

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析 张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)

我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价 杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)

基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络 乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)

城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市区为例 陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)

天津市“十三五”期间 PM_{2.5} 减排效果评估 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)

清洁取暖对保定市采暖期 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的影响 罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关健, 郭志强, 李博文 (3063)

南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)

大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响 汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)

热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (3089)

基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析 林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)

2016~2020 年成都市控制 PM_{2.5} 和 O₃ 污染的健康效益评价 张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)

深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析 刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗攻 (3117)

贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单 王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)

西安市大气降水的主要化学组分及其来源 周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)

宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源 刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)

雅鲁藏布江水化学演变规律 江平, 张全发, 李思悦 (3165)

无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)

太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价 罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)

北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估 蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)

氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程 郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)

淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估 武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)

西宁市浅层地下水化学特征及形成机制 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)

叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价 闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)

密云水库细菌群落组成结构及影响因素 陈颖, 王佳文, 梁恩航, 陈倩 (3247)

可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径 许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)

纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)

高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制 张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)

铜改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定 何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)

城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素 张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)

基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响 符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)

我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估 黄静文, 刘磊, 顾晓元, 凌超普 (3321)

气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析 金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩茹, 陈明利 (3329)

基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量 丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)

河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征 孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)

乌梁素海东部流域非生长季草地土壤细菌群落结构的垂向差异 李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)

芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局 毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)

植被类型对黄土高原露天采区复垦土壤碳循环功能基因的影响 赵蛟, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)

施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响 姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)

甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响 朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)

生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N₂O 排放及其功能基因的影响 陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)

覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响 蒋洪雨, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)

不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响 穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)

基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析 陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)

云南 5 城市道路扬尘 PM_{2.5} 中重金属含量表征及健康风险 韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)

兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价 李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)

PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例 高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)

基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)

PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析 王美华 (3509)

三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价 刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)

皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准 刘海, 魏伟, 潘海, 宋阳, 靳磊, 李建设, 叶林, 黄健敏 (3531)

张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析 安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)

滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价 汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)

矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析 魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)

基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析 卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)

不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险 祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)

山东省典型灌溉区土壤-小麦重金属健康风险评估 王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)

基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测 牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)

《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)

张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析

安永龙^{1,2}, 殷秀兰^{1*}, 李文娟¹, 金爱芳¹, 鲁青原¹

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 北京市生态地质研究所, 北京 102218)

摘要: 以张家口市万全区某蔬菜种植区土壤为研究对象, 采集 132 件表层和 80 件深层土壤样品, 测试分析 As、Cd、Cr、Hg、Cu、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属元素含量以及 Cr 和 Ni 赋存形态。综合应用地统计学分析和 PMF 受体模型, 并结合 3 种重金属污染评价方法, 摸清了研究区土壤重金属空间分布特征、重金属污染程度和垂向上 Cr 和 Ni 赋存形态的分布情况, 探析了土壤重金属污染源和贡献率。结果表明, 表层土壤重金属 Cd 和 Pb 含量平均值均高于河北省土壤背景值, 表层土壤 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 和 Zn 空间分布特征存在相似性。地累积指数法表明研究区以无污染为主, 分布少量轻污染点, 以 Cd 污染点居多; 富集因子法表明研究区主要以无-弱污染为主, 各元素均存在中污染情况, 背景区显著污染元素为 As、Pb 和 Hg, 重点区中显著污染元素为 Cd; 潜在生态风险指数法表明研究区以轻污染为主, 局部分布“中”和“强”风险点, 背景区 Hg 存在“很强”风险点, 重点区 Cd 存在“很强”风险点。这 3 种评价结果表明背景区以 Cd 和 Hg 污染为主, 而重点区则以 Cd 污染为主。垂向土壤赋存形态研究表明 Cr 以残渣态(F4)为主, 可氧化态(F3)为辅, 垂向以表聚型为主, 以弱迁移型为辅, 而 Ni 以残渣态(F4)为主, 以可还原态(F2)为辅, 垂向以强迁移型为主, 以弱迁移型为辅。表层土壤重金属来源共分 3 类, Cr、Cu 和 Ni 主要来自自然地质背景源, 贡献率分别为 66.9%、66.9% 和 76.1%; As、Cd、Pb 和 Zn 主要来自人为活动源, 贡献率分别为 77.38%、59.2%、83.5% 和 59.5%; Hg 主要来自大气干湿沉降, 贡献率为 87.8%。

关键词: 种植区; 土壤重金属; 赋存形态; 来源分析; 正定矩阵因子分解法 (PMF)

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3544-18 DOI: 10.13227/j.hjcx.202208070

Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City

AN Yong-long^{1,2}, YIN Xiu-lan^{1*}, LI Wen-juan¹, JIN Ai-fang¹, LU Qing-yuan¹

(1. China Institute of Geo-environmental Monitoring, Beijing 100081, China; 2. Beijing Institute of Ecological Geology, Beijing 102218, China)

Abstract: Taking the soil of a vegetable planting area in Wanquan District of Zhangjiakou City as the research object, 132 surface and 80 deep soil samples were collected to test and analyze the contents of eight heavy metals such as As, Cd, Cr, Hg, Cu, Ni, Pb, and Zn and the occurrence forms of Cr and Ni. By applying geostatistical analysis and the PMF receptor model and combining three heavy metal pollution evaluation methods, the spatial distribution characteristics of soil heavy metals in the study area, the degree of heavy metal pollution, and the distribution of Cr and Ni fugitive forms in the vertical layer were clarified, and the sources and contribution rates of soil heavy metal pollution were analyzed. The results showed that the average contents of Cd and Pb in surface soils were higher than the background values of soils in Hebei Province, and the spatial distribution characteristics of Cr, Ni, Cu, Cd, Pb, and Zn in surface soils were similar. The ground accumulation index method showed that the study area was mainly free of pollution, with a small number of lightly polluted sites, and most of them were polluted with Cd. The enrichment factor method showed that the study area was mainly free-weakly polluted, with medium pollution of all elements; the significantly polluted elements in the background area were As, Pb, and Hg, and the significantly polluted element in the key area was Cd. The potential ecological risk index method showed that the study area was mainly lightly polluted, with local distribution. The potential ecological risk index method showed that the study area was mainly lightly polluted, with a local distribution of “medium” and “strong” risk points, with “very strong” risk points for Hg in the background area and “very strong” risk points for Cd in the focus area. These three evaluation results indicated that the background area was dominated by Cd and Hg pollution, whereas the focus area was dominated by Cd pollution. The study on the fugitive morphology of vertical soil showed that Cr was dominated by the residue state (F4) and supplemented by the oxidizable state (F3), and the vertical direction was dominated by the surface aggregation type and supplemented by the weak migration type. Ni was dominated by the residue state (F4) and supplemented by the reducible state (F2), and the vertical direction was dominated by the strong migration type and supplemented by the weak migration type. The sources of heavy metals in the surface soil were divided into three categories; Cr, Cu, and Ni were mainly from natural geological background sources. The contributions of Cr, Cu, and Ni were 66.9%, 66.9%, and 76.1%, respectively. As, Cd, Pb, and Zn were mainly from anthropogenic sources, with contributions of 77.38%, 59.2%, 83.5%, and 59.5%, respectively. Hg was mainly from dry and wet atmospheric deposition, with a contribution of 87.8%.

Key words: planting areas; soil heavy metals; fugitive morphology; source apportionment; positive matrix factorization (PMF)

随着国家农业生产水平及生态环境治理能力的不断提高,土壤重金属已经成为研究生态环境的一个成熟性地球化学指标。因其来源广、难迁移、易累积的特性增加了土壤保护与修复工作的难度^[1-4],同时因其高毒性、易潜伏和可致病,引起社会相关领域的高度重视和广泛关注^[5-8]。多数情

况下,土壤中重金属元素主要遵循单向链式迁移

收稿日期: 2022-08-08; 修订日期: 2022-08-26

基金项目: 北京市土地质量生态地球化学监测网运行项目 (11000022T000000439575); 国家级地质环境监测与预报项目 (121201014000150003)

作者简介: 安永龙(1988~),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为土壤环境质量评价, E-mail: aylzfj@163.com

* 通信作者, E-mail: 877966661@qq.com

规律即“成土母岩-成土母质-土壤-植物-动物”,可以看出土壤是植物体内重金属富集的重要来源,其含量一旦超标会直接影响人类健康和生态平衡,业界称之为“化学定时炸弹”。另外,由于土壤中重金属长期累积,我国不少农用地因重金属含量不符合国家安全用地标准而改做它用,大大降低了土地的固有属性和使用价值^[9~12]。因此,土壤重金属成为国土空间用途管制和生态保护修复的一项重要参考指标。

目前,众多学者致力于土壤重金属来源研究,已经从以往简单的定性研究转化为土壤定量源解析,受体模型则是定量确定各类污染源贡献率的一种源解析方法,正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)属于受体模型中应用较为广泛的一种。于林松等^[13]通过对姜湖贡米产地土壤中 8 种重金属元素进行测试分析,利用富集因子法和 PMF 进行定量源解析,结果表明产地土壤中重金属主要来源以自然源、农业源、混合源和燃煤源为主,贡献率分别为 30.9%、24.2%、35.4% 和 9.5%;陈航等^[14]以铜山矿区周边农田土壤重金属为研究对象,利用 PMF 模型和 IDW 插值相结合的方法进行源解析和空间分布特征研究,发现农田周边以农药使用和矿业开发排放混合源、农业活动和自然母质混合源、化石燃料释放和农业活动混合源、矿业开发排放源、交通运输和自然母质等 5 个因素混合源,贡献率分别为 18.79%、22.02%、15.57%、11.06% 和 32.51%;黄华斌等^[15]以九龙江流域农田土壤为研究对象,通过 PMF 模型解析农田土壤中重金属的主要来源,结果表明农田土壤中重金属主要来源为自然源、农业活动源、燃煤释放源和工业活动源,贡献率分别为 37.0%、26.7%、17.6% 和 18.7%。重金属形态相比总量能更有效地表达其生物毒理和化学活性,是表征土壤重金属活化迁移及其生态危害风险的重要参数,尤其是弱酸可溶态(F1)和可还原态(F2)的含量,对土壤重金属特征研究具有重要意义^[16~18]。

张家口市不仅是北京的“菜篮子”基地,直接关系着首都人民的饮食健康,而且也是 2022 年北京冬奥会分会场所所在地,优良的生态环境呼应了“山林场馆、生态冬奥”的设计理念,也为冬奥会成功举办提供了生态保障。摸清种植区土壤重金属元素空间分布特征,掌握其土壤重金属环境质量及其来源,不仅为研究区土地的高效、科学和精准规划利用提供了生态地球化学数据支撑,而且也今后种植区尺度下土壤环境质量调查评价提供研究范例。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于河北省张家口市万全区北部,紧邻张北区南部,属燕山余脉,地势北高南低,为中低山地貌单元,属于温带大陆性季风气候,冬季寒冷漫长,夏季炎热短促降水集中,光资源丰富,雨热同季,年平均气温 9.2℃。研究区地处坝上高原与坝下平原过渡带内,坝上平均年降水量为 350~400 mm,坝下降水量的分布趋势主要与地形密切相关,平均年降水量约为 450 mm,地域间差异很大。位于研究区上游的物源区主要分布有大面积汉诺坝组(E_3N_1h)玄武岩,重点区分布于东西两山前缘的沟谷盆地,成土母岩以南天门组(K_2n)砾岩和砂砾岩夹砂岩为主,土壤中分布有大量砾石,其磨圆度和分选度中等。区内有上游大营滩水库的一、二级河流通过,流向由北至南,属洋河支流^[19]。土壤类型以栗褐土、棕壤和水稻土为主。主要经济农作物为玉米、谷子和黍子等,菜棚中大多种植藤蔓型和根茎型蔬菜,如紫甘蓝、彩椒和黄瓜等。

1.2 样品采集与测定

本研究于 2021 年 5~9 月期间完成野外样品采集工作。以高精度遥感影像为底图,在背景区内以 0.8 km × 0.8 km 网格化布设表层土壤采样点,区域面积约 28 km²;背景区中成片种植区作为重点区,区域面积约 4.6 km²,结合土地利用现状以 0.2 km × 0.2 km 网格化布设样品点。共采集背景区和重点区表层土壤样品共计 132 件。用 GPS 精准定位,工兵铲采集中心点位置样品,与其金属面接触处使用竹铲剔除,以免受金属玷污,背景区尺度样品点在布设中心采样点位周围 100 m 范围内,重点区尺度样品点则在 30 m 范围内,由所采集的 4 个土壤分样点共同组合为 1 件样品,表层土样采集深度为 0~20 cm;沿流域布设 16 条垂向土壤剖面,使用洛阳铲采集深层样品,采样深度为 1 m,每隔 0.2 m 采集 1 件样品,共计 80 件,所有土壤样品每件重量不得少于 1 000 g。基于表层土壤重金属 Cr、Ni 与 Cu 空间分布的相似性特征以及研究区四面环山丘陵汇水盆地的特殊地形地貌特征,选择 3 条具有代表性可迁移的路径布设 16 条垂向土壤剖面,构成 3 条横向剖面。第一条横向剖面为由北部上游地区向南部下游地区流经研究区的主河道,样品点依次为 TP1、TP2、TP3、TP5、TP7 和 TP8,第二条横向剖面为由研究区西部地区流向东南部地区最终汇入主河道的支流,样品点依次为 TP13、TP12、TP11、TP10、TP9 和 TP6,第三条横向剖面为由东部向西部迁移的山

间洪流沟,样品点依次为 TP14、TP15、TP16 和 TP4,其中每个样品点都为垂向 1 m 的剖面.为了有效验证土壤重金属的有机肥来源,种植区由北向南依次采集有机肥样品(干牛粪),采样编号记为 FB1、FB2 和 FB3.

