

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国(4767)

中国水泥排放清单及分布特征 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞(4776)

环境空气 PM_{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立:以长三角地区为例 张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹(4786)

南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征 张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程(4803)

郑州市 PM_{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析 张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹(4813)

山西大学城 PM_{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估 李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇(4825)

2000~2019年中国 PM_{2.5} 时空演化特征 夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富(4832)

北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异 尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军(4844)

基于天气背景天津大气污染输送特征分析 蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐(4855)

基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠(4864)

基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源 孙佳宁, 谢绍东(4874)

芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析 高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜(4885)

密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应 张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双(4895)

北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探 陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫(4905)

2009~2018年太湖湖泛强度变化及其影响因素 辛华荣, 朱广伟, 王雷松, 李骏, 陆隽(4914)

雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆(4924)

基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强(4936)

会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评估 李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一(4948)

太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征 张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程(4958)

强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海(4970)

长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序 苏超, 崔严(4981)

嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评估 杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷(4989)

污水处理厂对漓江桂林市河段淡水生物中微塑料累积的影响 谢元沅, 张清科, 张漓杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳(4999)

村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律 卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送(5008)

冬季小流域水体微生物多样性及影响因素 朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌(5016)

水库热分层期沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响 王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇(5027)

长三角地区 MBBR 泥膜复合污水处理厂低温季节微生物多样性分析 韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣(5037)

类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响 郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟(5050)

基于决策树的城市黑臭水体遥感分级 李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰(5060)

纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制 潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金山, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英(5073)

温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N₂O 释放的影响 王丝可, 于恒, 左剑恶(5082)

以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A²/O 污染物去除特性 荣懿, 邵劲博, 于优城, 石恒, 金鹏康(5089)

不同曝气比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清(5097)

中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响 田中科, 王芬, 闫钊(5106)

基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价 韩琳, 徐夕博(5114)

再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 沈城, 刘霞雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛(5125)

有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因素 侯静雯, 施维林, 高娟(5133)

硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉迁移的影响 李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英(5143)

叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响 闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰(5151)

重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应 王晓宇, 韩辉(5160)

油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响 赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君(5168)

氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响 张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔(5176)

生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋(5185)

铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响 贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰(5193)

典型水环境微生物源异味物研究进展 张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥(5201)

广告:国家微生物科学数据中心 (前插)

《环境科学》征订启事(4785) 《环境科学》征稿简则(4947) 信息(5015, 5124, 5132)

会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价

李军^{1,2,3}, 邹胜章^{1,3}, 梁永平^{1,3}, 林永生^{1,3}, 周长松^{1,3}, 赵一^{1,3*}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 河北建筑工程学院市政与环境工程系, 河北省水质工程与水资源综合利用重点实验室, 张家口 075000; 3. 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 桂林 541004)

摘要: 以我国最大的低海拔岩溶湿地会仙岩溶湿地为研究区域, 对该区域内 4 种主要类型水(井水、地表河水、地下河水和溶潭水)的 23 组样品中 9 种金属元素(As、Cr、Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg)进行检测和分析, 运用多元统计方法和健康风险评价模型分别研究了 9 种金属元素在 4 种类型水中的浓度特征和健康风险。结果显示, 会仙岩溶湿地水体中金属元素平均浓度顺序为 Al > Mn > Zn > Cr > Ni > As > Hg > Cu > Pb, 井水中 Hg ($1.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、地表河水中 Hg ($0.78 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Mn ($259.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 以及溶潭水中 Hg ($0.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Al ($300.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的最大浓度已超过我国相应水质标准, 地下河水样中未出现金属元素超标。从水体中金属元素角度, 井水和地下河水水质总体优于地表河水和溶潭水。井水中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 浓度主要与地质背景值有关, 溶潭水中 Al 和 Pb 浓度主要受北部硫铁矿开采和居民活动影响, 河流中 As 和 Mn 浓度可能受旅游活动、渔业养殖和河道底泥综合影响。健康风险评价结果显示, 4 种类型水中 9 种金属元素通过饮用水途径和皮肤入渗途径引起的年均总健康风险顺序为井水 > 地下河水 > 溶潭水 > 地表河水, 井水中金属元素通过饮用水途径对成人 ($6.11 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$) 和儿童 ($6.67 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$) 引起的年均总健康风险值已超过最大可接受风险水平 ($5.0 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$)。Cr 是引起年均致癌健康风险的主要金属元素。从饮用水安全角度, 在饮用前需对井水中的 Hg 和 Cr 污染物进行适当控制。

关键词: 会仙岩溶湿地; 水体; 金属元素; 多元统计; 健康风险

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4948-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003212

Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China

LI Jun^{1,2,3}, ZOU Sheng-zhang^{1,3}, LIANG Yong-ping^{1,3}, LIN Yong-sheng^{1,3}, ZHOU Chang-song^{1,3}, ZHAO Yi^{1,3*}

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

Abstract: The concentrations of nine metals (As, Cr, Al, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, and Hg), in 23 water samples collected from four main types of water (well, surface river, subterranean stream and blue hole), in the Huixian karst wetland were determined and analyzed to investigate their distributions and health risks. A multivariate statistical analysis was used to study the distribution characteristics of the metals. A human health risk assessment model was developed to assess the health risks. The results found that the mean concentrations of metals in water from the Huixian karst wetland were in the order: Al > Mn > Zn > Cr > Ni > As > Hg > Cu > Pb. The maximum concentrations of Hg ($1.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in the well water, Hg ($0.78 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Mn ($259.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in the surface river water, and Hg ($0.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and Al ($300.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in the blue hole water all exceeded the corresponding standard limits. The metal concentrations in the subterranean stream samples were all within the regulated limits. For the nine metals, the well water and the subterranean stream water qualities were better than those of the surface river and the blue hole. The results of the multivariate statistical analysis showed that the concentrations of Cr, Ni, Cu, and Zn in the well water were mainly related to the regional geological background, while the concentrations of Al and Pb in the blue hole water were mainly affected by pyrite mining and residential activities. The concentrations of As and Mn in rivers may be affected by tourism activity, aquaculture and river sediments. The results of the health risk assessment on water through the drinking and skin penetration pathway indicated that the total health risks order was: well > subterranean stream > blue hole > surface river. The total health risks values of well water as drinking water for adults ($6.11 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$) and children ($6.67 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$) exceeded the maximum allowance level ($5.0 \times 10^{-5} \text{a}^{-1}$). Cr was the main metal element that causes carcinogenic risks. For drinking water safety, the concentrations of Hg and Cr in well water should be controlled before drinking.

