

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, 李婧伟, 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	吴琰, 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河水质的影响	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, 李晚慢, 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, 王楠楠 (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, 邵明艳, 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, 张晚晓, 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 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^{1,2}, 潘俊², 陈小霞², 张敏², 沈良辰^{2,3}, 李歆², 丁平², 蔡丹², 蔡立梅¹, 胡国成^{2*}

(1. 长江大学资源与环境学院, 武汉 430100; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510535; 3. 生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局, 生态环境监测与科学研究中心, 广州 510610)

摘要: 为探究湖南省典型工厂周边农田土壤重金属的污染特征、生态风险和来源, 以氟化工厂、皮革工厂和电镀工厂为研究对象, 分析其周边农田土壤中8种重金属的污染特征, 利用地累积指数和潜在生态风险指数对重金属污染进行评估和风险评价, 利用相关性分析、聚类分析和主成分分析对重金属污染来源进行解析, 利用 Monte-Carlo 模型对于区域生态风险进行概率风险评估。结果表明, 土壤中主要污染元素为 Cd 和 Zn, 其均值为背景值的 4.46 和 2.73 倍; 3 个典型工厂周边土壤中 Zn 处于轻度污染水平, 氟化厂周边土壤中 Cd 处于偏中度污染水平; 典型工厂周边土壤中重金属主要来自自然源、工业活动源(“三废”排放、矿产挖掘、金属冶炼等活动)和交通源。潜在生态风险评价结果表明, 氟化厂周边土壤中重金属污染的生态风险处于高风险等级, 皮革厂和电镀厂生态风险处于较高风险等级, Cd 是主要贡献元素。Monte-Carlo 概率生态风险评价结果降低了确定性评价的不确定性, 可为区域实现精准风险管控提供科学依据。

关键词: 农田土壤; 重金属; 来源解析; 生态风险评价; Monte-Carlo 模拟

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-1038-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202302190

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^{1,2}, PAN Jun², CHEN Xiao-xia², ZHANG Min², SHEN Liang-chen^{2,3}, LI Xin², DING Ping², CAI Dan², CAI Li-mei¹, HU Guo-cheng^{2*}

(1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 3. Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center, South China Sea Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510610, China)

Abstract: In order to explore the pollution characteristics, ecological risks, and pollution sources of heavy metals in farmland soils around typical factories in Hunan Province, the content characteristics of eight heavy metals in farmland soils around fluoride factories, leather factories, and plating plants were analyzed. The geo-accumulation index and potential ecological risk index were used to evaluate the pollution and environmental risk of heavy metals. The correlation analysis, hierarchical cluster analysis, and principal component analysis were used to analyze the sources of heavy metals. The Monte-Carlo model was used to evaluate the probability risk of regional ecological risk. The results showed that the main pollution elements in the soil were Cd and Zn, and their mean values were 4.46 and 2.73 times the background values, respectively. Zn was at a mild pollution level in the soil of the three typical factories, and Cd was at a moderate pollution level in the whole fluoride factory. The pollution sources of heavy metals in the typical factories were mainly natural sources, industrial activity sources (industrial waste discharge, mineral mining, and smelting activities), traffic sources, etc. The results of potential ecological risk assessment showed that the ecological risk of the fluoride factory was at a high risk level, and the ecological risk of the leather factory and plating plants was at a high risk level. Cd was the main contributing element. The results of Monte-Carlo probabilistic ecological risk assessment reduced the uncertainty of deterministic assessment, which could provide scientific basis for accurate risk management and control in the regions.

Key words: farmland soil; heavy metals; source analysis; ecological risk assessment; Monte-Carlo simulation

重金属作为一种具有潜在危害的污染物, 具有隐蔽性和持久性, 在土壤中积累会导致土壤肥力下降和土壤功能的退化, 造成生态风险^[1,2]。农田土壤作为一个开放的体系, 长期与大气、水进行着复杂的物质能量交换, 从而影响到农产品质量安全^[3]和农田生态系统健康^[4]。农田土壤重金属污染问题日益严重^[5], 引起越来越多学者关注。

随着我国经济的快速发展, 工业化和城市化进程的推进, 工业活动(金属加工、化石燃料燃烧和垃圾焚烧等^[6,7])产生的重金属随“三废”排放到周边环

境, 经大气运输沉降和径流等途径最终进入土壤。湖南省被誉为“有色金属之乡”, 也是重要的农产品输出大省^[8]。针对湖南省工业源普查, 数量居前3位的行业为非金属矿物制品业、农副产品加工业和金属制品业^[9], 本研究选择湖南省3个典型工厂区(氟化厂、皮革厂和电镀厂)周边农田土壤为研究对象。

收稿日期: 2023-02-23; 修订日期: 2023-05-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3902102)

作者简介: 罗豪杰(1999-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染与风险评估, E-mail: 1127849793@qq.com

* 通信作者, E-mail: huguo Cheng@scies.org

风险评估是一个复杂的过程,受制于样品点位的局限性、数量的有限性及离散性和环境系统的复杂多变性^[10]。传统的风险评价方法包括内梅罗污染指数法、地累积指数法、潜在生态风险指数评价和健康风险评价等^[11-14],其计算过程主要依赖确定性参数,多以参数均值或中值参与计算,忽视了数据的不确定性。确定性评价方法通常高估了污染物的整体真实风险^[15,16],概率风险评估通过模型全面量化确定参数分布,可有效降低风险评价中的不确定性,概率生态风险评价^[17]成为了近些年风险评估的新趋势,蒙特卡洛模拟是最为常见的概率风险评估^[18]。因此,本文以湖南省典型工厂周边农田土壤为研究对象,探究不同类型工厂周边农田土壤重金属污染现状,基于 Monte-Carlo 模拟,采用概率评估土壤中重金属的生态风险,通过主成分分析等方法探讨重金属来源,以期为湖南省工厂周边农田土壤重金属污染科学、精准防治提供参考。

1 研究区概况

湖南被誉为“有色金属之乡”,矿产资源丰富,地处亚热带季风气候带,热量资源丰富,光照充足,无霜期长,水量充沛,地貌以山地和丘陵为主,土壤类型以红壤和黄壤为主,是我国重要的稻米生产地^[8]。

氟化厂位于湖南省郴州市苏仙区,研究区域矿产资源丰富,以有色金属和黑色金属为主,氟化厂依托资源,主要从事萤石矿产采选及下游氟化工产品制造,生产规模达年产 12 万 t 萤石精矿和 6 万 t 氢氟酸,生产过程中会产生大量选矿“三废”,处置不当可能会影响周边环境。

皮革厂位于湖南省邵阳市双清区,成立于 1993 年,制革历史悠久,系原国家轻工业部二级企业,属湖南省重点制革企业,主要产品包括猪皮、羊皮、牛皮及其制品,生产规模达年产鞋用革 800 万 m²。制革生产工艺中主要污染物为制革废水。研究区域位于主城区边缘,邵阳火车站坐落其中,G320、G207 国道和新邵高速穿境而过,交通体系发达。

电镀厂位于湖南省湘潭市湘乡市电镀产业园区,成立于 2009 年,总占地 13 万 m²,为湖南最大电镀厂区,生产包括镀金、铜、锌及热浸锌等多种表面处理工艺,生产过程中污染物主要为电镀废液及固体废弃物。