采样过程中避开有明显点状污染的地段,剔

除枯枝落叶、虫壳和较大石块等杂物后,将样品装入棉布袋,送往样品晾晒室进行自然风干,先人工用木棒破碎过 10 目筛,混匀后分为 2 份,一份机械研磨至 200 目测定全量,另一份手工破碎至 100 目进行形态分析.本研究具体采样位置分布如图 1 所示.

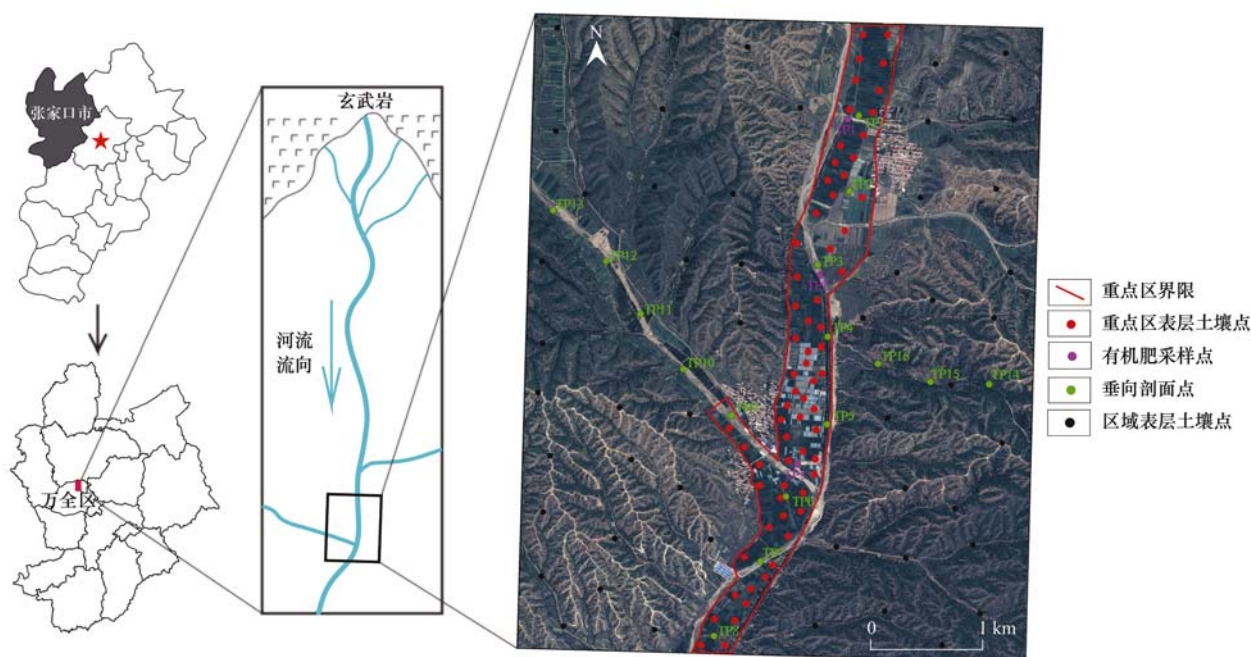


图 1 研究区采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the study area

土壤样品自然风干后,过 10 目(孔径 2 mm)尼龙筛,缩分法取 100 g 样品充分研磨后过 200 目(孔径 75 μm)尼龙筛,称取 50 mg 样品于封闭溶样器中,加入 1 mL 氢氟酸和 0.5 mL 浓硝酸,置于高压溶样釜罐体内,将溶样器放入烘箱中,加热 24 h,温度控制在 $185^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. 冷却后取出内罐,放于电热板上加热蒸发至近干,再加入 0.5 mL 硝酸加热蒸发至近干,加入 5 mL 硝酸,再次密封,以 130°C 置于烘箱 3 h,取出待冷却,将溶液定量转移至比色管内,使用去离子水定容至 50 mL. 土壤和有机肥重金属总量中均采用高分辨率等离子体质谱法(X Serise2/SN01831C)测定 Zn、Pb、Ni、Cu、Cd 和 Cr; 原子荧光光谱法测定(AFS-8510)As 和 Hg; 采用 X-射线荧光粉末压片法(XRF)测定土壤 Mn. As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的检出限分别为 0.04、0.021、2、0.2、0.000 3、1、0.1 和 $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 测试过程加入 10% 空白样与平行样,采用国家一级标准物质(GSD15、GSS20、GSS24 和 GSS29)控制准确度和精密度,一级标准物质分析准确度合格率大于 98%,重复性样品检验合格率大于 98%.

重金属形态采用改进的 BCR 连续提取法^[20]测

定,提取顺序依次为:弱酸可溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4). 提取具体步骤如下.

第一步:弱酸可溶态提取,精准称量过筛后的土壤样品 0.5 g 放置于蒸馏水清洗过的 50 mL 离心管中,加入 30 mL $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液,恒温 25°C 下以 $45 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床振荡 16 h,再经过离心机以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min 后过滤,并放置于 4°C 下保存,提取可交换态和碳酸盐结合态.

第二步:可还原态提取,继续向上一步剩余残渣沉淀物中滴加 20 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺溶液,调节 pH 值为 5, 21°C 振荡 16 h,静置 5 min,随后再使用离心机 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min 后过滤,并放置于 4°C 下保存,提取铁锰氧化物结合态.

第三步:可氧化态提取,继续向上一步剩余残渣沉淀物中滴加 5 mL $8.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过氧化氢溶液,振荡 5 min 后, 23°C 下静置 1 h,随后放入 85°C 水浴锅中继续消解,再加入 20 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵溶液,过程中 pH 恒定为 2,随后按照第二步中的离心、过滤和保存等步骤进行操作,提取有机物及硫化物结合态.

第四步:残渣态提取,将第三步中留存的残渣 105℃烘干后,以硝酸-过氧化氢微波消解仪完成消解,随后以测重金属总量方法进行测定。

1.3 数据分析

1.3.1 数据处理

利用 Excel 2016 软件绘制重金属形态分析对比,运用 SPSS 19.0 软件中 Pearson 相关分析功能完成描述性统计分析、相关性分析和主成分分析(方法选用最大四次方值法,抽取设置特征值大于 1,最大收敛性迭代次数设置为 25 次),并完成箱型图和柱状图绘制。采用 MapGIS 6.7 软件完成地球化学图的制作,插值方法选择精确性插值中距离幂函数反比加权插值法,距离幂指数选择 2。利用 R 语言中 pheatmap 包完成热力图绘制,利用 EPA PMF 5.0 软件完成 PMF 的建立,进行土壤重金属溯源定量研究。

1.3.2 地累积指数法

地累积指数法(geo-accumulation index, I_{geo})是由德国学者 G. Müller 提出,利用土壤重金属含量与土壤背景值的比值关系来表达重金属污染程度的评价方法,计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n^j}{K \times B_n^j} \right] \quad (1)$$

式中, I_{geo} 为重金属 j 的地累积指数, C_n^j 为土壤中重金属 j 含量实测值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), B_n^j 为重金属 j 的评价标准值即背景值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), K 为消除各地岩石差异影响而采用的系数(一般取值 1.5),本研究采用河北省土壤背景值作为该研究区土壤重金属累积研究的参比背景值。

1.3.3 土壤重金属富集因子法

富集因子法(enrichment factor, EF)最早用于沉

积物中重金属富集程度评价,是样品中元素实测含量与参照元素含量的比率与背景区中两者含量比率的比值,计算公式如下:

$$EF = \frac{(C_j/C_m)_{\text{sample}}}{(C_j/C_m)_{\text{background}}} \quad (2)$$

式中,EF 为富集因子, C_j 为土壤中元素 j 的含量, C_m 为被选定的参照元素的含量。一般选择地球化学性质稳定、不易受外界因素干扰的元素(Al、Li、Mn、Ti 和 Sc 等)作为参照元素^[21]。充分考虑野外生态地质调查实际情况,尽可能最大程度降低人为污染影响,最终选择 Mn 作为本研究的参照元素, Mn 元素的背景值参考 $560.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[22]。

1.3.4 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法(comprehensive potential ecological risk index, RI)是由 Lars Hakanson 于 1980 年提出的将元素毒理学效应与各重金属元素周围环境污染相关联的评价方法,以往研究大多应用于水体生态系统中,本研究借鉴并应用于土壤研究中。计算公式如下:

$$E_j = T_j \times \frac{C_j}{C_0} \quad (3)$$

$$RI = \sum_{j=1}^n E_j \quad (4)$$

式中, T_j 为土壤重金属元素 j 的毒性系数, C_j 为土壤重金属 j 的实测含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_0 为土壤重金属 j 的背景值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), E_j 为土壤重金属 j 的潜在生态风险系数, RI 为总潜在生态风险指数。选择河北省土壤背景值作为研究区表层土壤背景值, 8 种重金属毒性系数分别为 As = 10, Cd = 30, Cr = 2, Hg = 40, Cu = Ni = Pb = 5, Zn = 1。

以上 3 种重金属污染评价方法等级划分标准见表 1。

表 1 土壤重金属污染评价方法分级标准

Table 1 Soil heavy metal pollution evaluation method grading standards

地累积指数法 ^[23]			富集因子法 ^[24]			潜在生态风险指数法 ^[25]				
I_{geo}	分级	污染程度	EF	污染等级	污染程度	E_j	风险等级	单因子污染程度	RI	潜在生态危害程度
<0	0	无污染	<2	1	无-弱污染	<40	1	轻微	<150	轻微
0~1	1	轻污染	2~5	2	中污染	40~80	2	中等	150~300	中等
1~2	2	中污染	5~20	3	显著污染	80~160	3	强	300~600	强
2~3	3	中-重污染	20~40	4	高度污染	160~320	4	很强	600~1200	很强
3~5	4	重污染	>40	5	极度污染	>320	5	极强	>1200	极强
>5	5	重-极重污染								

1.3.5 正定矩阵因子分析模型(PMF)

PMF 模型是美国环保署推荐的定量化源解析模型,其特点是能够依据所组成的数据集进行分类并计算出源贡献率,是一种有效的污染物来源解析方法^[26]。该模型是由分担率矩阵(G_{ik})和源成分

谱矩阵(F_{kj}),以及一个残差矩阵(E_{ij})组合为原始矩阵(X_{ij}),其表达式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p (G_{ik} \times F_{kj}) + E_{ij} \quad (5)$$

式中, X_{ij} 为样品中的含量矩阵,表示 i 土壤样品中 j

元素含量值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); \mathbf{G}_{ik} 为因子贡献矩阵, 表示污染源 k 中 i 样品的含量值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); \mathbf{F}_{ki} 为因子分量谱矩阵, 表示污染源 k 分量中 j 元素含量值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); \mathbf{E}_{ij} 为残差矩阵; p 为因子 (污染源) 个数. 为了使目标函数 Q 最小, 对矩阵 \mathbf{X} 中各种元素的预测误差进行归一化, 得到非负极限下的最优矩阵 \mathbf{G} 和 \mathbf{F} . 目标函数 Q 定义如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{\mathbf{E}_{ij}}{\mathbf{U}_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

式中, Q 为 PMF 定义的目标函数; \mathbf{U}_{ij} 为元素的不确定度, 表示 i 土壤样品中 j 元素的不确定度; 不确定度有两种计算方法, 第一种当各元素含量不大于相应方法检出限 (MDL) 时, 选择公式 (7); 第二种当各元素含量大于相应方法检出限时, 选择公式 (8).

$$\mathbf{U}_{ij} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (7)$$

$$\mathbf{U}_{ij} = \sqrt{(\delta \times C)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (8)$$

式中, MDL 为重金属方法检出限 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), δ 为相对标准偏差, C 为元素含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量分析

研究区表层土壤样品 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属含量参数统计特征结果见表 2. 结果表明, 除 $\omega(\text{Cd})$ 为 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 为 $24.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以外, 其它 6 种土壤重金属元素含量平均值均低于河北省土壤背景值. 该区域 8 种重金属变异系数介于 $16.84\% \sim 66.67\%$, 由大至小顺序依次为: $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb}$. 有研究表明, 变异系数能够初步判断土壤元素在空间上的分布均匀程度, 继而判断受人为活动影响的可能性, 变异系数值越大表明元素离散程度越大, 受人为活动影响所导致元素空间分布越不均匀^[27,28], 说明 Hg、Ni 和 Cd 在土壤环境中的含量分布不均匀, 受人为活动影响较大; 除了 Cr 的偏度属于负偏态外, 其余重金属都属于正偏态, 8 种重金属都属于高狭峰态.