Key words: Huixian karst wetland; water; metals; multivariate statistical analysis; health risk

收稿日期: 2020-03-21; 修订日期: 2020-05-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0406104); 中国地质调查局基本科研业务费(JYYWF20182001); 广西科技计划项目(桂科 AB18050026)

作者简介: 李军(1990~), 男, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为水环境污染, E-mail: lipsgeology@karst.ac.cn

* 通信作者, E-mail: zhaoyi@karst.ac.cn

会仙岩溶湿地位于我国广西壮族自治区东北部,是我国面积最大的喀斯特地貌原生态岩溶湿地,也是桂林山水的重要组成部分^[1]。湿地生态系统不仅具有涵养水源、调节气候、蓄洪抗旱和美化环境的功能,而且在维持生物多样性和净化水质等方面发挥着重要的生态作用^[2]。近几十年,会仙岩溶湿地人类活动加强,特别是在人类长期开垦耕作中大量使用的农药化肥,致使湿地土壤中多种金属元素累积^[3,4]。金属元素分布在土壤中并通过多种途径进入地表水和地下水中,对附近水体产生潜在金属污染风险。金属污染因子相对其它类型污染物,具有较强的稳定性和不可降解特点,同时表现出明显的生物富集效应^[5]。在我国西南岩溶区的乡镇农村,浅层地下水和地表水多为居民的必备水源^[4],居民直接饮用和长期暴露于重金属污染水体中,会产生不同程度的致癌和非致癌健康风险^[6,7]。

近些年,会仙岩溶湿地面积减少,生态退化,更多研究侧重于水资源保护和生态恢复方面^[8]。有研究表明,会仙岩溶湿地井水中硝酸盐浓度已超过世界卫生组织公布的饮用水标准浓度限值($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[9],地表水中已检测出磺胺类、喹诺酮类、四环素类等抗生素污染^[10],部分湿地土壤中 Zn、Pb、Ni、Cr 和 Cu 浓度均已超过土壤背景值^[11]。但目前,有关会仙岩溶湿地水体中金属元素的分布特征和污染现状尚不清楚。As、Cr、Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg 是水体污染研究重点关注的金属元素^[4,5,12],其中,As 和 Cr 等有毒金属对人体具有明显的毒害作用和致癌风险^[13],而 Zn 和 Cu 虽为必需元素,但在生物体内过量积累会引发慢性疾病^[14,15]。会仙岩溶湿地附近村民饮用和生活用水主要来源于当地的地表水和地下水,揭示不同类型水体中金属元素的分布特征和潜在健康风险,有助于加强居民用水安全意识,为地下水风险管控措施的制定和实施提供基础信息。本文针对会仙岩溶湿地井水、地表河水、地下河水和溶潭水 4 种主要类型水,开展水体中 9 种金属元素(As、Cr、Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg)的分布特征调查与多元统计分析工作,利用健康风险评估模型评价 4 种类型水对儿童和成人产生的健康风险,以期会为会仙岩溶湿地水体中金属元素污染治理和健康风险管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究选取桂林市会仙岩溶湿地为研究区域。该研究区位于桂林市西南部,主要由桂林临桂会仙

镇和四塘乡、雁山区部分地区组成,是柳江流域和桂江流域的分水岭^[16,17]。地理位置为北纬 $25^{\circ}05'20'' \sim 25^{\circ}06'45''$,东经 $110^{\circ}09'50'' \sim 110^{\circ}14'30''$,海拔多介于 $150 \sim 160 \text{ m}$,属中亚热带季风气候,是我国亚热带峰林地貌中心带,年平均气温为 19.5°C ,平均降水量为 1835.8 mm ,蒸发量为 1569.7 mm ,降水主要集中在 4~8 月,占年降水总量约 50%^[10],具有雨季湿地水位高,旱季水位低特点。

会仙岩溶湿地主要由河流湿地、湖泊湿地、沼泽湿地和人工湿地组成。在过去几十年中,随着人类活动加强,大片的湿地被改造为农田、鱼塘、养殖场,不合理的围垦和开发导致会仙岩溶湿地面积呈退化趋势,会仙岩溶湿地面积已由 42 km^2 退化至 15 km^2 ^[18]。同时,人类生产生活已引起会仙岩溶湿地水土中硝酸盐、有机物和金属元素污染^[9,19]。

1.2 样品采集和测试

本研究于 2019 年 5 月 27~30 日共采集 23 组水样,其中井水样 9 组(J1~J9),地表河水样 9 组(H1~H9),地下河水样 3 组(D1~D3),溶潭水样 2 组(R1 和 R2),每组为 1 瓶 500 mL 水样,采样点分布如图 1。湿地核心区内以狮子岩地下河为代表,3 组水样用于控制地下河入口、河段和出口。同时,核心区内 2 个典型溶潭均已取样。采样点基本涵盖了研究区内能被人类利用的主要水体类型。金属元素样品均使用聚乙烯瓶采集 500 mL ,取样前使用去离子水冲洗,利用原样水冲洗 3 次。使用 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔过滤膜过滤水样,并加入 2 mL 硝酸(1:1)用于稳定金属元素,收集好的水样用密封膜密封瓶口,样品运输、保存均处于 4°C 避光条件。所有样品送往岩溶地质与资源环境测试中心进行金属元素检测。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,赛默飞世尔)测定水样中的 As、Cr、Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg 浓度,每份样品分别测试 3 次后取平均浓度。水样测试均设置空白对照,质量保证和控制通过严格使用国家一级标准物质实现,所有金属元素实验分析结果的标准偏差均低于 5%,加标回收率介于 90%~110%。

1.3 健康风险评估

会仙岩溶湿地水体中金属元素主要通过饮用水途径和皮肤入渗途径暴露,这 2 种途径给人体带来 90% 以上的污染物^[7,20]。不同类型水体中金属元素潜在的健康风险可分为化学致癌和非化学致癌 2 类。据世界卫生组织(WHO)和国际癌症研究机构(IARC)所检测的化学物质致癌性可靠度全面分析项目,将研究涉及的 9 种金属元素划分为化学致癌金属元素 As 和 Cr 与化学非致癌金属元素 Al、Cu、

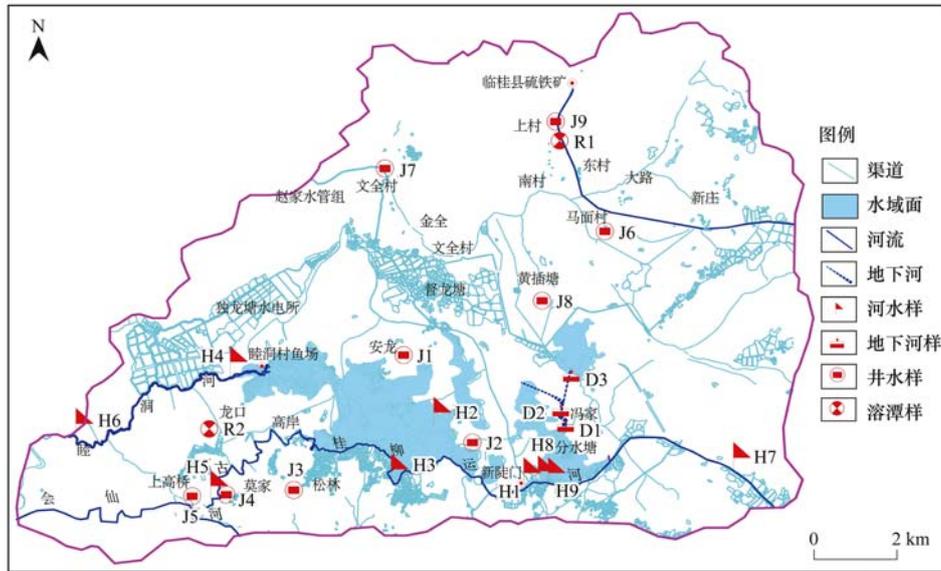


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Map of the sampling positions

Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg. 据美国环境保护署 (US EPA) 对水环境中有害物质推荐的健康风险评价模型^[5,21~23], 对成人和儿童进行 2 种暴露途径的健康风险评价.

