

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

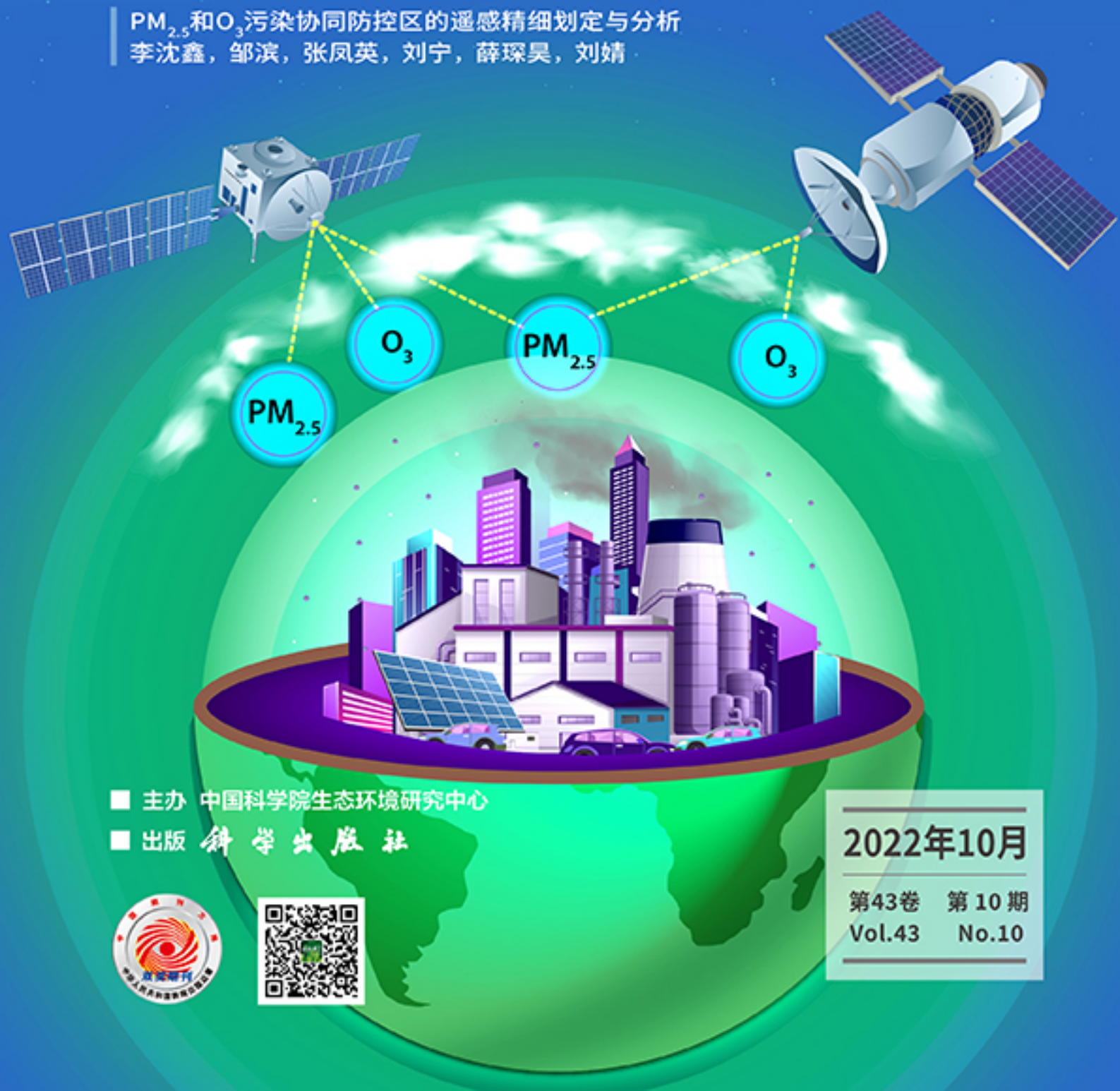
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

PM_{2.5}和O₃污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年10月

第43卷 第10期
Vol.43 No.10

目次

PM _{2.5} 和O ₃ 污染协同防控区的遥感精细划定与分析	李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧 (4293)
广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析	裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅 (4305)
佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用	陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑婷, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英 (4316)
乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用	张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强 (4327)
结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征	邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思远, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀 (4338)
机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征	门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧 (4348)
笼养鸡舍冬季挥发性有机物排放特征	曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏 (4357)
上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征	卢冰洁, 张翔, 王川, 邱俊, 李丹 (4367)
浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征	方利江, 杨一群, 叶观琼 (4380)
“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图	薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东 (4392)
空间关联网络结构特征的减排效应: 基于城市群视角	郑航, 叶阿忠 (4401)
中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制	白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏 (4408)
近年全国地表水水质变化特征	嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯 (4419)
湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素	范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩 (4430)
汾河流域地表水化学同位素特征及其影响因素	赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷 (4440)
城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军 (4449)
喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析	鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英 (4459)
重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别	王雨畅, 杨平恒, 张洁茹 (4470)
蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析	欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴 (4480)
珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子	张茉莉, 王思瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤峰, 谢琼, 付青 (4489)
营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响	吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮 (4502)
老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制	王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强 (4511)
沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响	晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军 (4522)
历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响: ARGs及其潜在宿主	张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如 (4536)
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	陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王耀耀, 张睿东 (4545)
白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估	郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵 (4556)
基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析	龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映 (4566)
燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险	车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星 (4578)
海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别	杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新 (4590)
九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价	张华兰, 于瑞莲, 万瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清 (4601)
我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状	伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立峰, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值 (4613)
甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析	陈玉玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖 (4622)
三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征	高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松 (4630)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性	李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希 (4639)
黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤湿度的响应	孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明 (4648)
基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响	姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郝敏, 孙德茂 (4658)
低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制	方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢烨桢, 黄海, 朱芸娟, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷 (4669)
无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制	张剑, 孔繁艺, 卢升高 (4679)
改良铅锌矿渣对栎树幼苗铅锌富集与耐性机制	谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松 (4687)
CaO ₂ /FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用	岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇 (4697)
早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响	黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一峰, 徐培智 (4706)
秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响	蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰 (4716)
化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响	陈凯鹏, 韦菊娟, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水 (4725)
化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响	李胜君, 胡荷, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明 (4735)
长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征	胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 李剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保 (4745)
长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响	马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水 (4755)
土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响	崔丙健, 崔二革, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰 (4765)
氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响	李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军 (4779)
抗生素降解剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响	李琳琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉 (4789)
《环境科学》征订启事 (4337) 《环境科学》征稿简则 (4407) 信息 (4521, 4705, 4800)	

海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别

杨剑洲^{1,2}, 龚晶晶^{1,2}, 王振亮^{1,2*}, 高健翁^{1,2}, 杨建坤³, 胡树起^{1,2}, 唐世新^{1,2}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 2. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 廊坊 065000; 3. 河北省区域地质调查院, 廊坊 065000)

摘要: 为了解海南岛半干旱区农业土壤中重金属富集因素和污染状况, 在感城镇采集 1818 件表层土壤样品, 测定其重金属含量和化学组成. 采用相关分析、地累积指数(I_{geo})、综合生态风险指数(RI)、危害指数(HI)、致癌风险指数(CR)和正定矩阵因子分析(PMF)开展重金属风险评价和来源识别. 结果显示, 重金属 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Hg})$ 、 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 和 $\omega(\text{Zn})$ 的平均值分别为 22.7、0.128、33.4、14.5、0.032、9.32、32.5 和 43.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 除 Zn 外, 均高于海南岛土壤背景值. 相关分析表明, 重金属富集与土壤中 Fe、Mn、Al 和有机质含量密切相关. I_{geo} 结果表明, 研究区农业土壤主要受到 As 的污染, 其次为 Cd 和 Cu; RI 结果显示, 高风险以上的样品占比为 29.4%, 其中 As 是潜在生态风险的主要贡献者; 健康风险评估结果显示, As、Cr 和 Ni 对儿童存在致癌风险, 需要引起注意. 基于 PMF 模型, 确定了研究区重金属的 4 种主要来源, 其中 Hg 主要来自工业排放; As 主要来自农业活动; Ni、Cu、Cr 和 Zn 主要来自与成土母质密切相关的自然来源; Pb 和 Cd 主要来自农业活动和机动车尾气的混合源. 研究表明 PMF 模型与相关分析相结合, 能够有效识别土壤重金属来源.