表 2 研究区表层土壤重金属含量统计¹⁾ ($n=132$)
Table 2 Statistics of soil heavy metals in the study area ($n=132$)

指标	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
最小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.30	0.03	10.75	4.56	0.01	4.78	8.00	30.60
最大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	32.12	0.50	112.22	65.64	0.19	132.82	36.30	127.70
中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	7.91	0.11	56.89	19.25	0.03	30.03	24.20	66.35
平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	8.39	0.12	52.30	19.37	0.03	28.97	24.64	68.52
标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.52	0.06	17.66	9.05	0.02	15.01	4.15	16.01
变异系数/%	41.95	50.00	33.77	46.72	66.67	51.81	16.84	23.37
偏度	4.35	3.65	-0.30	1.60	5.29	2.43	0.02	0.61
峰度	25.12	17.83	0.54	5.92	38.99	16.24	1.26	1.10
河北省背景值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	13.60	0.094	68.30	21.80	0.036	30.80	21.50	78.40
中国东部玄武岩平均值 ^[29] / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.29	0.03	207.09	83.09	0.098	133.78	63.41	108.42

1) 河北省背景值数据来源于《中国土壤元素背景值》(1990 年)

为了最大程度地降低统计分析和空间插值分析等过程时出现潜在的比例效应, 要求参与统计的数据必须服从正态分布或近似正态分布, 否则要对原始数据进行对数变换或 Box-Cox 变换^[30]. 目前研究领域判断正态分布类型的方法较多^[31,32], 本文选择较为直观的图形法. 因此, 分别对研究区的背景区和重点区表层土壤样品绘制柱状图及箱状图, 如图 2. 结果表明, 背景区 As、Cd、Pb、Zn 和重点区 8 种重金属元素全部服从标准正态分布, 而背景区 Cr、Cu、Hg 和 Ni 服从正偏态分布.

2.2 土壤重金属空间分布特征

利用土壤样品的元素含量实测数据, 通过克里格插值分析, 制作了 8 种重金属元素的地球化学图 (图 3).

图 3 清晰地显示出各重金属元素含量的空间分

布特征. 背景区内表层土壤 Cr、Ni 和 Cu 空间分布特征基本一致, 高值区域均为沿主河道方向由北部至南部地区分布; 表层土壤 Cd、Pb 和 Zn 空间分布特征具有相似性, 中部地区都有一条近东西向呈带状分布的高值区, 西部地区高值区较东部多; Hg 的高值区普遍分布于研究区中部及东部地带, 呈不规则带状分布; As 的高值区分布于研究区西部地区, 呈连片状展布. 另外, 在区域东南部表现为 Cr、Cu 和 Ni 点状正异常, Hg 和 Pb 的点状负异常.

综上所述, 土壤重金属 Cr、Ni 和 Cu 空间分布特征能够较好地反映出河流迁移沉积作用对重金属元素空间分布存在制约性.

2.3 土壤重金属污染评价

2.3.1 土壤重金属地累积指数

地累积指数法属单因子评价方法之一, 利用公

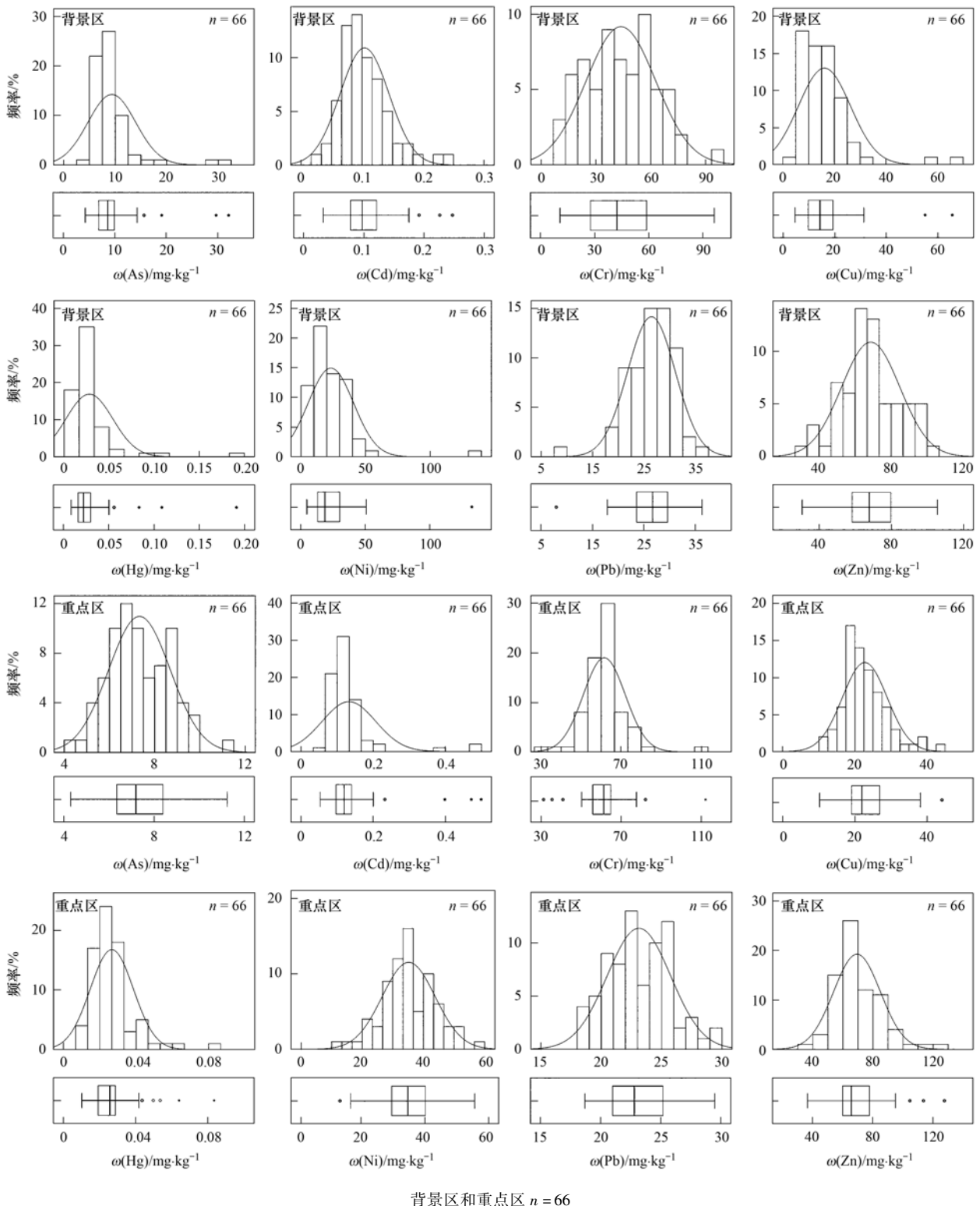


图 2 背景区及重点区土壤样品重金属柱状和箱状图

Fig. 2 Histograms and box plots of heavy metals in soil samples from background and priority areas

式(1)计算表明,背景区和重点区表层土壤重金属元素地累积指数(I_{geo})平均值均小于0,按照 I_{geo} 平均值由高到低顺序,背景区排列为: Pb (- 0.10) > Cd (- 0.14) > Zn (- 0.25) > As (- 0.37) = Cu (- 0.37) > Ni (- 0.39) > Cr (- 0.42) > Hg (- 0.49), 如图 4 (a); 重点区排列为:

Cd (- 0.05) > Ni (- 0.13) > Pb (- 0.15) > Cu (- 0.17) > Cr (- 0.23) > Zn (- 0.24) > As (- 0.45) > Hg (- 0.46), 如图 4 (b). 蛛网图显示背景区有 26 个点为轻污染,其中 Cd 所占比例最高,为 42.3%,如图 4 (c); 重点区 32 个点为轻污染,其中 Cd 所占比例依然最高,为 62.5%,如图 4