1.3.1 饮用水途径健康风险评价方法

金属元素通过饮用水途径暴露的化学致癌性健康风险:

$$R_i^c = \frac{ADD_i \cdot SF_i}{L} \quad (1)$$

当 R_i^c 计算结果大于 0.01 时, 按高剂量暴露计算:

$$R_i^c = \frac{1 - \exp(-ADD_i \cdot SF_i)}{L} \quad (2)$$

金属元素通过饮用水途径暴露的化学非致癌性健康风险:

$$R_i^n = \frac{ADD_i}{RfD_i \cdot L} \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$ADD_i = \frac{c_w \cdot IR \cdot ED \cdot EF}{BW \cdot AT} \quad (4)$$

式中, R_i^c 和 R_i^n 分别表示饮用水途径暴露下的化学致癌性金属元素 W 和化学非致癌金属元素 W 产生的人群健康风险, a^{-1} ; ADD_i 表示金属元素 W 经饮用水途径暴露下的单位体重日均暴露剂量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$; L 表示平均人类寿命 (lifetime), 按广西平均寿命 70 a 计算^[14,24]. 式(1)和式(2)中, SF_i 表示饮用水途径暴露下化学致癌性金属 W 的致癌斜率因子, $(kg \cdot d) \cdot mg^{-1}$. 式(3)中, RfD_i 表示饮用水途径暴露下化学非致癌金属元素 W 的日均摄入参考剂量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$. 式(4)中, c_w 表示金属元素 W 的平均浓度, $mg \cdot L^{-1}$; IR 表示人类的日均饮水

量 (ingestion rate), 成人平均为 $2.2 L \cdot d^{-1}$, 儿童平均为 $1 L \cdot d^{-1}$ ^[25]; ED 表示金属元素 W 的暴露持续时间 (exposure duration), 致癌性金属元素为 70 a, 非致癌性金属元素为 35 a^[5]; EF 表示金属元素 W 的暴露频率 (exposure frequency), 为 $365 d \cdot a^{-1}$ ^[26]; BW 表示人均体重 (body weight), 参考广西成人平均体重为 60 kg, 儿童平均体重为 25 kg^[5]; AT 表示平均暴露时间 (average time), 致癌性金属元素为 25 550 d, 非致癌性金属元素为 12 775 d^[5].

1.3.2 皮肤入渗途径健康风险评价方法

金属元素通过皮肤入渗途径暴露的化学致癌性健康风险:

$$R_d^c = \frac{ADD_d \cdot SF_d}{L} \quad (5)$$

当 R_d^c 计算结果大于 0.01 时, 须按高剂量暴露计算:

$$R_d^c = \frac{1 - \exp(-ADD_d \cdot SF_d)}{L} \quad (6)$$

金属元素通过皮肤入渗途径暴露的化学非致癌性健康风险:

$$R_d^n = \frac{ADD_d}{RfD_d \cdot L} \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$ADD_d = \frac{c_w \cdot SA \cdot PC \cdot ET \cdot ED \cdot EF \cdot CF}{BW \cdot AT} \quad (8)$$

式中, R_d^c 和 R_d^n 分别表示皮肤入渗途径暴露下化学致癌性金属元素 W 和化学非致癌金属元素 W 产生的人群健康风险, a^{-1} ; ADD_d 表示金属元素 W 经皮肤入渗途径暴露下的单位体重日均暴露剂量, $mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$. 式(5)和式(6)中, SF_d 表示皮肤入渗途径暴露下化学致癌性金属 W 的致癌斜率因子,

($\text{kg}\cdot\text{d}$) $\cdot\text{mg}^{-1}$. 式(7)中, RfD_d 表示皮肤入渗途径暴露下化学非致癌金属元素 W 的日均摄入参考剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$. 式(8)中, SA 表示水体与皮肤的接触面积 (skin area), 成人接触面积为 $18\ 000\ \text{cm}^2$, 儿童接触面积为 $8\ 000\ \text{cm}^2$; PC 表示水体重金属元素在皮肤上的渗透常数 (permeation constant), $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$; ET 表示暴露时间 (exposure time), 成人暴露频率为 $0.633\ 3\ \text{h}\cdot\text{d}^{-1}$, 儿童暴露频率为 $0.416\ 7\ \text{h}\cdot\text{d}^{-1}$ [5];

CF 表示体积转换因子 (conversion factor), $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-3}$.

1.3.3 水体总健康风险评价

金属元素的 PC 、 SF 和 RfD 参考值详见表 1 [5,26,27]. 假设水体中金属元素对人体健康毒害作用呈累加关系, 水体中金属元素总健康风险 R_z 即:

$$R_z = \sum R \quad (9)$$

表 1 健康风险评价方法相关参数值¹⁾

Table 1 Values of parameters related to the health risk assessment

金属元素	PC $\times 10^{-3}/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{SF}/(\text{kg}\cdot\text{d})\cdot\text{mg}^{-1}$		$\text{RfD}/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	
		饮用水途径	皮肤入渗途径	饮用水途径	皮肤入渗途径
致癌	As	1.8	1.5	3.66	0.000 3
	Cr	2	41	41	0.003
	Al	10	—	—	0.14
	Cu	0.6	—	—	0.04
	Pb	0.004	—	—	0.001 4
非致癌	Zn	0.6	—	—	0.3
	Ni	0.1	—	—	0.02
	Mn	0.1	—	—	0.046
	Hg	1.8	—	—	0.000 3
					0.003
					0.14
					0.012
					0.000 42
					0.01
					0.005 4
					0.001 8
					0.000 3

1) “—”为无相应参考标准值

1.4 数理统计计算方法

利用 Excel 2010 对原始数据进行统计整理和计算, 利用 SPSS 22 对数据进行 Spearman 相关、因子荷载和聚类分析, 以揭示水体中金属元素间的相互关系及其外在影响因素. 利用健康风险评价模型分别评价儿童和成人通过饮用水途径和皮肤入渗途径下暴露的健康风险. 采样点分布示意由 MapGis 67 绘制, 金属浓度分布由 Origin 9.1 绘制.

2 结果与讨论

2.1 不同水体金属元素浓度特征

会仙岩溶湿地 4 种类型水中 9 种金属元素 As、Cr、Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn 和 Hg 浓度特征见表 2, 9 种金属元素平均浓度顺序为 $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb}$. 井水样品中 As、Cr、Al、Zn、Ni、Mn 和 Hg 符合正态分布, 地表河水样中 As、Cr、Al、Ni、Mn 和 Hg 符合正态分布. 井水是当地居民饮用水的主要水源, 井水样中仅 Hg 的最大值 $1.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) [28] III 类水和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) [29] 限值 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超标倍数为 1.08 倍, 超标率为 11.11%. 从变异系数看, 井水中仅 Mn 变异系数超过 100%, 说明井水中 Mn 浓度分布最为分散, As、Cu 和 Zn 的变异系数均大于 50%, 表明这些金属元素浓度分布较为分散. 地下河水样检测的所有金属元素浓度均未超标. 溶潭水样中 Hg

超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) [30] III 类水 Hg 限值 $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大超标倍数为 4.70 倍. 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) [30] 虽对 Al 质量浓度未进行限定, 但溶潭水中 Al 的平均浓度 $300.00\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超过了地下水和生活饮用水质量标准限值 1.50 倍, 超标率为 50%. 地表河水样中 Hg 和 Mn 均出现超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) [30] III 类水标准限值, 超标率分别为 100% 和 44.44%, 最大超标倍数分别为 7.80 和 2.98 倍. 地表河水中 Pb 的变异系数超过 50%, 其浓度变幅较大, 而其它金属元素的变异系数均低于 50%.

