^[28].

2.2 土壤重金属潜在生态风险评价

对研究区的土壤重金属进行潜在生态风险评价,结果见表 5 和图 2. 评价结果表明 Zn、Cu、Cr 和 As

存在轻微生态风险($E_i < 40$), Pb 在 0 ~ 20cm 深度上存在中等风险(E_i 为 70.75), Cd 在 0 ~ 20 cm 和 20 ~ 40 cm 深度上存在强风险(E_i 为 172.90 和 236.95),在 40 ~ 60 cm 和 60 ~ 80 cm 深度上存在较强风险(E_i 为 113.69 和 135.40),全深度总体潜在生态呈现为中等风险(RI 在 162.33 ~ 303.30).

在垂向分布上, Pb、Zn、Cu 和 As 在 0 ~ 20 cm 深度上潜在生态风险最大, Cd 在 20 ~ 40 cm 上潜在生态风险最高. 水平分布上(图 2), 思的河山前潜在生态风险最高,沿思的河沿岸而逐渐降低,随着接近地下河入口处而逐渐增大.

由表 5 可知,研究区土壤重金属潜在生态风险大小顺序为: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cr}$, 其中 Cu、Zn、As 和 Cr 的 E_i 值均小于 40, 风险程度为轻微风险, 表明其潜在生态风险较低; Pb 在 0 ~ 20 cm 深度上 E_i 均值为 70.75, 风险程度为中等风险, 其他深度上 E_i 均值小于 40, 表明其在 0 ~ 20 cm 深度上存在一定潜在生态风险; Cd 全深度上的 E_i 值为 113.69 ~ 236.95, 在 0 ~ 40 cm 深度上为强风险(E_i 值为 172.90 和 236.95),

表 5 研究区土壤重金属潜在生态风险评价分析

Table 5 Potential ecological risk assessment of soil heavy metals in the study area

深度/cm	样品个数	E_r						RI
		Pb	Zn	Cu	Cr	As	Cd	
0 ~ 20	33	70.75	13.31	20.26	1.37	10.44	172.90	289.03
20 ~ 40	33	30.40	11.14	13.55	1.49	9.76	236.95	303.30
40 ~ 60	33	16.05	8.28	13.16	1.51	9.65	113.69	162.33
60 ~ 80	28	17.97	8.45	11.96	1.47	10.18	135.40	185.43
均值		33.79	10.30	14.74	1.46	10.01	164.74	235.02

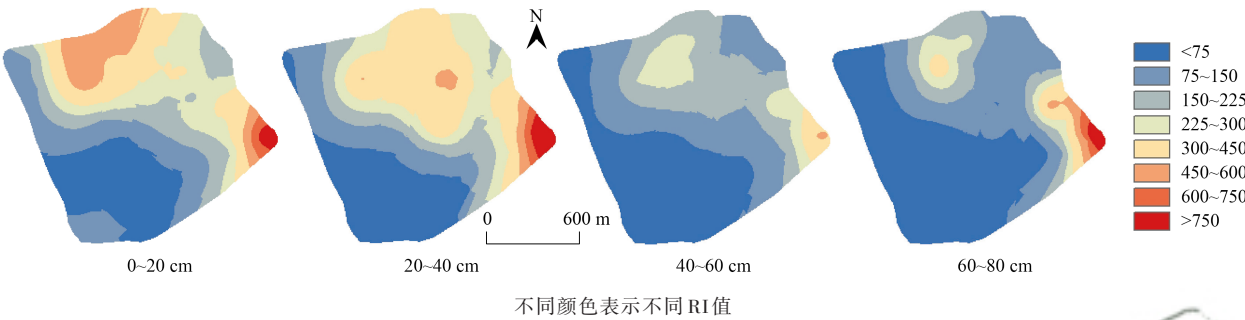


图 2 不同深度中土壤重金属潜在风险评价

Fig. 2 Potential risk assessment of soil heavy metals in different depths

表明 Cd 对研究区存在较大的潜在生态风险,且在 0 ~ 40 cm 深度上更为严重. 研究区总潜在生态值 RI 为 162.33 ~ 303.30, 风险程度主要为中等风险,存在一定的潜在生态风险.

2.3 土壤重金属人体健康风险评价

土壤重金属的人体健康风险评价结果见表 6 和表 7. Pb、Zn、Cu 和 As 在 0 ~ 20 cm 深度上的非致癌风险最大, Cr 在 40 ~ 60 cm 深度上最大, Cd 在 20 ~ 40 cm 深度上最大,而致癌风险 (As、Cr 和 Cd) 在深度分布上与非致癌风险一致. 总非致癌健康风险评价 (成年

人和儿童) 则是在 0 ~ 20 cm 深度上最大 ($8.22\text{E}-02$ 和 $5.90\text{E}-01$), 但 HI 均值小于 1 (成人: $4.01\text{E}-02$ ~ $8.22\text{E}-02$, 儿童: $2.87\text{E}-01$ ~ $5.90\text{E}-01$), 表明非致癌健康风险处于安全等级; 总致癌风险在 20 ~ 40 cm 深度上最大 ($7.95\text{E}-06$ 和 $5.10\text{E}-05$), 其 CR 均值位于 $10\text{E}-04$ ~ $10\text{E}-06$ 之间, 表明致癌风险较低. 由图 3 可知, 土壤各元素成年人和儿童的 HQ 均值依次为: $\text{Pb} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$, 表明 Pb 对成年人和儿童非致癌风险更大; CR 均值依次为: $\text{Cr} > \text{As} > \text{Cd}$, 显示 Cr 是致癌风险的主要因素.