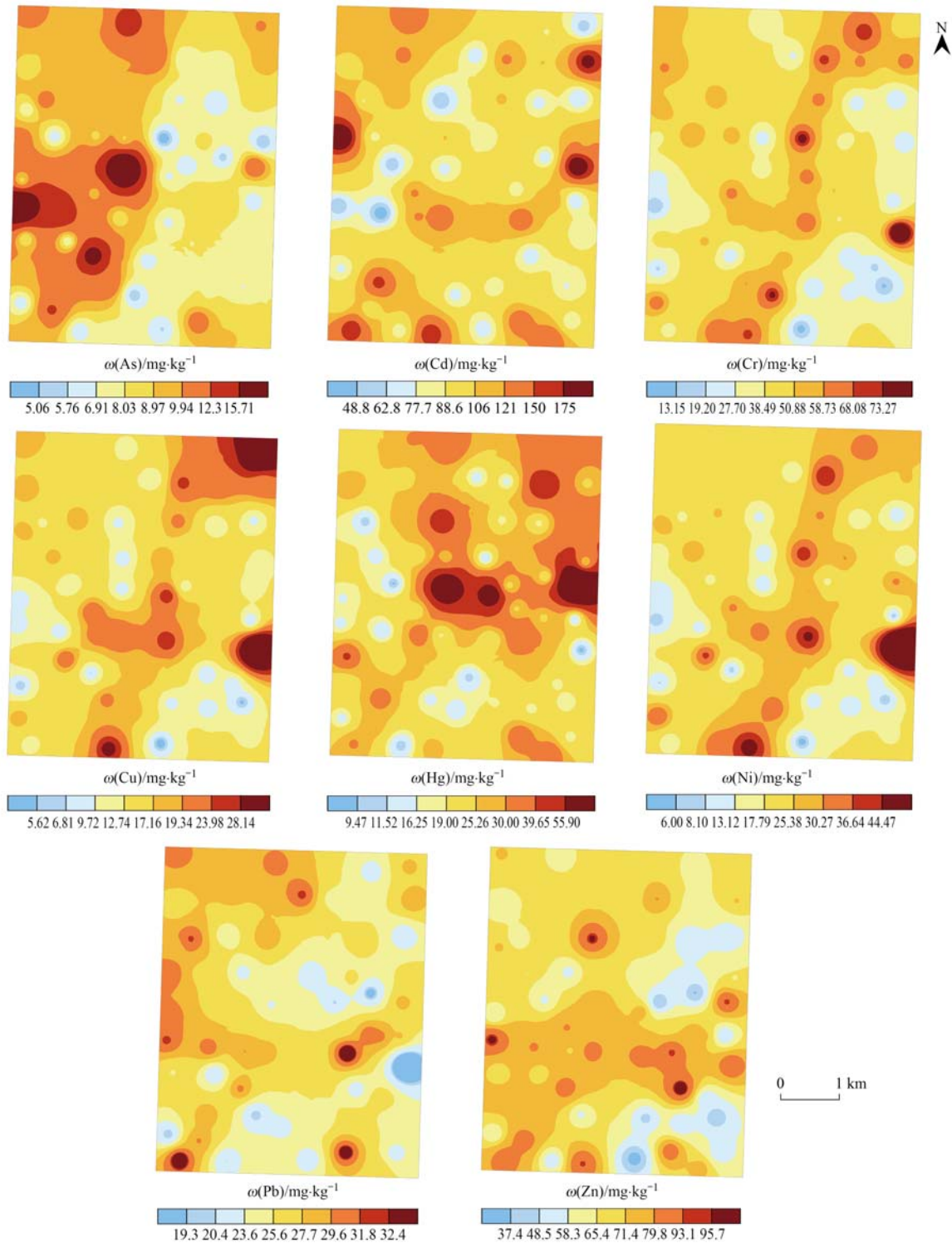


图3 区域表层土壤重金属空间分布

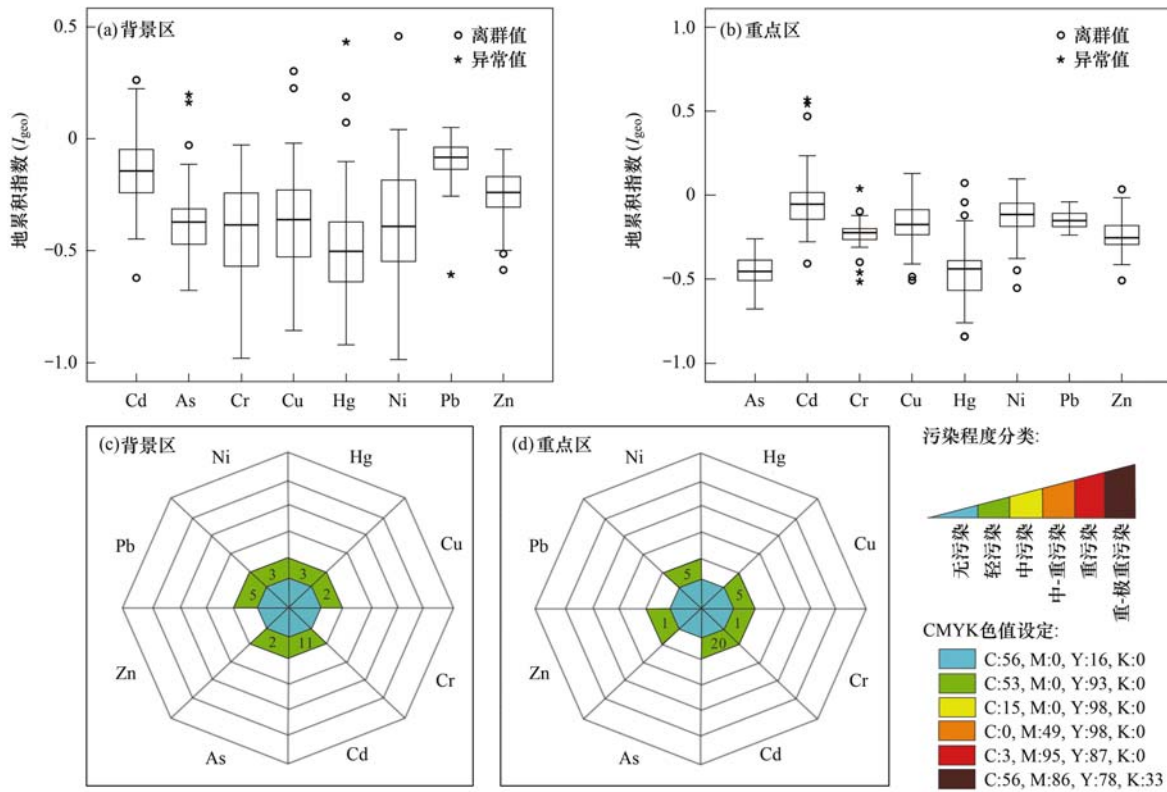
Fig. 3 Spatial distribution of heavy metals in the regional surface soil

(d); 土壤重金属地累积指数法表明研究区内不存在中和重污染点,土壤环境总体良好.

2.3.2 土壤重金属富集因子法

富集因子法属于单因子评价法之一,利用公式(2)计算得到富集因子法评价参数.背景区土壤重金属富集因子平均值从大到小依次为: $\text{Pb}(1.79) > \text{Cd}(1.53) > \text{Zn}(1.26) > \text{As}(1.07) > \text{Cu}(0.91) > \text{Ni}$

$(0.89) > \text{Hg}(0.83) > \text{Cr}(0.81)$,如图5(a).重点区范围土壤重金属富集因子平均值从大到小依次为: $\text{Cd}(1.54) > \text{Ni}(1.18) > \text{Pb}(1.15) > \text{Cu}(1.08) > \text{Cr}(0.95) > \text{Zn}(0.93) > \text{Hg}(0.60) > \text{As}(0.57)$,如图5(b).蛛网图显示背景区内As显著污染点2个分别为6.17和5.73,Hg显著污染点分布1个为5.61,Pb显著污染点分布1个为5.19,如图5(c).



蛛网图内数字表示样品数(件), 下同
 图4 背景区和重点区重金属地累积指数箱状和蛛网图

Fig. 4 Box plots and spider web plots of heavy metal land accumulation index in background and focus areas

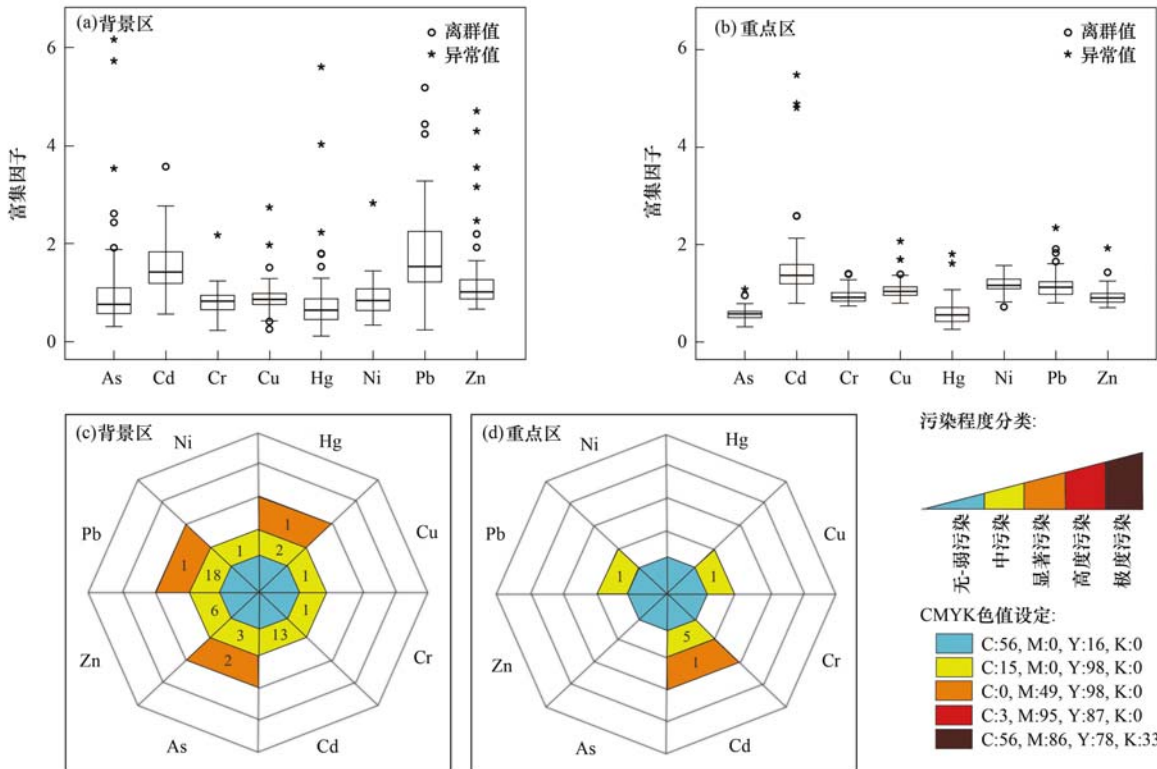


图5 背景区和重点区重金属富集因子法箱状图及蛛网图

Fig. 5 Box plots and spider webs of heavy metal enrichment factor method in the background and focus areas

按照中污染点个数统计从大到小排列为: Pb > Cd > Zn > As > Hg > Ni = Cr = Cu, 如图 5(d). 重点区范围

内 Cd 显著污染点 1 个为 5.48, 中污染点 5 个, Cu 和 Pb 中污染点各有 1 个.

2.3.3 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法属于综合污染指数法之一,利用公式(3)和公式(4)计算得到研究区潜在生态风险系数、指数.背景区土壤重金属潜在生态风险系数平均值从大到小依次为: Cd (34.71) > Hg (23.87) > As (6.87) > Pb (6.14) > Ni (3.77) > Cu (3.70) > Cr (1.28) > Zn (0.88),如图 6(a).重点区土壤重金属潜在生态风险系数平均值从大到小依次为: Cd (44.19) > Hg (22.66) > Ni (5.71) > As (5.39) > Pb (5.38) > Cu (5.22) > Cr (1.80) > Zn (0.88),如图 6(b).蛛网图显示背景区 Hg 共存在 5 个风险点,其中 1 个风险等级为“很强”点,1 个风险等级为“强”点,另外 3 个为“中等”,Cd 存在 17 个风险等级为“中等”点,另外 1 个为“强”点,RI 存在

2 个点综合风险等级为“中等”,其余 6 种重金属均为“轻微”,如图 6(c).重点区范围内 Cd 存在 32 个风险点,其中 1 个风险等级为“很强”点和 2 个风险等级为“强”点,另外还包括 29 个风险等级为“中等”点; Hg 存在 3 个风险等级为“中等”点,依据潜在生态风险指数 RI 平均值划定为轻微污染,存在 3 个风险等级为“中等”点,如图 6(d).

潜在生态风险指数法结果表明背景区和重点区范围内 Cd 和 Hg 存在的风险等级最高,因此对这 2 种元素和 RI 进行空间点分布分析. Cd 风险点“很强”和“强”主要分布在蔬菜大棚周边,少量分布于西部山区; Hg 风险点“很强”和“强”主要分布在山区林地周边,“中等”点集中分布于蔬菜大棚周边; RI“中等”点主要分布于蔬菜大棚和山区林地周边,如图 7.

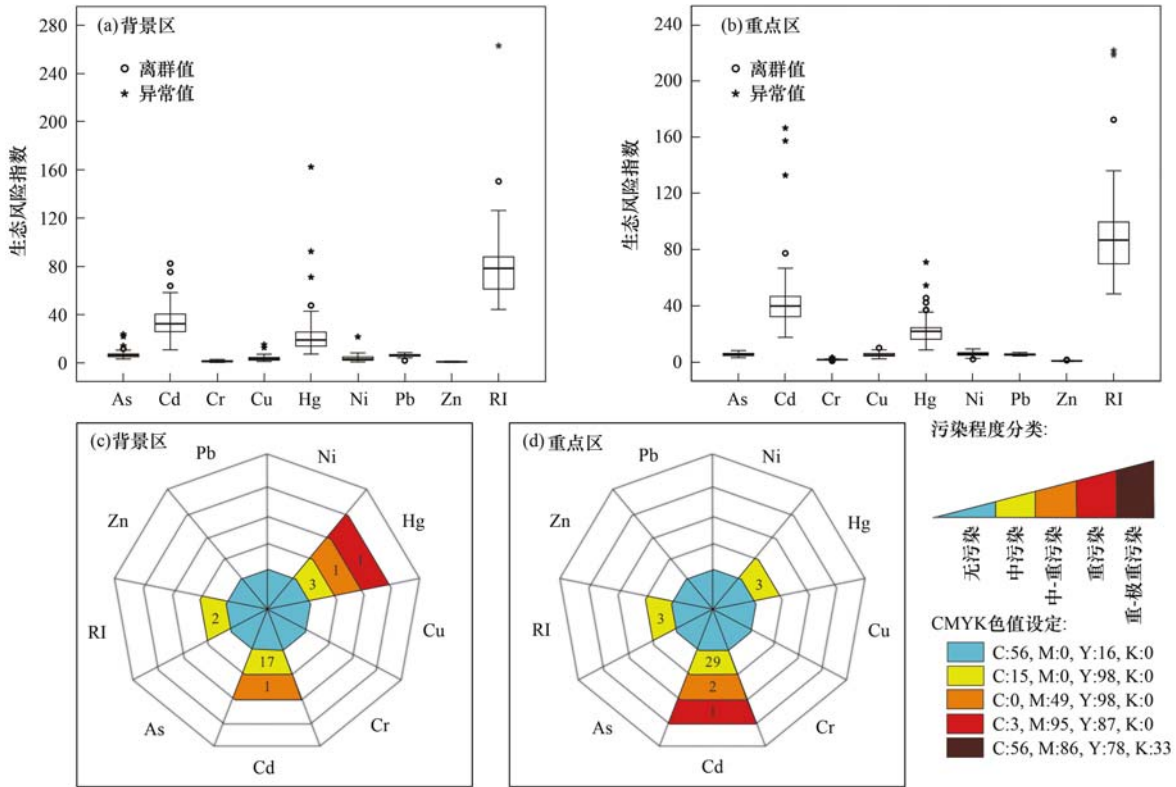


图 6 背景区和重点区重金属潜在生态风险指数箱状图及蛛网图

Fig. 6 Box plots and spider webs of potential ecological risk indices for heavy metals in the background and priority areas

