

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险

李括^{1,2,3,4,5}, 彭敏^{1,2,3,4,5}, 杨峥^{2,3,4,5}, 杨柯^{2,3,4,5}, 刘飞^{2,3,4,5}, 赵传冬^{2,3,4,5}, 成晓梦², 马宏宏^{2,3,4,5}, 郭飞^{2,3,4,5}, 唐世琪^{2,3,4,5}, 刘应汉^{2,3,4,5}, 成杭新^{2,3,4,5*}

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 3. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 廊坊 065000; 4. 中国地质调查局地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 廊坊 065000; 5. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 廊坊 065000)

摘要: 随着城市化进程的加快,城市表层土壤微量元素含量发生了不同程度的变化,城市土壤污染所引发的环境问题进一步凸显。为了系统研究我国 31 个省(自治区、直辖市)193 个地级以上城市规划区表层土壤 13 种微量元素的含量特征、污染水平和暴露风险,利用地累积指数(I_{geo})和综合污染指数(IPI)对土壤微量元素的污染水平进行了评价,采用美国环保署(USEPA)推荐的健康风险评估方法量化了居民暴露于城市土壤的健康风险。研究结果显示:城市规划区表层土壤 As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、Tl、V 和 Zn 等 13 个元素含量中位值分别是 9.25、2.14、0.174、12.4、68.4、28.2、0.095、27.7、31.1、0.29、0.61、82.7 和 82.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比于城市土壤背景值,Cd、Hg 和 Se 是含量变化比较显著的元素。 I_{geo} 值表明城市规划区表层土壤污染最严重的是 Hg,其次是 Se 和 Cd,污染程度介于无污染至中度污染之间,其他元素无污染。综合污染指数 IPI_N 显示:全国有 22 个城市规划区土壤已达到重度污染,16 个城市达到中度污染,湖南省株洲市是全国土壤污染最严重的城市。健康风险评估结果表明:郴州市、黄石市、株洲市、湘潭市和龙岩市等 5 个城市规划区土壤暴露对未成年人具有潜在非致癌风险,其中土壤 Pb 摄入是引发风险的主要因素。建议在综合污染已达中度到重度污染的城市开展详查,摸清土壤污染状况及污染地块分布,建立污染地块清单和优先管控名录,实施污染调控和修复治理。

关键词: 微量元素; 城市土壤; 污染水平; 健康风险; 中国

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1825-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909142

Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities

LI Kuo^{1,2,3,4,5}, PENG Min^{1,2,3,4,5}, YANG Zheng^{2,3,4,5}, YANG Ke^{2,3,4,5}, LIU Fei^{2,3,4,5}, ZHAO Chuan-dong^{2,3,4,5}, CHENG Xiao-meng², MA Hong-hong^{2,3,4,5}, GUO Fei^{2,3,4,5}, TANG Shi-qi^{2,3,4,5}, LIU Ying-han^{2,3,4,5}, CHENG Hang-xin^{2,3,4,5*}

(1. School of Geosciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 3. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 4. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 5. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: Urban soils are more easily subjected to modification, especially by contamination because of various human activities, and the environmental problems caused by urban soil pollution have become more prominent. To systematically investigate concentration characteristics, pollution levels, and exposure risks of 13 trace metals in urban soils of planning areas for 193 cities above the prefectural level, located in 31 provinces (autonomous regions and municipalities) of China, levels of pollution in urban soil were evaluated using the geoaccumulation index and integrated pollution index of trace metals, and health risks of residents exposed to urban soils were quantified using the health risk assessment method recommended by the US Environmental Protection Agency (USEPA). The results show that the median concentrations of As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Tl, V, and Zn in topsoils of urban planning areas were 9.25, 2.14, 0.174, 12.4, 68.4, 28.2, 0.095, 27.7, 31.1, 0.29, 0.61, 82.7, and 82.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Compared with the corresponding urban soil background values, the concentrations of Cd, Hg, and Se changed significantly. The geoaccumulation index (I_{geo}) values showed that Hg in urban soils of the planning area was the most severe pollutant, followed by Se and Cd, which caused pollution levels of uncontaminated to moderately contaminated levels, while other trace metals were uncontaminated. The Nemerow IPI (IPI_N) revealed that the soils in 22 urban planning areas were heavily polluted and 16 urban planning areas were moderately polluted; in addition, the most polluted city in China was Zhuzhou in the Hunan province. The results of health risk assessment indicate that the soils in the five urban planning areas—Chenzhou City, Huangshi City, Zhuzhou City,

收稿日期: 2019-09-16; 修订日期: 2019-11-28

基金项目: 自然资源部中国地质调查局地质调查项目(DD20160326, DD20190527, DD20190518)

作者简介: 李括(1985~),女,博士研究生,工程师,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: likuo@igge.cn

* 通信作者, E-mail: chenghangxin@igge.cn

Xiangtan City, and Longyan City—posed potential non-carcinogenic risks to children, and the major factor triggering risks was ingestion of Pb. To understand the soil pollution status and distribution of contaminated land parcel, it is suggested to carry out detailed investigation in cities with integrated moderate to heavy pollution to establish the list of contaminated land parcel and implement pollution control and restoration.

Key words: trace metals; urban soils; pollution levels; health risks; China

在过去的 40 年里,中国的城市数已从 1978 年的 193 个增加到 2017 年的 661 个,人口比例也从占全国人口的 17.92% 增长到 58.52%^[1]. 快速城市化和与之伴随的工业化已导致城市土壤出现不同程度的重金属污染^[2]. 与城市人口急剧增加相伴随的城市规划区面积扩大已导致城市土壤污染由中心城区向外围扩大^[3]. 虽然已有大量研究报道中国城市土壤环境质量和人体健康的文献^[2, 4~9],但由于不同作者采用的采样方法、评价指标等方面的不一致,导致所得结果不能进行全国对比^[6].

系统的地球化学填图是评价地球表层化学元素水平的最佳方法,并为监测这些元素变化提供了基础. 1999 年,中国启动了全国多目标区域地球化学调查计划(NMPGRS)^[10]. 在 NMPGRS 项目中,应用双层网格化布点,分别采集表层和深层土壤样品. 采用了统一配套的多元素分析方法对样品进行了 54 项元素和指标的测定^[11],包括 52 项元素(Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Br、Cd、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、F、Ga、Ge、Hg、I、La、Li、Mn、Mo、N、Nb、Ni、P、Pb、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Sr、Th、Ti、Tl、U、V、W、Y、Zn、Zr、Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K 和总碳),有机碳和 pH. 制定了一套严格的分析质量控制方法并应用于常规分析过程^[12],并组织全国专家进行数据验收后入库,确保了数据质量和全国数据的可对比.

近年来学者对中国一些城市或城市不同功能区开展过土壤重金属污染与风险评估的研究^[13~23],亦有针对中国城市土壤重金属污染与风险评估的综述性研究^[4~9],其中不同城市表层土壤的采样方法、评价方法和评价指标等方面存在差异,尤其评价指标差异显著. 以上均为基于特定城市或收集已发表中国城市土壤相关资料基础上的研究,鲜有从全国层面使用统一采样方法和评价指标对地级以上城市规划区表层土壤微量元素污染和健康风险评估的相关报道.

本研究采用 NMPGRS 系统采集的高精度数据,对中国 193 个地级以上城市规划区开展了表层土壤 As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、Tl、V 和 Zn 等 13 种微量元素污染与健康风险研究. 利用地累积指数(I_{geo})和综合污染指数(IPI)对土壤微量元素的污染水平进行了评价,采用美国环保署(USEPA)推荐的健康风险评估方法量化了居民暴露于城市土壤的健康风险,是目前较为全面系统的城市土壤微量元

素污染和健康风险评估研究成果. 通过本研究成果以期决策部门提供了城市土壤污染风险管控的科学依据,并对城市生态环境保护和居民健康具有重要意义.