关键词: 半干旱区; 土壤重金属; 生态风险; 健康风险; 正定矩阵因子分析(PMF)

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)10-4590-11 DOI: 10.13227/j.hjks.202201015

Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island

YANG Jian-zhou^{1,2}, GONG Jing-jing^{1,2}, WANG Zhen-liang^{1,2*}, GAO Jian-weng^{1,2}, YANG Jian-kun³, HU Shu-qi^{1,2}, TANG Shi-xin^{1,2}

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Key Laboratory of Geochemical Exploration Technology, Ministry of Natural Resources, Langfang 065000, China; 3. Hebei Regional Geological Survey Institute, Langfang 065000, China)

Abstract: To understand the enrichment factors and pollution levels of heavy metals in agricultural soils in the semi-arid region of Hainan island, 1818 surface soil samples were collected in Gancheng Town and analyzed for their heavy metal contents and physicochemical composition. Correlation analysis was used to determine the heavy metal enrichment factors. The geo-accumulation index (I_{geo}), comprehensive ecological risk index (RI), and hazard index (HI), as well as carcinogenic risk (CR), were used to assess the degree of pollution and health risk. Positive matrix factorization (PMF) was used to determine the primary sources of pollution and priority sources. The average values of heavy metal contents in the topsoil were 22.7, 0.128, 33.4, 14.5, 0.032, 9.32, 32.5, and 43.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn, respectively. With the exception of Zn, the concentrations of other heavy metals in the topsoil were higher than the soil background values of Hainan, showing different degrees of heavy metal accumulation effect. The I_{geo} revealed that the major pollutant element in soils was As, followed by Cd and Cu. The RI showed that the proportion of soil samples that were high-risk level or worse was 29.4% of the total number of samples, among which As was the major source of risk. The health risk assessment results indicated that As, Cr, and Ni exposure presented carcinogenic risk for children with high CR values. Based on PMF, four major sources of heavy metals were identified in the study area. Hg was derived mainly from industrial sources, and As was closely associated with agricultural activities. Ni, Cu, Cr, and Zn were related to soil parent materials. Pb and Cd were associated with agricultural activities and traffic emissions. The PMF models combined with correlation analysis were useful for estimating the source apportionment of heavy metals in soils.

Key words: semi-arid region; soil heavy metal; ecological risk; health risk; positive matrix factorization (PMF)

土壤是人类生存的重要物质基础, 随着人口的快速增长, 特别是城市化和工业化的发展, 土壤污染问题越发严峻^[1]. 由于农用地土壤可以通过食物链直接影响公众健康, 因此, 土壤污染, 特别是重金属污染, 引起了全世界的广泛关注^[2,3]. 我国第一次耕地调查结果显示, 土壤点位超标率高达 19.4%, 其中重金属是主要污染物^[4]. 而在诸多干旱-半干旱农业区, 由于长期使用地下水乃至废水灌溉, 使得土壤重金属污染问题更为显著^[5,6]. 重金属具有难降解、高毒性和生物累积性等特点, 可进一步造成水体、大气和农作物的污染, 进而危害生态系统和人类健

康^[7~10], 因此, 了解干旱-半干旱区农用地土壤重金属富集因素, 并开展重金属污染评价十分必要.

为了解重金属累积引起的环境风险, 前人提出多种评价体系. 其中地累积指数(I_{geo})^[11]、浓度富集指数(CEF)^[12]和生态风险指数(RI)^[13]通过与对应重金属的地球化学背景值、基准值或风险阈值等

收稿日期: 2022-01-03; 修订日期: 2022-02-09

基金项目: 自然资源部中国地质调查局地质调查项目(DD20190305)

作者简介: 杨剑洲(1990~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为生态地质学, E-mail: yjanzhou@mail.cgs.gov.cn

* 通信作者, E-mail: wzl_217@163.com

对比来确定土壤污染情况,而危害系数(HI)和致癌风险(CR)^[14,15]通过计算居民重金属摄入量来评估健康风险。然而,仅评价重金属的风险状况,无法准确识别重金属来源,对重金属污染防治的导向性较差。为此,聚类分析(CA)^[16]、主成分分析(PCA)^[17]、相关分析^[18]和正定矩阵因子分析(positive matrix factorization, PMF)^[19]等方法被用于辨别污染物来源。其中,PMF模型是一种利用相关矩阵对变量进行降维分析的受体模型,能够有效识别污染源和定量获得非负源贡献率而广泛应用于土壤重金属污染的溯源^[19,20]。

海南岛主体气候温润、雨量充沛,而位于海南岛西南部的东方市,由于年蒸发量远大于降雨量,被划分为半干旱区而区别于海南岛其它地区^[21]。长期高强度的人工灌溉、施肥和除虫等农业活动可能会导致土壤重金属的累积^[5,22~25],伴随着脱贫攻坚任务的完成,农用地集约化程度进一步提高,也可能增加农用地土壤重金属生态风险。尽管有学者对海南岛内农业土壤进行了综合评价^[26,27],但是缺少在半干旱区重金属污染的研究,对区内土壤环境污染现状认识不足。为此,本次工作通过系统采集区域内土壤样品,分析东方市农业区土壤中8种重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn)的污染情况和主要富集因素,评价重金属生态风险和健康风险,并利用PMF模型识别污染源,以期对海南岛半干旱

区农用地土壤重金属污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

调查区位于海南省东方市感城镇(108°36′~108°53′E, 18°47′~18°55′N),调查面积182 km²。地势东高西低,东部地貌以低矮丘陵为主,西部为临海平原区。区内土壤类型以燥红壤为主,同时发育少量砖红壤、水稻土和冲积土。土地利用方式主要为园地,其次为耕地,其中园地以种植芒果为主,多分布在低矮丘陵区,耕地多分布在河流两岸,以种植水稻、花生和蔬菜为主。研究区属热带季风海洋性气候区,平均降雨量900 mm·a⁻¹,蒸发量2596 mm·a⁻¹,日照时间为2558 h·a⁻¹。国内日照时长仅次于西藏,被誉为热带瓜果基地。

2 材料与方法

2.1 采样原则

本次工作参考东方市农用地分布进行采样点布设,采样点位置需距离道路50 m以上,采样深度为0~20 cm,采样密度约10点·km⁻²(图1),共采集土壤样品1818件。原始样品由预布点周围10~15 m范围内3个子样等量混合而成,质量约1.5 kg。每件样品在去除地表落叶、碎石块等杂物后装入干净样品袋中,于阴凉处风干后过10目尼龙筛,缩分后称取200 g用于测试。

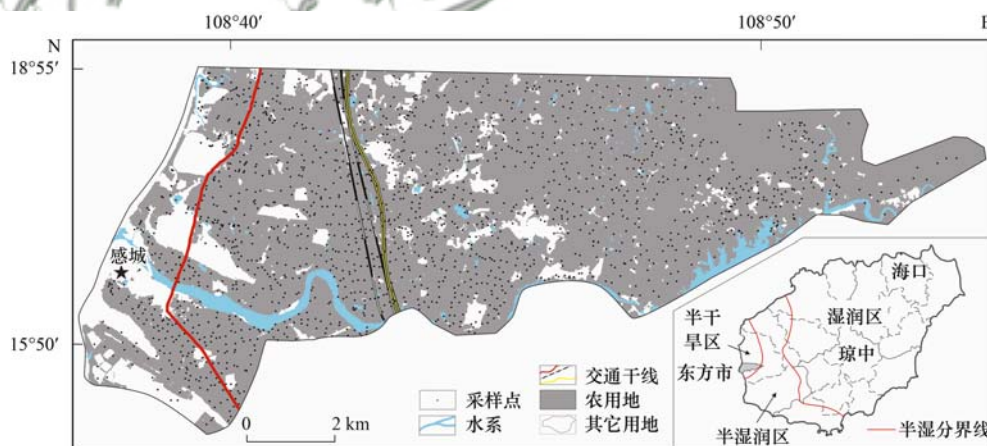


图1 研究区地理位置和采样点示意

Fig. 1 Location of the study and sampling sites

2.2 样品分析与质量监控

土壤样品的分析测试在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所测试中心完成。样品前处理、分析检测过程和质量监控参考文献^[28]。根据不同的测试指标,选取合适的分析方法,其中全氮(TN)的测定采用氧化燃烧-气相色谱法(OC-GC),Al₂O₃、TFe₂O₃、CaO、SiO₂、全磷(TP)和全钾(TK)的测定采用X射线荧光光谱法(XRF),As和Hg的测定采

用原子荧光光谱法(AFS),MgO、Na₂O、Zn和Cr的测定采用等离子体发射光谱法(ICP-OES),Cd、Cu、Pb和Ni的测定采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),pH的测定采用电位法,有机质采用高频燃烧-红外碳硫仪进行测定。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的检出限分别为0.5、0.02、3、1、0.0005、1、1.5和2 mg·kg⁻¹,Al₂O₃、TFe₂O₃、CaO和SiO₂的检出限是0.05%,Na₂O和有机质的

检出限是 0.1%, TN、TP 和 TK 的检出限分别是 0.02、0.01 和 0.4 g·kg⁻¹. pH 测定采用 GpH-1、GpH-4、GpH-7 和 GpH-10 这 4 种国家一级标准物质进行分析,其余指标采用 4 种国家一级标准物质(GSS-3a、GSS-7a、GSS-39、GSS-44)和重复分析样进行质量监控.结果显示,8 种重金属和对应的化学指标报出率、相对标准差和加标回收率均优于国家标准^[29].

