

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带PM_{2.5}空间异质性和驱动因素的地理探测

王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年3月

第43卷 第3期
Vol.43 No.3

目次

2000~2020年天津PM _{2.5} 质量浓度演变及驱动因子分析	蔡子颖,郝国,韩素芹,唐颖潇,杨旭,樊文雁,姚青,邱晓滨(1129)
天津市PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及来源分析	肖致美,徐虹,高璟,蔡子颖,毕温凯,李鹏,杨宁,邓小文,戴运峰(1140)
基于随机森林模型的武汉市城区大气PM _{2.5} 来源解析	张志豪,陈楠,祝波,陶卉婷,成海容(1151)
华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析	任秀龙,胡伟,吴春苗,胡偲豪,高娜娜,张崇崇,岳亮,王金喜,樊景森,牛红亚(1159)
“大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征	吴安南,黄小娟,何仁江,李金建,叶林麟,吴涛,肖智丹,刘子锐,王跃思,张小玲,张军科(1170)
郑州市典型污染过程PM ₁₀ 中重金属浓度、来源及健康风险评估	翟诗婷,王申博,张栋,赵孝因,杨洁茹,刘洋,陈红阳,张瑞芹(1180)
长江经济带PM _{2.5} 空间异质性和驱动因素的地理探测	王丽丽,刘笑杰,李丁,孙颖琦(1190)
长三角地区PM _{2.5} 浓度对土地利用/覆盖转换的空间异质性响应	周丽霞,吴涛,蒋国俊,张建珍,濮励杰,徐飞,解雪峰(1201)
“2+26”城市春节和元宵节期间污染特征、气象影响和预报回顾分析	朱媛媛,王晓斐,汪巍,刀语,王帅,陈善荣(1212)
基于小波变换的山西省PM _{2.5} 污染特征及影响因素	张可可,胡冬梅,闫雨龙,彭林,段小琳,尹浩,王凯,邓萌杰(1226)
中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估	赵楠,卢毅敏(1235)
湖南省臭氧污染基本特征分析及长期趋势变化主控因素识别	刘妍妍,杨雷峰,谢丹平,泽仁央宗,黄志烟,杨俊,赵鹏,韩静磊,贾文超,袁自冰(1246)
山东半岛近地面O ₃ 浓度时空变化及潜在源区解析	李乐,刘旻霞,肖仕锐,王思远,米佳乐(1256)
COVID-19疫情期间雄安新区VOCs的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析	刘新军,王淑娟,刘程,范莉茹,付翠轻,齐堃,宿文康(1268)
淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析	王帅,王秀艳,杨文,王雨燕,白瑾丰,程颖(1277)
淄博市夏季城区与背景点VOCs污染特征比较	秦涛,徐勃,王信梧,李丽明,杨文,王晓丽,耿春梅(1286)
四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单	钱骏,韩丽,陈军辉,王斌,姜涛,徐晨曦,李英杰,王成辉,王波(1296)
餐饮源气相与颗粒相多环芳烃排放特征	李源速,吴爱华,童梦雪,栾胜基,李骞(1307)
堆肥厂不同工作区空气真菌的多样性与群落结构	于奥园,邢礼军,孙兴滨,仇天雷,王旭明,高敏(1315)
城市扬尘污染主要成因与精准治尘思路	李廷昆,冯银厂,毕晓辉,张裕芬,吴建会(1323)
黄河干流水质评价与时空变化分析	刘彦龙,郑易安(1332)
典型山地城市河流营养元素空间分布特征及影响因素分析:以重庆市清水溪为例	王超,叶秋,贾伯阳,何文战,党超军,黄焱,杜浪(1346)
三峡库区支流的河-湖两态及其对沉积物不同形态磷含量的影响	黄伟,张研,罗晓佼,张磊(1356)
派河及其支流溶解性有机质分子组成特征	詹亚,尹浩,冯景伟,冯艾荣,胡艳云,张刘,郑刘根(1365)
粤港澳大湾区典型潮间带环境多介质中Cd形态空间分布特征及其影响因素	崔新月,莫武秋,廖建波(1375)
骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评价	龚润强,赵华璋,高占欣,胡冠九,卜元卿,张圣虎,邱慧(1384)
宁夏第三排水沟中抗生素的污染特征与生态风险评估	李富娟,高礼,李凌云,郑兰香,陶红,杨桂钦(1394)
百年以来北方湖泊沉积物PAHs的变化特征及其对人类活动的响应	龚雄虎,赵中华,丁琪琪,张路,姚书春,薛滨(1404)
长江流域河流和湖库的浮游细菌群落差异	胡愈忻,张静,黄杰,段春建,李天翠,刘威,王英才,胡圣(1414)
河套平原灌溉间隙期乌梁素海水体细菌群落结构特征	史玉娇,李文宝,张博尧,姚国旺,史小红(1424)
不同空间尺度的景观结构对袁河浮游细菌群落的影响	舒旺,王鹏,丁明军,张华,黄高翔,聂明华(1434)
鄱阳湖白鹤保护区微塑料表面微生物群落结构特征	刘淑丽,简敏菲,邹龙,胡启武(1447)
微塑料对变形杆菌生物膜生长发育的影响	陶辉,戚怡婷,于多,杨兰,顾颖,厉彦辉(1455)
乌梁素海低密度微塑料聚合物沉降规律	刘禹,史小红,张生,郝若男,孙标,赵胜男(1463)
老化前后微塑料对富里酸的吸附	宋亚丽,俞娅,郝磊,汪华,朱文芳(1472)
天津市滨海河流N、O ₃ 扩散通量及控制因子	汤梦瑶,胡晓康,王洪伟,王云仓,常素云,王松庆,钟继承(1481)
铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响	陈鑫童,郝庆菊,熊艳芳,胡剑,江长胜(1492)
降雨径流污染风险等级识别与优化方法	齐小天,张质明,赵鑫,胡文翰,刘迪(1500)
基于贝叶斯网络的给水管网消毒副产物生成因素分析	江杉杉,王臻宇,高权,杨愿愿,高方舟,胡佩,应光国(1512)
聚硫代酰胺修饰活性炭对Au(Ⅲ)的选择性吸附效果与机制	赵文金,张顺,安晓强,兰华春,刘会娟,曲久辉(1521)
F/M对活性污泥微生物生态网络的影响	张冰,孙展翔,文湘华(1529)
城乡融合区土壤元素地球化学特征与源解析:以天府新区青龙片区为例	刘书准,王德伟,施泽明,唐亮,章凤英,廖程,李晓雨,徐文斌(1535)
基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估	王蕊,陈楠,张二喜(1546)
湖南锡矿山周边土壤-农作物系统镉迁移转化特征及污染评价	张龙,宋波,黄凤艳,肖乃川,顿梦杰(1558)
生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土土壤中重金属的阻控效应	杨士,刘祖文,龙培,毕永顺,林苑,左华伟(1567)
溶解性有机质强化棉花修复镉污染土壤	闵涛,罗彤,陈丽丽,茹思博,李俊华(1577)
铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制	连斌,吴骥子,赵科理,叶正钱,袁峰(1584)
不同冬小麦品种镉富集转运及离子组特征差异	刘畅,徐应明,黄青青,陶雪莹,王林,孙约兵,赵立杰(1596)
镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性	任超,任成仲,王浩,朱利文,李竞天,杜倩倩,李萍(1606)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型对土壤细菌群落多样性的影响	刘坤和,薛玉琴,竹兰萍,徐飞,朱志豪,张拓,张富斌(1620)
蚯蚓/钾锰改性生物炭对As污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响	苏倩倩,李莲芳,朱昌雄,叶婧,刘雪,耿兵,田云龙,黄晓雅(1630)
DA-6和EDDS施用对龙葵生长、Cd吸收和土壤细菌群落结构的影响	罗洋,孙丽,刘方,任军,郭金梅,闫修民(1641)
地膜覆盖对农田土壤养分和生态酶计量学特征的影响	胡志娥,肖谋良,王双,童瑶瑶,鲁顺保,陈剑平,葛体达(1649)
增温和增雨对黄土丘陵区撂荒地土壤呼吸的影响	王兴,钟泽坤,朱玉帆,王佳懿,杨改河,任成杰,韩新辉(1657)
秸秆还田、地膜覆盖及施氮对冬小麦田N ₂ O和N ₂ 排放的影响	彭毅,李惠通,张少维,阳婷,王筱斐,周春菊,王林权(1668)
基于Meta分析的不同生产条件下秸秆还田对土壤氮挥发的影响	赵政鑫,王晓云,田雅洁,王锐,赵青,蔡焕杰(1678)
施肥对农田土壤抗生素抗性基因影响的整合分析	冉继伟,肖琼,黄敏,蔡岸冬,张文菊(1688)