总体而言, As、Cr、Cu、Pb、Zn 和 Ni 在 4 种类型水中均未超标. 除 Cr 和 Hg, 其它金属元素的变异系数均超过 50%, 表明不同类型水体间多种金属浓度分布存在一定差异. 此外, 会仙岩溶湿地水体中 Hg 的变异系数最低 (19.22%), 说明 Hg 在不同类型水体中的浓度相差并不大, 但由于地表水和地下水质量标准中 III 类水 Hg 的限值分别为 $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 从而导致地表水和地下水中 Hg 的超标情况不同. 由图 2 可知, 在 4 种类型水中, 超标金属元素 Mn、Al 和 Hg 的平均浓度分别在地表河水、溶潭水和井水中最高. 井水中仅 Hg 出现超标, 而地表水中出现 Hg、Mn 和 Al 这 3 种金属元素超标. 因此, 从金属元素角度, 地下河水和井水水质明显优于地表河水和溶潭水.

表 2 不同类型水体金属浓度特征¹⁾/μg·L⁻¹Table 2 Characteristic of metals concentration in the different types of water/μg·L⁻¹

水体类型	统计量	As	Cr	Al	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	Hg
井水	最大值	1.36	4.46	35.20	2.37	0.14	8.77	3.92	20.30	1.08
	最小值	nd	0.67	nd	nd	nd	nd	nd	0.98	0.56
	平均值	0.53	2.83	22.33	0.91	0.14	3.87	2.08	5.54	0.71
	标准差	0.34	1.00	6.87	0.57	0.01	2.39	0.84	5.54	0.14
	变异系数/%	64.59	35.51	30.75	62.45	5.26	61.86	40.29	100.02	20.52
地表河水	最大值	4.01	2.26	164.00	0.66	0.87	3.07	1.44	295.00	0.78
	最小值	1.04	1.67	16.20	nd	nd	nd	0.49	39.80	0.50
	平均值	2.32	1.98	63.81	0.42	0.34	2.79	0.94	128.81	0.65
	标准差	1.04	0.19	44.89	0.13	0.21	0.13	0.29	90.76	0.08
	变异系数/%	44.93	9.72	70.35	30.28	60.36	4.82	30.87	70.46	12.80
地下水	最大值	1.32	2.50	170.00	0.12	0.38	nd	2.63	66.30	0.66
	最小值	1.12	1.95	51.20	nd	nd	nd	1.51	43.40	0.57
	平均值	1.20	2.24	101.40	0.11	0.27	nd	1.97	55.03	0.61
	标准差	0.09	0.23	50.23	0.01	0.09	\	0.48	9.35	0.04
	变异系数/%	7.36	10.07	49.55	7.83	35.43	\	24.29	16.99	6.36
溶潭水	最大值	0.26	3.03	300.00	0.41	0.94	1.80	2.01	53.20	0.47
	最小值	0.92	1.42	123.00	nd	0.10	nd	1.09	2.61	0.46
	平均值	0.59	2.23	211.50	0.41	0.52	1.80	1.55	27.91	0.47
	标准差	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	变异系数/%	/	/	/	/	/	/	/	/	/
会仙岩溶 湿地水体	最大值	4.01	4.46	300.00	2.37	0.94	8.77	3.92	295.00	1.08
	最小值	nd	0.67	nd	nd	nd	nd	nd	0.98	0.46
	平均值	1.32	2.36	65.32	0.57	0.27	3.18	1.57	62.18	0.65
	标准差	1.08	0.79	67.59	0.46	0.22	1.75	0.80	80.02	0.12
	变异系数/%	81.41	33.24	103.48	81.73	81.08	55.13	50.70	128.70	19.22
地下水质量标准限值		10	50	200	1 000	10	1 000	20	100	1
地表水环境质量标准限值		50	50	—	1 000	50	1 000	—	100	0.1
生活饮用水卫生标准限值		10	50	200	1 000	10	1 000	20	100	1

1) nd 表示未检测出; “—”为无相应参考标准值; “/”为无计算结果; 黑体字表示此浓度超标

2.2 数据多元统计分析

2.2.1 相关性分析

会仙岩溶湿地水体中金属元素间 Spearman 相关性分析结果见表 3。pH 对水体中金属元素影响并不大, 仅与 Ni 呈显著正相关 ($P < 0.05$), 这与水体中 pH (6.8 ~ 7.5) 相对较稳定有一定关系。As 与

Mn、Cr 与 Ni、Al 与 Pb 和 Cu 与 Zn 均呈显著的正相关 ($P < 0.01$), 表明这些金属元素两两之间具有部分共同的物质来源或拥有相同的迁移过程^[4]。As 与 Cr、As 与 Ni、Cr 与 Al、Cr 与 Mn、Zn 与 Mn 和 Ni 与 Mn 均呈显著负相关 ($P < 0.05$), 说明这些金属元素两两之间来源或迁移途径具有一定差异。

表 3 水体 pH 与金属元素的 Spearman 相关系数¹⁾

Table 3 Spearman correlation matrix between pH and metals in water

分析项目 (n = 10)	pH	As	Cr	Al	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	Hg
pH	1.000	-0.178	0.364	-0.082	0.117	0.076	-0.021	0.443 *	-0.307	-0.004
As		1.000	-0.425 *	0.243	0.136	0.097	-0.290	-0.447 *	0.834 **	0.223
Cr			1.000	-0.438 *	0.292	-0.044	0.286	0.799 **	-0.488 *	0.311
Al				1.000	0.047	0.701 **	-0.266	-0.248	0.438 *	-0.340
Cu					1.000	0.272	0.587 **	0.404	-0.101	0.259
Pb						1.000	-0.064	0.169	0.278	-0.171
Zn							1.000	0.183	-0.432 *	0.098
Ni								1.000	-0.497 *	0.195
Mn									1.000	-0.135
Hg										1.000

1) * * 表示置信度 (双测) 0.01 时, 相关性是显著的; * 表示置信度 (双测) 0.05 时, 相关性是显著的

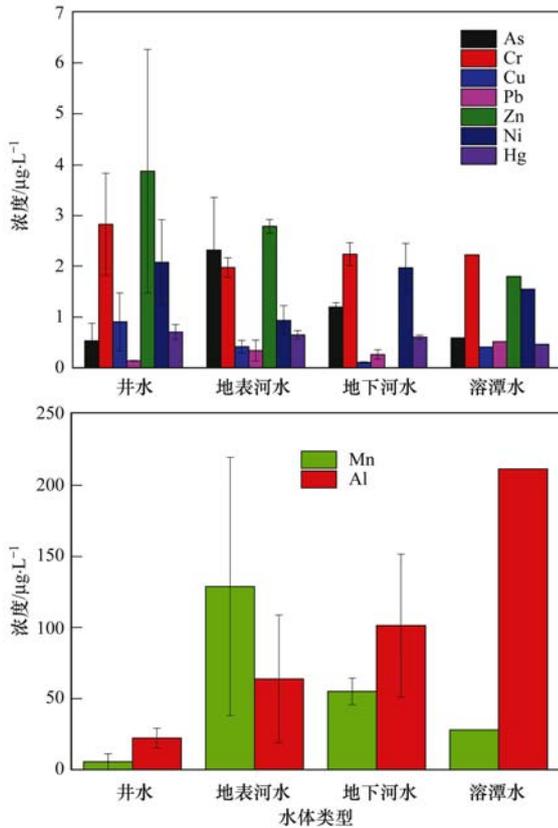


图 2 不同类型水中金属平均浓度分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of mean concentration of metals in the different types of water