通过综合对比背景区和重点区 3 种评价方法所呈现出的不同结果,认为地累积指数法相比其它 2 种方法不仅考虑了环境地球化学背景值和人为污染因素,而且也考虑自然成岩作用对背景值的影响^[33],评价结果显示背景区所涉及轻污染元素种类大于重点区,但由于重点区中 Cd 的轻污染点数较多,导致轻污染点总量较背景区少,两者都没有中和重污染点,这是受地质背景因素和人为活动因素共同决定;富集因子法由于选择了地球化学性质更加稳定的参比元素,相对其它 2 种方法能够更加准确

地判断人为污染状况^[33],通过该方法评价后的结果中背景区所涉及中污染和显著污染元素种类远大于重点区,中污染和显著污染点总量也远大于重点区,一定程度上反映出受人为活动影响状况;潜在生态风险指数法相比其它 2 种方法而言,将环境生态效应与毒理学进行融合,使评价结果更侧重于毒理方面,评价结果既反映出生态环境本底状况,也体现出对人们健康的影响情况^[33],结果中背景区所涉及“中等”、“强”和“很强”种类小于重点区,超标点总量也小于重点区,因此从潜在生态风险角度看重点

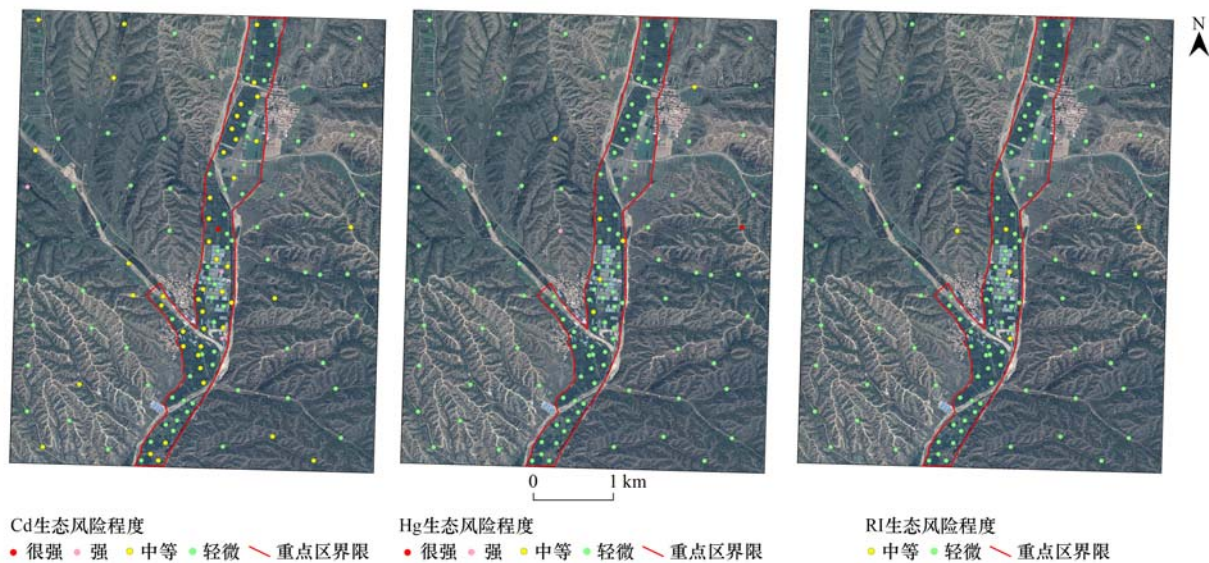


图7 镉和汞单元素生态风险程度和研究区总体潜在生态风险指数分布

Fig. 7 Ecological risk of Cd, Hg, and RI in the research area

区对人体健康风险高于背景区. 3种评价结果共同反映出背景区表现为Cd和Hg污染,而重点区表现为Cd污染,有必要进一步对污染点来源进行解析.

2.4 垂向土壤重金属Cr和Ni形态分布特征

在对研究区表层土壤重金属空间分布特征分析基础上,选择横向关联性强的16条垂向土壤剖面进行重金属形态研究,由于Cr和Ni在表层分布中具有很强的空间一致性,因此选择两者作为其它重金属元素研究示例.

土壤重金属大部分赋存在矿物晶格中,不易被植物所利用,仅弱酸可溶态可直接影响植物生长,而可还原态和可氧化态当在一定物化条件下(温度、pH、Eh、团聚体等参数)也可影响重金属含量^[34],例如有机质(尤其是腐殖酸和富里酸)中的络合物可与重金属阳离子发生络合反应,含量大小间接决定了可氧化态的水平^[35,36]. 16条垂向剖面中Cr主要以可氧化态(F3)和残渣态(F4)为主,第一条横向剖面的两端样品Cr总含量较高,中部较低趋势,F3和F4分别占总量的0.99%~22.3%和73.38%~93.75%.这主要由于中部地区土壤类型主要以砂质土壤夹少量砾石为主,两端则以黏土质土壤为主,Covelo等^[37]认为相对于砂质土壤来看,黏土颗粒比表面积大,对Cr的吸附作用较强,黏土颗粒是吸附/固定Cr的重要组成部分;贺军亮等^[38]认为土壤有机质具有较多的酚羟基、羧基和“S—”“N—”等重金属结合点位,表面络合能力较强,可以直接或者间接影响土壤中重金属的迁移和富集状态.因此在Cr迁移富集过程中土壤质地和有机质两者作用相当.第二条横向剖面(TP13、TP12、TP11、TP10、TP9、TP6)和第三条横向剖面(TP14、TP15、TP16、TP4)

由起点至终点样品Cr总含量均呈现明显上升趋势,第二和第三条剖面的样品中F3和F4分别占样品总含量的0.67%~12.67%、80.51%~95.16%和0.71%~11.94%、81.46%~93.69%.这是由于2条剖面由起点至终点,海拔高度逐渐降低,2个终点均落在重点区内,背景区岩石风化、剥蚀、搬运和沉积地质过程中使Cr迁移堆积,发生次生富集作用,也说明表层Cr易迁移汇聚于江河和地势低洼地区,这与吴松等^[39]和张慧等^[40]研究的结果相一致.

此外,为了进一步表征土壤元素在垂向上的迁移能力,本研究通过对比垂向上土壤样品元素含量高低,将表层元素含量高而中深层含量低者定义为“表聚型”,中间含量高而两端含量低者定义为“弱迁移型”,底部含量高而中上部含量低者定义为“强迁移型”.对比垂向剖面样品发现,TP4、TP5、TP10、TP13、TP14、TP15和TP16属于弱迁移型,说明在农业区域受到耕种翻土、灌溉等影响而发生迁移,有研究表明^[41],Cr在表生条件下容易被氧化形成含氧酸根离子,从而发生迁移,进而使部分Cr由表层迁移至深层;而其余9条剖面均为表聚型,说明这9条剖面中进入环境中的重金属的迁移能力较差,如图8.

Ni总体以可还原态(F2)和残渣态(F4)为主,第一条横向剖面与第二条横向剖面均呈现两个端源样品Ni总含量较高、中部较低趋势,第一和第二条剖面F2和F4分别占总量的11.34%~21.55%、46.28%~72.54%和10.8%~20.58%、59.64%~76.09%,这与上述Cr的第一条横向剖面原因相似;第三条横向剖面呈现两端样品Ni总含量较低、中部较高趋势,F3和F4分别占总量的10.06%~

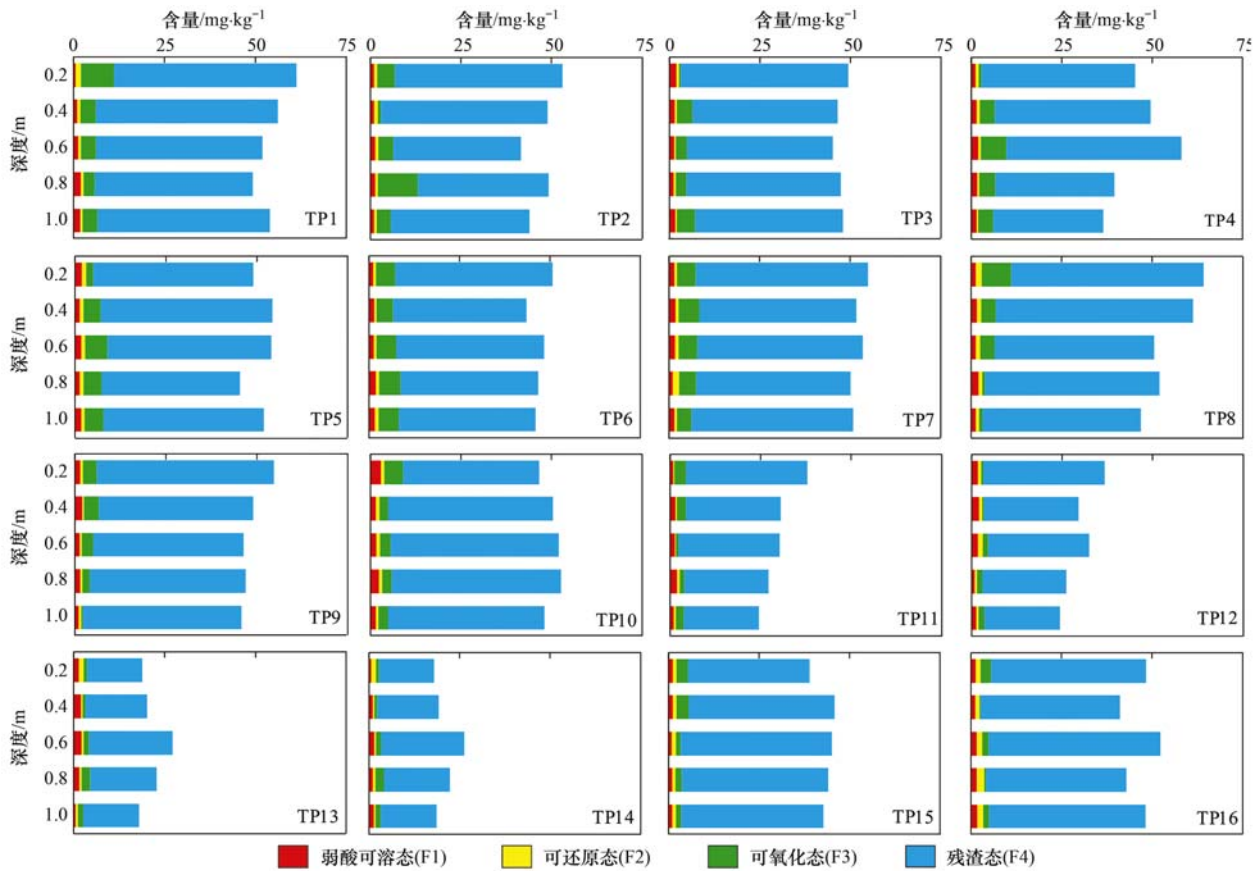


图8 土壤垂向剖面 Cr 形态分布特征

Fig. 8 Distribution characteristics of Cr morphology in soil vertical profile

22.31% 和 51.32%~77.29%。之所以在剖面终点处呈下降趋势,主要是因为 Ni 除受海拔高度因素影响外,还受自身地球化学属性活泼程度影响,终点处表层 Ni 由于迁移至深层,导致表层含量降低,可以看出其迁移能力大于 Cr。垂向上除 TP5、TP7、TP10、TP14、TP15 和 TP16 为弱迁移型外,其余均为强迁移型,如图 9,与上述 Cr 进行垂向对比发现,整体 Ni 的迁移能力大于 Cr,后期仍需定期跟踪调查。

2.5 土壤重金属来源解析

2.5.1 土壤重金属传统数理统计分析

相关性分析是衡量两个或者以上变量之间的亲密程度的方法之一^[42]。土壤重金属元素之间的相关性可以在一定程度下粗略体现物质来源,具有相同来源的重金属元素之间的相关性较大^[43,44]。

对研究区 132 件表层土壤样品进行相关性分析,结果表明,Cu 和 Cr、Cu 和 Ni、Cr 和 Ni 之间的相关系数分别为 0.76、0.88、0.81,As 与 Pb、Zn 和 Cd 与 Zn 同样具有较大的相关系数,而且均为在 0.01 水平(双侧)上显著相关,这与易文利等^[45]和尹芳等^[46]研究的结果中亲铁元素在成土过程中占主导因素一致,从另外角度表明这些重金属元素具有相似的地球化学特性(迁移和富集)以及相同的来源途径。Pb 与 Cr、Cu 和 Ni 的相关系数分别为