基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估

王蕊¹, 陈楠², 张二喜³

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 生态环境部环境发展中心, 北京 100029; 3. 西京学院理学院, 西安 710123)

摘要: 采集了龙岩市某矿区周边表层土壤及配套农作物样品, 在分析土壤 Pb、Cd 和 As 等 3 种重金属总量和形态的基础上, 采用 Hakanson 潜在生态风险评价法、基于地球化学统计学区分生态风险等级的方法以及符合我国人体暴露特征参数的健康风险评价法, 开展了土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的生态风险与人体健康风险评估。结果表明, 研究区土壤重金属超出环境质量标准的元素为 Pb 和 Cd, 除残渣态外的 4 种生物可利用形态占比排序为: Pb > Cd > As, 谷物籽粒重金属含量超出食品限量标准值的元素主要为 Pb。基于重金属总量和生物可利用形态的生态风险评估结果均显示 Cd 是最主要的生态风险因子。相比基于总量, 基于生物可利用形态的矿区土壤 Cd 的单一潜在生态风险以及 Pb、Cd 和 As 的综合生态风险显著降低, 达到中等及以上级别样点占比分别由 100% 和 50.0% 降至 17.2% 和 7.81%, 且划分的风险区内基本包含了全部农作物超标的警示点。经口摄入是重金属主要的致癌和非致癌风险暴露途径。致癌风险中, 无论是否考虑生物可利用性, Cd 和 As 的人体致癌健康暴露风险均在可接受范围内。非致癌风险中, 重金属 Cd 的非致癌风险可忽略。当仅考虑重金属总量时, Pb 和 As 在 3 种暴露途径下的非致癌暴露风险指数范围分别为 0.14 ~ 8.65 和 0.04 ~ 2.85。经考虑生物可利用性调整后, As 不再具有非致癌风险。Pb 的非致癌暴露风险指数虽然降低了 84.7%, 但最大值仍可达到 1.69, 会对人群产生非致癌性的危害, 是矿区土壤修复的关键。