2.3 评价模型

2.3.1 地累积指数

地累积指数(I_{geo})^[11]最初用于沉积物污染识别,随后广泛应用于土壤污染划分,其计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5 \times C_b)] \quad (1)$$

式中, C_i 为土壤中重金属的实测值; C_b 为对应重金属的土壤背景值,本文选用海南岛表层土壤背景值^[30]进行计算.根据 I_{geo} 值可以将污染划分为 7 个等级^[11],分别为:无污染($I_{geo} \leq 0$)、无污染至中度污染($0 < I_{geo} \leq 1$)、中度污染($1 < I_{geo} \leq 2$)、中度污染至重度污染($2 < I_{geo} \leq 3$)、重度污染($3 < I_{geo} \leq 4$)、重度污染至极度污染($4 < I_{geo} \leq 5$)和极度污染($I_{geo} > 5$).

2.3.2 潜在生态风险指数

潜在生态风险指数(RI)^[13]可用于评估重金属对生态系统的潜在危害.计算方法如下:

$$EI_i = (C_i / C_b) \times CF^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n EI_i \quad (3)$$

式中, EI_i 为重金属 i 的潜在生态风险指数, CF^i 为该重金属的毒性响应因子(即 As = 10、Cd = 30、Cr = 2、Cu = 5、Hg = 40、Ni = 5、Pb = 5、Zn = 1)^[22]. EI 值可分为 5 个等级^[13]:低水平($EI < 40$)、中等水平($40 \leq EI < 80$)、高水平($80 \leq EI < 160$)、极高水平($160 \leq EI < 320$)和危险水平($EI \geq 320$)生态风险. RI 为综合潜在生态风险指数,为各重金属潜在生态风险指数之和.该指标分为低风险($RI < 150$)、中风险($150 \leq RI < 300$)、强风险($300 \leq RI < 600$)和极高风险($RI \geq 600$)^[13].

2.3.3 非致癌风险

HI 指数用于评价人体摄入重金属所导致的非致癌风险.通过计算经口、皮肤和呼吸摄入重金属量与参考摄入量对比来计算风险.这 3 种摄入途径的计算方法为:

$$ADD_{ingest} = \frac{C_i \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (4)$$

$$ADD_{dermal} = \frac{C_i \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (5)$$

$$ADD_{inhalation} = \frac{C_i \times APM \times InhR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (6)$$

式中, ADD_{ingest} 、 ADD_{dermal} 和 $ADD_{inhalation}$ 分别为消化吸收、皮肤接触和呼吸摄入的重金属量, C_i 为实测土壤中重金属含量($mg \cdot kg^{-1}$).其余参数的含义和参考值见表 1.

表 1 重金属暴露指标^[2,31,32]

Table 1 Exposure parameters for the heavy metals

指标	含义	单位	成人	儿童
IngR	土壤摄入率	mg·d ⁻¹	100	200
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	350	350
ED	暴露年限	a	26	6
BW	平均体重	kg	70	15
AT	平均暴露时间	d	ED × 365	ED × 365
SA	暴露皮肤表面积	cm ²	5 700	2 800
AF	皮肤黏附因子	mg·(cm ² ·d) ⁻¹	0.2	0.2
ABS	皮肤吸收因子	—	0.001	0.001
APM	单位体积微剂量	mg·m ⁻³	0.065 1	0.065 1
InhR	日空气吸入量	m ³ ·d ⁻¹	14.5	7.5

非致癌风险计算方法为:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (7)$$

$$HI = \sum HQ \quad (8)$$

式中, HQ 为重金属不同暴露途径的危害指数; RfD 为此重金属对应暴露途径的参考剂量,具体参考值见表 2. HI 用于表征重金属的非致癌风险,当 HI 值小于 1,表示非致癌风险水平为可接受范围,反之则

为不可接受范围.

2.3.4 致癌风险

致癌风险用于表征个体由于重金属暴露所导致的终身致癌指数^[14],其计算方法为:

$$CR = \sum ADD \times SF \quad (9)$$

式中, CR 为重金属的致癌风险, SF 为对应重金属不同暴露途径下的致癌转换因子,具体参考值见表 2.

表 2 重金属参考剂量和致癌斜率因子^[2,31,32]

Table 2 Reference dose and slope factor of heavy metals

重金属	参考剂量 RfD/(mg·(kg·d) ⁻¹)			致癌因子 SF/(kg·d)·mg ⁻¹		
	经口	皮肤	呼吸	经口	皮肤	呼吸
As	3.0 × 10 ⁻⁴	1.23 × 10 ⁻⁴	4.29 × 10 ⁻⁶	1.5	1.5	1.51 × 10 ¹
Cd	1.0 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻⁵	2.86 × 10 ⁻⁶	—	—	6.3
Cr	3.0 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁵	2.86 × 10 ⁻⁵	5.01 × 10 ⁻¹	2.0 × 10 ¹	4.2 × 10 ¹
Cu	4.0 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	—	—	—	—
Hg	3.0 × 10 ⁻⁴	2.14 × 10 ⁻⁵	—	—	—	—
Ni	2.0 × 10 ⁻²	5.4 × 10 ⁻³	9.0 × 10 ⁻⁵	1.7	4.25 × 10 ¹	8.4 × 10 ⁻¹
Pb	1.4 × 10 ⁻³	5.24 × 10 ⁻⁴	—	8.5 × 10 ⁻³	—	4.2 × 10 ⁻²
Zn	3.0 × 10 ⁻¹	6.0 × 10 ⁻²	—	—	—	—

其中 $CR \geq 1 \times 10^{-4}$ 表示致癌风险为不可接受水平； $CR < 1 \times 10^{-4}$ 则表示致癌风险为可接受水平^[14]。

2.4 数据处理

数据处理使用 Office Excel 2016, 进行土壤重金属含量的均值、最大值、最小值、标准差和变异系数等基本描述性统计分析。相关分析和箱形图采用 Origin 2021 进行运算和制作。土壤重金属元素的来源及其贡献率采用 EPA PMF 5.0 模拟。采用 Arcgis 10.7 对各影响因子进行空间分析, 通过普通克里格法对因子进行空间插值。

3 结果与讨论

3.1 土壤理化性质和重金属含量

研究区土壤 pH 值为 3.55 ~ 8.66, 平均值为 5.72 (表 3), 土壤 pH < 5.0 的样品有 396 件, 占总调查样品数量的 21.8%。一般情况下, 由于水热条件不同, 干旱区土壤 pH 要高于湿润区^[33], 而研究区土壤 pH 较低可能与大量施肥或者富含硫化物矿物氧化造成的土壤酸化有关。海南岛主体水热充足, 而研究区干旱缺水, 土壤淋溶速率低, 可溶性离子 Na⁺、Ca²⁺ 和 K⁺ 易沉积, 因此土壤中 Na₂O、CaO 和 TK 水平高于海南表层土壤整体水平, 而 Al₂O₃、TFe₂O₃ 和 MgO 含量相对偏低 (表 3), 反映了干旱气候条件对土壤化学成分的影响。此外, 土壤中 TN、TP 和 TK 含量相对偏高 (表 3), 也反映了农业活动对土壤化学组成的影响。

研究区土壤中 8 种重金属相关统计参数显示 (表 3), 重金属 $\omega(\text{As})$ 、 $\omega(\text{Cd})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Hg})$ 、 $\omega(\text{Ni})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 和 $\omega(\text{Zn})$ 的平均值分别为 22.7、0.128、33.4、14.5、0.032、9.32、32.5 和 43.3 mg·kg⁻¹, 除 Zn 外, 均高于海南岛表层土壤背景值 (表 3), 表明重金属存在不同程度的累积效应。对比《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018) 规定的筛选值, As、Cd、Cu 和 Pb 的超标率分别为 13.6%、6.5%、2.9% 和 2.1%, 其余 4 种重金属超标率均小于 0.6%。8 种重金属