-0.44、-0.33 和 -0.48,均表示在 0.01 水平(双侧)上显著负相关,Hg 分别与 Cr、Cu、Ni 相关系数为 -0.008、0.21 和 0.05,说明 Pb 和 Hg 两者与 Cr、Cu 和 Ni 在一定环境下呈现出程度不同的拮抗作用^[47]。此外,相关系数中 Pb 与 Cd 为 0.24,Zn 与 Cd 为 0.51,Pb 与 Zn 为 0.42,且均表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,表明具备一定的同源性或复合来源性,如图 10。

主成分分析(principal component analysis,PCA)是通过线性变换从多个变量中提取或归类为一种或多种均有相似性的变量群。首先完成效度检验,得到 KMO 适当性检验值为 0.76 (>0.7),Bartlett 球形检验值 P 为 0 (<0.05),表明数据通过检验可进一步开展主成分分析。综合考虑特征值、方差贡献率、因子相关性等因素,本文最终提取了 3 个主成分,如图 11,累计方差贡献率为 78.06%,第一主成分至第三主成分特征值分别为 3.22、2.65 和 2.11,均大于 1,综合判断可以解释原始数据的绝大部分信息,见表 3。

第一主成分解释了 32.11% 的原始信息量,高于其他主成分,其中 Cr、Cu 和 Ni 具有较高的正载荷,分别为 0.962、0.897 和 0.906。变异系数介于 33.77%~51.81%,且这 3 种重金属元素均未超过河

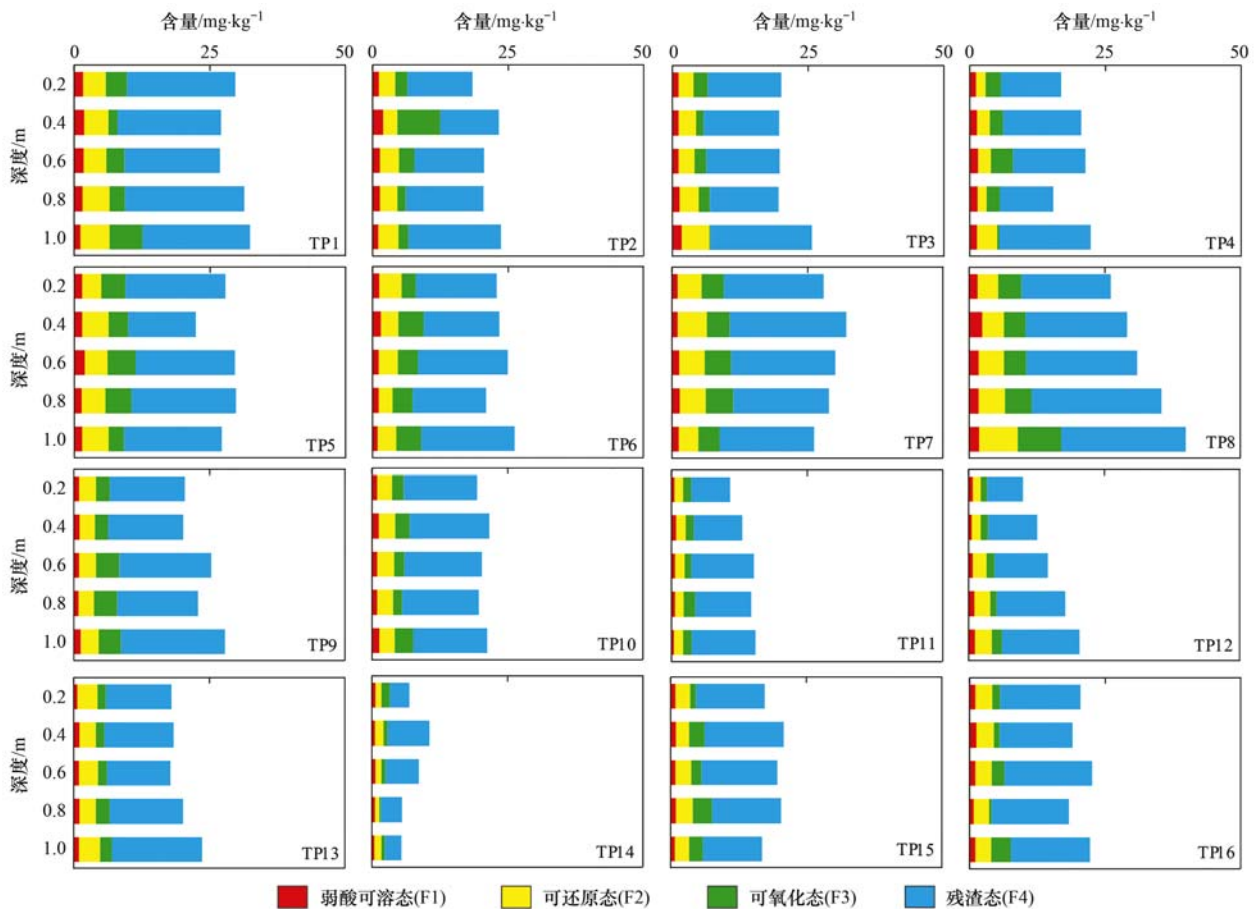
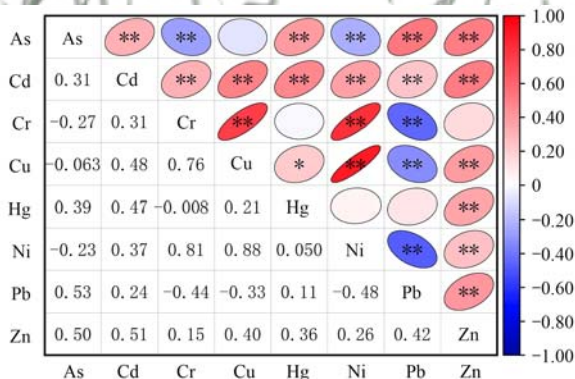


图 9 土壤垂直剖面 Ni 形态分布特征

Fig. 9 Distribution characteristics of Ni morphology in soil vertical profile



** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; 椭圆的大小和方向分别表示相关性系数数值的大小和正负, 色柱表示对应的相关性系数

图 10 土壤重金属含量之间的相关性分析

Fig. 10 Correlation analysis between heavy metal contents of soils

北省土壤背景值, 相关性检验表明这 3 类重金属呈显著相关, 具有同源性, 其空间分布图表明变化趋势较为一致, 均为高值区域沿主河道方向由北部至南部地区分布, 考虑为自然地质背景影响, 结合前面研究认为以河流迁移作用为主。

第二主成分解释了 25.83% 的原始信息量, As、Cd、Pb 和 Zn 具有正载荷, 分别为 0.684、0.672、0.774 和 0.682, 变异系数介于 16.84%~50%, 且 Cd

表 3 土壤重金属主成分分析矩阵¹⁾

Table 3 Soil heavy metal principal component analysis matrix

元素指标	变量在各主成分上的因子载荷		
	第一主成分	第二主成分	第三主成分
As	-0.054	0.684	0.122
Cd	-0.038	0.672	0.216
Cr	0.962	-0.155	-0.042
Cu	0.897	-0.179	-0.275
Hg	0.374	-0.201	0.812
Ni	0.906	-0.011	-0.264
Pb	-0.022	0.774	0.325
Zn	-0.047	0.682	0.215
特征值	3.22	2.65	2.11
累计特征值	3.22	5.87	7.98
方差贡献率/%	32.11	25.83	20.12
累计方差贡献率/%	32.11	57.94	78.06

1) 旋转方法采用具有 Kaiser 标准化的四分旋转法, 旋转在 4 次迭代后收敛

和 Pb 含量平均值超过河北省土壤背景值, 相关性检验表明这 4 类重金属呈显著相关, 具有同源性. 有研究表明 Cd 是农业生产中农耕的标志性元素^[48], 调查发现研究区内普遍存在使用禽畜粪便为农田和菜地施肥情况, 且有牛羊圈养分布, 有机肥料中普遍含有较多的 Pb 元素, 而 As 则普遍存在于饲料中, 长期施肥会导致土壤中 As、Cd、Pb 和 Zn 含量增加,

因此表明可能受到人为活动的影响。

第三主成分解释了 20.12% 的原始信息量, Hg 为 0.812, 同样具有较高正载荷, 变异系数为 66.67%, Hg 元素主要受人类活动的综合影响, 其主要来源为矿山开采后粉尘和煤烟迁移沉降到土壤中, 对土壤中重金属积累产生影响, 表明为大气干湿沉降来源。

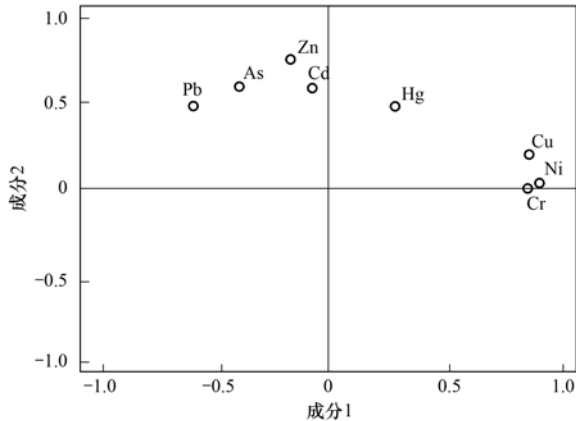


图 11 表层土壤元素主成分载荷

Fig. 11 Principal component loadings of surface soil elements

2.5.2 基于 PMF 模型的来源解析

PMF 模型是由 Paatero 等^[49]于 1994 年提出的, 利用最优化的分析误差对因子矩阵叠加非负约束, 进而求解, 用于定量化计算各种来源的贡献率, 目前广泛应用于水土污染治理、大气环境分析等相关领域^[50-52]. 将原始数据导入 EPA PMF 5.0 软件, 依据主成分分析结果, 为了尽可能使 Q 值最小, 因子数目 (number of factors) 选择 3, 程度 (cat) 均为 “Strong” ($S/N = 9.0$), 经过反复调试综合比较后运行次数 (run) 选择 16, 样品绝大部分残差分布于 $-3.0 \sim 3.0$. 其中 8 种重金属元素拟合曲线的 R^2 值均大于 0.6, 而 Hg 可达 0.997, 见表 4. 拟合值与

表 4 土壤重金属含量实测值与模拟预测值拟合结果

Table 4 Fitting results of measured and simulated predicted soil heavy metal contents

元素	R^2	截距	斜率	P/O
As	0.668	6.355	0.169	0.934
Cd	0.682	0.097	0.167	0.951
Cr	0.844	0.627	0.966	0.994
Cu	0.747	6.066	0.640	0.991
Hg	0.997	-0.001	1.030	1.001
Ni	0.840	7.315	0.712	0.973
Pb	0.620	0.815	0.952	0.985
Zn	0.720	8.574	0.447	0.986

实测值比值 (P/O) 范围介于 0.934 ~ 1.001, 均在 1 附近, 表明选择 3 因子所建立模型较为稳定, PMF 的源解析结果较好。

表层土壤重金属的来源贡献率图谱 (图 12) 和表 5 表明, 研究区土壤重金属潜在来源分别为: 由自然地质背景风化的成土母质来源简称自然源 (C1), 工农业活动人为来源简称人为源 (C2), 大气干湿沉降来源简称沉降源 (C3), 与 PCA 相比, PMF 通过贡献率的计算定量描述了每个来源的权重。

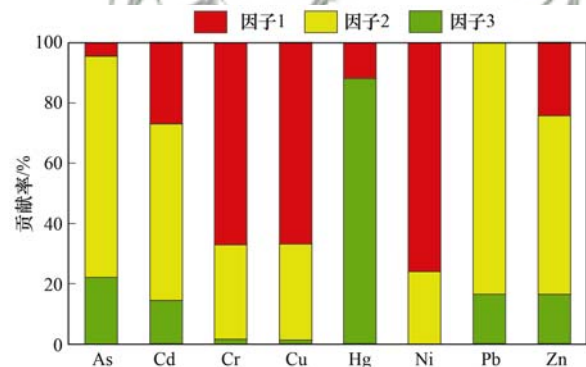


图 12 基于 PMF 中各因子对土壤中重金属含量贡献率分布

Fig. 12 Contribution rate of each factor based on PMF to the distribution of heavy metal contents in soil