2 材料与方法

2.1 样品采集

于 2021 年 5 月采集农田土壤表层样本,土壤点位来自氟化厂、电镀厂和皮革厂周边 5 km 随机布点,

共采集 101 份样品,其中氟化厂周边 32 个、电镀厂周边 35 个、邵阳皮革厂周边 34 个,具体采样点分布如图 1 所示,每个采样点位区域选择为 30 m×30 m,采用五点采样法随机采集 5 个深度为 0~20 cm 的土壤样品混合均匀,去除大块石砾和动植物残体等杂质后,采用四分法保留土壤 1 kg,装入聚乙烯袋中密封保存。转移过程中放入保温箱中低温保存至实验室-20℃冰箱。

2.2 样品前处理与分析

取适量的土壤样品冷冻干燥后,研磨过孔径 100 目(0.15 mm)筛网,采用《土壤和土壤 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》^[19]中电热板消解法对土壤样品进行前处理,使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS-NexION 2000,PerkinElmer,美国)测定样品中 Cd 含量。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES-700,Agilent,美国)测定样品中 Cr、V、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 含量。用 pH 计测定样品中的 pH(水土比为 2.5:1)。质量控制选择空白、平行及土壤标准样品(GSB 07403)。实验所用试剂均为优级纯(上海国药集团,中国)。测试中做空白实验,每 10 个样品加入 1 个平行样,平行偏差 < 10%。标准样品检测结果与标准值误差范围为 ± 10%。

2.3 评价方法

2.3.1 地累积指数

地累积指数^[20](geo-accumulation index, I_{geo})通过联系当地重金属背景值,综合考虑自然地质活动引起的背景值变动,来分级评价土壤中的重金属累积程度。计算方法如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{K \times BE_n} \right) \quad (1)$$

式中, C_n 为样品中元素 n 的实测含量水平($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K 为用于校正岩石效应的修正指数,一般为 1.5; BE_n 为重金属评价标准值,本文采用湖南省土壤各重金属元素背景值^[21]($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。地累积指数污染等级^[22]划分为:无污染($I_{geo} \leq 0$)、轻度污染($0 < I_{geo} \leq 1$)、偏中度污染($1 < I_{geo} \leq 2$)、中度污染($2 < I_{geo} \leq 3$)、偏重度污染($3 < I_{geo} \leq 4$)、重度污染($4 < I_{geo} \leq 5$)和严重污染($I_{geo} > 5$)。

2.3.2 潜在生态风险评价

采用瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态风险指数法^[23]对研究区域重金属的潜在生态风险进行评价,分为单项潜在生态风险(E_i)和综合潜在生态风险(RI),综合考虑重金属的含量、性质和生态效应,用于评价重金属对生态环境造成的潜在风险。计算公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^m E_i = \sum_{i=1}^m \left(T_i^i \times \frac{C_i}{B_i} \right) \quad (2)$$

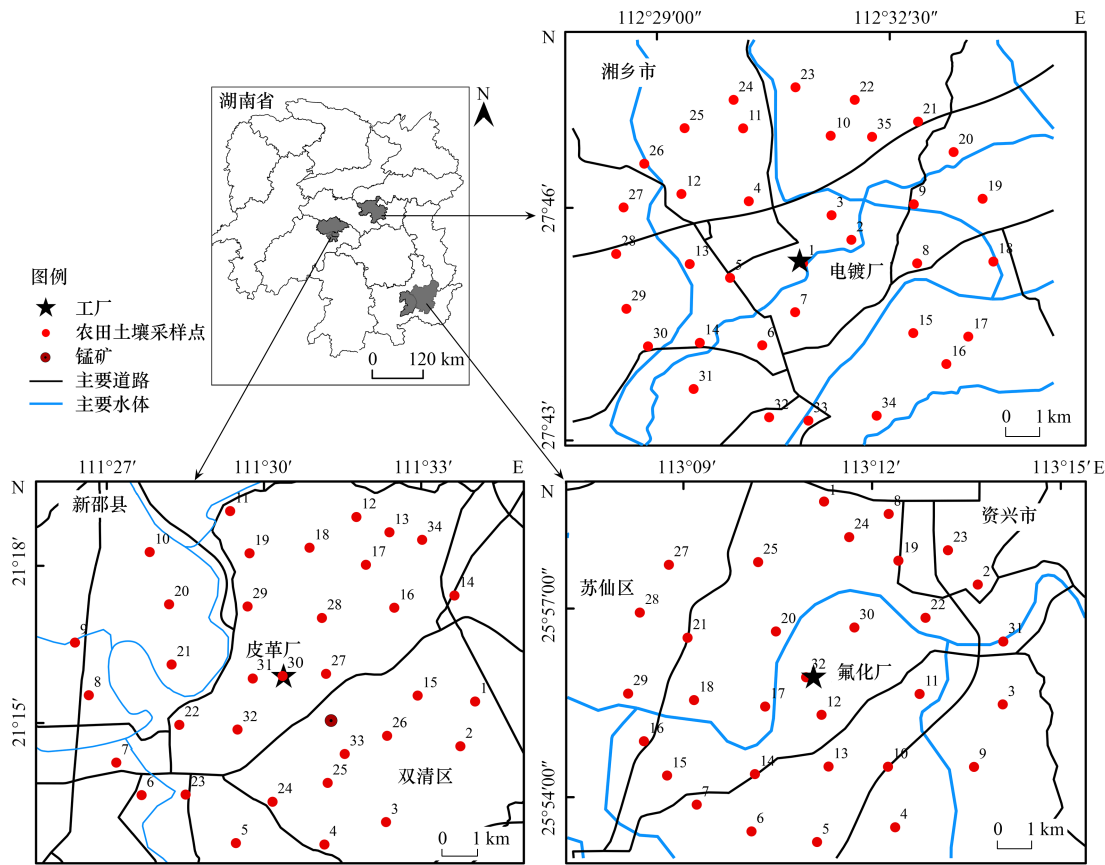


图 1 采样点示意

Fig. 1 Schematic of the sampling sites

式中, E_i 为重金属元素 i 的潜在生态风险指数; T_i 为重金属元素 i 的毒性响应系数; C_i 为土壤中实际测出的重金属含量水平 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); B_i 为土壤中重金属的背景值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 此处选用湖南省土壤各背景值. 结合 Hakanson 提出的分级标准是基于 PCB、

Hg、Cd、Pb、As、Cr、Cu 和 Zn 这 8 种污染物的毒性系数, 而这 8 种污染物与本研究的 8 种重金属相比有所出入. 故本研究根据重金属的生态风险和类型对生态风险分级标准^[24,25]进行了调整. 调整分级如表 1 所示.