1 研究区概况

截至 2018 年,全国陆域累计完成 1:25 万土地质量地球化学调查面积 254.96 万 km^2 , 获取了 79.68 万件土壤样品 54 项指标的 4 300 万条数据. 表层土壤样品基本采样密度为 1 个点 $\cdot\text{km}^{-2}$,城市及矿山周边地区,可加密 1~2 个点 $\cdot\text{km}^{-2}$,采样深度为 0~20 cm, 4 km^2 组合一个分析样;深层土壤样品基本采样密度为 1 个点 $\cdot(4\text{ km})^{-2}$,采样深度为 150~180 cm, 16 km^2 组合一个分析样.

本文研究区为 NMPGRS 已完成全国陆域面积所覆盖的 193 个地级以上城市规划区(图 1),城市遍布于全国 31 个省(自治区、直辖市、港、澳、台资料数据暂缺),包含全部省会城市. 193 个地级以上城市在全国的分布情况:辽宁省(10)、吉林省(6)、黑龙江省(4)、北京市、天津市、河北省(10)、山东省(17)、上海市、江苏省(13)、浙江省(10)、福建省(7)、广东省(9)、海南省(3)、陕西省(5)、山西省(9)、河南省(15)、内蒙古自治区(3)、湖北省(12)、湖南省(8)、江西省(6)、安徽省(11)、云南省(2)、贵州省(1)、四川省(10)、重庆市、广西壮族自治区(5)、甘肃省(4)、青海省(1)、宁夏回族自治区(4)、新疆维吾尔自治区(3)、西藏自治区(1),在中东部地区分布相对密集.

2 材料与方法

研究收集了 193 个地级以上城市规划区 18 895 个表层和 4 675 个深层土壤样品的 As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、Tl、V 和 Zn 等 13 个微量元素分析数据;采用背景值、地累积指数(I_{geo})和综合污染指数(IPI)评价城市土壤微量元素的污染水平,应用美国环保署(U. S. Environmental Protection Agency-USEPA)推荐的健康风险评估方法量化居民暴露于城市土壤而引发的非致癌和致癌风险.

2.1 土壤背景值与管理目标值

环境地球化学中的背景通常是指在未受污染影响的情况下,环境要素中化学元素的含量. 深层土壤

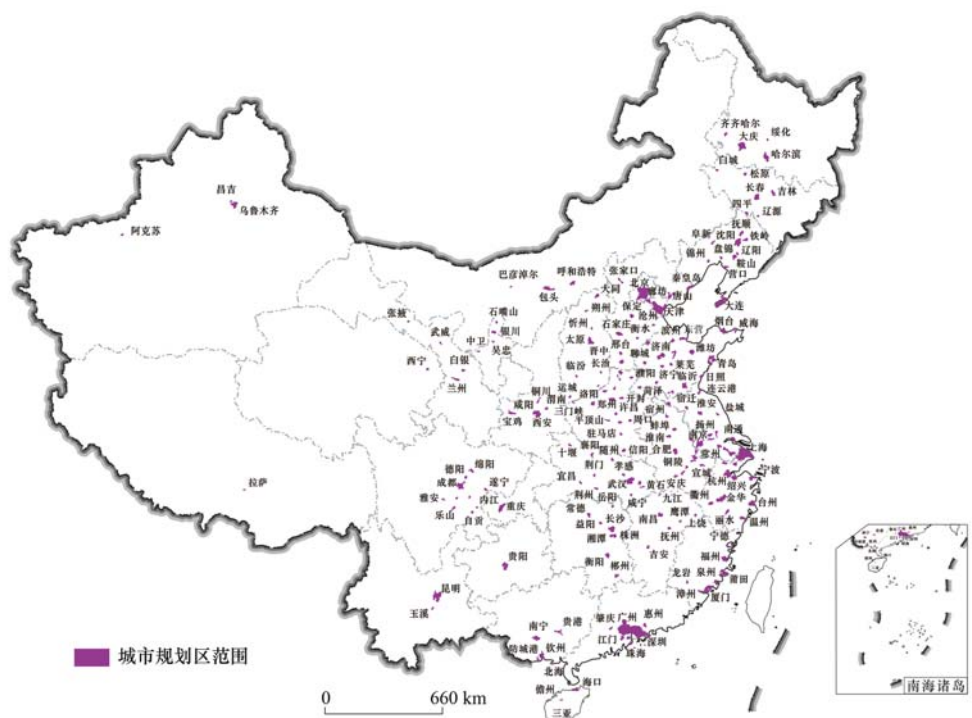


图 1 全国 193 个地级以上城市规划区范围示意

Fig. 1 Schematic diagram for urban planning area of 193 cities above the prefectural level in China

(150 ~ 180 cm) 因受到较少的人类活动影响,其化学元素组成更接近成土母质,其化学元素的含量水平则反映的是土壤地球化学背景^[24]. 成土母质或地质背景是土壤地球化学背景的重要控制因素,我国地域辽阔,不同城市土壤的地质背景差异极大,城市深层土壤样本($n=4\,675$)的正态和对数正态分布检验表明,13 个元素均不服从正态或对数正态分布,不能采用剔除平均值 ± 2 或 3 倍标准离差的方法来获取全国城市土壤的地球化学背景值. 针对城市土壤地球化学数据的上述特点,已有研究中提出用中位值(Me)与绝对中位差(median absolute deviation, MAD)的稳健统计方法来描述地球化学背景值的变化范围,以消除一些在计算均值和方差时与均值相差较远的离群数据,尤其是计算方差时对结果产生较大的影响^[25, 26]. 对全国城市土壤而言,城市深层土壤数据集的中位值(X_{Me})代表全国城市土壤的地球化学背景值, $X_{Me} \pm 2MAD$ 表示背景值的变化范围^[6].

针对城市土壤环境质量问题,欧美国家制定了居住用地、商业用地、工业用地等不同用地方式的土壤污染筛选值的指标判别体系,并规定出各种指标体系下的管理措施要求. 如荷兰住房、空间规划与环境部(VROM)于 2000 年颁布了基于风险的土壤管理目标值和干预值^[27]. 加拿大环境部理事会于 1999 年颁布了基于环境和人体健康保护的加拿大土壤质量指南(CEQG)^[28]. 我国发布实施的《土壤环境质

量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)国家标准^[29],主要适用于农用地,不适用于城市居住、商业等土地利用方式. 荷兰的 VROM 管理目标值因其考虑了生态风险和人体健康等因素在全球得到了广泛的应用. 荷兰 VROM 在其官方文件中公布的 As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V 和 Zn 等 15 种微量元素的土壤管理目标值(target value)与其土壤背景值完全一致^[27],表明荷兰土壤目标值主要是依据土壤背景值制定的. 参考荷兰土壤管理目标值的制定方法,又考虑到我国地域辽阔且地球化学背景通常是一个变化范围,本文统计了 4 675 个全国城市深层土壤 13 个微量元素的背景值,将全国城市土壤微量元素背景值上限作为全国城市土壤微量元素的管理目标值(表 1).