的变异系数范围为 70.8% ~ 256.5%, 由低到高排序为: Cr < Pb < Ni < Cu < Zn < Hg < As < Cd, 均属于高度变异, 尤其是 As、Cd 和 Hg 的变异系数均超过 147%, 表现出更强的离散程度, 表明它们在土壤中的含量变化大, 受区域背景和人为因素等空间差异影响大。

3.2 土壤化学组成对重金属富集的影响

通过 Pearson 相关系数分析土壤中氧化物、TN、TP、TK、有机质和 pH 对重金属富集的影响, 结果见表 4。通常情况下, 土壤中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 比值越高, 土壤黏粒含量越高, 土壤质地越细^[36]。表 4 显示, 研究区土壤中 Al₂O₃ 与 8 种重金属呈显著正相关, SiO₂ 与 8 种重金属呈显著负相关, 重金属随着土壤 Al₂O₃ 增加而升高, 随着 SiO₂ 增加而降低, 表明土壤重金属富集与土壤黏粒和土壤质地密切相关, 这与前人的研究结果一致^[37]。土壤中 Al₂O₃ 一定程度上也反映出黏土矿物的含量, 伴随黏土矿物和有机质的增加, 土壤对重金属的吸附量也会增加。研究区土壤中 TN、TP 和 TK 与 8 种重金属呈显著正相关关系 (表 4), 有研究表明, 施用不同剂量有机肥, 会导致土壤重金属含量增加, 且随有机肥施用量的增加而增大^[38]。研究区土壤 TN 和 8 种重金属, TK 和 Pb 均具有较高的相关系数 ($r > 0.530$, $P < 0.01$), TP 和 8 种重金属也呈显著正相关关系 ($P < 0.01$), 表明土壤中 TN、TP、TK 的升高能促进重金属的富集。

土壤中 TFe₂O₃ 和 Mn 与 Cr、Ni、Cu 和 Zn 等元素也具有较高的相关系数 (表 4 和图 2), 表明这些重金属容易被富含 Fe、Mn 的矿物吸附或以类质同象进入矿物晶格中, 这是引起土壤重金属富集的主要因素^[37]。例如在中等酸性条件下, As 能以 (AsO₄)³⁻ 及其共轭酸的形式被吸附在含铁矿物表面, 或形成络合物形式与 MnFe₂O₄ 相结合^[37]。相比之下, 土壤 pH 与重金属的相关系数较小 (表 4), 表明研究区 pH 对重金属富集程度影响较弱。红壤相

对于其它土壤发生类型,通常具有较高的黏土矿物和铁锰结核,这些矿物不仅富含 Al、Fe、Mn 元素,重金属元素也异常富集^[33]. 研究区 8 种重金属元素与 Al₂O₃、TFe₂O₃、Mn 和有机质均为显著正相关关系(表 4),因此推测,研究区土壤含 Fe、Mn、Al 矿物和有机质是重金属富集的主要因素.

表 3 研究区土壤重金属及其它理化组成基本统计参数¹⁾

Table 3 Basic statistics of heavy metals and other physicochemical components in soils of the study area										
项目	pH	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
最小值	3.55	0.660	0.002	0.008	1.258	0.005	1.082	4.745	4.395	31.0
最大值	8.66	1161.3	7.821	201.1	169.9	1.273	125.8	423.4	1 077.3	5 019.1
平均值	5.72	22.7	0.128	33.4	14.5	0.032	9.32	32.5	43.3	366.2
中位值	5.64	8.66	0.069	26.0	9.64	0.024	6.07	30.5	33.0	247.6
变异系数	16.5	227.8	256.5	78.2	108.0	147.4	106.0	70.8	108.9	104.1
琼中 ^[26]	—	3.30	0.063	49.9	9.93	0.035	13.4	33.4	60.1	—
海南土壤背景 ^[30]	—	1.34	0.04	27.5	6.1	0.02	7.24	24.4	44.4	163.5
全国表层土壤背景 ^[34]	—	11	0.097	61	23	0.065	27	26	74	585
筛选值(GB 15618-2018) ^[35]	<5.5	40	0.3	150	50	1.3	60	70	200	—
	5.5~6.5	40	0.3	150	50	1.8	70	90	200	—
	6.5~7.5	30	0.3	200	100	2.4	100	120	250	—
	>7.5	25	0.6	250	100	3.4	190	170	300	—
项目	TN	TP	TK	有机质	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TFe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
最小值	0.06	0.07	0.98	0.78	1.41	0.04	n. d.	0.12	0.02	50.16
最大值	2.41	3.39	41.60	24.98	21.21	5.05	7.03	14.71	4.58	96.70
平均值	0.74	0.37	22.92	7.17	9.56	0.19	0.42	2.39	0.30	77.73
中位值	0.71	0.32	24.28	6.63	9.50	0.16	0.37	1.88	0.23	77.61
变异系数	49.1	61.8	45.6	50.3	41.5	99.2	109.3	77.1	87.9	9.9
琼中 ^[26]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
海南土壤背景 ^[30]	0.20	0.197	19.75	—	18.19	0.11	0.04	3.05	0.31	65.86
全国表层土壤背景 ^[34]	—	—	19.10	—	12.5	2.2	1.5	4.2	1.3	65
筛选值(GB 15618-2018) ^[35]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) $n=1\ 818$; “—”表示没有相关数据; 其中 pH 值无量纲,重金属单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,TN、TP、TK 和有机质单位为 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其余单位为%

表 4 半干旱区土壤重金属与理化组成相关系数¹⁾

Table 4 Pearson correlation coefficients between soil pH, chemical properties, and heavy metals								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
TN	0.554 **	0.552 **	0.726 **	0.643 **	0.619 **	0.693 **	0.530 **	0.698 **
TP	0.338 **	0.383 **	0.469 **	0.510 **	0.352 **	0.407 **	0.371 **	0.513 **
TK	0.275 **	0.268 **	0.326 **	0.205 **	0.243 **	0.211 **	0.682 **	0.395 **
Mn	0.629 **	0.646 **	0.704 **	0.676 **	0.418 **	0.753 **	0.399 **	0.711 **
有机质	0.564 **	0.548 **	0.723 **	0.650 **	0.614 **	0.704 **	0.478 **	0.680 **
pH	0.039 *	0.159 **	0.016	0.051 *	0.107 **	0.070 **	0.014	0.104 **
Al ₂ O ₃	0.615 **	0.527 **	0.785 **	0.640 **	0.478 **	0.716 **	0.720 **	0.754 **
CaO	0.327 **	0.473 **	0.419 **	0.409 **	0.396 **	0.417 **	0.466 **	0.521 **
TFe ₂ O ₃	0.736 **	0.623 **	0.961 **	0.849 **	0.511 **	0.912 **	0.526 **	0.833 **
MgO	0.695 **	0.618 **	0.898 **	0.792 **	0.530 **	0.881 **	0.549 **	0.852 **
Na ₂ O	0.252 **	0.258 **	0.309 **	0.146 **	0.206 **	0.189 **	0.577 **	0.329 **
SiO ₂	-0.638 **	-0.558 **	-0.839 **	-0.735 **	-0.480 **	-0.803 **	-0.580 **	-0.764 **

1) $n=1\ 818$; 除了 pH 值,均进行对数处理; ** 表示 $P<0.01$, * 表示 $P<0.05$

3.3 土壤重金属污染程度

以海南岛表层土壤重金属含量为背景值,计算地累积指数[图 3(a)],结果表明,研究区土壤主要受到 As 污染,其次为 Cd 和 Cu,其余重金属污染程度较低. 其中 As 元素中度污染、中度至重度污染和重度污

染级别以上的比例分别为 28.4%、25.7% 和 28.5%; Cd 元素中度污染、中度至重度污染和重度污染级别以上的比例分别为 14.5%、5.2% 和 3.4%; Cu 元素中度污染、中度至重度污染和重度污染级别以上的比例分别为 14.1%、5.0% 和 1.5%.