表 1 潜在生态风险分级标准及调整

Table 1 Grading standards and adjustments for potential ecological risks

等级	Hakanson 分级标准		本研究分级标准等级	
	E_i	RI	E_i	RI
1(轻微)	< 40	< 150	< 30	< 60
2(中等)	40~80	150~300	30~60	60~120
3(较高)	80~160	300~600	60~120	120~240
4(高)	160~320	> 600	120~240	240~480
5(极高)	> 320		> 240	> 480

2.3.3 Monte-Carlo 模型

Monte-Carlo 模拟以中心极限定理为基础, 基本概念是使用大数定律和其他统计推断方法多次重复实验以获得更多拟合分布值, 用于估计模型输出结果的不确定性传播, 计算置信区间^[26]. 通过计算机对分析数据进行大量重复的随机抽取, 以此来构建满足一定概率分布形式的随机变量, 在数学模型上为每个参数单独创建一个可能值范围和相应的概率分布来考虑这些参数的随机波动, 数值选择是以伪随

机的方式通过特定的概率分布进行模拟, 最终得到影响模型结果的重要参数^[27].

潜在生态风险评价作为目前最为常用的土壤、沉积物中重金属潜在生态风险评价方法, 其对单一变量及点位可以做出很好的定量风险评估, 但是对于区域的风险评估常仅作数据的加和均值, 并未考虑到风险评估的不确定性是普遍存在的. 不确定性的产生可能是由于样品点位的局限性、数量的有限性及离散性和环境系统的复杂多变性. 采用 Monte-

Carlo 模拟风险评价模型不仅可以降低风险评估系统的不确定性及随机性,并且能获得区域处于不同生态风险等级相应的概率和不同参数变量对整体生态风险的敏感度^[28]。

Monte-Carlo 模拟模型操作具体主要步骤如下^[29-31]:①设置重金属数据变量并输入重金属实测值,拟合重金属数据分布函数类型;②根据函数分布取值范围内对变量进行随机抽样,基于数据类型生成各变量的概率密度分布函数;③设置潜在生态风险评价参比值和毒性响应系数,构建潜在生态风险函数数学模型,将每一变量结果代入模型计算,构建地区潜在生态风险评价概率密度分布函数;④计算各重金属所贡献敏感度。

2.4 数据分析

使用 SPSS 26.0 对土壤重金属数据进行含量描述统计、相关性分析、聚类分析和主成分分析,利用 Crystal Ball 11.1.24 进行 Monte-Carlo 模拟概率生态风险,使用 ArcGIS 10.2、Origin 2022 及 CorelDRAW X7 软件完成图形的绘制与调整。

3 结果与讨论

3.1 湖南省地区典型工厂周边农田土壤重金属污染特征

3.1.1 描述统计

湖南省地区典型工厂周边农田土壤 8 种重金属含量水平如表 2 所示,8 种元素含量均值排序如下: Mn > Zn > V > Cr > Pb > Cu > Ni > Cd,平均值为 533.24、258.08、78.78、45.19、41.11、31.49、25.62 和 0.58 mg·kg⁻¹,Cd 和 Zn 元素是主要超标元

素,其均值为背景值的 4.46 和 2.73 倍;通过 pH 筛选不同风险值及管制值后进行比较,氟化厂 Cd、Zn 和 Pb 元素均值含量达到了背景值的 7.07、3.13 和 2.16 倍,其中 Cd 含量达到了农田土壤筛选值的 3.07 倍;电镀厂 Cd 和 Zn 元素含量为背景值的 2.46 和 2.28 倍;皮革厂 Cd、Zn、Cu 和 Mn 元素为背景值的 3.23、2.76、1.16 和 1.47 倍,其余元素均值水平未超过背景值。变异系数(CV)是用来描述样本点数据波动特征的参数,反映数据的变异性^[32]。变异系数越大,其差异与离散程度越大,分布越混乱,说明人为活动对周边农田土壤重金属输入影响越强烈^[33,34]。其中 Cd 元素在三地变异系数均 > 0.9,属于高度变异元素^[35],分布差异最大,Mn 和 Pb 的变异系数存在一定的区域差异,皮革厂 Mn 的变异系数 > 1,氟化厂 Pb 的变异系数 > 1,除皮革厂的 Cu 变异系数为 0.56,其他 Cr、Cu、Ni、V 和 Zn 的变异系数均 < 0.5,说明 Cd、Mn 和 Pb 元素的空间分异程度极高,受到人为活动影响较大。

3.1.2 地累积指数

湖南省地区典型工厂周边农田土壤重金属地累积指数如图 2 所示,8 种重金属地累积指数从高到低顺序依次为: Cd > Zn > Pb > Mn > Cu > Ni > V > Cr,从污染地区来比较污染情况为:氟化厂 > 皮革厂 > 电镀厂,据等级划分,Cr、V 和 Ni 整体基本处于无污染级别,对 Zn 而言,污染程度上,所有样品均达到轻度污染及以上,更有样品点污染水平达到了中度污染水平。对 Cd 而言,氟化厂整体处于偏中度污染,87.5% 的样品受到污染,皮革厂和电镀厂地区整体为轻度污染,电镀厂存在样点处于重度污染水平。对 Pb

表 2 湖南省地区典型工厂周边农田土壤重金属统计分析¹⁾

Table 2 Statistical analysis of heavy metals in farmland soil around typical factories in Hunan Province

项目	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
氟化厂	最小值	0.04	16.67	6.48	75.09	8.78	14.59	28.87
	最大值	3.35	91.11	47.13	1 034.08	69.27	508.37	151.38
	平均值	0.92	46.55	26.27	359.51	25.04	64.05	81.48
	变异系数	0.99	0.36	0.41	0.63	0.42	1.33	0.35
电镀厂	最小值	0.04	24.19	12.06	57.47	13.57	12.66	35.02
	最大值	1.76	92.82	54.04	1 229.29	36.86	71.68	113.82
	平均值	0.32	45.04	25.49	401.71	21.42	25.89	76.88
	变异系数	1.22	0.31	0.41	0.67	0.29	0.47	0.22
皮革厂	最小值	0.04	19.14	14.51	178.63	12.79	13.21	42.78
	最大值	2.18	89.1	95.07	3 336.51	81.15	56.54	178.07
	平均值	0.42	40.43	31.57	676.46	29.91	28.08	77.95
	变异系数	0.94	0.4	0.56	1.03	0.54	0.41	0.4
背景值 ^[21]		0.13	71.40	27.30	459.00	31.90	29.70	105.40
筛选值 ^[36] (pH≤5.5)		0.3	250	50	—	60	80	200
方法检出限		0.07	2	2.5	0.25	4.5	0.13	2.5

1)背景值为湖南省土壤背景的算术平均值;“—”表示无数据;pH和变异系数无量纲,其余数值单位为 mg·kg⁻¹

而言,从均值水平上,Pb处于无污染级别,从分布上来看,氟化厂存在半数的样品达到了轻度污染及以上,氟化厂样点9、湘潭样点32处于中度污染.整体上来说,工厂周边污染金属主要是Cd、Zn和Pb,其余元素大多处于清洁状态.这与前人在湖南省农田土壤重金属污染现状研究结果基本保持一致^[37-39].