2.2 地累积指数

地累积指数(I_{geo})是由 Müller 于 1996 年提出^[30],这一指数通过比较当前与工业化前的土壤元素含量差异来评价土壤污染水平,与其他污染评估方法的差异在于考虑了成岩作用过程,计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_n/1.5B_n)$$
 (1)

式中, C_n 为表层土壤中元素 n 的实测含量, B_n 为元素 n 的地球化学背景值,引入常数 1.5 是综合考虑背景值的潜在变化;本研究以各城市深层土壤微量元素含量的中位值作为地球化学背景值. 根据 I_{geo} 值将污染

水平分为7级(0~6级),其中最高级反映了元素高于背景值100倍的富集, $I_{\text{geo}} \leq 0$,无污染(0级); $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ (1级),无污染至中度污染; $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ (2级),

中度污染; $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ (3级),中度污染至重度污染; $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ (4级),重度污染; $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ (5级),重度污染至极度污染; $I_{\text{geo}} \geq 5$,极度污染(6级).

表1 中国城市土壤微量元素管理目标值与欧美国家的比较/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Comparison of management target value for urban soils between China, Europe, and the United States/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	中国		VROM (管理目标值)	CEQG			
	193个城市	31个省会城市 ^[24]		居住	农业	商业	工业
As	14.8	17	29	12	12	12	12
Be	2.91	2.9	1.1	4	4	8	8
Cd	0.16	0.17	0.8	1.4	10	22	22
Co	18.5	18	9	40	50	300	300
Cr	95.91	99	100	64	64	87	87
Cu	35.2	35	36	63	63	91	91
Hg	0.07	0.088	0.3	6.6	6.6	24	50
Ni	43.34	41.1	35	50	50	50	50
Pb	35.42	31	85	70	140	260	600
Se	0.27	0.25	0.7	1	1	2.9	2.9
Tl	0.83	0.8	1	1	1	1	1
V	120.39	—	—	—	—	—	—
Zn	95.9	91	140	200	200	360	360

2.3 污染指数(PI)和综合污染指数(IPI)

每个微量元素的污染指数PI和综合污染指数IPI(IPI_N)用公式(2)^[31]和公式(3)^[32]计算,用以评估城市土壤微量元素的污染水平.

$$PI_i = C_i/T_i \quad (2)$$

$$IPI_N = [(IPI_{\text{avg}}^2 + IPI_{\text{max}}^2)/2]^{1/2} \quad (3)$$

式中, C_i 为表层土壤中元素*i*的实测含量, T_i 是相应的全国城市土壤微量元素的管理目标值; IPI_{avg} 是所有参与统计土壤微量元素 PI_i 的平均值, IPI_{max} 为最大值.根据 IPI_N 值的高低分为5个等级,表征土壤从无污染到重度污染的程度. IPI_N 与污染水平的对应关系如下: $IPI_N \leq 0.7$,安全; $0.7 < IPI_N \leq 1.0$,预警; $1.0 < IPI_N \leq 2.0$,轻度污染; $2.0 < IPI_N \leq 3.0$,中度污染; $IPI_N \geq 3.0$,重度污染.

2.4 人体健康风险评估

人体健康风险评估是对可能在受污染的环境中接触化学品的居民健康产生危害的种类和概率进行估算^[33].由于行为和生理上的差异,本研究将城市人群分为未成年人和成年人两类,分别评估和分析他们暴露于城市土壤的健康风险.

2.4.1 暴露评估

研究中使用的暴露评估方法是基于几家美国 and 加拿大出版物提供的建议^[34~36],人体暴露于环境污染物一般通过3种途径:摄入、皮肤接触和呼吸^[35].摄入和皮肤接触是土壤微量元素的主要暴露途径^[37],而且目前没有可用于呼吸暴露途径相关的参考剂量值,因此,本研究仅评估摄入和皮肤接触两种暴露途径.采用公式(4)和(5)计算城市人群通过

以上两种途径暴露于土壤微量元素的每日平均摄入量(ADI).

$$ADI_{\text{ingestion}} = \frac{c_s \times IR_{\text{ing}} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (4)$$

$$ADI_{\text{dermal}} = \frac{c_s \times SA \times SAF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (5)$$

式中, $ADI_{\text{ingestion}}$ 和 ADI_{dermal} 分别为摄入和皮肤接触吸收的日平均剂量 $[\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}]$, c_s 为城市土壤中某种微量元素的含量, IR_{ing} 为土壤的摄入率, EF 为暴露频率, ED 为暴露持续时间, SA 为暴露的皮肤表面积, SAF 为皮肤的黏附因子, ABS 为皮肤的吸收因子, BW 为体质量, AT 为平均暴露时间[非致癌风险评估中 $AT = ED \times 365 \text{ d}$,致癌风险评估中 $AT = 70 (18) \times 365 \text{ d}$],相关参数值见表2.

2.4.2 非致癌风险评估

通常使用风险商数(HQ)来表征非致癌风险,风险商数的定义为一种特定化学物质的日均摄入量与参考剂量(RfD)的比值,用公式(6)计算单一化学物质的风险商数^[34]:

$$HQ = \frac{ADI}{RfD} \quad (6)$$

式中, RfD 为特定化学物质的参考剂量,用危害指数(HI)来评估由多种化学物质引发的非致癌潜在风险,用公式(7)计算危害指数(HI)^[34]:

$$HI = \sum HQ_i = \sum \frac{ADI_i}{RfD_i} \quad (7)$$

如果HI值小于1,暴露人群不会受到明显不良健康影响;如果HI值大于1,非致癌健康危害可能

表 2 城市土壤微量元素健康风险评估参数的定义及参考值

Table 2 Definition and reference values of parameters for health risk assessment of trace metals in urban soils						
指标	参数	定义	单位	成年人	未成年人	文献
暴露因素	EF	暴露频率	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	350	350	[38]
	ED	暴露持续时间	a	20	6	[35,38]
	BW	体质量	kg	70	20	[39]
	AT	平均暴露时间	d	7 300	2 190	[39]
	c_s	微量元素含量	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	—	—	本研究
摄入吸入	IR_{ing}	土壤的摄入率	$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	10	30	[40]
皮肤接触	SA	暴露的皮肤表面积	cm^2	5 700	2 800	[39]
	SAF	皮肤的黏附因子	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.07	0.2	[39]
	ABS	皮肤的吸收因子	—	As 0.03, Cd 0.001, Cr 0.04, Cu 0.06, Hg 0.05, Ni 0.091, Pb 0.006, Se 0.01, Zn 0.02		[36,41]

会发生,HI 值越大,危害的可能性增加^[34]. 由于目前没有可用于评价皮肤暴露于环境污染物接触吸收的参考剂量值,USEPA 提出了一个推断摄入参考剂量用于皮肤接触吸收参考剂量的计算方法,计算公式如下:

$$\text{RfD}_{\text{ABS}} = \text{RfD}_0 \times \text{ABS}_{\text{GI}} \tag{8}$$

式中, RfD_{ABS} 为皮肤接触参考剂量值, RfD_0 为摄入参考剂量值, ABS_{GI} 为肠胃吸收系数.

2.4.3 致癌风险评估

致癌风险是通过计算个体一生中因接触潜在致癌物而罹患癌症的增量概率来估计的. 通过致癌斜率因子(SF)将一生暴露于某种有毒物质的日均摄入量转换为个体罹患癌症的风险概率(CR)^[35],如果暴露于多种致癌污染物,合计所有的化学物质和多途径引发癌症的风险(TCR),CR 计算公式如下:

$$\text{CR} = \text{ADI} \times \text{SF} \tag{9}$$

式中,CR 是个体一生中罹患癌症的风险概率,SF 为致癌斜率因子;CR 值低于 1×10^{-6} 不会对健康造成显著影响,CR 值介于 1×10^{-6} 和 1×10^{-4} 之间通常是可接受的范围^[34],而超过 1×10^{-4} 表明暴露于特定环境将造成个体一生的患癌风险.