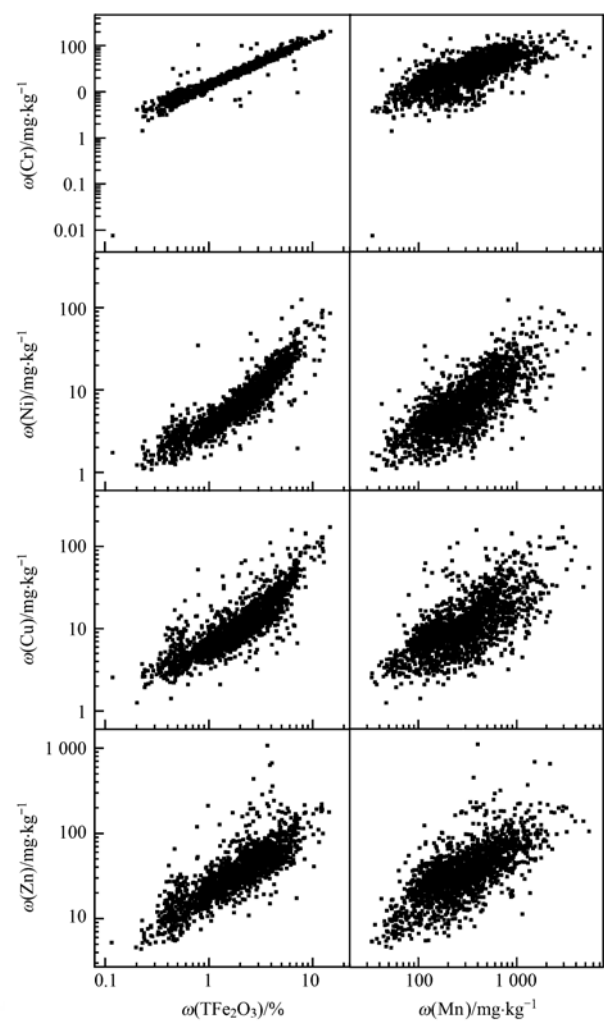


图2 土壤 TFe_2O_3 和 Mn 与 Cr、Ni、Cu 和 Zn 含量散点图

Fig. 2 Scatter diagrams of TFe_2O_3 , Mn, Cr, Ni, Cu, and Zn in soils

潜在生态风险结果显示[图3(b)],EI 中位值由大到小依次为: As (64.6) > Cd (51.9) > Hg (47.0) > Cu(7.9) > Pb(6.2) > Ni(4.2) > Cr(1.9) > Zn(0.74), 平均值降序排序与中位值一致, 表明 As、Cd 和 Hg 是研究区重要的风险元素. 其中, As、Cd 和 Hg 中等生态风险级别以上的比例分别为 73.3%、66.9% 和 61.3%, 其余 5 种重金属在置信区间内均表现为低生态风险. 29.4% 的土壤点位 RI 值大于 300, 表现为强生态风险级别以上. 这部分土

壤中 As 是主要贡献者, 平均贡献率为 50.1%. 因此, 研究区内土壤存在 As 污染, 这也导致大量的土壤样品存在较强的重金属潜在生态风险, 需要引起关注.

3.4 土壤重金属健康风险评价

基于经口、皮肤和呼吸摄入重金属的健康风险评价模型通常用于场地(建设用地)土壤的风险评估, 但近些年广泛运用于矿区^[14]、工业区^[39]和农用地^[22,31]土壤的健康风险评价. 研究区土壤非致癌风险评价结果显示[图3(c)], 成人 HI 值在置信区间内小于 1, 表明重金属对成人不存在非致癌风险. 对于儿童, 少量样品点 As 的 HI 值大于 1, 需要引起注意. 致癌风险结果表明, 重金属对成人的致癌风险处于可接受水平. 对于儿童, As、Cr 和 Ni 的致癌风险(CR)平均值大于 1×10^{-4} , 存在致癌风险, Cd 和 Pb 为可接受水平[图3(d)]. 由于儿童特殊的生理和行为特征, 他们对单位重量污染物的作用更敏感, 在游戏和散步过程中更容易摄入含重金属的土壤微粒而增加暴露风险^[40]. 此外, 致癌风险模型是基于人体经消化吸收、皮肤吸收和呼吸摄入重金属微粒所建立的风险模型, 其结果直接取决于土壤重金属含量, 而风险模型中各系数的参考值却能够很大程度上影响模型结果. 研究区土壤中 As、Cr 和 Ni 的中位值均低于全国土壤背景值(表 3), 对儿童却存在不可接受的致癌风险, 这表明致癌风险模型中相关参数在农用地健康风险评价过程中需要调整, 或者说全世界范围内土壤中 As、Cr 和 Ni 对儿童普遍存在不可接受的致癌风险.

3.5 土壤污染源识别与分布

重金属的相关性分析能够初步判断它们是否具有同源性, 为重金属来源提供信息. 本文采用 Pearson 相关系数表示重金属间的相关性, 结果见表 5. Cr、Cu、Ni、Zn 和 Cd 这 5 种重金属间具有较高的相关系数, Pb 和 Cd 也具有较高的相关系数, 均为显著正相关关系, 表明它们可能有相似的来源. 而 As、Hg 和其它重金属相关系数相对较小, 表明 As 和 Hg 各自具有不同的来源.

表 5 土壤重金属含量相关性分析¹⁾

Table 5 Pearson correlation matrix for the heavy metal concentrations in soil samples

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
Cd	0.341 **						
Cr	0.457 **	0.272 **					
Cu	0.426 **	0.263 **	0.826 **				
Hg	0.358 **	0.220 **	0.164 **	0.165 **			
Ni	0.454 **	0.257 **	0.888 **	0.771 **	0.142 **		
Pb	0.402 **	0.609 **	0.254 **	0.193 **	0.241 **	0.155 **	
Zn	0.617 **	0.690 **	0.528 **	0.479 **	0.515 **	0.483 **	0.605 **