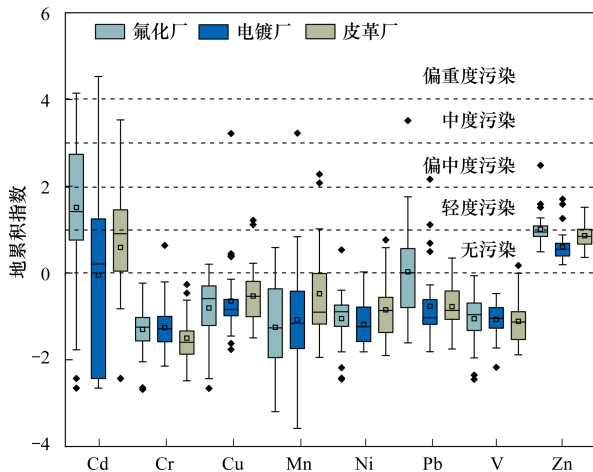


图2 典型工厂周边农田土壤重金属地累积指数

Fig. 2 Geo-accumulation index of heavy metals in farmland soil around typical factories

3.2 湖南省地区典型工厂周边农田土壤重金属来源解析

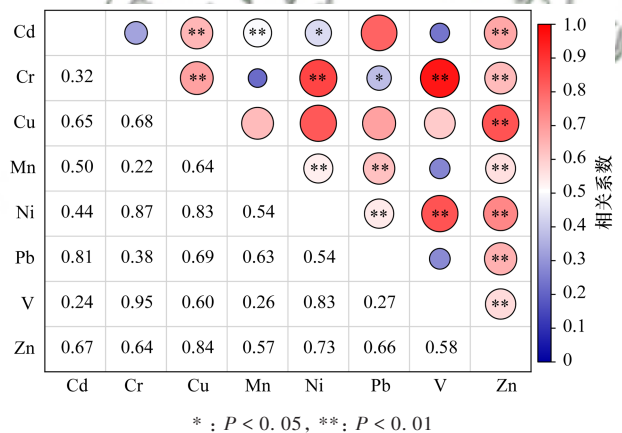
3.2.1 氟化厂周边农田土壤重金属来源解析

主成分分析(principal component analysis)在识别污染物来源的研究中有广泛的应用,利用主成分分析对氟化厂周边农田土壤中重金属进行解析,分析重金属元素来源途径,通过检验系数 $KMO=0.654$ (>0.5), $Batlet < 0.05$,表明重金属变量之间存在相关性且适合进行因子分析^[5].利用Spearman相关性分析对数据进行双变量相关性分析,结果如图3所示,其中Ni、Cr和V这3种元素之间呈极显著相关($P < 0.01$),相关系数分别高达0.95、0.87和0.83,此三者元素存在同源性,Cd、Pb和Mn元素之间存在良好的相关性,与Ni、Cr和V之间相关性较差,相关系数为0.22~0.38,推断为另一来源.Zn、Cu元素与其他元素均具有一定相关性,存在着复合来源.主成分分析结果显示[图4(a)],根据特征值 >1 的原则,共提取了两个主成分,累积方差百分比71.96%,可解释土壤重金属元素的大部分信息^[40].结合系统聚类分析[图4(b)],元素来源主要分为两类.

PC1(47.274%)主要贡献元素为Cu、Ni、Cr和V (>0.7),其余元素也均有不同程度贡献,结合重金属含量分析发现,在均值水平上主要贡献元素:Cu、Ni、Cr和V元素含量均未超过土壤背景值,其变异系数为0.35~0.42,说明空间分布较为均匀.一般来说

Cr、V是自然源的标志性元素^[33],综合来看,PC1认定为自然源.

PC2(24.685%)中主要贡献元素为Pb、Cd、Zn和Mn,元素含量水平上均超过背景值,存在不同程度超标,Pb、Cd变异系数较大,分别为1.33和0.99,反映其受人为活动影响极大,可能与氟化厂活动密切相关,Cd被认为是工业的标志性元素,来源于采掘冶炼活动^[41].在氟化厂采选冶炼过程中,大量工业“三废”未经完全处置的排放导致重金属向周围环境的扩散.Cd与Pb的极显著相关性表明Pb主要受来自氟化厂生产影响,同时,Pb与Zn和Mn元素保持了良好的相关性(>0.6),Pb也可来源于含铅汽油的燃烧及汽车引擎的摩擦^[42],Mn是良好的交通工具制动产品(轮胎和刹车片)损耗来源^[43],Zn产生于汽车部件的磨损和轮胎的摩擦^[44].结合上述元素污染现状、元素之间良好的相关性及交通指示性,氟化厂因庞大的生产规模而带来大量矿石运输和产品交易繁重的大型车辆交通运输,推断在频繁的交通运输过程中,Pb、Mn和Zn随着汽车尾气排放和部件损耗进入大气,通过运移最终沉降到土壤^[45].由此,推断PC2为工业活动及交通活动复合来源.



*: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$

图3 氟化厂周边农田土壤重金属相关系数

Fig. 3 Correlation coefficient of heavy metals in farmland soil around fluoride factory

3.2.2 皮革厂周边农田土壤重金属来源解析

皮革厂周边农田土壤重金属主成分分析检验系数为 $KMO=0.691$, $Bartlett < 0.05$,根据特征值 >1 的原则,共提取了两个主成分,累积方差76.77%,相关性分析如图5所示,Ni、Cr和V这3种元素之间呈极显著相关,相关系数 >0.75 ,趋向同一来源,Pb与Zn、Cu之间保持良好的相关性(>0.6),趋向同一来源.Cd、Mn元素与其他元素均存在一定相关性.由于受PC1成分影响较大,为区分元素间来源差异,对主成分分析数据进行最大方差法旋转、最大收敛迭代次数为25次处理后得到图6(a).

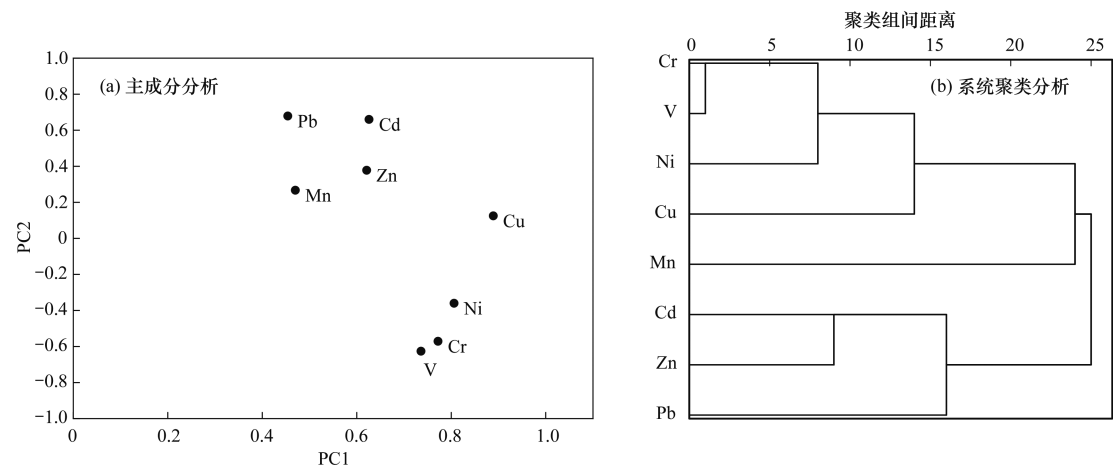


图 4 氟化厂周边农田土壤重金属降维及分类解析

Fig. 4 Dimensionality reduction and classification analysis of heavy metals in farmland soil around fluoride plant

PC1(60.27%)主要贡献元素为 Ni、V、Cr 和 Mn, 接受上述氟化厂 Ni、V 和 Cr 来源假设, PC1 为自然源. Mn 元素对 PC1 的贡献率高达 81.6%(旋转后), 与此同时, Mn 元素变异系数 > 1 表明其在区域内分布不均匀, 存在异常值为背景值的 7.27 倍, 理应受人为因素影响较大. 结合现场调研发现, 在皮革厂东南方, 直线距离 2 km 处存在一个小型活动锰矿, Mn 元素异常高值样点 33 位于锰矿周边, 结合相关性分析, Mn 与 V、Ni 和 Cr 存在显著相关性, 系统聚类分析发现[图 6(b)], Cr、V 及 Ni 和 Cd、Mn 元素大体可归为一类. 综上推断 Mn 元素主要贡献源为自然源, 然而受限于样点数量及样点位置分布, 主成分分析并未归类出更细致划分, 推断皮革厂周边区域还可能存在以 Mn 和 Cd 为主要贡献的小型采矿活动工业源.