表 6 研究区土壤重金属非致癌健康风险评价

Table 6 Non-carcinogenic health risk assessment of soil heavy metals in the study area

深度 /cm	样品 个数	Pb		Zn		Cu		Cr		As		Cd		HI	
		成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
0 ~ 20	33	5.26E-02	3.85E-01	7.27E-04	5.91E-03	4.84E-04	4.05E-03	1.19E-02	6.67E-02	1.32E-02	1.12E-01	3.26E-03	1.67E-02	8.22E-02	5.90E-01
20 ~ 40	33	2.26E-02	1.71E-01	6.08E-04	4.95E-03	3.24E-04	2.71E-03	1.29E-02	7.23E-02	1.23E-02	1.05E-01	4.47E-03	2.29E-02	5.32E-02	3.79E-01
40 ~ 60	33	1.19E-02	9.27E-02	4.52E-04	3.68E-03	3.14E-04	2.63E-03	1.31E-02	7.34E-02	1.22E-02	1.04E-01	2.15E-03	1.10E-02	4.01E-02	2.87E-01
60 ~ 80	28	1.34E-02	1.03E-01	4.61E-04	3.75E-03	2.86E-04	2.39E-03	1.27E-02	7.15E-02	1.29E-02	1.09E-01	2.56E-03	1.31E-02	4.23E-02	3.03E-01
均值		2.51E-02	1.88E-01	5.62E-04	4.57E-03	3.52E-04	2.94E-03	1.26E-02	7.10E-02	1.26E-02	1.08E-01	3.11E-03	1.60E-02	5.45E-02	3.90E-01

表 7 研究区土壤重金属致癌健康风险评价

Table 7 Health risk assessment of soil heavy metals in the study area

深度/cm	样品个数	Cr		As		Cd		CR	
		成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
0 ~ 20	33	4.40E-06	1.82E-05	1.71E-06	1.62E-05	1.14E-06	1.19E-05	7.26E-06	4.62E-05
20 ~ 40	33	4.78E-06	1.96E-05	1.60E-06	1.51E-05	1.57E-06	1.63E-05	7.95E-06	5.10E-05
40 ~ 60	33	4.85E-06	1.99E-05	1.58E-06	1.49E-05	7.52E-07	7.82E-06	7.18E-06	4.26E-05
60 ~ 80	28	4.72E-06	1.94E-05	1.67E-06	1.57E-05	8.96E-07	9.31E-06	7.29E-06	4.45E-05
均值		4.69E-06	1.93E-05	1.64E-06	1.55E-05	1.09E-06	1.13E-05	7.42E-06	4.61E-05

2.4 重金属源解析

对研究区土壤重金属进行相关性分析, 结果见图

4. Pb、Zn、Cu 和 Cd 之间的相关系数绝对值在 0.36 ~ 0.85 内, 呈极显著正相关性, 表明这些元素存在同源

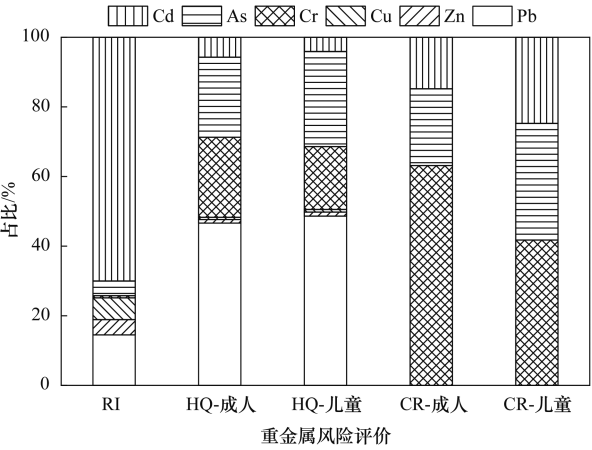


图3 不同风险评价中各重金属占比

Fig. 3 Proportion of heavy metals in different risk assessments

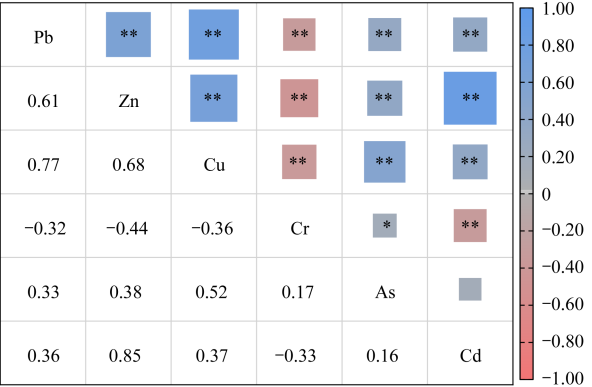


图4 研究区土壤重金属相关性

Fig. 4 Correlation of soil heavy metals in the study area

**为 $P < 0.01$, 为 $P < 0.05$; 相关性系数绝对值越大, 小方框越大; 相关性系数接近1, 颜色趋向蓝色, 接近-1, 颜色趋向红色

的可能性较大. Cr与上述4种元素的相关性在-0.32 ~ -0.44内, 呈极显著负相关性, 表明Cr与其同源可能性较小. As与Cr的相关性为0.17, 呈显著正相关性, 与Pb、Zn和Cu的相关系数为0.33、0.38和0.52, 也

存在显著正相关性, 表明As可能有多种来源.