关键词: 土壤; 重金属; 矿区; 生态风险; 健康风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)03-1546-12 DOI: 10.13227/j.hjks.202106109

Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas

WANG Rui¹, CHEN Nan², ZHANG Er-xi³

(1. Ministry of Land and Resources Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Environmental Development Center of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China; 3. College of Science, Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: Topsoil and supporting crop samples around a mining area were collected in Longyan City, and the total amounts and speciation of Pb, Cd, and As in the samples were determined. The ecological risk and human health risk assessment of soil heavy metals Pb, Cd, and As were carried out using the Hakanson potential ecological risk assessment method, the ecological risk classification method based on the principle of geochemical statistics, and the health risk assessment method in accordance with the characteristics of human exposure parameters in China. The results indicated that the heavy metal elements in the soil in the study area exceeded the environmental quality standards for Pb and Cd, and the heavy metal contents in cereal grains exceeded the food limit value mainly for Pb. The proportion of the four bioavailable forms except the residue state followed the order of Pb > Cd > As. The ecological risk assessment results based on the total amount of heavy metals and bioavailable forms showed that Cd was the most important ecological risk factor. The single potential ecological risk of Cd and the comprehensive ecological risk of Pb, Cd, and As in the soil based on bioavailable forms were significantly reduced compared with that based on the total amount. The proportion of medium and superior samples decreased from 100% and 50.0% to 17.2% and 7.81%, respectively, and the divided risk zone basically contained all the warning points of exceeding the standard of crops. Oral ingestion was the main carcinogenic and non-carcinogenic exposure route of heavy metals. In terms of carcinogenic risk, the risk of human carcinogenic health exposure to Cd and As was within the acceptable range, regardless of whether bioavailability was considered. Among the non-carcinogenic risks, the non-carcinogenic risk of the heavy metal Cd was negligible. When only the total amount of heavy metals was considered, the non-carcinogenic risk index of Pb and As under the three exposure pathways ranged from 0.14 to 8.65 and from 0.04 to 2.85, respectively. After considering the adjustment of bioavailability, the non-carcinogenic risk of As was greatly reduced and could be considered to no longer have non-carcinogenic risk. Although the non-carcinogenic exposure risk index of Pb was reduced by 84.7%, the maximum value still reached 1.69, which would cause non-carcinogenic harm to the population and was the key to soil remediation in mining areas.

Key words: soil; heavy metal; mining areas; ecological risk; health risk

随着我国经济的快速发展, 矿产资源的开发利用引起的环境问题日益突出^[1,2]。矿山开采和冶炼活动常导致矿渣、沉降粉尘和酸性废水等中的重金属, 经降水径流和大气沉降等方式进入土壤, 而来源于矿区的土壤重金属污染具有累积性和隐蔽性, 影响范围广, 距离周边农田和居民点近等特点, 对生态

环境、食品安全和人体健康构成了威胁^[3~8]。因此, 矿区周边土壤作为重金属污染的敏感用地, 如何科

收稿日期: 2021-06-15; 修订日期: 2021-08-21

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190193)

作者简介: 王蕊 (1984 ~), 女, 博士, 主要研究方向为矿山环境调查、风险评估与修复, E-mail: wangruijoy@126.com

学评估其污染风险,已成为人们关注的重点。

土壤污染风险通常可分为生态风险和健康风险两大类。生态风险是土壤重金属对生态系统中的某些要素或生态系统本身造成破坏的概率或可能性。目前关于土壤重金属生态风险的评价方法众多,应用较广泛的包括基于重金属总量的单因子指数评价法、内梅罗综合污染指数法、污染负荷指数法、地累积指数法和 Hakanson 潜在生态危害指数法 (potential ecological risk index, RI) 等^[9~14],以及基于重金属生物有效态的风险评估编码法 (RAC 法)、TCLP 法和次生相与原生相比值法等^[15~18]。健康风险是人体暴露于污染环境而导致伤害、疾病或死亡的可能性。健康风险评价方法主要采用美国环保署 (USEPA) 环境健康风险评价模型^[19~21]。我国对土壤环境健康风险评价方法的研究起步较晚,近年来,有学者采用我国人体健康暴露模型和参数^[22~26],评价结果更符合实际。

当前部分针对矿区土壤重金属的污染评价常采用一类方法,而单一方法的污染评估仅能揭示重金属污染对生态环境或人体健康单方面的影响,无法对土壤重金属的生态效应或暴露人群的不良健康效应进行综合定性定量评价。有研究表明,由于受土壤理化性质、土壤组分、地质背景和农作物种类等多种因素的影响,土壤中的重金属元素含量、重金属生物有效态含量和植物吸收的量之间关系较复杂,利用某种生态风险评价方法可能出现“遗漏风险”和“误判风险”等评价结果^[18,27~29]。另有研究表明,高生态风险的重金属对人体健康并无影响,以 Hg 和 Cd 最具代表性,由于 Hg 和 Cd 的毒性系数高