PC2(16.50%)主要贡献元素为 Pb、Zn 和 Cu, 三者具备良好相关性, 在含量水平上发现 Pb 和 Cu 污染程度相似. 皮革厂生产过程中主要重金属污染元素是制革过程中铬鞣剂的 Cr^[46], 且研究区域内规模企业以轻工业为主, 无明显 Pb、Zn 和 Cu 重金属排放来源,

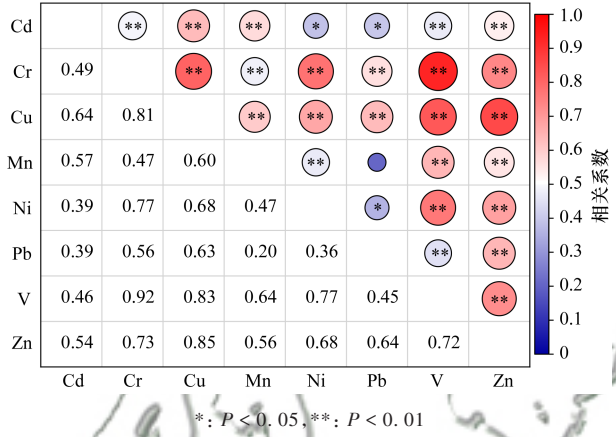


图 5 皮革厂周边农田土壤重金属相关系数

Fig. 5 Correlation coefficient of heavy metals in farmland soil around leather factory

结合区域发达的交通体系和指示重金属变异系数较低的特征, 推断其可能来自工厂以及城市发展过程中交通排放的重金属残留, 认定 PC2 为交通来源. 与皮革厂周边农田土壤重金属交通来源元素特征不同的是, 氟化厂周边农田土壤重金属交通指示元素污染更

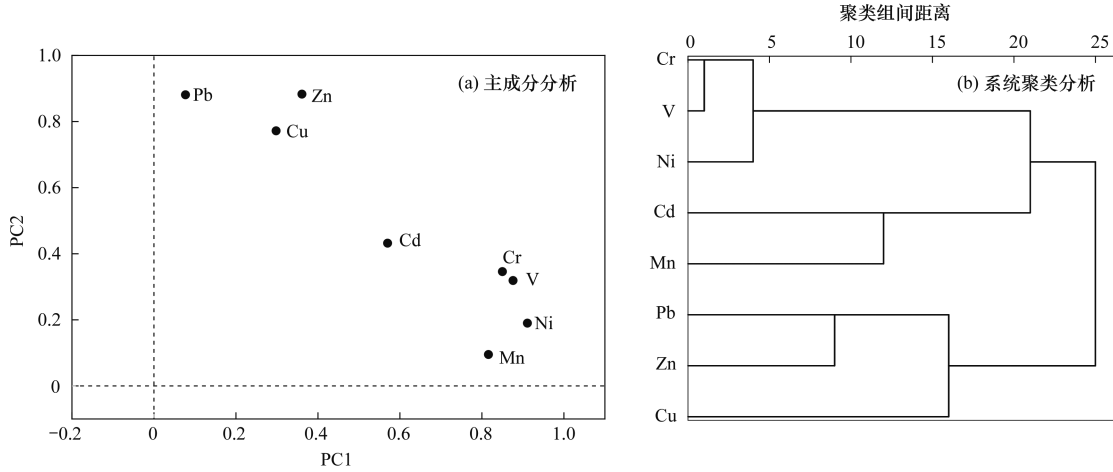


图 6 皮革厂周边农田土壤重金属降维及分类解析

Fig. 6 Dimension reduction and classification analysis of heavy metals in farmland soil around leather factory

严重,变异系数更大,相较于轻工业,重工业对交通环境造成的重金属污染更为直接和严重。

3.2.3 电镀厂周边农田土壤重金属来源解析

电镀厂周边农田土壤重金属相关性分析如图7所示,结果显示Ni、Cr和V这3种元素之间呈极显著相关,相关系数 >0.6 ,趋向同一来源,其余元素两两之间呈现出良好相关性,倾向于同一来源。主成分分析检验系数 $KMO = 0.684$, $Batlet < 0.05$,根据特征值 >1 的原则,共提取了两个主成分,累积方差78.88%。

图8(a)表明PC1(53.887%)中主要贡献元素为Cd、Pb、Zn、Cu和Mn,结合系统聚类分析[图8(b)],上述元素可归类于同一来源,结合前文发现其均受到一定人为活动影响。电镀企业属典型污染企业,生产过程中大量使用强酸、强碱和重金属等有毒有害化学品,产生大量的废液(包括废电镀液、镀件漂洗水和废脱模剂等)和大量的固体废弃物^[47]。但随着近些年对于电镀厂污染排放相关政策、监测的不断完善^[48],国家对于电镀废水管控的重视,集成管理电镀企业,电镀废水处理行业化,该电镀产业园区整合研究区域内电镀厂,并配备电镀废水处理站,综合治理电镀废水。结合本研究电镀厂周边农田土壤重金属污染特征发现,常见电镀废液重金属(Ni、Cr和Cu)检出浓度均处于较清洁范围,无明显累积特征。与此同时,在工厂运移和统一整合电镀厂的过程中,对于电镀固体废物的处理因为处理成本、时效性等问题而得不到及时处理,固体废物的堆放与倾倒、固体废物转移过程中的遗落以及原厂址重金属污染等问题形成单点型污染源。结合文中污染重金属Cd和Pb等存在相关性异常高值点而总体均值水平表

现偏低的现象,因此判断PC1为固体废物点状污染源。

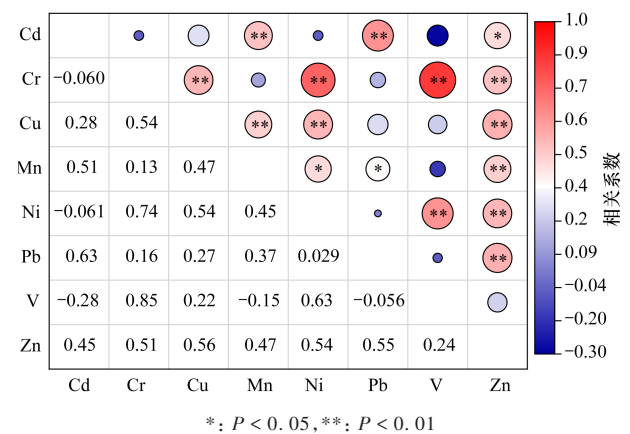


图7 电镀厂周边农田土壤重金属相关系数

Fig. 7 Correlation coefficient of heavy metals in farmland soil around plating plant