表 5 土壤重金属污染来源贡献率/%

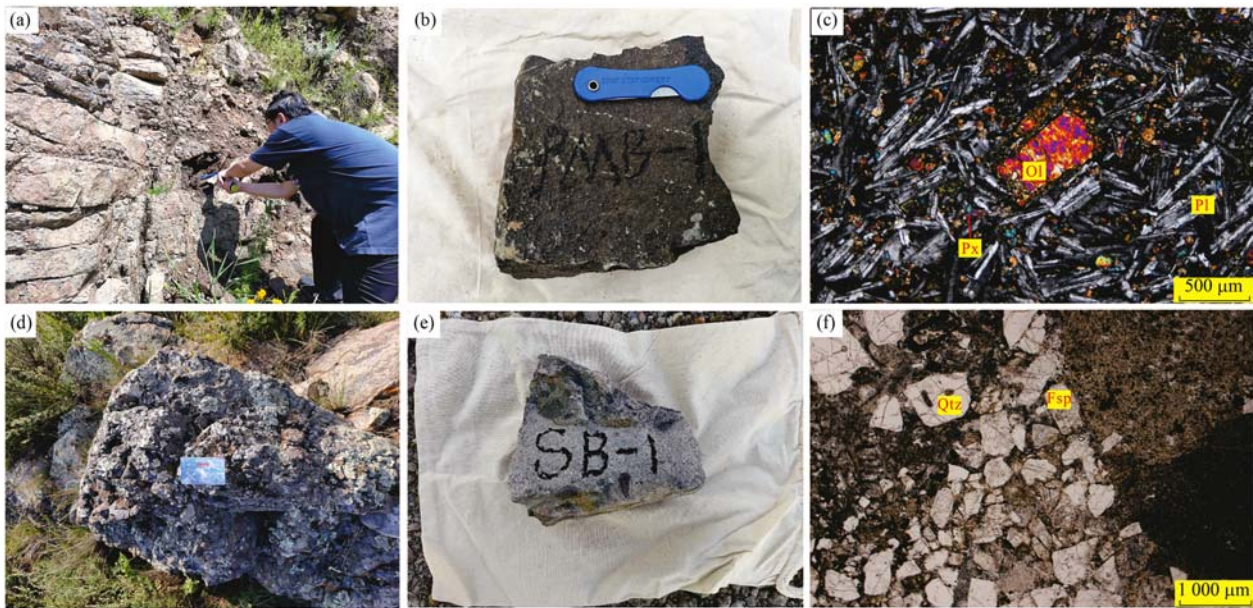
Table 5 Contribution of soil heavy metal pollution sources/%

因子	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	0.42	26.3	66.9	66.9	12.2	76.1	0	24
2	77.38	59.2	32.95	32.95	0	23.9	83.5	59.5
3	22.2	14.5	0.15	0.15	87.8	0	16.5	16.5

因子 1 表现为对 Cr、Cu 和 Ni 的贡献率较高, 分别为 66.9%、66.9% 和 76.1%。由于物源区属于汉诺坝组 (E_3N_1h) 玄武岩区 [野外露头、手标本和镜下照片如图 13(a) ~ 13(c)], 而研究区作为堆积区成土母岩以南天门组 (K_2n) 砾岩和砂砾岩夹砂岩为主 [野外露头、手标本和镜下照片如图 13(d) ~ 13(f)], 但砾岩主要成分为玄武岩, 因此玄武岩作为自然源是研究区内控制重金属元素分布的主要因

素, 也是摸清地质要素本底值进而分析元素迁移规律的基础性来源。吴月照等^[29]通过分析中国东部玄武岩地区 14 个土壤剖面数据, 总结出了东部玄武岩地区土壤元素含量平均值, 除了 As 和 Cd 较本研究区土壤含量低外, 其余 6 种元素均高于研究区内值, 因此 As 和 Cd 受控自然源贡献较低。

因子 2 对 As、Cd、Pb 和 Zn 贡献率较高, 分别为 77.38%、59.2%、83.5% 和 59.5%。农业生产过



(c) 正交偏光镜下, (f) 单偏光镜下

图 13 研究区典型基岩样品镜下特征显微照片

Fig. 13 Microscopic characteristic micrographs of typical bedrock samples in the study area

程中化肥、农药、有机肥除草剂等的使用可不同程度增加土壤重金属含量,其种类和含量直接影响着土壤重金属的溶出性^[53,54].有研究表明,我国牛粪、鸡粪和猪粪中重金属 Cd、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的最高超标率分别为 38.1%、66.0% 和 69.0%,未处理或处理不完全的畜禽粪便,若大规模施用则会导致土壤重金属二次污染或有机污染^[55-57];除草剂(环草隆)与 Cd 可形成复合污染,毒性效应会随外界条件而发生改变^[58,59].闫湘等^[60]研究发现含氨基酸水溶性肥料中 As 和 Cd 主要来自硫酸锌、硫酸亚铁和氨基酸,通过测试所采集的水溶性肥料,少量出现 As 和 Cd 超标率分别为 3.50% 和 1.27%,Pb 超标率小于 1%;冯敏铃等^[61]通过对不同时间熟化的猪粪、羊粪、牛粪和鸡粪这 4 类畜禽有机肥中

重金属含量进行研究,发现 1 a 熟化的牛粪有机肥中 $\omega(\text{Pb})$ 为 $6.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\omega(\text{Hg})$ 为 $0.032 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;夏文建等^[62]通过定位试验发现长期施肥条件下改变了土壤化学性质,使土壤 Zn 全量和有效态明显提升.本研究重点区位于蔬菜种植基地内,农业生产过程中使用的肥料和有机肥是人为活动影响中重金属的重要来源,区内可见使用过的含氨基酸水溶肥料等外包装,相关研究表明常用市售化肥中重金属 As、Cd 和 Pb 含量较高^[63],同时为了能够科学判断重金属来源,本研究在野外不同有机肥点位随机采集分析了 3 件有机肥样品,结果见表 6.虽然 8 种重金属含量都低于国家有机肥料和水溶肥限值标准,但是仍可作为人为活动来源之一.

表 6 化肥和有机肥样品测试结果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 6 Organic fertilizer sample test results/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

样品编号	$\omega(\text{As})$	$\omega(\text{Hg})$	$\omega(\text{Cd})$	$\omega(\text{Cu})$	$\omega(\text{Pb})$	$\omega(\text{Zn})$	$\omega(\text{Cr})$	$\omega(\text{Ni})$
FB1	0.90	0.008	0.15	28.3	5.71	59.2	19.2	6.10
FB2	4.10	0.008	0.10	51.2	14.5	98.3	45.1	16.7
FB3	1.33	0.008	0.14	15.4	10.9	57.6	22.1	6.65
HF ¹⁾	8.38	0.194	0.281	7.5	21.5	48.1	18.2	12.5

1) 分析常用市售化肥重金属含量平均值统计($n=128$)

因子 3 对 Hg 的贡献率高达 87.8%,对 As、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 具有较低贡献率,几乎为 20% 以下. Hg 作为大气源的研究结果与前人研究的一致^[64-66].调查发现,位于研究区北部约 7 km 处的山区有矿业活动,主要以小型露天石料矿为主,虽然已经停产,但还未开展矿山治理恢复工作,尾矿渣和矿石开采不稳定界面依然清晰可见,

对于下风向的研究区是 Hg 的主要输出途径.除此之外,走访研究区周边北新屯镇的西永丰堡村、永安堡村和刘虎庄村,发现此处村民冬季取暖主要依靠燃煤,而燃煤和垃圾焚烧是 Hg 的主要来源途径,壤中气汞和大气汞更是在一定条件下可以实现自由转化,因此 Hg 的挥发性是目前元素迁移的主要途径.

3 结论

(1)表层土壤重金属 Cd 和 Pb 含量平均值高于河北省土壤背景值,Hg、Ni 和 Cd 在土壤环境中的含量分布不均匀,受人为活动影响较大;背景区内表层土壤中 Cr、Ni 和 Cu, Cd、Pb 和 Zn 空间分布特征均表现出一致性,Cr、Ni 和 Cu 背景区整体表现出明显河流沉积特征,As 和 Hg 的高值区分别分布于研究区中西部和中东部地带,呈不规则带状分布。

(2)土壤重金属地累积指数表明研究区主要以轻污染为主,其中以 Cd 污染点分布最多;土壤重金属富集因子法则表明背景区各项元素均分布有中污染点,其中显著污染元素为 As、Pb 和 Hg,重点区 Cd、Pb 和 Cu 有中污染点分布,其中显著污染元素为 Cd;潜在生态风险指数法表明背景区 Cd 和 Hg 存在“中”和“强”风险点,其中 Hg 存在“很强”风险点,重点区 Cd 和 Hg 存在“中”和“强”风险点,其中 Cd 存在“很强”风险点。

(3)Cr 以残渣态(F4)为主,以可氧化态(F3)为辅,垂向以表聚型为主,以弱迁移型为辅,无强迁移型;而 Ni 以残渣态(F4)为主,以可还原态(F2)为辅,垂向以强迁移型为主,以弱迁移型为辅,无表聚型。

(4)PMF 与 PCA 的结果基本一致,Cr、Cu 和 Ni 贡献率分别为 66.9%、66.9% 和 76.1%,代表自然地质背景来源;As、Cd、Pb 和 Zn 贡献率分别为 77.38%、59.2%、83.5% 和 59.5%,代表人为活动来源,Hg 的贡献率高达 87.8%,代表大气干湿沉降来源。

参考文献:

- [1] Pierzynski G M, Schwab A P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, **22**(2): 247-254.
- [2] 董燕, 孙璐, 李海涛, 等. 雄安新区土壤重金属和砷元素空间分布特征及源解析[J]. *水文地质工程地质*, 2021, **48**(3): 172-181.
- Dong Y, Sun L, Li H T, *et al.* Sources and spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils from Xiongan New Area, China [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2021, **48**(3): 172-181.
- [3] Zhao H R, Xia B C, Fan C, *et al.* Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **417-418**: 45-54.
- [4] 张浙, 卢然, 伍思扬, 等. 长江经济带矿山土壤重金属污染及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3763-3772.
- Zhang Z, Lu R, Wu S Y, *et al.* Heavy metal pollution and health risk assessment of mine soil in Yangtze river economic belt [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3763-3772.
- [5] Sun C, Bi C J, Chen Z L, *et al.* Assessment on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Chongming Island, Shanghai City [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2010, **20**(1): 135-147.
- [6] Li R, Tang X Q, Guo W J, *et al.* Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136779.
- [7] 张义, 周心劝, 曾晓敏, 等. 长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 2062-2070.
- Zhang Y, Zhou X Q, Zeng X M, *et al.* Characteristics and assessment of heavy metal contamination in soils of industrial regions in the Yangtze river economic belt [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 2062-2070.
- [8] 安永龙, 黄勇, 刘清俊, 等. 北京城区表层土壤多元素分布特征及重金属元素污染评价[J]. *地质通报*, 2016, **35**(12): 2111-2120.
- An Y L, Huang Y, Liu Q J, *et al.* The distribution of surface soil elements and the pollution assessment of heavy metal elements in Beijing [J]. *Geological Bulletin of China*, 2016, **35**(12): 2111-2120.
- [9] Wu G, Kang H B, Zhang X Y, *et al.* A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**(1-3): 1-8.
- [10] Li Z Y, Ma Z W, Van Der Kuijp T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [11] 陈怀满. 环境土壤学[M]. (第二版). 北京: 科学出版社, 2010.
- Chen H M. *Environmental soil science* (2nd ed.) [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [12] 李瑞敏, 刘永生, 陈有鑑, 等. 农业地质地球化学评价方法研究: 土地生态安全之地学探索[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [13] 于林松, 万方, 范海印, 等. 姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(8): 4199-4211.
- Yu L S, Wan F, Fan H Y, *et al.* Spatial distribution, source apportionment, and ecological risk assessment of soil heavy metals in Jianghugongmi producing area, Shandong province [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4199-4211.
- [14] 陈航, 王颖, 王澍. 铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2719-2731.
- Chen H, Wang Y, Wang S. Source analysis and pollution assessment of heavy metals in farmland soil around Tongshan mining area [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2719-2731.
- [15] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 430-437.
- Huang H B, Lin C Q, Hu G R, *et al.* Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong river basin based on positive matrix factorization [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 430-437.
- [16] Qu L, Xie Y Y, Lu G N, *et al.* Distribution, fractionation, and contamination assessment of heavy metals in paddy soil related to acid mine drainage [J]. *Paddy and Water Environment*, 2017, **15**(3): 553-562.
- [17] Xu X R, Huang R L, Liu J G, *et al.* Fractionation and release of Cd, Cu, Pb, Mn, and Zn from historically contaminated river