对研究区土壤重金属数据进行标准化处理, 然后进行KMO-Bartlett球形检验, 结果表明数据适合进行主成分分析($KMO > 0.50, P < 0.01$). 提取到2个特征值 > 1 (3.26和1.25)的主成分(表8), 其累积方差贡献率为75.09%, 可以代表原始数据绝大多数信息. 第一主成分(PC1)中Pb、Zn、Cu和Cd的载荷分别为0.802、0.929、0.862和0.724, 第二主成分(PC2)中Cr和As的载荷较高, 分别为0.678和0.773.

表8 土壤重金属主成分分析结果¹⁾

Table 8 Principal component analysis of soil heavy metals

元素	成分	
	PC1	PC2
Pb	0.802	0.13
Zn	0.929	-0.126
Cu	0.862	0.237
Cr	-0.501	0.678
As	0.485	0.773
Cd	0.724	-0.312
方差贡献率/%	54.33	20.75
累积方差贡献率/%	54.33	75.09

1) 黑体字为重金属元素最高正荷载

基于主成分识别研究区土壤重金属主要来源, 利用APCS-MLR模型建立不同来源与重金属的函数关系, 计算出土壤重金属来源贡献率, Pb、Zn、Cu、Cr、As和Cd的拟合度 R^2 为0.62 ~ 0.88, 重金属预测值与实测值的比值均接近1, 表明APCS-MLR的拟合度良好, 具有较高的可信度, 结果见图5.

综合APSC-MLR和RF模型, 研究区土壤重金属不同来源贡献率分析结果见图5. Pb、Zn、Cu和Cd主要由来源I贡献(Pb:45.09%和46.37%;Zn:39.66%和65.68%;Cu:47.83%和31.83%;Cd:41.85%和

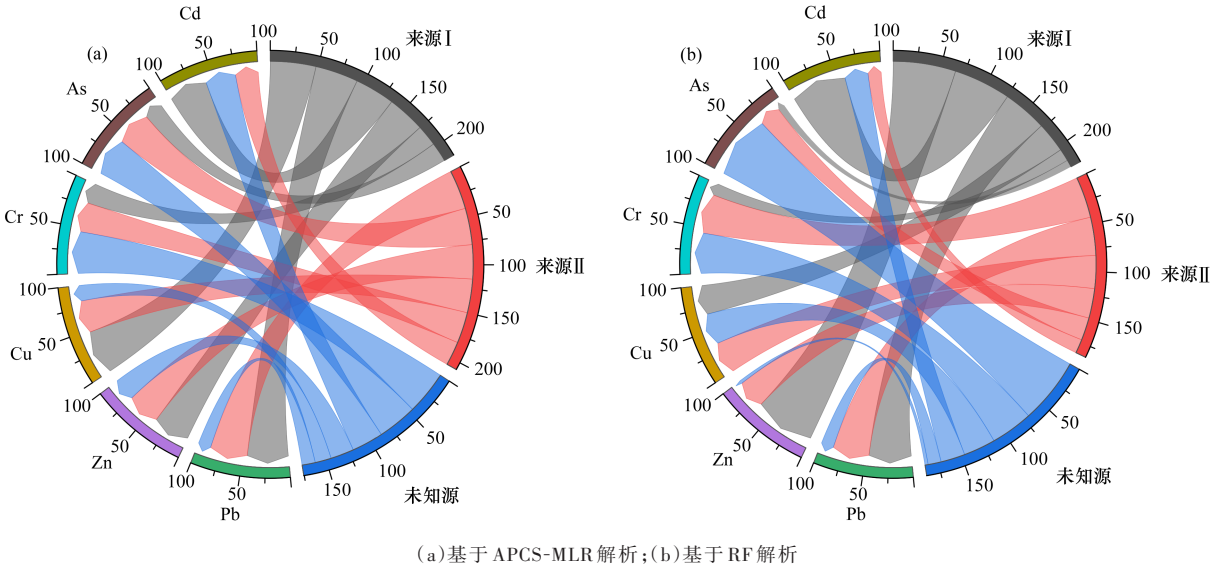


图5 研究区土壤重金属来源解析

Fig. 5 Source apportionment of soil heavy metals in the study area

60.01%;分别为APCS-MLR和RF模型计算得出的贡献率,下同)。Cr和As主要由未知源和来源Ⅱ贡献(Cr未知源:45.56%和44.09%,Cr来源Ⅱ:32.34%和42.97%,As未知源:68.90%和41.49%,As来源Ⅱ:23.63%和38.14%)。