PC2(24.99%)中主要贡献元素为Ni、Cr和V,推断PC2为自然源。

3.3 Monte-Carlo模拟区域潜在生态风险评价

研究区域确定性生态风险评价结果如表3所示,据本研究生态风险等级标准对研究区农田土壤重金属进行潜在生态风险评价,重金属单项生态风险指数平均值大小顺序为: $Cd > Pb > Cu > Ni > Zn > V > Cr > Mn$,由于毒性系数的差异, $E_r(Cd)$ 处于较高及高风险等级生态风险,其余元素生态风险处于轻微风险等级,Cd元素对综合潜在生态风险的贡献率达到了80%及以上,为最主要贡献元素。综合潜在生态风险评价发现,区域RI排序为:氟化厂(245.06) > 电镀厂(125.02) > 皮革厂(122.83),综合潜在生态风险评价氟化厂处于高风险等级,电镀厂和皮革厂处于较高等级。

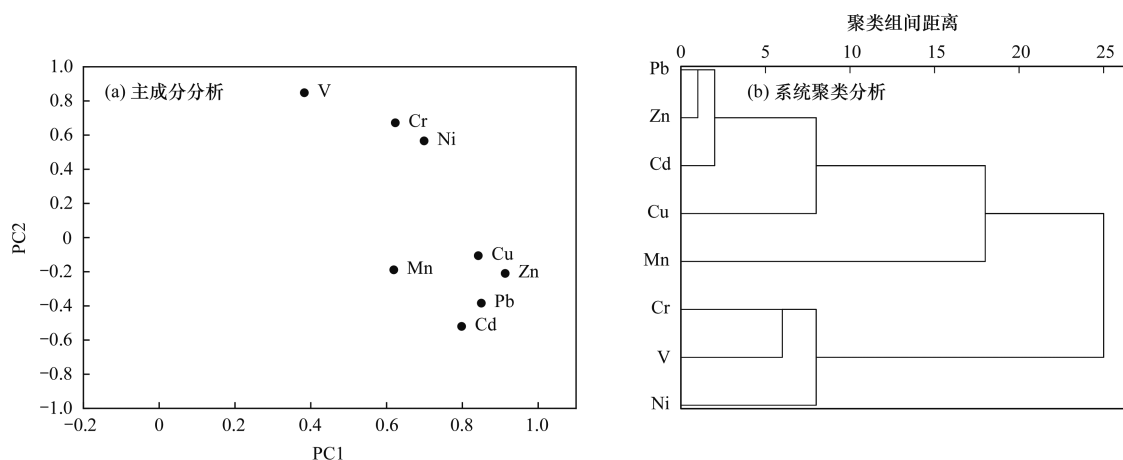


图8 电镀厂周边农田土壤重金属降维及分类解析

Fig. 8 Dimension reduction and classification analysis of heavy metals in farmland soil around plating plant

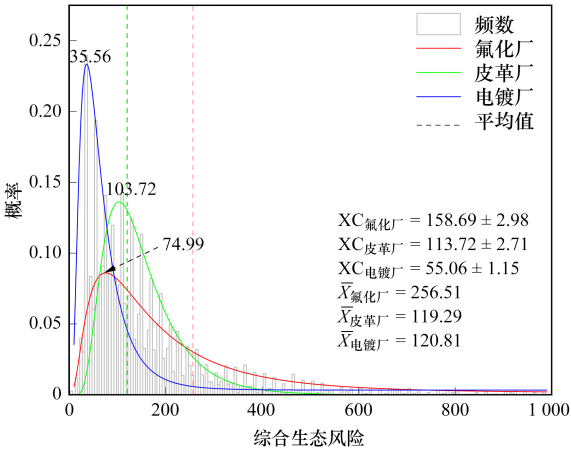
利用Crystal Ball软件,设置重金属含量为抽样对象,在模拟抽样次数为50 000次、A-D检验和置信度

为95%的条件下,对各区域RI进行概率风险评估,获得相应的拟合综合生态风险概率曲线(图9),区域拟

表 3 湖南省地区典型工厂周边农田土壤单项及综合潜在生态风险评价

Table 3 Individual and comprehensive potential ecological risk assessment of farmland soil in typical areas of Hunan Province

区域	E_r								RI	
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	原始均值	模拟均值
氟化厂	218.78	1.3	4.81	0.78	3.92	10.78	1.55	3.13	245.06	256.51
电镀厂	103.09	1.36	6.63	1.21	3.46	5.46	1.46	2.35	125.02	120.81
皮革厂	100.78	1.13	5.78	1.47	4.69	4.73	1.48	2.76	122.83	119.29

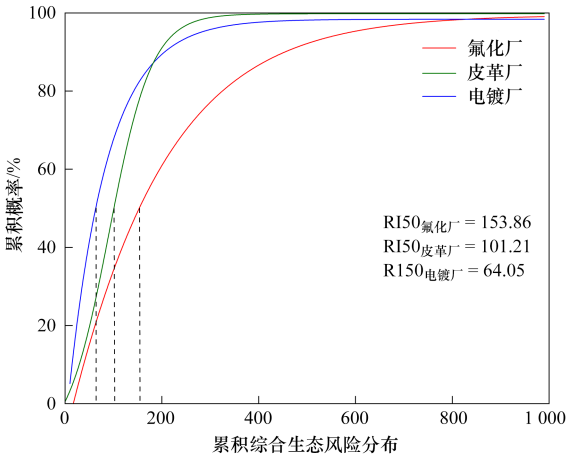


XC: 峰中心位置, $\bar{x}$: 算术平均值
图 9 Monte-Carlo 拟合综合生态风险概率曲线
Fig. 9 Monte-Carlo fitting comprehensive ecological risk probability curve

合数据分布类型均为对数正态分布. 相较于原始综合生态风险评价结果, Monte-Carlo 模拟结果基于区域数据间背后的关联对 3 个区域的 RI 计算平均值进行了调整, 具体为 $RI_{\text{氟化厂}}$ 增加 4.67%, $RI_{\text{电镀厂}}$ 和 $RI_{\text{皮革厂}}$ 降低 3.37% 和 2.88%, 结果差异不大, 表明模拟结果可信. 由拟合概率曲线分布中可知, 3 个区域最大概率 RI 值分别为 74.99 (氟化厂)、103.72 (皮革厂) 和 35.56 (电镀厂), 这说明电镀厂区域 RI 值相较于其他两地有更大概率处于较低风险等级, 区域污染较低. XC (峰中心位置) 值分别为 158.69 (氟化厂)、113.72 (皮革厂) 和 55.06 (电镀厂), 从整体上分析来看, 三地污染排序为: $RI_{\text{氟化厂}} > RI_{\text{皮革厂}} > RI_{\text{电镀厂}}$, 与此同时, 与计算平均值进行比较时, 总体上 XC 数值均有不同程度的降低, 这可能是因为 XC 数值相较于计算平均值, 降低了来自极值的影响, 这在表 4 系数分布中可得到解释. 相比较于皮革厂区域, 电镀厂和氟化厂区域 RI 分布范围更广 (10.8~4 625.24 和 14.77~5 054.09), 高风险概率占比更大, 其计算平均值中极值影响因素较大, 从而导致计算均值偏高. 因此采用 XC 数值重新评估三地区域 RI, 调整为氟化厂区域处于较高风险等级, 皮革厂区域处于中等风险等级, 电镀厂区域处于轻微风险等级.