出其他重金属数倍,易造成调查点位 Hg 和 Cd 潜在生态风险等级高,或者通过调查点位空间插值出较大范围的高风险区域等评价结果,而人体健康风险评价中 Hg 和 Cd 并未表现出显著的致癌或非致癌暴露风险。同时,由于受重金属种类和数量等因素影响,不同的暴露条件下,单个重金属的健康风险可能并不显著,但几种重金属结合的总致癌或总非致癌风险显著^[20,26]。鉴于此,在评估矿区土壤重金属的风险时,应分别从土壤重金属总量和生物有效态含量角度,综合考虑对生态环境的潜在危害和对人体健康的影响。

作者前期在福建省龙岩市某铁锰矿区开展土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的地球化学空间分布特征及来源研究,结果表明,矿区周边土壤重金属除高的地质背景外,受工矿业、交通运输和农业生产等人类活动影响较大,存在点源污染^[30]。本文即以该矿区为研究对象,在分析矿区周边土壤重金属总量和形态的基础上,综合评估分析重金属污染对生态环境安全 and 人体健康风险的影响,以期为该地区土地的安全利用和生态修复治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区属南亚热带季风气候,全区多年平均气温 19.8℃; 年平均降水量 1 735.5 mm。研究区矿床系火山沉积-热液迭加-风化淋滤型的褐铁矿,酸性矿山废水 (AMD) 导致矿区水体及土壤整体呈酸性,河流附近的土壤 pH 值低至 4 左右。研究区及采样点分布如图 1 所示,河流两旁的土壤主要为农业生

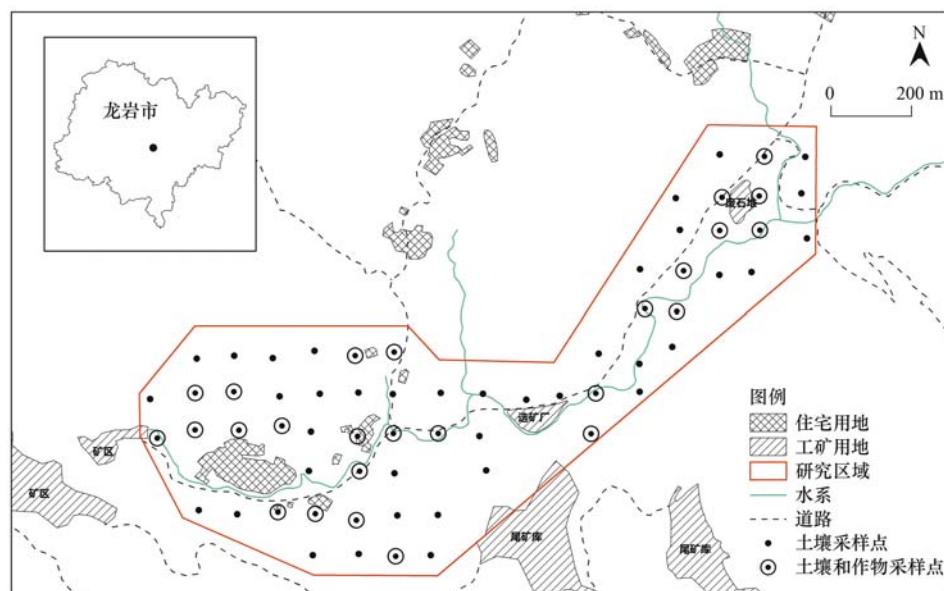


图 1 研究区采样点分布示意

Fig. 1 Sample sites distributed in the study area

产用地,随河水灌溉沿岸农田、矿石长期风化和淋滤等过程,导致耕作层土壤重金属高度富集。

1.2 样品采集、预处理及分析方法

研究区内采集 0~20 cm 耕作层土壤地球化学样品 64 件. 与土壤样品配套的谷物类样品(水稻和薏米)样品 26 件。

土样经自然风干后去除植物残体、砾石等杂物,按四分法取土研磨过 200 目筛. 土壤重金属 Pb 和 Cd 全量采用四酸法消煮,原子吸收分光光度计(WFS-120B)测定. 重金属 As 全量采用王水提取法消解,原子荧光光度计(AFS-3000)测定. 采用国家标准参比物质(GBW 系列)GSS-1 和 GSS-5 进行质量控制. 重金属 Pb、Cd 和 As 含量分析结果的标准偏差 RSD 范围为 1.85%~5.99%、2.62~9.11% 和 1.37%~7.16%. 重复性样品检验结果的相对双差 RD 范围为 0.05%~18.6%、1.56%~24.3% 和 0.13%~16.9%。

谷物籽粒经烘干粉碎后,按四分法取出过 60 目筛备用. 农作物样品中的重金属 Pb、Cd 和 As 含量分析分别采用干法消解法提取,样品中 Pb、Cd 和 As 的加标回收率为 98.6%~109.4%、93.7%~99.3% 和 90.0%~93.3%,重复样品中 3 种重金属的相对偏差 RE 为 0.94%~16.3%、0~25.0% 和 0~24.0%。