2.5 土壤重金属不同源解析风险评价

基于APCS-MLR模型量化不同来源的重金属含量,并进行风险评价(表9和图6)。在不同来源下,总非致癌风险值均小于1,在0~20 cm深度上风险最高;总致癌风险值在10E-04~10E-07之间,表明不

同来源对人体的致癌风险较小,并且成人的非致癌和致癌风险均低于儿童。除来源Ⅰ在0~20 cm和20~40 cm深度上RI值大于150外,其余均小于150,表明来源Ⅰ对研究区生态环境存在一定威胁,且主要在土壤表层(0~40 cm),其余来源对研究区生态环境的威胁不显著。由图6可知,非致癌风险来自来源Ⅰ和来源Ⅱ(成人:58.72%,儿童:59.50%),致癌风险部分来自来源Ⅰ和来源Ⅱ(成人:27.01%,儿童:27.94%),潜在生态风险主要来自来源Ⅰ(62.43%)。

表9 不同来源重金属风险评价
Table 9 Risk assessment of heavy metals from different sources

深度/cm	成人			儿童		
	来源Ⅰ	来源Ⅱ	未知源	来源Ⅰ	来源Ⅱ	未知源
HI						
0~20	3.77E-02	1.93E-02	2.52E-02	2.70E-01	1.42E-01	1.78E-01
20~40	2.22E-02	8.83E-03	2.22E-02	1.57E-01	6.70E-02	1.55E-01
40~60	1.14E-02	7.94E-03	2.08E-02	8.09E-02	6.12E-02	1.45E-01
60~80	1.37E-02	6.84E-03	2.18E-02	9.70E-02	5.31E-02	1.53E-01
均值	2.12E-02	1.07E-02	2.25E-02	1.51E-01	8.08E-02	1.58E-01
CR						
0~20	1.34E-06	4.90E-07	4.29E-06	6.16E-06	4.13E-06	2.42E-05
20~40	1.31E-06	4.77E-07	4.60E-06	5.91E-06	3.77E-06	2.51E-05
40~60	1.24E-06	5.05E-07	4.69E-06	5.51E-06	3.97E-06	2.53E-05
60~80	1.23E-06	4.90E-07	4.68E-06	5.52E-06	3.92E-06	2.58E-05
均值	1.28E-06	4.90E-07	4.57E-06	5.77E-06	3.95E-06	2.51E-05
RI						
深度/cm	来源Ⅰ	来源Ⅱ	未知源			
0~20	179.30	47.02	62.71			
20~40	203.19	36.09	64.01			
40~60	89.61	29.20	43.52			
60~80	114.76	25.09	45.58			
均值	146.72	34.35	53.96			

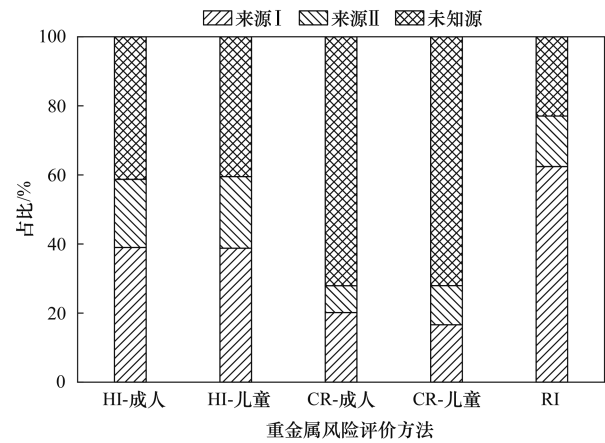


图6 不同重金属来源风险评价对比

Fig. 6 Comparison of risk assessment of different heavy metal sources

3 讨论

3.1 土壤重金属风险评价

从图3可知,潜在生态风险主要以Cd为主,致癌风险主要以Cr和As为主,非致癌风险主要以Pb和As为主。造成RI和HRA结果差异的原因可能是:RI引入重金属毒性响应系数,将重金属环境生态效应与毒理学进行联系,进而呈现不同重金属元素对生态环境的潜在风险^[32],HRA则是通过计算不同暴露途径下重金属对人体的健康风险^[38,39]。综合RI和HRA能够更加客观、全面地反映土壤重金属的风险状况。

土壤重金属风险评价(图2)显示在思的河山前

和地下河入口处 RI 值最大,在 0~40 cm 深度上 RI 值较大,总体呈现沿思的河先减小后增大的变化趋势,并且思的河山前和地下河入口处潜在生态风险达到了高风险($RI > 300$),其原因可能与土壤中重金属来源具有较大关系,表明该区域潜在生态风险较高.由图 3 可知,Cd 对研究区生态环境的潜在生态风险最大.已有研究表明,Cd 极易通过食物链进入人体进而危害生命安全,长期食用被 Cd 污染土壤产出的粮食,可造成高血压等疾病^[43].因此,需要重点监测研究区土壤中 Cd 含量变化.