通过 RI 累积概率来看 (图 10), 氟化厂周边分布

曲线收敛较晚, 整体表现出更严重的潜在生态风险, 高风险占比较大说明该地区存在进一步加剧的发展潜力, 应当引起足够重视. 皮革厂周边整体污染程度较为均匀, 但是污染程度已经达到了中等风险等级, 需要得到及时治理, 其分布曲线收敛较早, 93.8% 的概率分布低于高风险等级, 其风险加剧潜力较低, 说明其污染来源可能属于长期性面源污染如交通污染等. 电镀厂周边整体属于轻微污染状态, 但是分布曲线收敛极晚, 说明其污染来源可能存在严重点源污染, 如废渣堆积.



RI50: 中值综合潜在生态风险值
图 10 Monte-Carlo 拟合累积综合生态风险分布
Fig. 10 Monte-Carlo fitting cumulative comprehensive ecological risk distribution

综上, 利用 Monte-Carlo 模型拟合区域综合潜在生态风险效果较好, 联系数据的相关性, 降低了风险评估中样本数据有限带来的不确定性, 对于原有评估方式评定的结果 ($RI_{\text{电镀厂}}$ 和 $RI_{\text{皮革厂}}$ 处于相似风险状态) 重新进行了定量风险评估, 有效区分了两地潜在生态风险现状. 分布曲线中 XC 系数在一定程度上降低了频数概率和极值带来的误差, 有效综合评价区域生态风险, 或许能为区域综合潜在生态风险评价提供更为科学的指标意见. 累积概率分布曲线在一定程度上也能为区域污染发展趋势及污染来源类别鉴定提供参考意见. 相较于传统确定性潜在生态风险评估方法, Monte-Carlo 模型概率生态风险评估降低了异常点的影响, 整体上评价区域风险具有更优解.

表 4 各地区不同概率情形下潜在生态风险系数分布

Table 4 Distribution of potential ecological risk coefficients under different probability scenarios in different regions

概率/%	RI			风险等级	RI 概率/%		
	郴州	邵阳	湘潭		郴州	邵阳	湘潭
0	10.80	0.15	14.77	轻微	11.73	18.64	45.02
10	55.25	42.67	28.36	中等	23.4	39.18	27.83
20	80.65	62.03	36.04	较高	30.34	35.98	15.95
30	105.17	77.57	43.62	高	22.09	6.16	7.77
40	133.19	92.28	53.79	极高	12.44	0.04	3.44
50	167.95	107.71	66.55				
60	210.96	123.81	84.52				
70	268.60	143.52	109.28				
80	365.04	168.46	155.87				
90	531.78	210.80	259.89				
100	4 625.24	614.16	5 045.09				

4 结论

(1)湖南省地区典型工厂周边农田土壤的8种重金属(Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V和Zn)含量平均值为0.58、41.11、31.49、533.24、25.62、45.19、78.78和258.08 mg·kg⁻¹,其中Cd、Zn和Pb元素含量均值高于湖南省农田土壤背景值。

(2)重金属地累积指数显示土壤中8种重金属地累积指数从高到低顺序依次为: Cd > Zn > Pb > Mn > Cu > Ni > V > Cr, 污染金属主要是Cd、Zn和Pb, 其余元素处于清洁状态。

(3)主成分分析来源解析表明, 三地重金属来源包括自然源、工业活动源(“三废”排放、矿产挖掘和冶炼活动)和交通源。

(4)潜在生态风险指数表明Cd元素处于较高及高风险等级生态风险, Cd对综合潜在生态风险的贡献率达到了80%以上。通过Monte-Carlo模拟构建的潜在生态风险, 定量分析了区域范围内综合潜在生态风险概率分布, XC系数值调整了区域风险评价等级, 氟化厂区域处于较高风险等级, 皮革厂区域处于中等风险等级, 电镀厂区域处于轻微风险等级。

参考文献:

- [1] 刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 等. 基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征[J]. 环境科学, 2022, **43**(11): 5169-5179.
- Liu X Y, Fan Y N, Liu P, *et al.* Characteristics of heavy metal pollution in farmland soil of the Yangtze River Economic Belt based on bibliometric analysis[J]. Environmental Science, 2022, **43**(11): 5169-5179.
- [2] 肖凯琦, 许安, 郭军, 等. 洞庭湖南缘农田土壤重金属特征及源解析[J]. 环境科学, 2023, **44**(2): 932-943.
- Xiao K Q, Xu A, Guo J, *et al.* Characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soil on the south of Dongting Lake[J]. Environmental Science, 2023, **44**(2): 932-943.
- [3] 顾丰颖, 丁雅楠, 朱金锦, 等. 我国稻米镉污染调查及健康风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, **34**(5): 997-1004.

- Gu F Y, Ding Y N, Zhu J J, *et al.* Exposure and health risk assessment of cadmium in rice in China[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2022, **34**(5): 997-1004.
- [4] 陈世宝, 王萌, 李杉杉, 等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘, 2019, **26**(6): 35-41.
- Chen S B, Wang M, Li S S, *et al.* Current status of and discussion on farmland heavy metal pollution prevention in China[J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(6): 35-41.
- [5] 王美华. PCA-APCS-MLR和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2023, **44**(6): 3509-3519.
- Wang M H. Source analysis of heavy metals in typical farmland soils based on PCA-APCS-MLR and geostatistics[J]. Environmental Science, 2023, **44**(6): 3509-3519.
- [6] Hu Y A, He K L, Sun Z H, *et al.* Quantitative source apportionment of heavy metal(loid)s in the agricultural soils of an industrializing region and associated model uncertainty[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **391**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122244.
- [7] 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 等. 河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 900-908.
- Meng X F, Guo J W, Yang J X, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soils surrounding a typical industrial area of Henan Province[J]. Environmental Science, 2021, **42**(2): 900-908.
- [8] 湖南统计局. 湖南统计年鉴2022[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
- [9] 湖南省人民政府. 关于发布《湖南省第二次全国污染源普查公报》的公告[EB/OL]. http://hunan.gov.cn/hnszl/xxgk/tzgg/szbm/202012/t20201228_14086835.html, 2023-05-01.
- [10] Gaurav V K, Sharma C. Estimating health risks in metal contaminated land for sustainable agriculture in peri-urban industrial areas using Monte Carlo probabilistic approach[J]. Sustainable Computing: Informatics and Systems, 2020, **28**, doi: 10.1016/j.suscom.2019.01.012.
- [11] 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.
- [12] Gui H, Yang Q C, Lu X Y, *et al.* Spatial distribution, contamination characteristics and ecological-health risk assessment of toxic heavy metals in soils near a smelting area[J]. Environmental Research, 2023, **222**, doi: 10.1016/j.envres.