1) ** 表示 $P < 0.01$

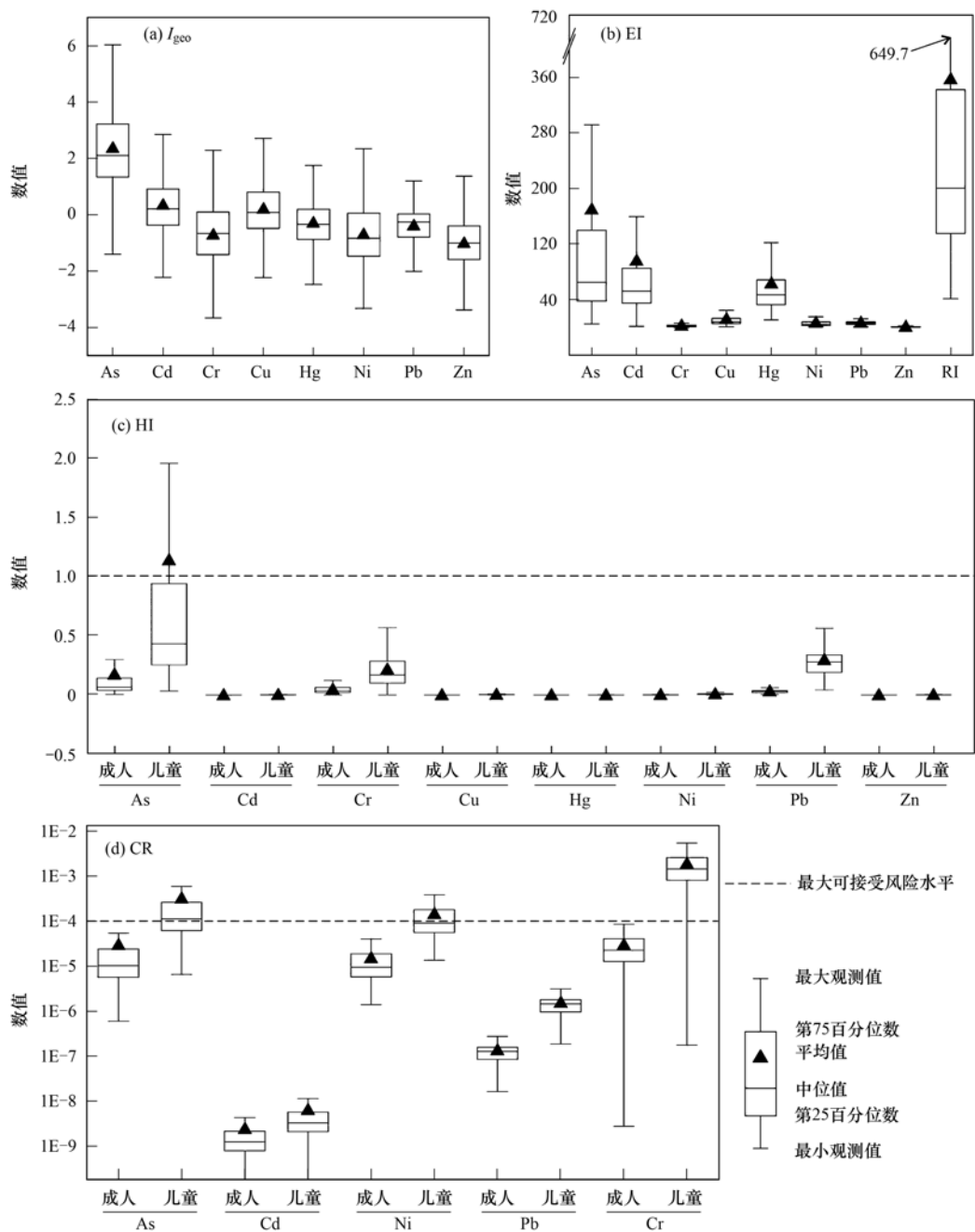


图 3 土壤样品重金属 I_{geo} 、EI、HI 和 CR 指标

Fig. 3 The I_{geo} , EI, HI, and CR values of heavy metals in soil samples

PMF 模型是美国环保署基于主成分分析法建立的受体模型,是识别和定量分析土壤中重金属主要来源的有效工具. Wang 等^[2]介绍了该模型的原理和操作方法. 在本文中, 8 种重金属的信号强度均设置为强,信噪比(S/N)大于 2.0,说明研究中的变量是可靠的. 将因子数设置在 3~5 之间,使用随机的初始点运算 20 次,对比不同结果,选取最小最稳定的 Q 值,以获得最佳因子个数. 当选取 4 个因子时,绝大部分样品残差位于 $-3 \sim 3$ 之间,As、Cr、Cu、Hg、Ni 和 Pb 的 r^2 均大于 0.78,表明 PMF 模型的结果是合理的. 东方市半干旱区土壤样品中重金属的来源及其贡献如图 4 和图 5 所示. 各因子的贡

献率大小依次为: 因子 3 (45.2%) > 因子 4 (22.9%) > 因子 1 (16.4%) > 因子 2 (15.5%). 因子 1 中 Hg 占据绝对优势载荷,贡献率为 87.0%,其次为 Cd (18.3%). 因子 2 中 As 的载荷量最大,贡献率为 83.6%,其它重金属贡献率较低. 因子 3 为污染源的主要控制因子,主要由 Ni (94.4%)、Cu (86.5%)、Cr (81.7%)、Zn (55.6%) 和 Cd (33.8%) 构成. 因子 4 以 Pb (89.6%) 的载荷量最大,其次为 Cd,贡献率为 34.1%.
为了更好地识别重金属的来源与分布,通过普通克里格法对 PMF 各因子得分进行空间插值,获取各因子的空间分布(图 6). 因子 1 中以 Hg 为主要载

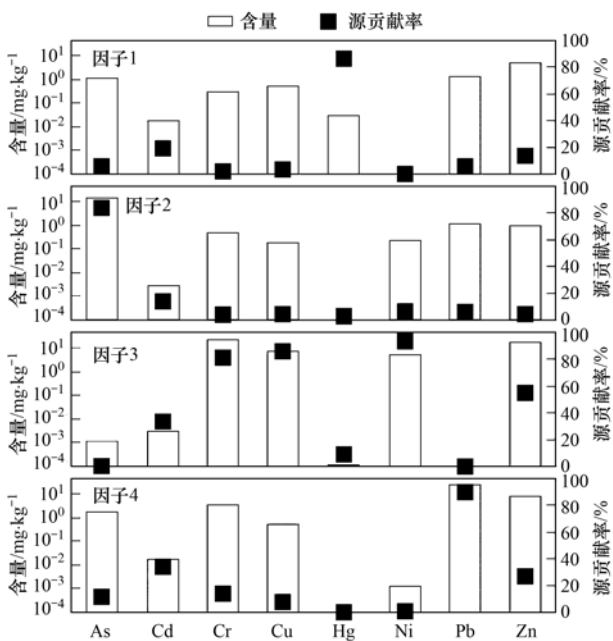


图4 通过 PMF 模型获得研究区土壤重金属污染源成分谱
Fig. 4 Source profiles and source contributions of soil heavy metals in the study area from PMF

荷,有研究表明,全球约 60%~80% 的汞来自人为排放^[41].工业活动过程中如燃煤发电、石油生产和废弃物燃烧等均会增加 Hg 的排放,并通过大气干湿沉降进入农业土壤^[3,22,42].因此,有研究者将土壤中 Hg 的累积与人类城市化进程相关联^[43].如图 6 所示,因子 1 的高载荷点多分布在西侧沿海平原一带,此处人口相对密集、存在一定的工业基础.在研究区的中部,发现小面积的点源污染,结合土壤中 Hg 的高变异性(CV = 147%),因子 1 应表示与工业活动有关的人为排放源.

因子 2 以 As 的载荷量最大,贡献率为 83.6%.工业排放^[22]和农业活动^[2,3]均会导致土壤中 As 的富集,其中后者在农用地中被广泛报道.图 6 显示,

因子 2 高载荷点大面积分布在研究区东侧低矮丘陵一带.经过实际调查,东侧土壤由于长期干旱缺少降雨,多发育燥红壤,加之昼夜温差较大,土地以种植芒果为主,几乎不存在工业基地.据报道,海南岛芒果园年平均施肥量为 695.32 kg·hm⁻²^[44],长期的施肥和除虫活动易导致 As 的累积^[2,3].此外,由于区域性的缺水环境,果树更需要高强度的人工灌溉,这也可能导致重金属的累积.因此,因子 2 应表示农业活动来源.

因子 3 为污染源的主要控制因子,主要由 Ni (94.4%)、Cu (86.5%)、Cr (81.7%)、Zn (55.6%) 和 Cd (33.8%) 构成.有研究表明,土壤中的 Cr 和 Ni 可以来自农业活动、工业活动和成土母质及其风化过程^[3,45,46],其中,大范围内 Cr、Ni 和 Cu 的来源多与成土母质相关^[22,47,48].相比于 As 和 Cd,本研究土壤中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 的含量更接近背景值(表 3),同时受控于土壤中含 Fe、Mn、Al 矿物,表明它们主要来自成土母质.此外,因子 3 贡献率在空间分布图中具有丘陵区高、平原区低的特点(图 6),也表明这些重金属受到区域背景影响.结合本文研究,可以将因子 3 定义为与成土母质和成土过程中产生大量含 Fe、Mn、Al 矿物有关的自然来源.

因子 4 以 Pb (89.6%) 的载荷量最大,其次为 Cd,贡献率为 34.1%.研究区气候干旱,为增加农作物产量,常采用地膜覆盖的方式来保持土壤中的水份. Pb 常作为热稳定剂添加到地膜中,由于缺乏回收措施,会导致土壤的 Pb 污染^[2].同时,肥料也是我国农业土壤中 Pb 的重要来源^[22],赵文等^[49]对海南商品有机肥分析结果显示,肥料中的 Pb 要高于海南岛土壤背景,而 Hg、Cr 和 Ni 则相反.此外,汽车尾气曾是土壤中 Pb 的主要来源^[15,23],尽管 2000 年以后,我国禁止生产和销售含有四乙基铅的汽油,但

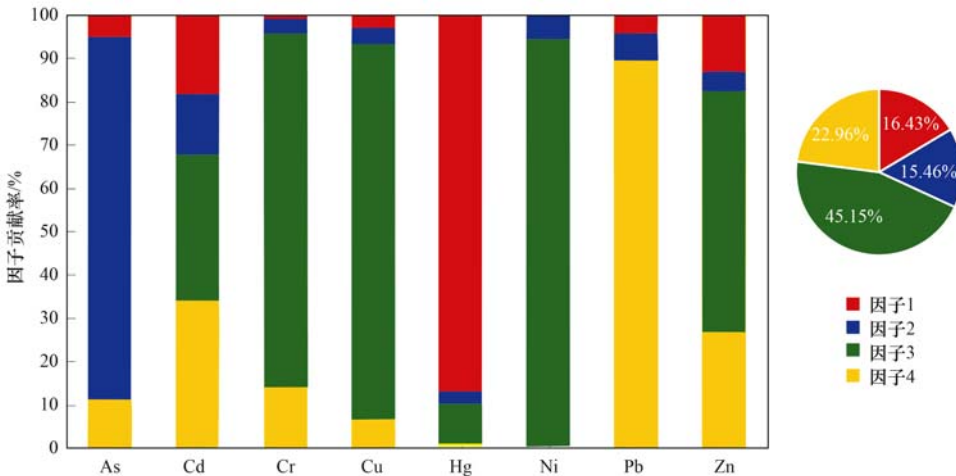


图5 研究区土壤重金属污染源成分谱

Fig. 5 Factor profiles of heavy metal sources identified by PMF

由于 Pb 的半衰期长达数百年,土壤中 Pb 的残留量仍然较高.因此,研究区土壤中的 Pb 可以来自农业活动和机动车尾气. Cd 在因子 4 中也有较大的载荷, Cd 被认为与农业活动密切相关,化肥、杀虫剂的使用和污水灌溉都会增加 Cd 的含量^[2,22].图 6 显示,因子 4 的高载荷点多分布在研究区东侧种植园,

农产品收获季节,会有大量高排放厢式货车来往于该区域,为土壤重金属提供了来源.因此,因子 4 应该表示农业生产和机动车尾气的混合源. PMF 与相关分析在重金属来源分类具有相似的结果,但 PMF 能够有效量化污染物来源.因此,将 PMF 与相关分析结合,能够有效识别重金属来源.