非致癌重金属评价结果显示,Pb、Cr 和 As 的健康风险高于其余重金属(表 6),其中 Cr 和 As 还存在致癌风险,因此进行健康风险评价时,需重点关注.已有研究表明 Cr 和 As 具有较高的健康风险^[44].长期接触低含量 Cr 会对人体产生毒性,并有一定的致癌作用^[15].人体可以通过接触重金属污染土壤而吸收 As,引发胃、肠道和中枢神经系统疾病^[45],短暂接触高含量 As 会导致死亡,长期接触低含量 As 则会导致白细胞和红细胞减少、血管损伤和手脚疼痛等^[46,47].健康风险评价结果显示其具有一定的非致癌和致癌风险(表 6 和表 7),Cr 和 As 对人体健康的危害不容小觑,应对土壤中 Cr 和 As 进行监测,严格控制其含量.由于儿童天生的行为和特征,土壤重金属对儿童的健康风险会高于成年人^[48,49],本文的研究结果也验证了这一点.因此,注意个人卫生是减少重金属对儿童

影响的关键措施.

3.2 土壤重金属来源解析

研究区土壤重金属源解析结果显示 Pb、Zn、Cu 和 Cd 主要来源于 I 贡献(图 5).前人研究表明铅锌矿开采与冶炼活动是矿区周边土壤重金属主要来源^[50~52].Pb、Zn、Cu 和 Cd 均大于背景值,存在不同程度污染情况,其原因可能是受研究区上游铅锌矿开采和尾矿库影响,矿渣经思的河搬运并堆积在研究区^[30].由图 7 可知,在思的河山前和地下河入口处来源 I 贡献最大,也表明土壤中重金属来源与上游矿区关系密切.因而可推断来源 I 为矿山开采活动.

主成分分析结果显示(表 8),PC2 上 Cr 和 As 具较高的荷载(0.678 和 0.773),且研究区中 Cr 和 As 接近或小于背景值,污染程度较小,表明其主要受自然因素控制.在研究区高冈区及其西侧,重金属来源主要由来源 II 贡献(图 7).高冈区为原始冲洪积物堆积而成,其西侧基底岩性主要为灰岩和泥灰岩^[30],表明高冈区及西侧区域与成土母质及地层岩性关系密切.有研究表明 Cr 与成土母质关系密切^[53,54],土壤中 Cr 和 As 受人为因素影响较小^[55].因此,可推断来源 II 为成土母质及原生地层等自然因素.

由于 APCS-MLR 是基于主成分分析提取的贡献率 75.09% 进行来源解析,因而仍有 24.91% 的未知来源未进行解析.由图 4 可知,未知源为 Cr 和 As 的主要来源之一,表明 Cr 和 As 除已知来源外,主要受