采用“五步法”连续提取重金属离子交换态(E)、碳酸盐结合态(C)、铁锰氧化物结合态(F)、有机结合态(O)和残渣态(R)等 5 种形态^[31]. 土壤中重金属 Pb、Cd 和 As 的形态提取率分别为 94.1%~107.8%、94.9%~107.3% 和 93.5%~106.3%. 重复样品中单元素单形态测量值的相对偏差 RE 均小于 30%. 以上分析结果均符合规范要求,测试结果可靠^[32~35]。

1.3 土壤重金属潜在生态风险(RI)评估

采用传统的 Hakanson 潜在生态风险指数法对研究区土壤进行生态风险评价,利用公式(1)分别计算单项潜在生态风险指数 E 值和综合潜在生态风险指数 RI 值。

$$RI_j = \sum_{i=1}^n E_j^i = \sum_{i=1}^n (T^i \times C_j^i) = \sum_{i=1}^n \left(T^i \times \frac{c_j^i}{c_r^i} \right) \quad (1)$$

式中, RI_j 为 j 采样点多种重金属综合潜在生态风险指数; E_j^i 为 j 采样点重金属 i 的单项潜在生态风险指数; T^i 为重金属 i 的毒性系数($T^{Cd} = 30$, $T^{Pb} = 5$, $T^{As} = 10$ ^[36,37]); C_j^i 为重金属 i 的污染指数; c_j^i 为 j 采样点重金属 i 的实测含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_r^i 为重金属 i 的参照值。

本研究以福建省土壤背景值作为参照值(Pb、

Cd 和 As 的背景值分别为 34.9、0.05 和 5.78 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[38]), 同时, 由于工作区周边土壤重金属的含量受高地地质背景及矿区人为活动的双重影响^[30], 为更客观评价工作区的潜在生态风险, 采用庞绪贵等^[39]的研究方法求取的土壤环境背景值作为参照值进行对比研究, 首先采用峰度-偏度法对数据频率分布形态进行正态检验. 当统计数据服从正态或对数正态分布的, 分别用算数平均值或几何平均值代表背景值; 不符合正态分布的数据, 按照算数平均值加减 3 倍算数标准偏差或几何平均值乘除几何标准偏差的立方进行剔除, 经反复剔除后服从正态或对数正态分布的, 用剔除后的算数平均值或几何平均值代表背景值; 剔除后仍不满足的, 以剔除后的众值代表背景值。

潜在生态风险分级标准如表 1 所示。

表 1 潜在生态风险分级标准

等级	单一潜在生态风险指数 E_j^i	综合潜在生态风险指数 RI_j	生态风险级别
1	$E_j^i < 40$	$RI_j < 150$	轻微风险
2	$40 \leq E_j^i < 80$	$150 \leq RI_j < 300$	中等风险
3	$80 \leq E_j^i < 160$	$300 \leq RI_j < 600$	较强风险
4	$160 \leq E_j^i < 320$	$RI_j \geq 600$	很强风险
5	$E_j^i \geq 320$		极强风险

1.4 基于生物可利用形态的土壤重金属生态风险评估

基于土壤重金属元素 Pb、Cd 和 As 的生物可利用形态, 采用统计学分析原理, 对重金属的生态风险进行等级划分^[40,41]. 首先, 采用逐步回归分析法建立模型, 将自变量一个一个引入方程, 每一步引入之后均考虑从已引入方程的自变量中剔除作用不明显的, 直到没有一个自变量能引入方程, 以及没有一个自变量能从方程中剔除为止^[42]. 本研究以农作物样品中的重金属含量为因变量, 配套土壤样品中重金属的形态数据为自变量, 确定对农作物吸收有显著影响的重金属形态. 其次, 利用回归分析结果, 选取对农作物吸收有显著影响的重金属形态数据均值 $\bar{x}$ 和标准离差 s 作为评价参数, 参数求取采用文献^[41]中的数据处理和计算方法. 最后, 将生态风险程度分为 5 级, 如表 2 所示. 3 种重金属元素的综合生态风险等级的界限采用内梅罗综合指数法计算。

1.5 健康风险评价方法

健康风险评价的模型和参数的选取基于文献^[22~26,43,44]. 评价的工作程序包括: 确定土壤污染物的主要暴露途径和暴露评估模型, 确定评估模型参数取值, 计算敏感人群对土壤中污染物的暴露量(EDI). 分析关注污染物 Pb、Cd 和 As 对人体

健康的危害效应,包括致癌效应和非致癌效应.采用风险评估模型计算土壤中单一污染物经单一途径的致癌风险(CR)和非致癌风险(HQ),并计算单一污染物的总致癌风险(TCR)和非致癌风险(HI).最后在风险表征的基础上,判断风险值是否超过可接受风险水平.

表 2 基于生物可利用形态的土壤重金属生态风险分级

Table 2 Ecological risk classification of soil heavy metals based on bioavailable forms		
等级	风险等级界限	风险级别
1	$< \bar{x}$	清洁区(安全)
2	$\bar{x} \sim \bar{x} + s$	基本清洁区(相对安全)
3	$\bar{x} + s \sim \bar{x} + 2s$	一级风险区(轻度风险)
4	$\bar{x} + 2s \sim \bar{x} + 3s$	二级风险区(中等风险)
5	$> \bar{x} + 3s$	三级风险区(重度风险)

1.5.1 暴露途径和暴露量的计算方法

本研究选取经口摄入土壤途径、皮肤接触土壤途径和吸入土壤颗粒物途径这 3 种土壤重金属暴露途径.