与 RfD_{ABS} 的计算方法类似,根据 USEPA 的推断方法,用公式(10)计算 SF_{ABS} :

$$\text{SF}_{\text{ABS}} = \text{SF}_0 \times \text{ABS}_{\text{GI}} \tag{10}$$

式中, SF_{ABS} 是皮肤接触致癌斜率因子, SF_0 是摄入致癌斜率因子. 通过摄入和皮肤接触途径暴露于城市土壤 13 种微量元素的参考剂量(RfD)和斜率因子(SF)见表 3.

本文使用 Microsoft Excel 和 SPSS19.0 对数据进行统计分析,使用 Surfer12、ArcGIS10.4 和 CorelDRAW X7 制作图件.

表 3 通过摄取和皮肤接触途径摄入土壤微量元素的参考剂量(RfD)和斜率因子(SF)汇总

Table 3 Summary of reference dose (RfD) and cancer slope factor (SF) of trace metals through ingestion and dermal pathways					
微量元素	参考剂量(RfD) ^[41]			斜率因子(SF) ^[41]	
	ABS_{GI}	摄入 $/\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	皮肤接触 $/\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	摄入 $/\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	皮肤接触 $/\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$
As	1	3.00E-04	3.00E-04	1.50E+00	1.50E+00
Be	0.007	2.00E-03	1.40E-05	—	—
Cd	0.025	1.00E-03	2.50E-05	—	—
Co	1	3.00E-04	3.00E-04	—	—
Cr	0.013	1.50E+00	1.95E-02	—	—
Cu	1	4.00E-02	4.00E-02	—	—
Hg	0.07	3.00E-04	2.10E-05	—	—
Ni	0.04	2.00E-02	8.00E-04	—	—
Pb	1	1.40E-04 ^[42]	1.40E-04	—	—
Se	1	5.00E-03	5.00E-03	—	—
Tl	1	8.00E-05	8.00E-05	—	—
V	0.026	1.40E-02	3.64E-04	—	—
Zn	1	3.00E-01	3.00E-01	—	—

3 结果与讨论

3.1 微量元素/非金属含量特征

193 个地级以上城市规划区土壤中 13 种微量元素的含量特征示于图 2 和表 4。全国城市规划区表层土壤 As、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、Tl、V 和 Zn 等 13 种元素含量中位值分别为 9.25、

2.14、0.174、12.4、68.4、28.2、0.095、27.7、31.1、0.29、0.61、82.7 和 82.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，分别是全国城市土壤背景值的 0.98、0.98、1.74、0.96、0.99、1.18、2.71、0.96、1.24、2.07、0.97、0.94 和 1.23 倍，表明 Cd、Hg 和 Se 元素含量变化显著，且 3 种元素 85% 以上的样品均高于全国城市土壤背景值。

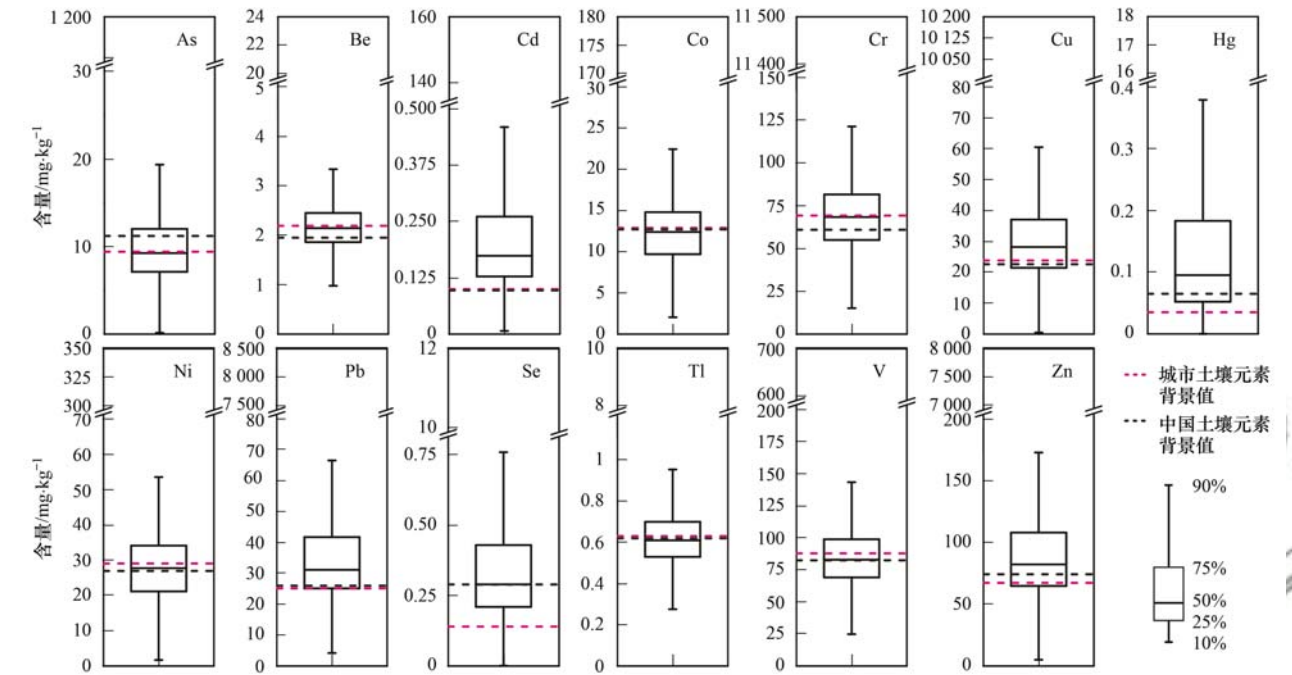


图 2 城市表层土壤 13 个微量元素含量箱型图

Fig. 2 Boxplots of 13 trace element concentrations for urban surface soils in China

不同城市土壤各元素含量具有明显差异，高 Cd 含量的代表城市是株洲市、郴州市、白银市，这与上述城市是我国主要的有色金属开采与冶炼的城市有关；高 Hg 含量的代表城市是绍兴市、宁波市，汞是典型的亲生物元素，绍兴市、宁波市是悠久的历史名城，长期的人类活动可能是汞在土壤中富集的主要因素；高 Se 含量的代表城市是长治市、黄石市、龙岩市；Se 是燃煤释放的标志

性元素，长治市则是煤炭的主要生产地，黄石市则是我国大冶铁-铜矿所在地，具有悠久的开采、冶炼历史，土壤中高含量的硒可能与燃煤和冶炼有关。

3.2 污染水平

193 个地级以上城市规划区表层土壤 13 种微量元素地累积指数 (I_{geo}) 中位值由大到小的顺序依次为：Hg(0.78) > Se(0.45) > Cd(0.14) >

表 4 城市土壤 13 个微量元素含量统计/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Statistical table of concentrations for 13 trace elements in urban soils/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