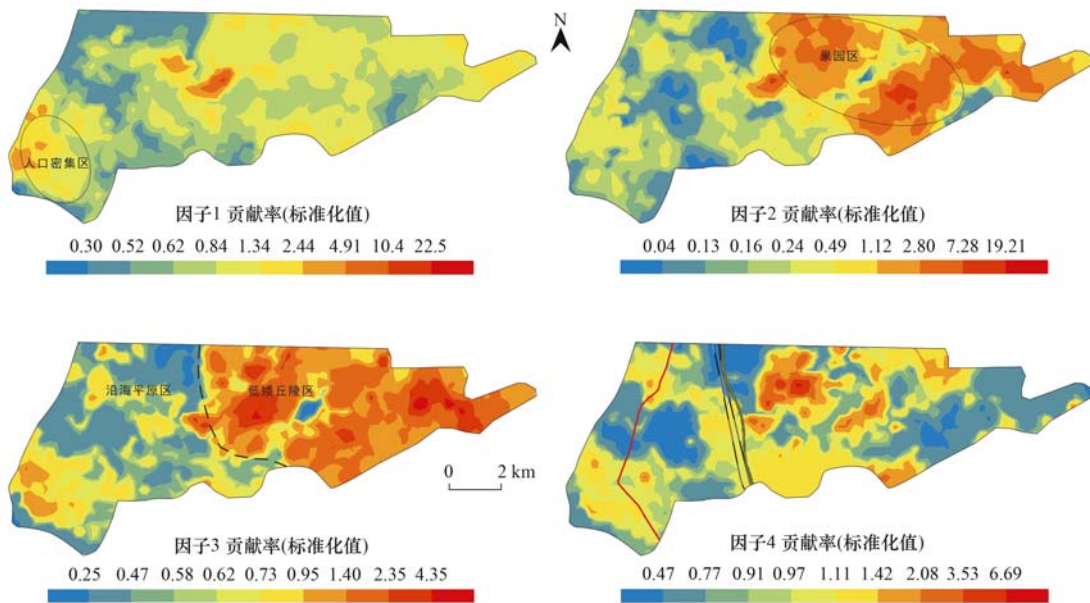


图 6 PMF 影响因子空间分布
Fig. 6 Kriging interpolation of PMF-factors

4 结论

(1)在海南岛半干旱区,农用地土壤中除 Zn 之外,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni 和 Pb 平均含量均高于海南岛土壤背景值,这与土壤中富含 Fe、Mn、Al 和有机质密切相关.

(2)依据国家土壤污染风险筛选值,研究区农用地土壤中 As、Cd、Cu 和 Pb 的超标率分别为 13.6%、6.5%、2.9%和 2.1%,Cr、Ni、Zn 和 Hg 的超标率均小于 0.6%. I_{geo} 结果表明,研究区农业土壤主要受到 As 的污染,其次为 Cd 和 Cu,中度污染以上样品分别占 82.7%、23.1%和 20.6%;EI 指数表明,土壤中 As、Cd 和 Hg 为主要风险元素;RI 指数显示,29.4%的样品为强生态风险级别以上,其中 As 是其主要贡献者.因此,在海南岛半干旱区开展农业活动,应注意 As 的污染防控.

(3)人体健康风险评估表明,研究区土壤重金属对成人不会产生非致癌风险和致癌风险.重金属对儿童不存在非致癌风险,但 As、Cr 和 Ni 存在一定的致癌风险.因此,儿童在农用地嬉戏时,应该注意土壤污染物的防范.

(4)PMF 模型源识别结果显示,研究区重金属主要有 4 种来源. Hg 主要来源于工业排放; As 主要

来源于农业生产活动; Ni、Cu、Cr 和 Zn 来自于成土母质和成土过程中产生大量含 Fe、Mn 和 Al 矿物有关的自然来源; Pb 和 Cd 来自农业生产和机动车尾气的混合源.其中自然来源为土壤重金属的主要来源.

致谢:本次样品采集工作由河北省区域地质调查院的申晋青和杨瑞工程师等协助完成,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] Pourret O, Bollinger J C. "Heavy metal"-What to do now: To use or not to use? [J]. Science of the Total Environment, 2018, **610-611**: 419-420.
- [2] 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.
- [3] Fei X F, Lou Z H, Xiao R, et al. Contamination assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soil through the synthesis of PMF and GeogDetector models [J]. Science of the Total Environment, 2020, **747**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141293.
- [4] 国土资源部中国地质调查局. 中国耕地地球化学调查报告 (2015 年) 发布 [EB/OL]. https://www.cgs.gov.cn/xwl/ddyw/201603/t20160309_302254.html, 2015-06-25.
- [5] Oubane M, Khadra A, Ezzari A, et al. Heavy metal accumulation and genotoxic effect of long-term wastewater irrigated peri-urban agricultural soils in semiarid climate [J]. Science of the Total Environment, 2021, **794**, doi: 10.1016/j.