经口摄入土壤途径:对于单一污染物的致癌效应和非致癌效应,利用公式(2)和(3)分别计算经口摄入土壤途径的土壤暴露量.

$$EDI = \frac{c \times EF}{AT_{ca}} \times \left(\frac{SIR_c \times ED_c}{BW_c} + \frac{SIR_a \times ED_a}{BW_a} \right) \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$EDI = \frac{c \times EF \times SIR_c \times ED_c}{BW_c \times AT_{nc}} \times 10^{-6} \quad (3)$$

经皮肤接触土壤途径:对于单一污染物的致癌效应和非致癌效应,利用公式(4)和(5)分别计算经皮肤接触土壤途径的土壤暴露量.

$$EDI = \frac{c \times EF \times ABS_d}{AT_{ca}} \times \left(\frac{SAE_c \times SAR_c \times ED_c}{BW_c} + \frac{SAE_a \times SAR_a \times ED_a}{BW_a} \right) \times 10^{-6} \quad (4)$$

$$EDI = \frac{c \times EF \times ABS_d \times SAE_c \times SAR_c \times ED_c}{BW_c \times AT_{nc}} \times 10^{-6} \quad (5)$$

吸入土壤颗粒物途径:对于单一污染物的致癌效应和非致癌效应,利用公式(6)和(7)分别计算吸入土壤颗粒物途径对应的土壤暴露量.

$$EDI = \frac{c \times PM_{10} \times PIAF \times (f_{spo} \times EF_o + f_{spi} \times EF_i)}{AT_{ca}} \times \left(\frac{AIR_c \times ED_c}{BW_c} + \frac{AIR_a \times ED_a}{BW_a} \right) \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$EDI = c \times PM_{10} \times AIR_c \times ED_c \times PIAF \times \frac{(f_{spo} \times EF_o + f_{spi} \times EF_i)}{BW_c \times AT_{nc}} \times 10^{-6} \quad (7)$$

式中, c 为土壤重金属含量, $mg \cdot kg^{-1}$. 其他各个参数的含义及数值见表 3. 参数下标 c 和 a 分别为该参数对应的儿童和成人限度值.

1.5.2 健康风险评价模型

健康风险评价模型包括致癌风险和非致癌风险.其中,致癌风险表示人群暴露在污染效应的污染中所诱发的致癌性疾病和损伤的风险指数.非致癌

表 3 土壤重金属健康风险参数¹⁾

Table 3 Health risk parameters of heavy metals in soil					
暴露途径	参数	含义	单位	成人	儿童
经口摄入	SIR	每日摄入量	$mg \cdot d^{-1}$	100	200
	ED	暴露期	a	24	6
	EF	暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	350	350
	BW	体重	kg	61.8	19.2
	AT_{ca}	致癌效应平均时间	d	27 740	27 740
	AT_{nc}	非致癌效应平均时间	d	2 190	2 190
经皮肤接触	SAR	皮肤表面粘附系数	$mg \cdot cm^{-2}$	0.07	0.2
	SAE	暴露皮肤表面积	cm^2	5 374	2848
	ABS_d	皮肤接触吸收效率因子	无量纲	As:0.03 Cd:0.001 Pb:0.006	
吸入土壤颗粒物	PM_{10}	可吸入颗粒物	$mg \cdot m^{-3}$	0.119	0.119
	AIR	每日吸入空气呼吸量	$m^3 \cdot d^{-1}$	14.5	7.5
	EF_i	室内暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	262.5	262.5
	EF_o	室外暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	87.5	87.5
	PIAF	在体内滞留比例	无量纲	0.75	0.75
	f_{spo}	室外空气中来自土壤颗粒物所占比例	无量纲	0.5	0.5
	f_{spi}	室内空气中来自土壤颗粒物所占比例	无量纲	0.8	0.8

1) 参数来源文献[22,43]

风险表示人暴露在污染效应的污染物中所带来的非致癌风险的危害.本研究中 3 种目标重金属都具有

非致癌风险,其中 As 和 Cd 同时具有致癌风险.重金属每一暴露途径下的总致癌风险指数和总非致癌

风险指数的计算公式分别如下:

$$TCR = \sum_{i=1}^{n=3} CR_i = \sum_{i=1}^{n=2} \sum_{j=1}^{n=3} EDI_{ij} \times SF_{ij} \times BA_i \quad (8)$$

$$HI = \sum_{i=1}^{n=3} HQ_i = \sum_{i=1}^{n=3} \sum_{j=1}^{n=3} \frac{EDI_{ij} \times BA_i}{RfD_{ij} \times SAF} \quad (9)$$

式中,CR_i 为致癌重金属*i* 经单一途径的致癌风险. TCR 为 3 种暴露途径下重金属的总致癌风险指数. 美国环保署 EPA 在健康风险计划中建立的以致癌风险指数为 10⁻⁶ (即每百万人中增加 1 个癌症患者) 作为基准,超过 10⁻⁶ 则代表存在致癌风险,未超过 10⁻⁶ 代表致癌风险暂时可忽略. 我国专家建议风险指数以 10⁻⁶ ~ 10⁻⁴ 为基准,超过 10⁻⁴ 则存在致癌风险,未超过 10⁻⁴ 则代表致癌风险暂时在可控范围内. HQ_i 为非致癌重金属*i* 经单一途径的非致癌风险. HI 为 3 种重金属通过 3 种暴露途径产生的总非致癌风险指数. 若 HI 或 HQ_i 大于 1,表示土壤重金属对人群产生非致癌性的危害,对人体健康有一定威胁;若二者均小于 1,说明土壤重金属的非致癌风险可忽略. EDI_{ij} 为暴露途径为*j* 时重金属*i* 的日均暴