- sediment in Southern China: effect of time and pH [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, **38**(2): 464-473.
- [18] 党志, 姚谦, 李晓飞, 等. 矿区土壤中重金属形态分布的地球化学机制[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, **39**(1): 1-11.
- Dang Z, Yao Q, Li X F, *et al.* Geochemical constraints on heavy metal speciation and distribution in contaminated soils of mining areas[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, **39**(1): 1-11.
- [19] 苏亮. 张家口区域内开展生态水文监测的探讨[J]. *河北水利*, 2010, (8): 33.
- [20] Davidson C M, Thomas R P, McVey S E, *et al.* Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **291**(3): 277-286.
- [21] 姜时欣, 翟付杰, 张超, 等. 伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2653-2663.
- Jiang S X, Zhai F J, Zhang C, *et al.* Speciation distribution and risk assessment of heavy metals in sediments from the Yitong River city area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2653-2663.
- [22] 张铁铮. 张家口葡萄酒产区土壤元素空间变异性及其环境风险评价研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2010.
- Zhang T Z. The study on spatial variability of soil elements and its environment risk assessment in grape producing area in Zhang Jia Kou [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2010.
- [23] 陈江军, 刘波, 蔡烈刚, 等. 基于多种方法的土壤重金属污染风险评价对比——以江汉平原典型场区为例[J]. *水文地质工程地质*, 2018, **45**(6): 164-172.
- Chen J J, Liu B, Cai L G, *et al.* Comparison of risk assessment based on the various methods of heavy metals in soil: a case study for the typical field areas in the Jianghan Plain [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2018, **45**(6): 164-172.
- [24] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(6): 611-627.
- [25] 卢聪, 李涛, 付义临, 等. 基于生物可利用性与宽浓度范围的 Hakanson 潜在生态风险指数法的创建——以小秦岭金矿区农田土壤为例[J]. *地质通报*, 2015, **34**(11): 2054-2060.
- Lu C, Li T, Fu Y L, *et al.* The improvement of Hakanson index based on bioavailability and wide concentration range: a case study of the farmland soil over the Xiaoqinling gold mining area for potential ecological risk assessment of heavy metals of contaminated soil [J]. *Geological Bulletin of China*, 2015, **34**(11): 2054-2060.
- [26] 张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5718-5727.
- Zhang T Y, Hu G R, Yu R L, *et al.* Source analysis of heavy metals in farmland soil around a waste incineration plant based on PMF model [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5718-5727.
- [27] 安永龙, 杜子图, 黄勇. 基于地统计学和 GIS 技术的北京市大兴区礼贤镇土壤养分空间变异性研究[J]. *现代地质*, 2018, **32**(6): 1311-1321.
- An Y L, Du Z T, Huang Y. Spatial variation analysis of soil nutrients in Lixian town of Daxing district in Beijing based on geostatistics and GIS [J]. *Geoscience*, 2018, **32**(6): 1311-1321.
- [28] 安永龙, 万利勤, 李霞, 等. 承德市土壤重金属空间结构与分布特征[J]. *水文地质工程地质*, 2020, **47**(6): 119-131.
- An Y L, Wan L Q, Li X, *et al.* Spatial structure and distribution characteristics of heavy metals in the soil in Chengde [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2020, **47**(6): 119-131.
- [29] 吴月照, 潘懋. 中国东部玄武岩地区母岩及土壤元素含量变化规律研究[J]. *环境科学进展*, 1993, **1**(5): 26-36.
- Wu Y Z, Pan M. Study on the regularity of changes of contents of the parent rock and soil elements in the basalt regions, Eastern China [J]. *Advances in Environmental Science*, 1993, **1**(5): 26-36.
- [30] Zhang Z M, Zhou Y C, Huang X F. Applicability of GIS-based spatial interpolation and simulation for estimating the soil organic carbon storage in karst regions [J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, **21**, doi: 10.1016/j.gecco.2019.e00849.
- [31] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 432-441.
- Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, *et al.* Spatial distribution and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of Southern Ningxia Based on PMF model [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 432-441.
- [32] 赵志飞, 闫晖, 姚岚, 等. 正态分布在区域地球化学调查样品分析质量评价中的应用探讨[J]. *岩矿测试*, 2013, **32**(1): 96-100.
- Zhao Z F, Yan H, Yao L, *et al.* Application of normal distribution to estimate the quality of regional geochemical survey samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, **32**(1): 96-100.
- [33] 应蓉蓉, 张晓雨, 孔令雅, 等. 农用地土壤环境质量评价与类别划分研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2020, **36**(1): 18-25.
- Ying R R, Zhang X Y, Kong L Y, *et al.* Technical analysis of soil environmental quality evaluation and category classification of agricultural land [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, **36**(1): 18-25.
- [34] Li J S, Beiyuan J, Tsang D C W, *et al.* Arsenic-containing soil from geogenic source in Hong Kong: leaching characteristics and stabilization/solidification [J]. *Chemosphere*, 2017, **182**: 31-39.
- [35] Jastrow J D, Miller R M, Boutton T W. Carbon dynamics of aggregate-associated organic matter estimated by carbon-13 natural abundance [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, **60**(3): 801-807.
- [36] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. *中国矿业*, 2017, **26**(6): 79-83.
- Yang X M, Ren G M, Li L X, *et al.* Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship [J]. *China Mining Magazine*, 2017, **26**(6): 79-83.
- [37] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140**(1-2): 308-315.
- [38] 贺军亮, 李志远, 李仁杰, 等. 基于有机质光谱特征的土壤重金属 Pb 估算模型研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(7): 753-757.
- He J L, Li Z Y, Li R J, *et al.* Study on the estimation model of soil heavy metal Pb based on spectral characteristics of soil organic matter [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(7): 753-757.
- [39] 吴松, 陈政, 李元彬, 等. 云南省者竜—嘎洒地区 Cr、Ni 地

- 球化学特征及土壤污染风险防控建议[J]. 物探与化探, 2021, **45**(2): 517-527.
- Wu S, Chen Z, Li Y B, *et al.* Cr and Ni geochemistry and some suggestions on soil pollution risk prevention control in the Zhelong-Gasa area, Yunnan Province [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021, **45**(2): 517-527.
- [40] 张慧, 马鑫鹏, 史晓磊, 等. 区域土壤 Cd 和 Cr 空间分布的影响因素研究[J]. 土壤, 2018, **50**(5): 989-998.
- Zhang H, Ma X P, Shi X L, *et al.* Influential factors of spatial distribution of Cd and Cr in regional soils[J]. Soils, 2018, **50**(5): 989-998.
- [41] 庞阔, 李敏, 刘璐, 等. 基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4008-4017.
- Pang K, Li M, Liu L, *et al.* Evaluation and source analysis of heavy metal pollution in sediments of the Yellow River basin based on Monte Carlo simulation and PMF model [J]. Environmental Science, 2022, **43**(8): 4008-4017.
- [42] 张河苇, 金剑, 董绍华, 等. 一种基于管道大数据的腐蚀因素相关性分析方法[J]. 科学通报, 2018, **63**(8): 777-783.
- Zhang H W, Jin J, Dong S H, *et al.* A corrosion correlation analysis method based on pipeline big data[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, **63**(8): 777-783.
- [43] Cheng X F, Danek T, Drozdova J, *et al.* Soil heavy metal pollution and risk assessment associated with the Zn-Pb mining region in Yunnan, southwest China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, **190**(4). doi: 10.1007/s10661-018-6574-x.
- [44] 孙慧, 毕如田, 郭颖, 等. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 704-714.
- Sun H, Bi R T, Guo Y, *et al.* Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong province, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 704-714.
- [45] 易文利, 董奇, 杨飞, 等. 宝鸡市不同功能区土壤重金属污染特征、来源及风险评价[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(11): 2142-2149.
- Yi W L, Dong Q, Yang F, *et al.* Pollution characteristics, sources analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in different functional zones of Baoji city[J]. Ecology and Environment Sciences, 2018, **27**(11): 2142-2149.
- [46] 尹芳, 封凯, 尹翠景, 等. 青海典型工业区耕地土壤重金属评价及源解析[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5217-5226.
- Yin F, Feng K, Yin C J, *et al.* Evaluation and source analysis of heavy metal in cultivated soil around typical industrial district of Qinghai province[J]. China Environmental Science, 2021, **41**(11): 5217-5226.
- [47] 柴磊, 王新, 马良, 等. 基于 PMF 模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3919-3929.
- Chai L, Wang X, Ma L, *et al.* Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3919-3929.
- [48] Hu B F, Shao S, Ni H, *et al.* Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level [J]. Environmental Pollution, 2020, **266**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114961.
- [49] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [50] 韩琳, 徐夕博. 基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 5114-5124.
- Han L, Xu X B. Quantitative evaluation of human health risk of heavy metals in soils based on positive matrix factorization model and geo-statistics[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 5114-5124.
- [51] 卢鑫, 胡文友, 黄标, 等. 基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- Lu X, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- [52] 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.
- [53] 吴荣, 刘善江, 孙昊, 等. 长期化肥施肥不同有机肥对土壤和玉米中重金属累积的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2020, **26**(11): 2010-2019.
- Wu R, Liu S J, Sun H, *et al.* Effects of long-term chemical fertilizer application with different organic fertilizers on accumulation of heavy metals in soil and maize[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2020, **26**(11): 2010-2019.
- [54] Ning C C, Gao P D, Wang B Q, *et al.* Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2017, **16**(8): 1819-1831.
- [55] Whalen J K, Chang C. Phosphorus accumulation in cultivated soils from long-term annual applications of cattle feedlot manure [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, **30**(1): 229-237.
- [56] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(2): 392-397.
- Liu R L, Li S T, Wang X B, *et al.* Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, **24**(2): 392-397.
- [57] 单英杰, 章明奎. 不同来源畜禽粪的养分和污染物组成[J]. 中国生态农业学报, 2012, **20**(1): 80-86.
- Shan Y J, Zhang M K. Contents of nutrient elements and pollutants in different sources of animal manures [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, **20**(1): 80-86.
- [58] Xu L, Luo W, Lu Y L, *et al.* Status and fuzzy comprehensive assessment of metals and arsenic contamination in farmland soils along the Yanghe River, China [J]. Chemistry and Ecology, 2011, **27**(5): 415-426.
- [59] 谷盼妮, 王美娥, 陈卫平. 环草隆与镉复合污染对城市绿地重金属污染土壤有机氮矿化量、基础呼吸和土壤酶活性的影响[J]. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 65-87.
- Gu P N, Wang M E, Chen W P. Combined effects of siduron and cadmium on organic nitrogen mineralization, basal respiration and enzyme activities in heavy metal polluted urban soil [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, **10**(4): 65-87.
- [60] 闫湘, 王旭, 李秀英, 等. 我国水溶肥料中重金属含量、来源及安全现状[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, **22**(1): 8-18.
- Yan X, Wang X, Li X Y, *et al.* Contents, source and safety status of major heavy metals in water-soluble fertilizers in China [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2016, **22**(1): 8-

- 18.
- [61] 冯敏铃, 李盛安, 刘铭扬, 等. 畜禽有机肥中营养成分及重金属含量研究[J]. 现代农业科技, 2021, (21): 172-174.
Feng M L, Li S A, Liu M Y, *et al.* Research on nutrient composition and heavy metal content in livestock and poultry organic manure [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2021, (21): 172-174.
- [62] 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 等. 长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响[J]. 环境科学, 2021, **42** (5): 2469-2479.
Xia W J, Zhang L F, Liu Z B, *et al.* Effects of long-term application of chemical fertilizers and organic fertilizers on heavy metals and their availability in reddish paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2469-2479.
- [63] 陈景春, 易廷辉, 陈丽. 重庆市市售化肥重金属含量调查分析[J]. 湖南农业科学, 2017, (6): 41-44.
Chen J C, Yi T H, Chen L. Investigation of heavy metal concentrations of commercial fertilizers in Chongqing[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2017, (6): 41-44.
- [64] Duan X C, Yu H H, Ye T R, *et al.* Geostatistical mapping and quantitative source apportionment of potentially toxic elements in top- and sub-soils: a case of suburban area in Beijing, China [J]. *Ecological Indicators*, 2020, **112**, doi: 10.1016/j.ecolind.2020.106085.
- [65] 李苹, 黄勇, 林赞, 等. 北京市怀柔区土壤重金属的分布特征、来源分析及风险评价[J]. 现代地质, 2018, **32**(1): 86-94.
Li P, Huang Y, Lin Y, *et al.* Distribution, source identification and risk assessment of heavy metals in topsoil of Huairou district in Beijing[J]. *Geoscience*, 2018, **32**(1): 86-94.
- [66] 黄勇, 段续川, 袁国礼, 等. 北京市延庆区土壤重金属元素地球化学特征及其来源分析[J]. 现代地质, 2022, **36**(2): 634-644.
Huang Y, Duan X C, Yuan G L, *et al.* Geochemistry and source identification of heavy metals in the top and subsoil of Yanqing District in Beijing[J]. *Geoscience*, 2022, **36**(2): 634-644.



CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Yue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)