2023. 115328.
- [13] 郑永立, 温汉辉, 蔡立梅, 等. 基于 PMF 模型的县域尺度土壤重金属来源分析及风险评价[J]. 环境科学, 2023, **44**(9): 5242-5252.
- Zheng Y L, Wen H H, Cai L M, *et al.* Source analysis and risk assessment of heavy metals in soil of county scale based on PMF model[J]. Environmental Science, 2023, **44**(9): 5242-5252.
- [14] 余高, 陈芬, 张晓东, 等. 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[J]. 环境科学, 2023, **44**(8): 4416-4428.
- Yu G, Chen F, Zhang X D, *et al.* Pollution characteristics, source analysis, and risk assessment of heavy metals in the surrounding farmlands of manganese mining area[J]. Environmental Science, 2023, **44**(8): 4416-4428.
- [15] Zhang X, Wang X L, Zhao X L, *et al.* Using deterministic and probabilistic approaches to assess the human health risk assessment of 7 polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 331, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129811.
- [16] 黄剑波, 姜登登, 温冰, 等. 基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估[J]. 环境科学, 2023, **44**(4): 2204-2214.
- Huang J B, Jiang D D, Wen B, *et al.* Contamination and probabilistic health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around a lead-Zinc smelter[J]. Environmental Science, 2023, **44**(4): 2204-2214.
- [17] Xu X B, Wang T, Sun M X, *et al.* Management principles for heavy metal contaminated farmland based on ecological risk—A case study in the pilot area of Hunan province, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **684**: 537-547.
- [18] Yang Q C, Zhang L M, Wang H L, *et al.* Bioavailability and health risk of toxic heavy metals (As, Hg, Pb and Cd) in urban soils: A Monte Carlo simulation approach[J]. Environmental Research, 2022, **214**, doi:10.1016/j.envres.2022.113772.
- [19] 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].
- [20] Zhao Q Q, Bai J H, Gao Y C, *et al.* Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the Yellow River Estuary, China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 774, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145072.
- [21] 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.
- [22] 陈小霞, 张敏, 李蓓, 等. 广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析[J]. 环境科学, 2023, **44**(3): 1397-1406.
- Chen X X, Zhang M, Li B, *et al.* Risk assessment and source analysis of heavy metal pollution in surface sediments from major river systems in Maoming City, Guangdong Province[J]. Environmental Science, 2023, **44**(3): 1397-1406.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [24] 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.
- [25] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 112-115.
- Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, *et al.* Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(2): 112-115.
- [26] Chabukdhara M, Nema A K. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: probabilistic health risk approach[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, **87**: 57-64.
- [27] Liu Y J, Lu W J, Wang H T, *et al.* Improved impact assessment of odorous compounds from landfills using Monte Carlo simulation[J]. Science of the Total Environment, 2019, **648**: 805-810.
- [28] Noutsopoulos C, Koumaki E, Sarantopoulos V, *et al.* Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **364**: 48-58.
- [29] Lian Z M, Zhao X M, Gu X, *et al.* Presence, sources, and risk assessment of heavy metals in the upland soils of northern China using Monte Carlo simulation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, **230**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113154.
- [30] Liu Z, Du Q Q, Guan Q Y, *et al.* A Monte Carlo simulation-based health risk assessment of heavy metals in soils of an oasis agricultural region in northwest China[J]. Science of the Total Environment, 2023, **857**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159543.
- [31] 陈神剑. 基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属生态风险评价与健康风险评估研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [32] 杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 等. 南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2023, **44**(3): 1602-1610.
- Yang Y, Guo T T, Liu X L, *et al.* Spatial distribution characteristics and assessment of heavy metal pollution in cultivated soil of agricultural small watershed in typical mining area in South China[J]. Environmental Science, 2023, **44**(3): 1602-1610.
- [33] 赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 等. 东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 3048-3057.
- Zhao X L, Li X, Lu H B, *et al.* Analysis of heavy metal pollution characteristics and potential ecological risks of surface sediments in Dongjiang Lake[J]. Environmental Science, 2022, **43**(6): 3048-3057.
- [34] 丁平, 张丽娟, 吴庆瑶, 等. 淮江苏段沉积物重金属的分布特征、来源解析及其生态风险[J]. 环境化学, 2023, **42**(2): 425-434.
- Ding P, Zhang L J, Wu Q Y, *et al.* Pollution characteristics, potential sources, and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Jiangsu section of Huaihe River[J]. Environmental Chemistry, 2023, **42**(2): 425-434.
- [35] 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.
- [36] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准[S].
- [37] 韦壮锦, 陈华清, 张煜, 等. 湘南柿竹园东河流域农田土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 环境化学, 2020, **39**(10): 2753-2764.
- Wei Z M, Chen H Q, Zhang Y, *et al.* Pollution characteristics and

- risk assessment of heavy metals in farmland soils at Shizhuyuan Donghe River basin of southern Hunan [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(10): 2753-2764.
- [38] 沈洪艳, 安冉, 师华定, 等. 湖南省某典型流域农用地土壤重金属污染及影响因素[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(3): 715-724.
- Shen H Y, An R, Shi H D, *et al.* Heavy metal pollution and influencing factors of agricultural land in a typical watershed in Hunan Province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(3): 715-724.
- [39] 谭菊, 吕丹阳, 陈丹丹, 等. 湖南省国控背景点表层土壤重金属源解析及评价[J]. *环境科学与技术*, 2022, **45**(2): 156-164.
- Tan J, Lyu D Y, Chen D D, *et al.* Source analysis and pollution assessment of heavy metals in surface soil of some state-controlled spots in Hunan Province [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **45**(2): 156-164.
- [40] 王锐, 邓海, 严明书, 等. 重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4749-4756.
- Wang R, Deng H, Yan M S, *et al.* Assessment and source analysis of heavy metal pollution in farmland soils in southern Youyang County, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4749-4756.
- [41] 陈丹丹, 谭璐, 聂紫萌, 等. 湖南典型金属冶炼与采选行业企业周边土壤重金属污染评价及源解析[J]. *环境化学*, 2021, **40**(9): 2667-2679.
- Chen D D, Tan L, Nie Z M, *et al.* Evaluation and source analysis of heavy metal pollution in the soil around typical metal smelting and mining enterprises in Hunan Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(9): 2667-2679.
- [42] Wang X Y, Birch G F, Liu E F. Traffic emission dominates the spatial variations of metal contamination and ecological-health risks in urban park soil [J]. *Chemosphere*, 2022, **297**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134155.
- [43] 王涛. 珠三角工业园区大气中溴代阻燃剂、有机磷系阻燃剂及金属元素的污染及来源分析[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [44] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, *et al.* Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju country (Eastern China) using multivariate and geostatistical approach [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, **15**(10): 163-178.
- [45] 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.
- [46] 蒋民荣. 典型制革工业区土壤重金属空间分布、风险与评价[D]. 温州: 温州大学, 2021.
- [47] 陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 等. 香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5728-5741.
- Chen Y J, Qu X C, Zhang B, *et al.* Ecological and health risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of Xianghe County [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5728-5741.
- [48] HJ 985-2018, 排污单位自行监测技术指南 电镀工业[S].

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)