数据类型	数值类型	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Tl	V	Zn
城市表层土壤 ($n=18\ 895$)	平均值	11.2	2.19	0.318	12.4	69.6	34.5	0.171	27.8	40.5	0.36	0.65	88.2	95.9
	中位值	9.25	2.14	0.174	12.4	68.4	28.2	0.095	27.7	31.1	0.29	0.61	82.7	82.2
	最大值	1 001.2	21.13	134.2	174	11 461	10 170	17.969	348.9	8197.8	10.8	3.88	651.2	7 269.4
	最小值	0.15	0.25	0.007	0.3	1.0	0.48	0.002	0.1	4.2	0.001	0.02	1.8	5.1
	变异系数	1.46	0.30	6.09	0.47	1.28	2.40	2.12	0.46	2.20	0.83	0.34	0.49	0.98
城市深层土壤 ($n=4\ 675$)	平均值	11.2	2.23	0.14	13.3	69.2	26.2	0.064	48.7	55.0	0.31	0.68	92.5	71.7
	中位值	9.4	2.19	0.1	12.9	69.3	23.8	0.035	28.9	25.1	0.14	0.63	87.8	67.1
	最大值	838.0	13.48	14.868	154.0	396.4	430.0	6.850	1 194.0	1 649.3	6.20	2.76	678.2	383.3
	最小值	0.3	0.12	0.008	0.6	2.9	0.5	0.005	1.4	2.9	0.01	0.09	1.5	8.2
	变异系数	1.51	0.36	2.14	0.52	0.36	0.76	2.48	2.17	2.41	1.90	0.35	0.48	0.39
中国土壤元素 背景值 ^[43]	平均值	11.2	1.95	0.097	12.7	61	22.6	0.065	26.9	26	0.29	0.62	82.4	74.2

$Pb(-0.32) > Zn(-0.34) > Cu(-0.38) > As(-0.60) > Cr(-0.61) > Be(-0.63) > Tl = Co = Ni(-0.64) > V(-0.65)$, I_{geo} 平均值的排序与中位值排序基本一致,表明城市规划区表层土壤污染最严重的是 Hg,其次是 Se 和 Cd,污染程度介于无污染至中度污染之间,其他元素无污染. I_{geo} 值显示(表 5), Cd 无污染等级占比

33.2%,无污染至中度污染等级占比 55.4%,中度污染到重度污染 3 级占比 11.4%;Hg 主要处于无污染至中度污染等级(0~2 级),有 4.7% 的城市达到中度至重度污染等级;Se 的污染程度变化范围较大,从 0~3 级均有分布,主要为无污染至中度污染等级,中度污染至重度污染程度的城市占比 2.1%.

表 5 城市表层土壤微量元素地累积指数等级分布情况/%

Table 5 Class distribution of geo-accumulation index for trace metals in urban topsoils/%													
I_{geo} 等级	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Tl	V	Zn
0	94.8	98.4	33.2	98.4	98.4	90.2	13.5	98.4	86.0	27.5	100.0	99.0	91.7
1	5.2	1.0	55.4	1.6	1.6	9.8	47.7	1.6	13.5	49.2	0.0	1.0	8.3
2	0.0	0.0	9.3	0.0	0.0	0.0	34.2	0.0	0.5	21.2	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.5	1.6	0.0	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

I_{geo} 值显示不同城市各元素的污染程度差异明显(图 3~5). As 的 I_{geo} 值介于 $-1.61 \sim 1.00$ 之间,仅有吴忠市和中卫市等 10 个城市为无污染至中度污染.Be 在天津市达到了 2.11,处于中度至重度污染.Cd 的 I_{geo} 值在 $-2.65 \sim 3.18$ 之间变化,株洲市 Cd 的 I_{geo} 值达到 3.18,是全国唯一一个 Cd 重度污染的城市,白银市、湘潭市和衡阳市 Cd 的污染为中度污染至重度污染, I_{geo} 值分别为 2.94、2.41 和 2.02. Hg 达到中度污染至重度污染的城市有 9 个,分别是石家庄市、成都市、白银市、无锡市、临汾市、

济宁市、大同市、呼和浩特市、北京市. 吴忠市和嘉兴市等 66 个城市达到中度污染. Pb 的 I_{geo} 值分布于 $-5.13 \sim 1.06$ 之间,株洲市是唯一 Pb 达到中度污染的城市,有 26 个城市 I_{geo} 介于 0.02 和 0.57 之间,处于无污染至中度污染. Zn 的 I_{geo} 值分布于 $-1.01 \sim 1.94$ 之间,在中卫市和株洲市等 16 个城市处于无污染至中度污染水平. Cu 的 I_{geo} 值分布于 $-0.46 \sim 2.94$ 之间,吴忠市、中卫市、黄石市、铜陵市和白银市等 19 个城市处于无污染至中度污染. Se 的 I_{geo} 值分布于 $-3.90 \sim 2.31$ 之间,新乡市、淮南市、长治

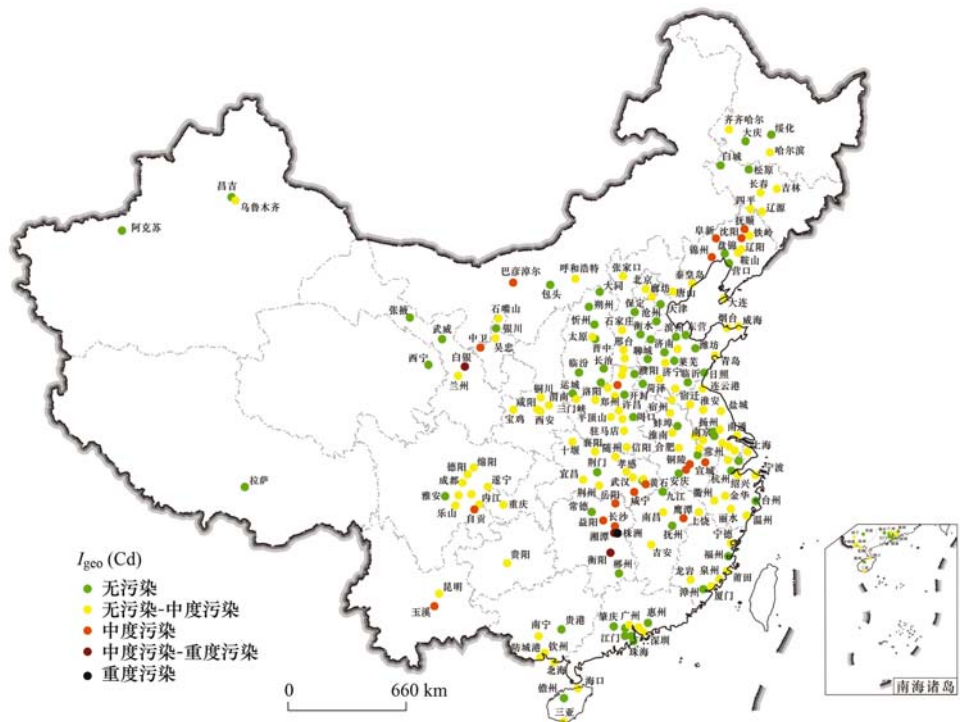


图 3 全国城市土壤 Cd 地累积指数的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of geo-accumulation index for Cd in urban soils of Chinese cities



图 4 全国城市土壤 Hg 地累积指数的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of geo-accumulation index for Hg in urban soils of Chinese cities



图 5 全国城市土壤 Se 地累积指数的空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of geo-accumulation index for Se in urban soils of Chinese cities

市和白银市这 4 个城市达到中度污染至重度污染水平,鹤壁市、洛阳市、安阳市和焦作市等 41 个城市处于中度污染。Co、Ni 和 Cr 仅在吴忠市、中卫市和巴彦淖尔市等 3 个城市处于无污染至中度污染;V 在吴忠市、中卫市处于无污染至中度污染。

2003 年,文献[44]中提出东北、北部沿海、东部沿海、南部沿海、黄河中游、长江中游、西南和大西北

的八大社会经济区域划分。中国 8 大社会经济区 13 种微量元素 I_{geo} 中位值统计结果显示,As、Be、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Tl、V 和 Zn 等 10 个元素在全部区域均无污染,Cd、Hg 和 Se 的区域差异比较显著(图 6)。Cd 的 I_{geo} 值表明大西北是唯一无污染区,西南和长江中游地区明显高于其他区域。Hg 的 I_{geo} 值在东部沿海和黄河中游地区较高,达到中度污染水平,在