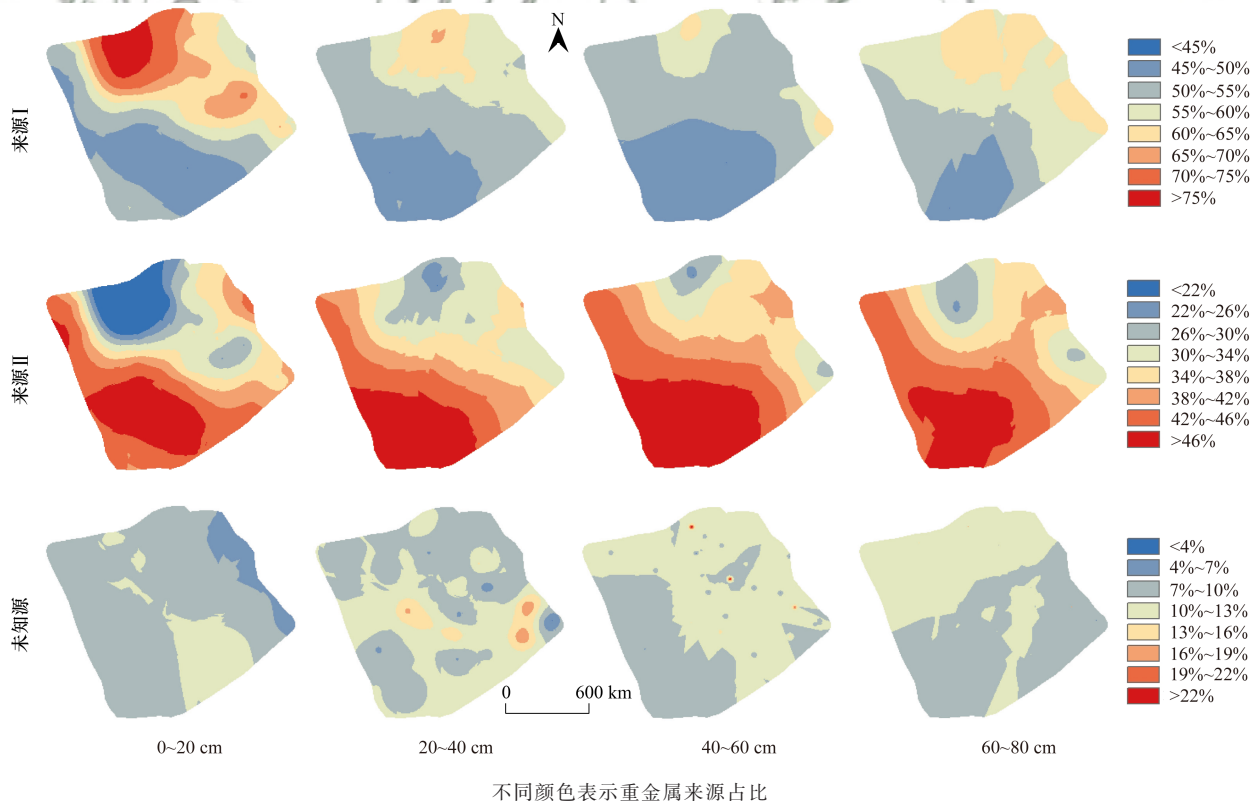


图 7 研究区土壤重金属不同来源分布

Fig. 7 Distribution of different sources of soil heavy metals in the study area

到其他污染源的影响,如农业活动和大气颗粒物沉降等^[56,57]。

3.3 基于土壤重金属来源进行风险评价

基于来源对土壤重金属进行风险评价,有利于确定高风险重金属的来源,是制定有针对性的重金属污染防治措施的关键^[15,58]。矿山开采活动(来源 I)带来的重金属高值主要分布在思的河山前和地下河入口处,主要集中在 0~40 cm 深度上,且在 0~40 cm 深度上潜在生态风险为中等风险,其余均为低风险。因此,研究区潜在生态风险主要来自矿山开采活动(图 6)。

本研究从不同来源上量化土壤重金属风险评价(表 9),非致癌风险评价结果显示已知来源(I 和 II)贡献较大一部分风险,而致癌风险评价结果显示已知来源(I 和 II)贡献部分风险,由于部分重金属在低浓度下也会对人体健康产生危害,需密切关注其可能造成的健康风险^[59,60]。

从表 9 可知,成土母质及原生地层等自然来源(来源 II),在解释重金属总含量方面占有一定比例,但在本研究中对非致癌风险和致癌风险的贡献最低(图 6),表明主要污染源不一定产生更高的人类健康风险,其原因可能是产生更高风险的重金属(如 Cr 和 As)主要在其他未知污染源中^[61,62]。因此,如果仅是控制已知污染源排放,可能无法有效保护人体健康^[63]。在已知来源和未知源中,未知源对人体健康生态风险的贡献最大(图 6),其原因可能是 Cr 和 As 主要由未知来源贡献,且 Cr 和 As 对人体具有更高的毒性^[61,62]。因此,在针对性控制矿山开采活动造成的污染外,还需进一步查明未知来源。

本研究基于源解析的联合风险评价模型,将不同来源的风险特征作为确定优先污染源的重要依据,可以综合考虑不同来源的重金属排放量及其相应的毒性,从而更精准地查明高风险污染源。该模型与传统的重金属风险评估方法相比,可以针对重金属来源方式及累积区域,提供较为具体和有效的控制措施及修复土壤措施。

4 结论

(1) 研究区土壤中 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Cd})$ 均值分别为 342.77、693.34、61.27、60.26、17.05 和 3.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量大于背景值,存在不同程度污染情况。

(2) Cd 和 Pb 是对研究区生态风险影响最大的重金属,主要集中分布在思的河山前和地下河入口处 0~40 cm 深度上;Pb、Cr 和 As 是主要非致癌健康风险影响因子,Cr 和 As 是主要的致癌健康风险影响因子,儿童相较于成年人更加容易受到重金属的影响。

(3) 源解析结果显示,Pb、Zn、Cu 和 Cd 主要由矿山开采活动(来源 I)贡献,Cr 和 As 主要由未知源和来源 II(成土母质及原生地层)贡献。

(4) 基于源解析的联合风险评价模型进行土壤重金属风险量化结果表明,研究区潜在生态风险主要来自矿山开采活动,成土母质及原生地层等自然来源对人体健康风险贡献较低,未知源中 Cr 和 As 对人体健康生态风险的贡献最大,仍需进一步查明未知来源。基于土壤重金属来源进行土壤重金属风险量化,对从源头上控制污染、降低风险起到至关重要的作用。

参考文献:

- [1] 张义,周心劝,曾晓敏,等. 长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价[J]. 环境科学, 2022, 43(4): 2062-2070.
Zhang Y, Zhou X Q, Zeng X M, et al. Characteristics and assessment of heavy metal contamination in soils of industrial regions in the Yangtze River Economic Belt [J]. Environmental Science, 2022, 43(4): 2062-2070.
- [2] 周艳,陈楠,邓绍坡,等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2884-2892.
Zhou Y, Chen Q, Deng S P, et al. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb-Zn mine in Southwestern China [J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2884-2892.
- [3] Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, et al. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River delta, South China [J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 710-719.
- [4] 陈雅丽,翁莉萍,马杰,等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2219-2238.
Chen Y L, Weng L P, Ma J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(10): 2219-2238.
- [5] Lu J Z, Lu H W, Lei K W, et al. Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 24630-24644.
- [6] Wei L L, Wang K, Noguera D R, et al. Transformation and speciation of typical heavy metals in soil aquifer treatment system during long time recharging with secondary effluent: Depth distribution and combination [J]. Chemosphere, 2016, 165: 100-109.
- [7] 李沛轩,钟理,郭蕊. 重金属镉致心血管疾病的潜在机制及治疗对策[J]. 中国科学: 生命科学, 2021, 51(9): 1241-1253.
Li P X, Zhong L, Guo R. Potential mechanism and treatment of heavy metal cadmium-induced cardiovascular disease [J]. Scientia Sinica (Vita), 2021, 51(9): 1241-1253.
- [8] Chervona Y, Arita A, Costa M. Carcinogenic metals and the epigenome: Understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium [J]. Metallomics, 2012, 4(7): 619-627.
- [9] Zhang X W, Yang L S, Li Y H, et al. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(4): 2261-2273.
- [10] Sakizadeh M, Zhang C S. Source identification and contribution of