表 4 水体中金属元素主成分方差累积量

Table 4 Variance accumulation of metals concentration in the water

成分	初始特征值			提取平方和载入			循环平方和载入		
	合计	变异/%	累计/%	合计	变异/%	累计/%	合计	变异/%	累计/%
1	3.360	37.336	37.336	3.360	37.336	37.336	2.862	31.801	31.801
2	2.190	24.331	61.668	2.190	24.331	61.668	2.214	24.604	56.405
3	1.534	17.045	78.712	1.534	17.045	78.712	2.008	22.308	78.712
4	0.903	10.030	88.742						
5	0.538	5.973	94.715						
6	0.200	2.227	96.942						
7	0.119	1.320	98.263						
8	0.081	0.898	99.160						
9	0.076	0.840	100.000						

表 5 水体中金属元素主成分分析

Table 5 Principal component analysis of metals concentration in the water

元素	成分		
	1	2	3
As	-0.152	-0.056	0.959
Cr	0.821	-0.091	-0.229
Al	-0.057	0.937	0.072
Cu	0.920	0.014	0.056
Pb	0.180	0.929	0.057
Zn	0.728	-0.069	-0.109
Ni	0.795	-0.006	-0.343
Mn	-0.214	0.046	0.934
Hg	0.276	-0.675	0.122

2.2.2 因子荷载分析

对会仙岩溶湿地水体中金属元素进行 KMO (Kaiser Meyer Olkin) 和 Bartlett 球形度检验, 提取方法采用主成分分析. KMO 和 Bartlett 值分别为 0.585 和 0.000, 适合进行主成分因子的荷载分析. 基于特征值大于 1, 抽取结果见表 4, 荷载分析结果得到 3 个主要公因子, 合计可解释 78.712% 的方差. 由表 5 可知, Cr、Cu、Zn 和 Ni 为第 1 因子, Al、Pb 和 Hg 为第 2 因子, As 和 Mn 为第 3 因子.

2.2.3 聚类分析

会仙岩溶湿地水体中各金属元素聚类结果见图 3. 除第 2 因子外, 其它金属元素聚类结果与因子荷载分析结果一致. 第 2 因子中 Hg 单独聚为一类, 与 Pb 和 Al 关系并不密切. 由最末端分支外节点可知, Cr 与 Ni、Cu 与 Zn、Al 与 Pb 和 As 与 Mn 均聚类在一起, 这与相关性分析结果中的正相关关系是一致的. 会仙岩溶湿地水体中金属元素浓度受多种因素综合影响, 影响因素可来源于自然(土壤、沉积物、岩石、降尘等)和人类活动(农业耕作、渔业养殖、矿业开采、居民活动等)两类^[31]. Cr、Ni、Cu 和 Zn 浓度较高的样点均来源于井水样, 井水受地表人类活动影响较小, 同时研究区地下水主要赋存于第四系松散沉积物和碳酸岩中, 岩石中的 Cr、Ni、Cu 和 Zn

矿物经长时间溶滤进入地下水, 使得井水中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 浓度总体较地表水高^[5]. 因此, 第 1 公因子主要来源于地质背景. Al 和 Pb 浓度较高的样点主要分布在硫铁矿下游和村庄周边溶潭水中, 硫铁矿开采和居民活动可能是造成溶潭水中 Al 和 Pb 升高的主要原因. 同时, 酸雨能较大范围溶出土壤和第四系松散沉积物中的 Al. 张清华等^[32]的研究表明, 桂林冬季酸雨污染程度最为严重 (pH = 5.16), 春夏次之, 本研究采样时间处于春末夏初, 硫铁矿周边土壤和沉积物中的 Al 在经历春季酸雨严重期后, 被溶出进入溶潭水中. 因此, 第 2 公因子主要受人类活动影响. As 和 Mn 浓度较高的样点主要为 H2、H3、H4

和 H6,其中 H2 和 H3 分布在旅游区,旅游活动可能是引起景区河流中 Mn 浓度增高的一个重要原因. H4 和 H6 分布在睦洞河中下游,而睦洞河中游分布了大量的人工鱼塘. 已有研究表明鱼塘中包括 As 在内的多种金属元素出现超标^[33],As 也是农业杀虫剂和除草剂的重要组分,Mn 是水产养殖消毒剂的重要成分^[34],睦洞河中 As 和 Mn 含量可能与旅游活动和渔业养殖有关. 此外,沟渠和底泥中的 Mn 也是影响河流水体 Mn 浓度升高的一个原因^[11]. 因此,第 3 公因子主要受人类活动影响. 此外,除地下河水外,其它类型水体均出现不同程度的 Hg 超标. 湿地水体中的 Hg 主要来源包括地质背景、径流输入和大气沉降^[35],我国广西周边大气降尘均出现不同程度的 Hg 污染,特别是临近广西的广东省^[36],这对会仙岩溶湿地水体中 Hg 浓度有一定影响. 同时,农业耕作环境下地表径流溶滤出的土壤 Hg 也会提高水体中 Hg 的浓度.

会仙岩溶湿地 4 种类型水聚类结果如图 4. 由最末端分支外节点可知,J1、J7、J6、J4、J8、J2、J3、J9 和 J5 聚为一类,表明会仙岩溶湿地井水中金属元素相对稳定,具有统一的浓度特征,与其它类型水体转换作用较弱. 地表河水、地下河水、溶潭水的采样点在聚类结果中未能较好分开. 一方面,除 D2 点外,其它水点均暴露于地表,强烈地人类活动已经改变了地表水体中金属元素的自然作用过程;另一方面,这 3 种类型水在地表和近地表均有分布,不同类型水体间极可能发生水量交换. D1、H9、D2、H7 和 H1 聚为一类,由湿地水体径流条件可知,狮子岩地下河水从中游(D2)至下游(D1)流出后转化为地表水,分别流向东向河流(H9 和 H7)和西向河流(H1),该径流过程中水体各金属元素受外界影响较小,保持相似特征. 狮子岩地下河上游(D3)并没有

和中下游(D2 和 D1)聚类在一起,说明地下河由上游至中游水体流动过程金属元素发生了较复杂的化学作用. 睦洞河中游(H4)和下游(H6)聚类在一起,反映出睦洞河中下游水质受到了渔业养殖影响. 仅 R1 和 H2 单独聚为一类,表明这两个点金属元素总体特征与其它水点具有较大差异. 上村溶潭(R1)中 Al 浓度最高,可能受周边硫铁矿和季节性酸雨共同影响. 督龙湖景区(H2)为会仙一大型人工湿地景区,旅游活动可能已经改变了地表水原有特征.