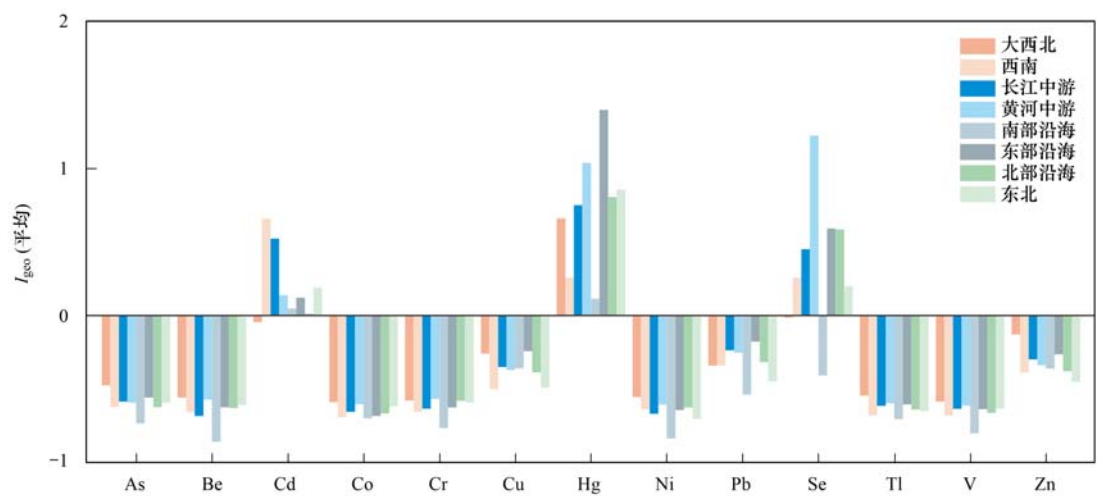


图 6 中国 8 大社会经济区的 13 个微量元素平均地累积指数

Fig. 6 Median geo-accumulation index for 13 trace elements of eight major socioeconomic zones in China

南部沿海和西南地区较低。Se 的 I_{geo} 值在黄河中游地区最高, 是其他区域的两倍以上, 达到中度污染水平, 其次为北部沿海、东部沿海和长江中游地区, 东北和西南地区相对较低, 在大西北和南部沿海地区无污染。

已有研究表明 1978 ~ 2014 年, 中国人为源排入大气的汞总计 13 294 t, 汞的年排放量从 147 t 增加到 530 t, 大气汞的主要排放源发生了明显变化, 汞的最大排放源从 1998 年以前的燃煤工业锅炉变更为 1999 ~ 2004 年的锌冶炼, 从 2005 ~ 2008 年的燃煤电厂到 2009 年以后的水泥生产^[45]。从 1980 ~ 2007 年, 我国煤燃烧每年排入大气的 Hg 和 Se 分别从 73.59 t 和 639.69 t 增长到 305.95 t 和 2 352.97 t。

基于八大社会经济分区, 采用主成分法因子分析辅以聚类分析探索城市规划区表层土壤微量元素主要来源。选取特征向量大于 1, 累积方差贡献率达到 80%, 且碎石图中处于较陡峭曲线上的原则提取主因子。结果表明, 不同社会经济区主控因子的高载荷元素组合具有明显差异。在西南地区方差贡献率达 72.86% 的因子 1 中 V、Ni、Cu 和 Co 元素因子载荷较高, 均大于 0.83, 较好地反映了本区的地质背景; 贡献率为 16.64% 的因子 2 中高载荷元素为 Zn、Pb 和 Cd, 西南地区是伴生镉矿产分布的密集区, 区内分布有很多金属硫化物矿床, 尤其是铅锌矿, 镉在一些成矿区(带)上的异常富集形成了高背景岩石自然污染区^[46], Zn、Pb 和 Cd 的元素组合特征反映出本区城市土壤 Cd 污染的主要原因可能是 Cd 元素的地质高背景和金属矿产的开发与冶炼。在长江中游地区方差贡献率达 69.54% 的因子 1 中 Cu、Cd 和 As 元素因子载荷分别为 0.998、0.625 和 0.608, 贡献率为 23.47% 的因子 2 中 Zn 和 Pb 元素的载荷

分别为 0.922 和 0.746; 全国 22 个土壤镉中度污染以上的城市中有 12 个分布在长江中游地区, 区内的株洲、黄石、郴州和铜陵等城市均是我国金属矿产的采矿、选矿及冶炼工业高度发达的城市, 高载荷元素的组合特征反映出以矿业活动为主的人类活动是造成城市土壤污染的主要原因。在黄河中游地区方差贡献率较高的因子中 Cu 和 Se 元素因子载荷较高。区内煤炭资源丰富, 并且从 2000 年至 2007 年, 山西省和河南省始终排在中国各省燃煤年硒排放量的前 5 位^[47], 黄河中游地区城市土壤 Se 污染可能主要源于煤燃烧。

综合污染指数(IPI_N)显示, 全国有 22 个城市土壤已达到重度污染, 16 个城市达到中度污染, 34 个城市为轻度污染, 29 个城市处于预警状态, 92 个城市安全无污染(图 7)。

湖南省株洲市是全国污染最严重的城市, 其次为郴州市、绍兴市、白银市和黄石市, 上述 5 个城市 IPI_N 值均超过 10, 株洲市 IPI_N 值达到 31.68, 紧随其后的是湘潭市、宁波市、衡阳市、苏州市、无锡市、福州市、锦州市、漳州市、拉萨市、龙岩市、长治市、佛山市、玉溪市、成都市、杭州市、西安市和德阳市土壤均达到重度污染。

Hg 和 Cd 分别为上述 12 个和 9 个城市土壤微量元素的 IPI_{max} , 并且占据 7 个城市土壤元素 PI 的前两位, 表明重度污染城市土壤的主要污染元素为 Hg 和 Cd。

株洲市、郴州市、白银市和黄石市均是我国有色金属的采矿、选矿及冶炼工业高度发达的城市, 以矿业活动为主的人类活动是造成城市土壤重度污染的主要原因。矿业活动历史越久, 污染程度越高。株洲市有色金属的采矿、选矿及冶炼历史达七十年之久。已有相关研究表明, 株洲市近几十年土壤重金属元