- land uses to the observed values of heavy metals in soil samples of the border between the Northern Ireland and Republic of Ireland by receptor models and redundancy analysis[J]. *Geoderma*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.geoderma.2021.115313.
- [11] Muller G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River[J]. *GeoJournal*, 1969, **2**(3): 109-118.
- [12] Reimann C, De Caritat P. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(24): 5084-5091.
- [13] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [14] Duodu G O, Goonetilleke A, Ayoko G A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 1077-1091.
- [15] Tian J, Guan Q Y, Shao W Y, *et al.* A joint method to quantify source contributions of heavy metals to ecological and human health risks in oasis farmland soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2021, **85**(5): 1600-1619.
- [16] Zhang Y X, Li T S, Guo Z H, *et al.* Spatial heterogeneity and source apportionment of soil metal (loid)s in an abandoned lead/zinc smelter[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **127**: 519-529.
- [17] Cheng W, Lei S G, Bian Z F, *et al.* Geographic distribution of heavy metals and identification of their sources in soils near large, open-pit coal mines using positive matrix factorization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121666.
- [18] 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 等. 典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟[J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1093-1104.
- Sun X F, Zhang L X, Dong Y L, *et al.* Source apportionment and spatial distribution simulation of heavy metals in a typical petrochemical industrial city[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1093-1104.
- [19] 刘楠, 唐莹影, 陈盟, 等. 基于APCS-MLR和PMF的铅锌矿流域土壤重金属来源解析[J]. *中国环境科学*, 2023, **43**(3): 1267-1276.
- Liu N, Tang Y Y, Chen M, *et al.* Source apportionment of soil heavy metals in lead-zinc area based on APCS-MLR and PMF[J]. *China Environmental Science*, 2023, **43**(3): 1267-1276.
- [20] 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 等. 基于GIS及APCS-MLR模型的兰州市主城区土壤PAHs来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3904-3912.
- Guan X X, Zhou X P, Lei C N, *et al.* Source apportionment of soil PAHs in Lanzhou based on GIS and APCS - MLR model[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3904-3912.
- [21] Huang H, Zhou Y, Liu Y J, *et al.* Source Apportionment and ecological risk assessment of potentially toxic elements in cultivated soils of Xiangzhou, China: A combined approach of geographic information system and random forest[J]. *Sustainability*, 2021, **13**(3), doi: 10.3390/su13031214.
- [22] Stojić A, Stojić S S, Reljin I, *et al.* Comprehensive analysis of PM₁₀ in Belgrade urban area on the basis of long - term measurements[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(11): 10722-10732.
- [23] Sun L, Guo D K, Liu K, *et al.* Levels, sources, and spatial distribution of heavy metals in soils from a typical coal industrial city of Tangshan, China[J]. *CATENA*, 2019, **175**: 101-109.
- [24] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in china: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 690-700.
- [25] Wang H Z, Cai L M, Wang Q S, *et al.* A comprehensive exploration of risk assessment and source quantification of potentially toxic elements in road dust: A case study from a large Cu smelter in central China[J]. *CATENA*, 2021, **196**, doi: 10.1016/j.catena.2020.104930.
- [26] Ackah M. Soil elemental concentrations, geoaccumulation index, non-carcinogenic and carcinogenic risks in functional areas of an informal e - waste recycling area in Accra, Ghana [J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 908-917.
- [27] Jiang H H, Cai L M, Wen H H, *et al.* An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **701**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134466.
- [28] 李俊凯, 张丹, 周培, 等. 南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3845-3853.
- Li J K, Zhang D, Zhou P, *et al.* Assessment of heavy metal pollution in soil and its bioaccumulation by dominant plants in a lead - zinc mining area, Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3845-3853.
- [29] Kan X Q, Dong Y Q, Feng L, *et al.* Contamination and health risk assessment of heavy metals in China's lead-zinc mine tailings: A meta - analysis[J]. *Chemosphere*, 2021, **267**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128909.
- [30] 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.
- [31] 宋波, 田美玲, 庞瑞, 等. 桂北某铅锌矿影响区土壤和柑橘中重金属含量及柑橘产业再优化研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, **35**(10): 1268-1273.
- Song B, Tian M L, Pang R, *et al.* Concentrations of heavy metal contents in soil and citrus, and citrus industry optimization near a lead and zinc mine in Northern Guangxi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, **35**(10): 1268-1273.
- [32] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(2): 239-249.
- Zhang Y X, Song B, Yang Z J, *et al.* Characteristics and remediation strategy of heavy-metal polluted agricultural soil near a lead and zinc mine in Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(2): 239-249.
- [33] 林炳营. 广西某铅锌矿区土壤—作物镉污染研究[J]. *土壤通报*, 1997, **28**(5): 235-237.
- [34] Pan Y X, Chen M, Wang X T, *et al.* Ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in the soils of a lead - zinc mining watershed area[J]. *Water*, 2023, **15**(1), doi: 10.3390/w15010113.
- [35] 王佛鹏, 宋波, 周浪, 等. 广西西江流域土壤重金属背景值再研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(9): 3695-3702.
- Wang F P, Song B, Zhou L, *et al.* Redistribution of heavy metal background in soil of Xijiang River Basin in Guangxi [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(9): 3695-3702.
- [36] 王玉, 辛存林, 于爽, 等. 南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(9): 4756-4766.
- Wang Y, Xin C L, Yu S, *et al.* Evaluation of heavy metal content, sources, and potential ecological risks in soils of southern hilly