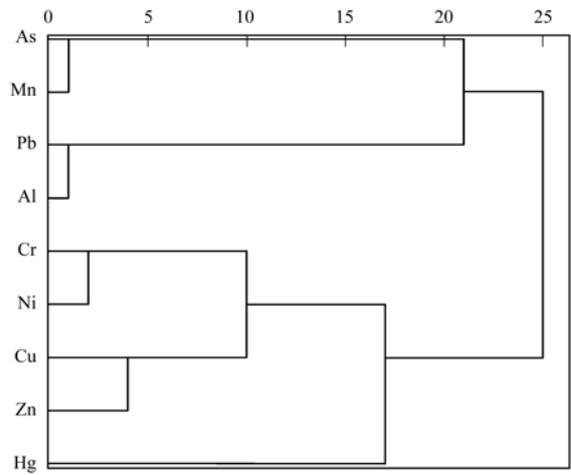


图 3 水体中金属元素聚类分析

Fig. 3 Clustering tree of metals in the water

2.3 不同水体金属元素健康风险

据健康风险评估模型,计算结果见表 6. 经饮用水途径,4 种类型水中 9 种金属元素引起的年均总健康风险大小顺序为,成人:井水($6.11 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 地下河水($4.90 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 溶潭水($4.83 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 地表河水($4.43 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$); 儿童:井水($6.67 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 地下河水($5.34 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 溶潭水($5.26 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) > 地表河水($4.83 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$). 井水常作为当地居民的重要饮水来源,

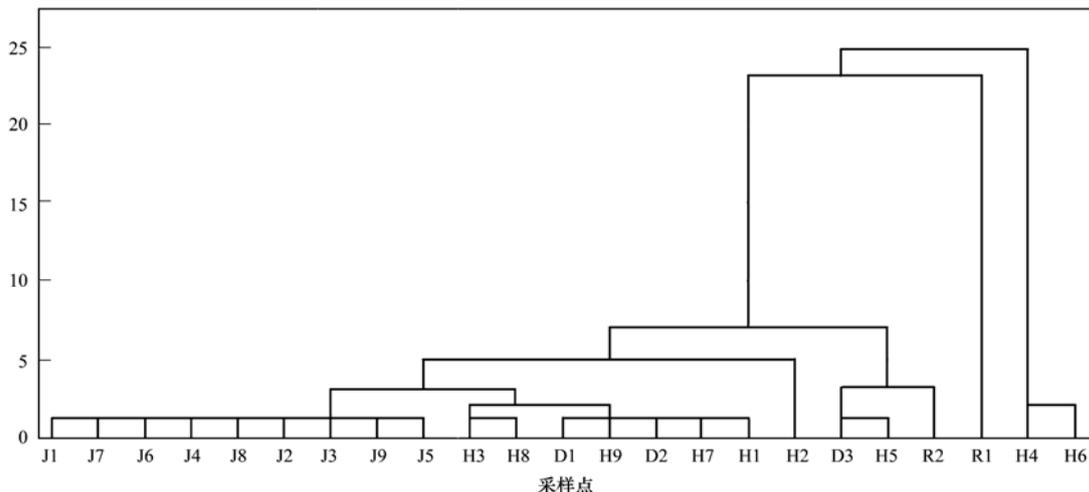


图 4 各采样点金属元素聚类分析

Fig. 4 Clustering tree of metals at the sampling sites

表 6 不同类型水体中金属元素分别经饮用水途径和皮肤入渗途径产生的人群健康风险¹⁾/a⁻¹Table 6 Per capita annual health risks caused by metals in the different types of water through the drinking and skin penetration pathway, respectively/a⁻¹

金属元素	井水		地表河水		地下河水		溶潭水			
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童		
饮用水途径	致癌	As	4.19×10^{-7}	4.58×10^{-7}	1.82×10^{-6}	1.99×10^{-6}	9.40×10^{-7}	1.03×10^{-6}	4.64×10^{-7}	5.06×10^{-7}
		Cr	6.07×10^{-5}	6.62×10^{-5}	4.25×10^{-5}	4.63×10^{-5}	4.80×10^{-5}	5.24×10^{-5}	4.78×10^{-5}	5.21×10^{-5}
	非致癌	Al	8.35×10^{-11}	9.11×10^{-11}	2.39×10^{-10}	2.60×10^{-10}	3.79×10^{-10}	4.14×10^{-10}	7.91×10^{-10}	8.63×10^{-10}
		Cu	1.19×10^{-11}	1.30×10^{-11}	5.46×10^{-12}	5.95×10^{-12}	1.43×10^{-12}	1.56×10^{-12}	5.37×10^{-12}	5.86×10^{-12}
		Pb	5.24×10^{-11}	5.71×10^{-11}	1.27×10^{-10}	1.39×10^{-10}	9.91×10^{-11}	1.08×10^{-10}	1.94×10^{-10}	2.11×10^{-10}
		Zn	6.76×10^{-12}	7.37×10^{-12}	4.86×10^{-12}	5.30×10^{-12}	/	/	3.14×10^{-12}	3.43×10^{-12}
		Ni	5.44×10^{-11}	5.94×10^{-11}	2.45×10^{-11}	2.67×10^{-11}	5.16×10^{-11}	5.63×10^{-11}	4.06×10^{-11}	4.43×10^{-11}
		Mn	6.31×10^{-11}	6.89×10^{-11}	1.47×10^{-9}	1.60×10^{-9}	6.27×10^{-10}	6.84×10^{-10}	3.18×10^{-10}	3.47×10^{-10}
Hg	1.23×10^{-9}	1.35×10^{-9}	1.13×10^{-9}	1.24×10^{-9}	1.06×10^{-9}	1.16×10^{-9}	8.12×10^{-10}	8.86×10^{-10}		
总健康风险	6.11×10^{-5}	6.67×10^{-5}	4.43×10^{-5}	4.83×10^{-5}	4.90×10^{-5}	5.34×10^{-5}	4.83×10^{-5}	5.26×10^{-5}		
皮肤入渗途径	致癌	As	9.54×10^{-9}	6.70×10^{-9}	4.14×10^{-8}	2.91×10^{-8}	2.14×10^{-8}	1.50×10^{-8}	1.05×10^{-8}	7.40×10^{-9}
		Cr	6.29×10^{-7}	4.42×10^{-7}	4.40×10^{-7}	3.09×10^{-7}	4.98×10^{-7}	3.49×10^{-7}	4.95×10^{-7}	3.48×10^{-7}
	非致癌	Al	4.33×10^{-12}	3.04×10^{-12}	1.24×10^{-11}	8.68×10^{-12}	1.97×10^{-11}	1.38×10^{-11}	4.10×10^{-11}	2.88×10^{-11}
		Cu	1.23×10^{-13}	8.64×10^{-14}	5.65×10^{-14}	3.97×10^{-14}	1.49×10^{-14}	1.04×10^{-14}	5.56×10^{-14}	3.91×10^{-14}
		Pb	3.62×10^{-15}	2.54×10^{-15}	8.79×10^{-15}	6.17×10^{-15}	6.85×10^{-15}	4.81×10^{-15}	1.34×10^{-14}	9.39×10^{-15}
		Zn	6.31×10^{-13}	4.42×10^{-13}	4.54×10^{-13}	3.18×10^{-13}	/	/	2.93×10^{-13}	2.06×10^{-13}
		Ni	1.04×10^{-13}	7.33×10^{-14}	4.70×10^{-14}	3.30×10^{-14}	9.90×10^{-14}	6.95×10^{-14}	7.79×10^{-14}	5.47×10^{-14}
		Mn	8.36×10^{-13}	5.87×10^{-13}	1.94×10^{-11}	1.36×10^{-11}	8.30×10^{-12}	5.82×10^{-12}	4.21×10^{-12}	2.95×10^{-12}
Hg	1.15×10^{-11}	8.08×10^{-12}	1.06×10^{-11}	7.42×10^{-12}	9.88×10^{-12}	6.93×10^{-12}	7.57×10^{-12}	5.31×10^{-12}		
总健康风险	6.39×10^{-7}	4.48×10^{-7}	4.81×10^{-7}	3.38×10^{-7}	5.19×10^{-7}	3.64×10^{-7}	5.06×10^{-7}	3.55×10^{-7}		