露量[$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$]. BA_i 为重金属*i* 的生物可利用分数,当只考虑重金属总量时,将 BA_i 取值为 1^[44,45]. SAF 为暴露于土壤参考剂量的分配系数(取值为 0.5,无量纲). SF_{ij} 和 RfD_{ij} 分别为暴露途径为*j* 时致癌重金属*i* 的致癌风险斜率系数和非致癌重金属*i* 的参考剂量(表 4).

由于目前没有可直接用于评价经皮肤接触和吸入土壤颗粒物途径的 SF 和 RfD 值,导则中提出了推断 2 种暴露途径的致癌风险斜率系数和参考剂量的计算方法,计算公式如下:

$$SF_d = SF_o / ABS_{gi} \quad (10)$$

$$SF_i = IUR \times BW_a / AIR_a \quad (11)$$

$$RfD_d = RfD_o \times ABS_{gi} \quad (12)$$

$$RfD_i = RfC \times AIR_a / BW_a \quad (13)$$

式中,SF_d 为皮肤接触致癌斜率因子;SF_i 为呼吸吸入致癌斜率因子;SF_o 为经口摄入致癌斜率因子;ABS_{gi} 为消化道吸收效率因子;IUR 为呼吸吸入单位致癌因子. RfD_d 为皮肤接触参考剂量;RfD_i 为呼吸吸入参考剂量;RfC 为呼吸吸入参考浓度.

表 4 不同暴露途径土壤重金属健康风险评价 SF 和 RfD¹⁾

Table 4 Health risk assessment of soil heavy metals with different exposures (SF and RfD)

重金属	ABS _{gi}	IUR /m ³ ·mg ⁻¹	RfC /m ³ ·mg ⁻¹	SF/kg·d·mg ⁻¹			RfD/mg·(kg·d) ⁻¹		
				经口摄入	经皮肤接触	吸入土壤 颗粒物	经口摄入	经皮肤接触	吸入土壤 颗粒物
Pb	—	—	—	—	—	—	3.50E-03	3.52E-03	5.25E-04
Cd	0.025	1.80E+00	1.00E-05	6.30	252	7.67	1.00E-03	2.50E-05	2.35E-06
As	1	4.30E+00	1.50E-05	1.50E+00	1.50E+00	18.3	3.00E-04	3.00E-04	3.52E-06

1) 参数来源文献[22~26,43,44]

1.6 数据处理方法

本研究利用 K-S 非参数检验方法检验数据的正态分布情况,选用 Excel 2010 和 SPSS 25.0 软件对数据进行处理和统计分析,图形处理采用 Surfer 13.0 和 ArcGIS 10.2 软件绘制.

2 结果与分析

2.1 表层土壤及农作物中重金属元素 Pb、Cd 和 As 含量统计

土壤和农作物中 3 种重金属元素含量统计结果

表 5 表层土壤及农作物样品 Pb、Cd 和 As 的含量及其统计结果¹⁾

Table 5 Contents of Pb, Cd, As, and their statistical results in surface soil and crop samples

环境介质	元素	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	算数均值 /mg·kg ⁻¹	几何均值 /mg·kg ⁻¹	标准 偏差	变异系数 /%	偏度	峰度	K-S 检验	Sig. 值	超标数/倍
表层土壤 (n=64)	Pb	24.3	1466.1	169.1	81.8	325.0	192.2	3.13	8.61	非正态	0.000	0.35~20.9
	Cd	0.17	2.09	0.46	0.42	0.27	58.7	3.89	21.6	对数正态	0.200	0.56~6.97
	As	0.48	33.1	5.17	3.56	6.01	116.2	2.88	8.69	非正态	0.002	0.02~1.10
农作物 (n=26)	Pb	0.01	0.85	0.16	0.05	0.27	168.8	1.84	1.81	非正态	0.000	0.05~4.27
	Cd	—	0.20	0.04	0.00	0.05	125	2.35	5.22	对数正态	0.200	0.00~1.00
	As	—	0.11	0.02	0.00	0.03	150	2.34	5.60	非正态	0.019	0.00~0.55

1) 显著性水平为 0.05; “—” 表示未检出

如表 5 所示.

将表层土壤重金属元素 Pb、Cd 和 As 的含量值分别与文献[46] 中农用地土壤重金属污染风险筛选值进行对比,结果表明,64 个土壤样本中,重金属元素 Pb 和 Cd 的超标率均较高,分别为 35.9% 和 79.7%,最大超标倍数分别为 20.9 和 6.97,而 As 含量超出筛选值的样品仅有 1 个,且超标倍数为 1.10,说明工作区对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险的重金属元素主要为 Pb 和 Cd. 结合文献[47] 中规定的谷物类样品中

Pb、Cd 和 As 的含量限值分析, 26 个谷物籽粒样本中, Pb 检出的超标率为 19.2%, 超标倍数为 2.32 ~ 4.27. Cd 和 As 在谷物籽粒中均未超标. 因此, 影响工作区农作物安全的主要因子为 Pb, 应加强土壤和

农产品 Pb 协同监测.