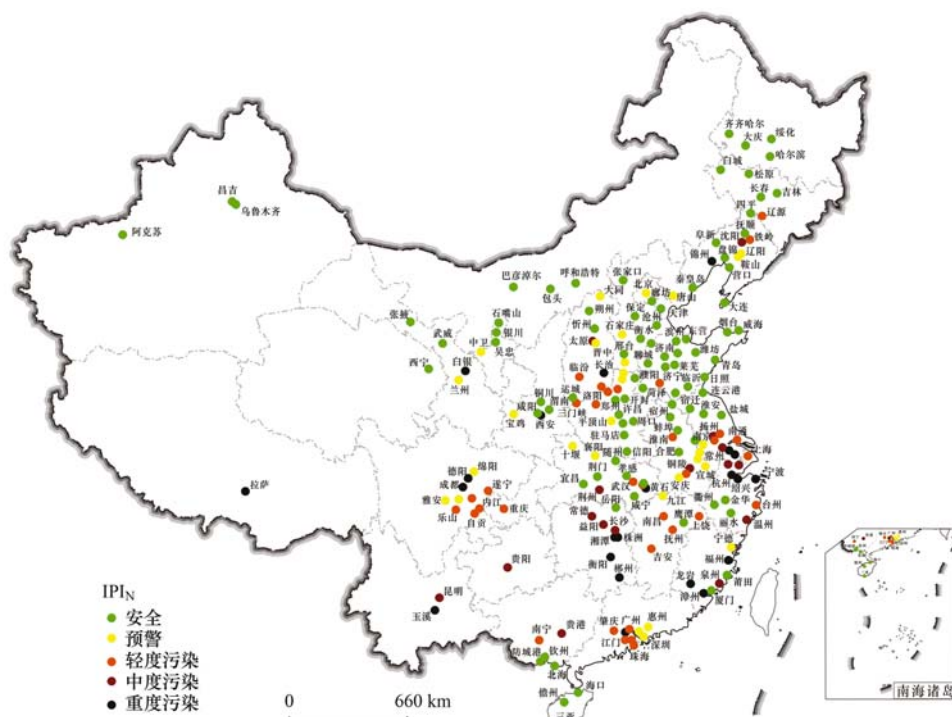


图7 全国193个城市土壤综合污染指数分布

Fig. 7 Distribution map for IPI_N of urban soils in 193 Chinese cities

素含量有较高的增长速率,元素富集的主要物源为大气干湿沉降^[48, 49]. 2012年,株洲市As、Cd、Hg和Pb的大气干湿沉降年通量分别为59.69、140.09、0.87和1074.91 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,远高于中国大多数城市和地区^[49],人为活动源源不断将重金属输入土壤使株洲市成为全国土壤污染最严重的城市.

中国8大社会经济区 IPI_N 值分区统计结果显示,西南(1.24) > 东部沿海(1.09) > 南部沿海(1.01) > 长江中游(0.90) > 黄河中游(0.57) > 大西北(0.56) > 东北(0.40) > 北部沿海(0.37),不同区域差异比较显著.

3.3 暴露风险评估

3.3.1 非致癌风险评估

统计结果显示,摄入是Cd、Pb、Se和Zn的主要暴露途径,而皮肤接触是Cu和Ni的主要暴露途径.例如,黄石市未成年人通过摄入途径平均每日摄入Pb的剂量达到 $1.70 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,而通过皮肤接触途径平均每日吸收Pb的剂量是 $1.90 \times 10^{-5} \text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.相比之下,黄石市成年人通过皮肤接触和摄入途径平均每日摄入Ni的剂量分别是 $1.75 \times 10^{-5} \text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $4.83 \times 10^{-6} \text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.

在研究的13种微量元素中,城市人群主要暴露于土壤Pb、Ni、As和Co等4种微量金属元素,其余9种微量元素较少.对于两类暴露人群,Pb、Ni、As和Co风险商数之和占危害指数的比例均超过90%,尤其Pb的风险商数占比均超过48%,13种元素风

险商数中位数的排序为: $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Co} > \text{Hg} > \text{Tl} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Be} > \text{Zn} = \text{Cd} > \text{Se}$.

非致癌风险评估结果显示,未成年人的危害指数在所有城市中均大于成年人,由于行为和生理特征,未成年人比成年人单位体重对环境污染物的敏感性更高^[50],其他相关研究也得出了一致的结论^[8, 9].所有城市成年人的危害指数(HI)值在0.03~0.24之间,HI值均小于1,不会受到明显不良健康影响;对于未成年人,郴州市、黄石市、株洲市、湘潭市和龙岩市等5个城市的危害指数HI值大于1,其HI值分别为1.98、1.88、1.46、1.10和1.09,表明上述5个城市的未成年人可能暴露于具有潜在非致癌风险的土壤环境,其余所有城市HI值均小于1.

对于未成年人,郴州市、黄石市、株洲市、湘潭市和龙岩市等5个城市的危害指数(HI)值主要由土壤Pb、Ni和As的HQ构成(图8).上述5个城市3个元素HQ之和占HI的比例分别为93.32%、91.67%、90.08%、87.06%和92.21%,且土壤Pb摄入途径的HQ占HI的比例分别达到54.30%、64.64%、65.35%、58.48%和67.67%,表明土壤Pb摄入是引发非致癌风险的主要因素.

3.3.2 致癌风险评估

由于目前除了As以外其他12种微量元素没有致癌斜率因子,本研究仅评估了土壤As暴露产生的致癌风险.对于成年人,摄入和皮肤接触途径对患癌

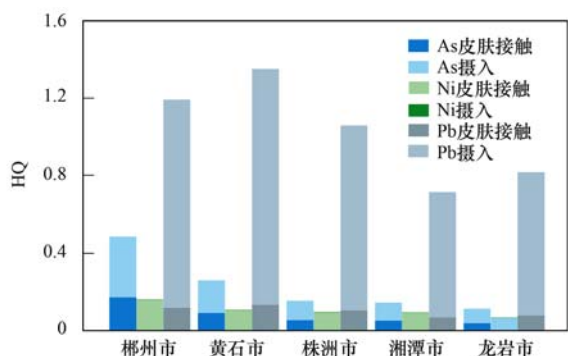


图8 未成年人暴露于5个城市土壤Pb、Ni和Cr的风险商数

Fig. 8 HQ for children posed by Pb, Ni, and Cr in urban soils of five cities

风险概率(CR)值的贡献率分别为45.52%和54.48%;而对于未成年人,摄入和皮肤接触途径收的贡献率分别为64.10%和35.90%。

成年人患癌风险概率(CR)值分布在 2.60×10^{-7} 和 8.42×10^{-6} 之间,57个城市CR值低于 1×10^{-6} ,城市土壤暴露不会对身体健康造成显著影响,135个城市CR值介于可接受的范围 1×10^{-6} 和 1×10^{-4} 之间。未成年人CR值分布在 2.26×10^{-6} 和 7.32×10^{-5} 之间,均介于可接受的范围 1×10^{-6} 和 1×10^{-4} 之间,城市土壤暴露不会对身体健康造成显著影响。成年人和未成年人暴露于城市土壤As均不具有患癌风险;未成年人比成年人暴露于土壤As的CR值高的主要原因在于较高的土壤的摄取率和皮肤的黏附因子。

4 结论

(1)193个地级以上城市规划区土壤中Hg污染最严重,其次是Se和Cd,污染程度介于无污染至中度污染之间,其他元素无污染。

(2)中国8大社会经济区Cd、Hg、Se元素的 I_{geo} 区域差异显著;土壤综合污染指数(IPN)显示:全国22个地级以上城市规划区已达到重度污染,16个城市达到中度污染,34个城市为轻度污染,29个城市处于预警状态,92个城市安全无污染;湖南省株洲市是全国土壤污染最严重的城市。

(3)摄入是人群Cd、Pb、Se和Zn的主要暴露途径,皮肤接触是Cu和Ni的主要暴露途径;城市人群主要暴露于土壤Pb、Ni、As和Co等4种微量金属元素。在郴州市、黄石市、株洲市、湘潭市和龙岩市等5个城市,土壤暴露对未成年人具有潜在非致癌风险,其中土壤Pb摄入是引发风险的主要因素。土壤As暴露对193个城市成年人和未成年人均不具致癌风险。

(4)建议在综合污染已达中度到重度污染的城

市开展城市土壤污染详查,摸清土壤污染状况及污染地块分布,建立污染地块清单和优先管控名录,实施污染调控和修复治理。土壤暴露对未成年人产生潜在非致癌风险的城市,未来应持续评估风险的发展趋势。