- scitotenv. 2021. 148611.
- [6] Mukherjee I, Singh U K, Singh R P, *et al.* Characterization of heavy metal pollution in an anthropogenically and geologically influenced semi-arid region of east India and assessment of ecological and human health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **705**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2019. 135801.
- [7] Wang H X, Li X M, Chen Y, *et al.* Geochemical behavior and potential health risk of heavy metals in basalt-derived agricultural soil and crops: A case study from Xuyi County, eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **729**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2020. 139058.
- [8] Geng N, Wu Y C, Zhang M, *et al.* Bioaccumulation of potentially toxic elements by submerged plants and biofilms: A critical review [J]. *Environment International*, 2019, **131**, doi: 10.1016/j.envint. 2019. 105015.
- [9] Lu A X, Li B R, Li J, *et al.* Heavy metals in paddy soil-rice systems of industrial and township areas from subtropical China: Levels, transfer and health risks [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, **194**: 210-217.
- [10] Kim H S, Kim Y J, Seo Y R. An Overview of carcinogenic heavy metal: molecular toxicity mechanism and prevention [J]. *Journal of Cancer Prevention*, 2015, **20**(4): 232-240.
- [11] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river [J]. *GeoJournal*, 1969, **2**(3): 109-118.
- [12] Wang A T, Wang Q, Li J, *et al.* Geo-statistical and multivariate analyses of potentially toxic elements' distribution in the soil of Hainan Island (China): A comparison between the topsoil and subsoil at a regional scale [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, **197**: 48-59.
- [13] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [14] 成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 等. 浙中典型硫铁矿农区农田土壤重金属含量特征及健康风险 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 442-453.
- Cheng X M, Sun B B, Wu C, *et al.* Heavy metal concentration characteristics and health risks of farmland soils in typical pyrite mining area of the central Zhejiang province, China [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 442-453.
- [15] Chai L, Wang Y H, Wang X, *et al.* Pollution characteristics, spatial distributions, and source apportionment of heavy metals in cultivated soil in Lanzhou, China [J]. *Ecological Indicators*, 2021, **125**, doi: 10.1016/j.ecolind. 2021. 107507.
- [16] Ma X L, Zuo H, Tian M J, *et al.* Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 264-272.
- [17] Zhang L, McKinley J, Cooper M, *et al.* A regional soil and river sediment geochemical study in Baoshan area, Yunnan province, southwest China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, **217**, doi: 10.1016/j.gexplo. 2020. 106557.
- [18] 程芳, 程金平, 桑恒春, 等. 大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1062-1066.
- Cheng F, Cheng J P, Sang H C, *et al.* Assessment and correlation analysis of heavy metals pollution in soil of Dajinshan island [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(3): 1062-1066.
- [19] Wang Y T, Guo G H, Zhang D G, *et al.* An integrated method for source apportionment of heavy metal (loid)s in agricultural soils and model uncertainty analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **276**, doi: 10.1016/j.envpol. 2021. 116666.
- [20] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4197-4209.
- Zhang F G, Peng M, Wang H Y, *et al.* Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, Southwestern, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4197-4209.
- [21] 车秀芬, 张京红, 黄海静, 等. 海南岛气候区划研究 [J]. *热带农业科学*, 2014, **34**(6): 60-65, 70.
- Che X F, Zhang J H, Huang H J, *et al.* Climate regionalization in Hainan Island [J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2014, **34**(6): 60-65, 70.
- [22] Liu H W, Zhang Y, Yang J S, *et al.* Quantitative source apportionment, risk assessment and distribution of heavy metals in agricultural soils from southern Shandong Peninsula of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **767**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2020. 144879.
- [23] Liao S Y, Jin G Q, Khan M A, *et al.* The quantitative source apportionment of heavy metals in peri-urban agricultural soils with UNMIX and input fluxes analysis [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **21**, doi: 10.1016/j.eti. 2020. 101232.
- [24] Cheshmazar E, Arfacinia H, Karimyan K, *et al.* Dataset for effect comparison of irrigation by wastewater and ground water on amount of heavy metals in soil and vegetables: Accumulation, transfer factor and health risk assessment [J]. *Data in Brief*, 2018, **18**: 1702-1710.
- [25] Balkhair K S, Ashraf M A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2016, **23**(1): S32-S44.
- [26] 高健翁, 龚晶晶, 杨剑洲, 等. 海南岛琼中黎母山—湾岭地区土壤重金属元素分布特征及生态风险评价 [J]. *地质通报*, 2021, **40**(5): 807-816.
- Gao J W, Gong J J, Yang J Z, *et al.* Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metal pollution in the soil of Limu Mountain-Wanling Town, Qiongzong, Hainan Province [J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, **40**(5): 807-816.
- [27] 李雪, 李佳桐, 孙宏飞, 等. 琼北农田土壤重金属水平及潜在生态风险 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(11): 2248-2256.
- Li X, Li J T, Sun H F, *et al.* The levels and potential ecological risk of heavy metals in farmland soils in Northern Hainan Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(11): 2248-2256.
- [28] 张勤, 白金峰, 王烨. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统 [J]. *地学前缘*, 2012, **19**(3): 33-42.
- Zhang Q, Bai J F, Wang Y. Analytical scheme and quality monitoring system for China Geochemical Baselines [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, **19**(3): 33-42.
- [29] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范 [S].
- [30] 傅杨荣, 杨奕, 何玉生, 等. 中华人民共和国多目标区域地球化学调查报告-海南岛 [R]. 2008.
- [31] Liu H W, Wang H Y, Zhang Y, *et al.* Risk assessment, spatial distribution, and source apportionment of heavy metals in Chinese surface soils from a typically tobacco cultivated area [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(17): 16852-16863.
- [32] USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites [R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 2002.

- [33] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- [34] 迟清华. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [35] 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].
- [36] Makabe S, Kakuda K I, Sasaki Y, *et al.* Relationship between mineral composition or soil texture and available silicon in alluvial paddy soils on the Shounai Plain, Japan[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2009, **55**(2): 300-308.
- [37] 杨琼, 杨忠芳, 张起钻, 等. 中国广西岩溶地质高背景区土壤-水稻系统 Cd 等重金属生态风险评价[J]. *中国科学: 地球科学*, 2021, **51**(8): 1317-1331.
Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, *et al.* Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the karst areas with high geochemical background of Guangxi, China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2021, **64**(7): 1126-1139.
- [38] 李可, 谢厦, 孙彤, 等. 鸡粪有机肥对设施菜地土壤重金属和微生物群落结构的影响[J]. *生态学报*, 2021, **41**(12): 4827-4839.
Li K, Xie S, Sun T, *et al.* Effects of organic fertilizers from chicken manure on soil heavy metals and microbial community structure in facility vegetable soil [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, **41**(12): 4827-4839.
- [39] 尹伊梦, 赵委托, 黄庭, 等. 电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 916-926.
Yin Y M, Zhao W T, Huang T, *et al.* Distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in a soil-rice system in an e-waste dismantling area [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 916-926.
- [40] Timofeev I, Koshcheva N, Kasimov N. Health risk assessment based on the contents of potentially toxic elements in urban soils of Darkhan, Mongolia [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **242**: 279-289.
- [41] Liu R H, Wang Q C, Lu X G, *et al.* Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiaoxing'an Mountain, northeastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2003, **124**(1): 39-46.
- [42] 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.
- [43] 何玉生. 海口城市土壤重金属污染特征与生态风险评估[J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(2): 421-428.
He Y S. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in Haikou urban soils [J]. *Journal of Ecology*, 2014, **33**(2): 421-428.
- [44] 何翠翠, 冯焕德, 魏志远, 等. 海南岛芒果园施肥现状调查及土壤养分状况分析[J]. *热带作物学报*, 2018, **39**(12): 2336-2342.
He C C, Feng H D, Wei Z Y, *et al.* Investigation of current situation of fertilization and analysis of soil nutrients of mango orchard in Hainan Island [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2018, **39**(12): 2336-2342.
- [45] Chen X D, Lu X W. Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in topsoil from an area in Xi'an City, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **151**: 153-160.
- [46] Men C, Liu R M, Wang Q R, *et al.* The impact of seasonal varied human activity on characteristics and sources of heavy metals in metropolitan road dusts [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **637-668**: 844-854.
- [47] Lv J S. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 72-83.
- [48] Zhang X W, Wei S, Sun Q Q, *et al.* Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **159**: 354-362.
- [49] 赵文, 潘运舟, 兰天, 等. 海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析[J]. *环境化学*, 2017, **36**(2): 408-419.
Zhao W, Pan Y Z, Lan T, *et al.* Analysis of heavy metals and antibiotics content in Hainan commercial organic fertilizers [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(2): 408-419.

CONTENTS

Regionalization and Analysis of PM _{2.5} and O ₃ Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data	LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, <i>et al.</i> (4293)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter	PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4305)
Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation	CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, <i>et al.</i> (4316)
Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhai and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution	ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, <i>et al.</i> (4327)
Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System	QIU Hao, LIU Dan-tong, WU Yang-zhou, <i>et al.</i> (4338)
Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes	MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, <i>et al.</i> (4348)
Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter	CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (4357)
Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai	LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, <i>et al.</i> (4367)
Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018	FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong (4380)
Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target	XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, <i>et al.</i> (4392)
Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration	ZHENG Hang, YE A-zhong (4401)
Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism	BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, <i>et al.</i> (4408)
Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years	JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, <i>et al.</i> (4419)
Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin	FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, <i>et al.</i> (4430)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors	ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, <i>et al.</i> (4440)
Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4449)
Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River	LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (4459)
Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing	WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru (4470)
Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors	OUYANG Tian, ZHAO Lu, JI Lu-lu, <i>et al.</i> (4480)
Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai	ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, <i>et al.</i> (4489)
Effects of Nutrients on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and Bacteria in the Phycosphere	LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, <i>et al.</i> (4502)
Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms	WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, <i>et al.</i> (4511)
Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol	YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (4522)
Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge: ARGs and Potential Hosts	ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, <i>et al.</i> (4536)
Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo	CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, <i>et al.</i> (4545)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake	ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, <i>et al.</i> (4556)
Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector	GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, <i>et al.</i> (4566)
Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils	CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, <i>et al.</i> (4578)
Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island	YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, <i>et al.</i> (4590)
Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary	ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, <i>et al.</i> (4601)
Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China	YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, <i>et al.</i> (4613)
Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province	CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (4622)
Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, <i>et al.</i> (4630)
Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin	LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, <i>et al.</i> (4639)
Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of <i>Caragana korshinskii</i> Plantation in the Loess-Hilly Region	SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, <i>et al.</i> (4648)
Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis	JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4658)
Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil	FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, <i>et al.</i> (4669)
Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil	ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao (4679)
Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in <i>Koelerutera paniculata</i>	XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, <i>et al.</i> (4687)
Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO ₂ @FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement	YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, <i>et al.</i> (4697)
Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility	HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, <i>et al.</i> (4706)
Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils	CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, <i>et al.</i> (4716)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System	CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, <i>et al.</i> (4725)
Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvio-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China	LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, <i>et al.</i> (4735)
Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, <i>et al.</i> (4745)
Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvio-aquic Soil	MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, <i>et al.</i> (4755)
Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, <i>et al.</i> (4765)
Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) and on the Soil Bacterial Community Structure	LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, <i>et al.</i> (4779)
Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting	LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, <i>et al.</i> (4789)