1)“/”表示无计算结果;黑体字表示此风险值超过最大可接受风险值

引起的儿童和成人年均总健康风险均超过国际辐射防护委员会(ICRP)规定的最大可接受风险值 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ ^[37],且儿童饮用井水引起的年均总健康风险更高.地下河水和溶潭水通过饮用水途径引起的儿童年均总健康风险值高于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$,但这两种类型水基本不作为饮用水源,不会对儿童构成明显危害.经皮肤入渗途径,4种类型水中9种金属元素引起的年均总健康风险大小顺序为,成人:井水($6.39 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>地下河水($5.19 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>溶潭水($5.06 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>地表河水($4.81 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$);儿童:井水($4.48 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>地下河水($3.64 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>溶潭水($3.55 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$)>地表河水($3.38 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$).成人和儿童经皮肤入渗途径引起的年均总健康风险值集中在 10^{-7} 数量级,均远低于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$,因此水体中金属元素通过皮肤入渗途径对人群并不能构成明显危害.总体来看,成人通过饮用水途径引起的年均总健康风险低于儿童,而通过皮肤入渗途径引起的年均总健康风险高于儿童,这主要与计算模型中SA、BW和ET参数选取差异有关.

会仙岩溶湿地水体中非致癌金属元素Al、Cu、Pb、Zn、Ni、Mn和Hg引起的成人和儿童年均健康风险数量级总体介于 $10^{-15} \sim 10^{-9}$,而致癌金属As和Cr引起的成人和儿童年均健康风险数量级总体介于 $10^{-9} \sim 10^{-5}$,引起成人和儿童年均总健康风险

主要是致癌风险.会仙岩溶湿地水体中致癌金属元素引起的年均致癌风险大小顺序为 $\text{Cr} > \text{As}$,Cr引起的成人和儿童年均致癌风险值比As高出1~2个数量级,Cr是引起年均致癌健康风险的主要因子,这与我国广西崇左市铁矿周边地区地下水健康风险研究结果是一致的^[5],也与我国东江流域水源地重金属健康风险研究结果相近^[27].会仙岩溶湿地水体中的Cr经饮用水途径引起的成人和儿童致癌风险值均处于 10^{-5} 数量级,特别是在井水中,引起成人和儿童年均致癌风险值均高于ICRP规定的最大可接受风险值 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$.因此,井水中Cr在用水管理和决策上应当引起重视.

在饮水管理和决策方面,通常采用金属元素实测浓度与相应的水质标准进行比较,这有可能弱化了水体中某些未超标金属元素对人群健康产生的毒害.从本研究结果看,会仙岩溶湿地井水中超标的金属元素仅为Hg,而井水中的Cr最大浓度 $4.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 远低于《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)^[28]和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)^[29]规定限值 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.健康风险评价结果中,Cr是通过饮用水途径引起成人和儿童总健康风险的主要因子,且Cr通过饮用井水途径引起的成人($6.07 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)和儿童($6.62 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)致癌风险超过了最大可接受风险值 $5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$.因此,在水体污染研究中,综合参考水质评价结果和健康

风险评价结果,有利于全面掌握水体环境质量信息,在制定水体污染物防控策略和实施水体污染修复方案上能进一步全面保证居民饮水安全。

此外,会仙岩溶湿地水体健康风险评价结果存在一定程度的不确定性,不确定性主要源于两方面,金属元素浓度在不同类型水体中和同种类型水体中的分布不均匀性,主要受水化学作用和季节性变化影响;健康风险评价模型中暴露参数的不确定性,这与不同个体在饮水习惯上存在差异有关。

3 结论

(1)广西会仙岩溶湿地 4 种类型水中金属元素浓度顺序为:Al > Mn > Zn > Cr > Ni > As > Hg > Cu > Pb。水体中金属污染物为 Hg、Mn 和 Al,其中,井水中 Hg 超标,最大浓度超标倍数为 1.08 倍,超标率为 11.11%;地表河水中 Hg 和 Mn 超标,最大浓度超标倍数分别为 7.80 和 2.98 倍,超标率为 100% 和 44.44%;溶潭水中 Hg 和 Al 超标,最大浓度超标倍数分别为 4.70 和 1.50 倍。从会仙水体中金属元素角度看,地下河水和井水水质明显优于地表河水和溶潭水。

(2)研究区水体中, Cr、Ni、Cu 和 Zn 浓度较高的样点多分布在井水中,这些离子主要与地质背景有关; Al 和 Pb 浓度较高的样点多分布在硫铁矿下游和村庄周边的溶潭水中,其浓度很大程度上受硫铁矿开采和居民活动影响;河流中 As 和 Mn 浓度一方面极可能受旅游活动和渔业养殖影响,另一方面来源于河道沟渠和底泥;水体中 Hg 浓度受大气降尘和农业活动影响。

(3)会仙岩溶湿地 4 种类型水中 9 种金属元素通过饮用水途径和皮肤入渗途径对成人和儿童引起的年均总健康风险顺序为:井水 > 地下河水 > 溶潭水 > 地表河水。井水中金属元素通过饮用水途径对成人($6.11 \times 10^{-5} a^{-1}$)和儿童($6.67 \times 10^{-5} a^{-1}$)引起的年均总健康风险值高于 ICRP 规定的最大可接受风险值 $5.0 \times 10^{-5} a^{-1}$,井水作为饮用水时对当地居民具有一定潜在健康风险。Cr 经饮用水途径引起的成人和儿童年均致癌风险值均处于 10^{-5} 数量级,是引起年均致癌风险的主要因子,应当将 Cr 作为用水管理和决策重点关注的金属元素。

(4)综合会仙岩溶湿地不同类型水体中金属元素污染特征和健康风险评价结果,Hg、Mn 和 Al 是会仙岩溶湿地水体中的主要超标金属元素,Cr 是引起人群年均致癌健康风险较高的金属元素。从饮用水安全角度,应对井水中的 Hg 和 Cr 进行控制。