- areas[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(9): 4756-4766.
- [37] 张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 等. 兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(9): 4767-4778.
- Zhang L R, Peng X B, Ma Y L, *et al.* Risk assessment and attribution analysis of "five toxic" heavy metals in cultivated land in Lanzhou[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(9): 4767-4778.
- [38] US EPA. Exposure factors handbook[R]. Washington, DC: US EPA, 2011.
- [39] Kong F J, Chen Y C, Huang L, *et al.* Human health risk visualization of potentially toxic elements in farmland soil: A combined method of source and probability[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **211**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.111922.
- [40] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [41] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, *et al.* Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **300**(1-3): 229-243.
- [42] Yu B, Lu X W, Fan X Y, *et al.* Analyzing environmental risk, source and spatial distribution of potentially toxic elements in dust of residential area in Xi'an urban area, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **208**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111679.
- [43] 朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 等. 柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险[J]. *环境科学*, 2022, **43**(8): 4219-4231.
- Zhu L L, Wang F L, Tang L B, *et al.* Accumulation effects and health risks of heavy metals in rice in location-based cadmium anomaly area in Liuzhou[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4219-4231.
- [44] Cao S Z, Duan X L, Zhao X G, *et al.* Health risk assessment of various metal (loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 16-23.
- [45] Li J, Li C, Sun H J, *et al.* Arsenic relative bioavailability in contaminated soils: Comparison of animal models, dosing schemes, and biological end points[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 453-461.
- [46] Roy P, Saha A. Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen[J]. *Current Science*, 2002, **82**(1): 38-45.
- [47] Sah D, Verma P K, Kandikonda M K, *et al.* Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM₁₀ at Indo-Gangetic site[J]. *Urban Climate*, 2019, **27**: 149-162.
- [48] Rasmussen P E, Subramanian K S, Jessiman B J. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **267**(1-3): 125-140.
- [49] Cai L M, Wang Q S, Wen H H, *et al.* Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: Occurrences and spatial distribution[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **168**: 184-191.
- [50] Li P Z, Lin C Y, Cheng H G, *et al.* Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **113**: 391-399.
- [51] Chen J, Zhang J L, Qu M K, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of soil heavy metals in the areas affected by the mining of metal-bearing minerals in southwest China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, **107**(6): 1070-1079.
- [52] 王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 等. 地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 2094-2103.
- Wang X W, Liu H Y, Gu X F, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in soils affected by different land use types in a superimposed pollution area with high geological background[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 2094-2103.
- [53] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于PMF模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 432-441.
- Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, *et al.* Spatial distribution and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of Southern Ningxia based on PMF model[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 432-441.
- [54] 尹芳, 封凯, 尹翠景, 等. 青海典型工业区耕地土壤重金属评价及源解析[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(11): 5217-5226.
- Yi F, Feng K, Yi C J, *et al.* Evaluation and source analysis of heavy metal in cultivated soil around typical industrial district of Qinghai province[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(11): 5217-5226.
- [55] 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 Xiongan new district[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 2003-2015.
- [56] 卢小慧, 余方中, 范一鸣, 等. 三门峡某铅厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(3): 1646-1656.
- Lu X H, Yu F Z, Fan Y M, *et al.* Spatial distribution characteristics and source analysis of heavy metals in soil of a lead plant in Sanmenxia[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(3): 1646-1656.
- [57] 马杰, 刘萍, 刘今朝, 等. 重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5698-5709.
- Ma J, Liu P, Liu J Z, *et al.* Pollution evaluation and quantitative traceability analysis of heavy metals in farmland soils around the gangue heap of a coal mine in Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5698-5709.
- [58] Liu J, Liu Y J, Liu Y, *et al.* Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: A case study of Yulin, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **164**: 261-269.
- [59] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1002-1011.
- [60] Niu L L, Yang F X, Xu C, *et al.* Status of metal accumulation in farmland soils across China: From distribution to risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **176**: 55-62.
- [61] Jiang Y X, Chao S H, Liu J W, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2017, **168**: 1658-1668.
- [62] Wang F F, Guan Q Y, Tian J, *et al.* Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor[J]. *CATENA*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.catena.2020.104573.
- [63] Huang J H, Guo S T, Zeng G M, *et al.* A new exploration of health risk assessment quantification from sources of soil heavy metals under different land use[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 49-58.

CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province; Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)