致谢:NMPRGS是中国地质调查局与31个省(区、市)人民政府的合作项目,采样工作由各省级地质调查单位的参与者实施,在此向所有参与此项工作的人员表示真诚的感谢。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴-2018[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [2] Chen J. Rapid urbanization in China; a real challenge to soil protection and food security[J]. CATENA, 2007, 69(1): 1-15.
- [3] 赵方凯, 杨磊, 陈利顶, 等. 城郊生态系统土壤安全: 问题与挑战[J]. 生态学报, 2018, 38(12): 4109-4120. Zhao F K, Yang L, Chen L D, et al. Soil security in peri-urban ecosystems: problems and challenges[J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38(12): 4109-4120.
- [4] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, 94(2): 99-107.
- [5] Luo X S, Yu S, Zhu Y G, et al. Trace metal contamination in urban soils of China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 421-422: 17-30.
- [6] Cheng H X, Li M, Zhao C D, et al. Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 31-52.
- [7] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 512-513: 143-153.
- [8] Liu L, Zhang X Y, Zhong T Y. Pollution and health risk assessment of heavy metals in urban soil in China[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2016, 22(2): 424-434.
- [9] Pan L B, Wang Y, Ma J, et al. A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(2): 1055-1069.
- [10] Li M, Xi X H, Xiao G Y, et al. National multi-purpose regional geochemical survey in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 21-30.
- [11] 张勤. 多目标地球化学填图中的54种指标配套分析方案和分析质量监控系统[J]. 第四纪研究, 2005, 25(3): 292-297. Zhang Q. A complete set of analytical schemes and analytical data monitoring systems for determinations of 54 components in multi-purpose geochemical mapping[J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(3): 292-297.
- [12] Zheng K L, Ye J Y, Jiang B L. Selected analytical methods of 57 elements for multi-purpose geochemical survey[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005. 295-306.
- [13] Liu R, Wang M E, Chen W P, et al. Spatial pattern of heavy metals accumulation risk in urban soils of Beijing and its influencing factors[J]. Environmental Pollution, 2016, 210: 174-181.
- [14] Yang Z P, Lu W X, Long Y Q, et al. Assessment of heavy

- metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, **108**(1): 27-38.
- [15] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 507-515.
- Dai B, Lü J S, Zhan J C, *et al.* Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, eastern China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 507-515.
- [16] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 1037-1044.
- Li Y M, Ma J H, Liu D X, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 1037-1044.
- [17] Guo G H, Wu F C, Xie F Z, *et al.* Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(3): 410-418.
- [18] 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 等. 典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2875-2883.
- Zheng J Z, Wang C D, Wang S H, *et al.* Spatial variation of soil heavy metals in Lin'an City and its potential risk evaluation[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2875-2883.
- [19] Ma L, Yang Z G, Li L, *et al.* Source identification and risk assessment of heavy metal contaminations in urban soils of Changsha, a mine-impacted city in Southern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(17): 17058-17066.
- [20] 何博, 赵慧, 王铁宇, 等. 典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2869-2876.
- He B, Zhao H, Wang T Y, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soils from a typical urbanized area [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2869-2876.
- [21] 李有文, 王晶, 巨天珍, 等. 白银市不同功能区土壤重金属污染特征及其健康风险评价[J]. *生态学杂志*, 2017, **36**(5): 1408-1418.
- Li Y W, Wang J, Ju T Z, *et al.* Heavy metal pollution characteristics and human health risk assessment in soils from different functional areas of Baiyin, Gansu, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, **36**(5): 1408-1418.
- [22] 吴新民, 李恋卿, 潘根兴, 等. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J]. *环境科学*, 2003, **24**(3): 105-111.
- Wu X M, Li L Q, Pan G X, *et al.* Soil pollution of Cu, Zn, Pb and Cd in different city zones of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(3): 105-111.
- [23] 秦普丰, 刘丽, 侯红, 等. 工业城市不同功能区土壤和蔬菜中重金属污染及其健康风险评价[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(7): 1668-1674.
- Qin P F, Liu L, Hou H, *et al.* The pollution and health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from different function areas in industrial city[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, **19**(7): 1668-1674.
- [24] 成杭新, 李括, 李敏, 等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. *地学前缘*, 2014, **21**(3): 265-306.
- Cheng H X, Li K, Li M, *et al.* Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, **21**(3): 265-306.
- [25] Thompson J R. Exploratory data analysis[A]. In: Thompson J R (Ed.). *Empirical Model Building: Data, Models, and Reality* (2nd ed.) [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 1977.
- [26] Reimann C, Filzmoser P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(9): 1001-1014.
- [27] VROM. Annexes circular on target values and intervention values for soil remediation [R]. The Hague: Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, 2000.
- [28] CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health [R]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007.
- [29] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准[S].
- [30] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *GeoJournal*, 1969, **2**(3): 108-118.
- [31] Lee C S L, Li X D, Shi W Z, *et al.* Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **356**(1-3): 45-61.
- [32] Nemerow N L. *Stream, lake, estuary, and ocean pollution* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1985.
- [33] National Research Council. *Risk assessment in the federal government: managing the process* [M]. Washington: National Academy Press, 1983.
- [34] USEPA. *Risk assessment guidance for Superfund volume I: Human health evaluation manual (Part A)* [R]. Washington: USEPA, 1989.
- [35] USEPA. *Exposure factors handbook 2011 edition (final report)* [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2011.
- [36] Health Canada. *Federal contaminated site risk assessment in Canada. Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs) and chemical-specific factors* [R]. Ottawa: Health Canada, 2004.
- [37] Fryer M, Collins C D, Ferrier H, *et al.* Human exposure modelling for chemical risk assessment: a review of current approaches and research and policy implications [J]. *Environmental Science & Policy*, 2006, **9**(3): 261-274.
- [38] USEPA. *Human health evaluation manual, supplemental guidance: "standard default exposure factors"* [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1991.
- [39] US EPA. *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites* [R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 2002.
- [40] USEPA. *Update for chapter 5 of the exposure factors handbook: soil and dust ingestion* [R]. Washington: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency, 2017.
- [41] USEPA. *Regional screening levels (RSLs)-generic tables* [EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>.
- [42] Thompson S D, Loffman R S. *Oak ridge reservation annual site environmental report for 2009* [R]. Oak Ridge, TN: ORNL, 2010. 312-331.
- [43] 中国环境监测总站. *中国土壤元素背景值* [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [44] 李善同, 侯永志. *中国(大陆)区域社会经济发展特征分析* [R]. 北京: 国务院发展研究中心, 2003. 6-7.

- [45] Wu Q R, Wang S X, Li G L, *et al.* Temporal trend and spatial distribution of speciated atmospheric mercury emissions in China during 1978-2014 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(24): 13428-13435.
- [46] 田恒川, 徐国志. 镉地球化学行为与我国西南地区镉污染 [J]. *现代矿业*, 2014, **30**(11): 134-136.
- [47] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, *et al.* Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(23): 11905-11919.
- [48] 吴玺虹, 戴塔根, 方建武, 等. 长沙、株洲、湘潭三市土壤中重金属元素的来源 [J]. *地质通报*, 2007, **26**(11): 1453-1458.
- [49] Wu Q H, Dai T G, Fang J W, *et al.* Sources of heavy metals in soils of Changsha, Zhuzhou and Xiangtan, Hunan, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, **26**(11): 1453-1458.
- [50] Wang J H, Zhang X, Yang Q, *et al.* Pollution characteristics of atmospheric dustfall and heavy metals in a typical inland heavy industry city in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **71**: 283-291.
- [51] enHealth Council. Environmental health risk assessment: guidelines for assessing human health risks from environmental hazards [R]. Canberra: Department of Health and Aged care and enHealth Council, 2002.



CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)