致谢:中国地质科学院岩溶地质研究所张连凯副研究员、申豪勇助理研究员、谢浩研究实习员、武

美玲、覃玉花、肖周兴和唐哲在样品采集工作中给予帮助,中国地质科学院水文地质环境地质研究所宁卓博士在论文修改中提供帮助,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 符鑫,梁延鹏,覃礼堂,等. 桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药分布特征及混合物环境风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 974-983.
Fu X, Liang Y P, Qin L T, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the water body of Huixian Karst wetland of Guilin and environmental risk assessment of OCP mixtures[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(5): 974-983.
- [2] 管强,武海涛,陈展彦,等. 三江平原典型沼泽湿地螺类组成生态指示[J]. 生态学报, 2018, 38(9): 3320-3327.
Guan Q, Wu H T, Chen Z Y, et al. Study on the assemblage and indicative characteristics of aquatic snails in typical marsh wetland on the Sanjiang Plain, China [J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38(9): 3320-3327.
- [3] Skjelkvåle B L, Andersen T, Fjeld E, et al. Heavy metal surveys in Nordic Lakes; concentrations, geographic patterns and relation to critical limits[J]. Ambio: A Journal of the Human Environment, 2001, 30(1): 2-10.
- [4] 张勇,郭纯青,孙平安,等. 基于空间分析莽麦地流域地下水健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4762-4768.
Zhang Y, Guo C Q, Sun P A, et al. Groundwater health risk assessment based on spatial analysis in the Qiaomaidi watershed [J]. China Environmental Science, 2019, 39(11): 4762-4768.
- [5] 周巾枚,蒋忠诚,徐光黎,等. 铁矿周边地下水金属元素分布及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, 39(5): 1934-1944.
Zhou J M, Jiang Z C, Xu G L, et al. Distribution and health risk assessment of metals in groundwater around iron mine[J]. China Environmental Science, 2019, 39(5): 1934-1944.
- [6] Li S Y, Zhang Q F. Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 1051-1058.
- [7] Giri S, Singh A K. Risk assessment, statistical source identification and seasonal fluctuation of dissolved metals in the Subarnarekha River, India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 265: 305-314.
- [8] 唐月,李宇婷,陈治秀,等. 桂林市会仙岩溶湿地生态系统服务功能价值动态评估[J]. 环境生态学, 2019, 1(5): 57-63.
Tang Y, Li Y T, Chen Z X, et al. Dynamic evaluation of service function value of Huixian Karst wetland ecosystem in Guilin[J]. Environmental Ecology, 2019, 1(5): 57-63.
- [9] 彭聪,潘晓东,焦友军,等. 多种同位素手段的硝酸盐污染源解析:以会仙湿地为例[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5410-5417.
Peng C, Pan X D, Jiao Y J, et al. Identification of nitrate pollution sources through various isotopic methods: a case study of the Huixian Wetland[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5410-5417.
- [10] 彭聪,巴俊杰,胡芬,等. 广西会仙岩溶湿地典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2019, 39(7): 2207-2217.
Peng C, Ba J J, Hu F, et al. Typical antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment of Huixian Karst

- wetland in Guangxi, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(7): 2207-2217.
- [11] 徐莉, 黄亮亮, 吴志强, 等. 广西会仙湿地土壤重金属分布特征及风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2016, **44**(29): 35-38, 101.
Xu L, Huang L L, Wu Z Q, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in Huixian Wetland of Guangxi province[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, **44**(29): 35-38, 101.
- [12] 权轻舟. 沈河水体重金属含量分析与健康风险评价[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, **33**(5): 119-125.
Quan Q Z. Analysis of heavy metals contents and health risk assessment of Youhe River[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, **33**(5): 119-125.
- [13] 贾英, 方明, 吴友军, 等. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(1): 147-153.
Jia Y, Fang M, Wu Y J, *et al.* Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in river sediments of Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(1): 147-153.
- [14] Li J, Miao X Y, Hao Y P, *et al.* Health risk assessment of metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As, Hg, Se) in angling fish with different lengths collected from Liuzhou, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(7): 2192.
- [15] Hajahmadi Z, Younesi H, Bahramifar N, *et al.* Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass[J]. *Water Resources and Industry*, 2015, **11**: 71-80.
- [16] 吴应科, 莫源富, 邹胜章, 等. 桂林会仙岩溶湿地的生态问题及其保护对策[J]. *中国岩溶*, 2006, **25**(1): 85-88.
Wu Y K, Mo Y F, Zou S Z, *et al.* Ecologic problem and protection method of karst wetland in Huixian, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2006, **25**(1): 85-88.
- [17] 邹胜章, 周长松, 朱丹尼, 等. 科学保护“桂林之肾”: 会仙岩溶湿地[J]. *中国矿业*, 2019, **28**(S1): 353-357.
Zou S Z, Zhou C S, Zhu D N, *et al.* Scientific protection of Huixian karst wetland in Guilin[J]. *China Mining Magazine*, 2019, **28**(S1): 353-357.
- [18] 蔡德所, 马祖陆, 赵湘桂, 等. 桂林会仙岩溶湿地近40年演变的遥感监测[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2009, **27**(2): 111-117.
Cai D S, Ma Z L, Zhao X G, *et al.* Remote sensing supervision on spatio-temporal evolution of karst wetland in recent 40 years in Huixian District of Guilin, China[J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2009, **27**(2): 111-117.
- [19] Liang S C, Lan Y H, Jiang S F, *et al.* The activities of microbial communities in Huixian Wetland sediments under the interactive toxicity of Cu(II) and pentachloronitrobenzene[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2017, **37**(6): 379-391.
- [20] 王进军, 刘占旗, 古晓娜. 环境致癌物的健康风险评价方法[J]. *国外医学卫生学分册*, 2009, **36**(1): 50-58.
- [21] EPA/540/1-89/002, Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A)[S].
- [22] USEPA. Guidelines for exposure assessment[R]. Washington DC; Office of Health and Environmental Assessment US EPA, 1992: 186.
- [23] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [24] Miao X Y, Hao Y P, Tang X, *et al.* Analysis and health risk assessment of toxic and essential elements of the wild fish caught by anglers in Liuzhou as a large industrial city of China[J]. *Chemosphere*, 2020, **243**: 125337.
- [25] 张清华, 韦永著, 曹建华, 等. 柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1598-1607.
Zhang Q H, Wei Y Z, Cao J H, *et al.* Heavy metal pollution of the drinking water sources in the Liujiang River Basin, and related health risk assessments[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1598-1607.
- [26] USEPA. Risk assessment guidance for superfund Volume I: Human health evaluation manual Supplemental Guidance. "Standard default exposure factors" interim final[R]. Washington DC: US EPA, 1991.
- [27] 王若师, 许秋瑾, 张娴, 等. 东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3083-3088.
Wang R S, Xu Q J, Zhang X, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in typical township water sources in Dongjiang River Basin[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3083-3088.
- [28] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S].
- [29] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [30] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [31] Khan K, Lu Y L, Khan H, *et al.* Health risks associated with heavy metals in the drinking water of Swat, northern Pakistan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(10): 2003-2013.
- [32] 张清华, 黎永珊, 于爽, 等. 桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2020, **39**(1): 229-239.
Zhang Q H, Li Y S, Yu S, *et al.* Characteristics and source analysis of chemical composition of atmospheric precipitation in Guilin City, Southwest China[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(1): 229-239.
- [33] 谢文平, 余德光, 郑光明, 等. 珠江三角洲养殖鱼塘水体中重金属污染特征和评估[J]. *生态环境学报*, 2014, **23**(4): 636-641.
Xie W P, Yu D G, Zheng G M, *et al.* Residues and potential ecological risk assessment of metal in water and sediments from freshwater fish pond of Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(4): 636-641.
- [34] 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 等. 海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1295-1305.
Zhang W K, Gan H Y, Bi X Y, *et al.* Distribution characteristics, sources and pollution assessment of trace elements in surficial sediments of the coastal wetlands, Northeastern Hainan Island[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1295-1305.
- [35] 王起超, 刘汝海, 吕宪国, 等. 湿地汞环境过程研究进展[J]. *地球科学进展*, 2002, **17**(6): 881-885.
Wang Q C, Liu R H, Lu X G, *et al.* Progress of study on the mercury process in the wetland environment[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2002, **17**(6): 881-885.
- [36] 何予川, 王明娅, 王明仕, 等. 中国降尘重金属的污染及空间分布特征[J]. *生态环境学报*, 2018, **27**(12): 2258-2268.
He Y C, Wang M Y, Wang M S, *et al.* Pollution and spatial distribution characteristics of heavy metals in dustfall in China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, **27**(12): 2258-2268.
- [37] 孙超, 陈振楼, 张翠, 等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(1): 60-65.
Sun C, Chen Z L, Zhang C, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in drinking water sources in Shanghai, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(1): 60-65.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)