2.2 土壤重金属元素 Pb、Cd 和 As 的形态分布特征

研究区耕作层土壤 3 种重金属元素 Pb、Cd 和 As 形态含量数据统计结果如表 6 所示.

表 6 表层土壤中重金属元素 Pb、Cd 和 As 的形态含量数据统计¹⁾

Table 6 Statistical analysis of the speciation distribution of heavy metals Pb, Cd, and As in surface soil

元素	形态	最小值 /mg·kg ⁻¹	最大值 /mg·kg ⁻¹	算数均值 /mg·kg ⁻¹	几何均值 /mg·kg ⁻¹	众数 /mg·kg ⁻¹	标准 离差	变异系数 /%	偏度	峰度	K-S 检验	Sig. 值	形态比例 /%
Pb	E	0.08	162.8	11.5	2.34	0.08	31.3	272.1	3.54	12.1	非正态	0.003	0.21 ~ 11.5
	C	1.33	162.1	14.3	5.57	1.33	32.4	226.5	3.39	10.7	非正态	0.000	4.25 ~ 10.3
	F	4.38	327.7	34.8	15.3	4.38	70.6	202.8	3.19	9.17	非正态	0.000	14.0 ~ 26.0
	O	0.19	196.6	15.5	6.14	0.19	35.1	226.2	3.84	15.1	非正态	0.000	0.37 ~ 12.6
	R	17.0	780.4	96.5	50.3	17.0	174.7	181.0	3.08	8.26	非正态	0.000	47.6 ~ 70.4
Cd	E	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	100.0	3.78	19.6	对数正态	0.200	0.55 ~ 3.13
	C	0.01	0.16	0.04	0.03	0.01	0.02	50.0	3.36	15.2	对数正态	0.200	4.67 ~ 15.0
	F	0.02	0.25	0.05	0.05	0.02	0.03	60.0	3.78	20.1	对数正态	0.062	5.75 ~ 14.7
	O	0.01	0.14	0.04	0.03	0.01	0.02	50.0	2.43	9.64	对数正态	0.200	3.78 ~ 13.7
	R	0.13	1.59	0.34	0.31	0.13	0.20	58.8	4.10	24.0	对数正态	0.200	60.6 ~ 78.0
As	E	0.01	0.25	0.05	0.03	0.00	0.04	80.0	2.75	9.44	非正态	0.000	0.04 ~ 2.82
	C	0.01	0.49	0.07	0.04	0.00	0.09	128.6	2.85	8.91	对数正态	0.050	0.48 ~ 4.67
	F	0.07	4.58	0.76	0.53	0.07	0.88	115.8	3.13	10.3	对数正态	0.086	5.77 ~ 19.8
	O	0.04	2.10	0.42	0.28	0.04	0.46	109.5	2.49	5.79	对数正态	0.200	2.52 ~ 15.4
	R	0.37	26.8	3.90	2.66	0.37	4.62	118.5	3.04	10.3	非正态	0.002	63.8 ~ 83.7

1) 显著性水平为 0.05; E、C、F、O 和 R 表示元素的 5 种形态: 离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态

表 6 表明, 工作区表层土壤 3 种重金属 Pb、Cd 和 As 的 5 种形态比例大小关系为: 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 离子交换态. 从变异系数看, Pb 的变异程度最高, 变异系数达到 200 以上, 特别是离子交换态, 空间分布离散性显著, 其次为 As 和 Cd. 一般认为, 残渣态最稳定, 除残渣态以外的 4 种形态在一定条件下都可被生物利用, 且排在较后面的形态常常可以转化为排列较靠前的形态^[48]. Pb、Cd 和 As 的生物可利用形态组分含量范围分别为 7.13 ~ 799.7、0.04 ~ 0.60 和 0.12 ~ 7.43 mg·kg⁻¹, 占比范围分别为 29.6% ~ 52.4%、22.0% ~ 39.4% 和 16.4% ~ 36.3%. 经正态分布检验后, 重金属 Pb 和 As 的生物可利用形态组分占比呈正态分布, Cd 的生物可利用形态组分占比呈对数正态分布, 占比均值排序为: Pb(37.9%) > Cd(27.9%) > As(26.0%).

2.3 土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的生态风险评估结果

根据农作物吸收土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的回归分析结果可知, 对农作物吸收 Pb 和 Cd 贡献最大的为离子交换态和碳酸盐结合态, 对农作物吸收 As 贡献最大的为离子交换态($P < 0.1$), 其它形态可能因为与农作物吸收间的相关性较小而在逐步回归过程中被筛选掉了(表 7). 因此, 从生物

可利用性的角度, 将离子交换态和碳酸盐结合态作为评价工作区土壤重金属 Pb 和 Cd 生态风险的重要指标, 将离子交换态作为评价工作区土壤重金属 As 生态风险的指标.

表 7 农作物吸收土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的回归分析结果¹⁾

Table 7 Regression analysis of crop uptake of the heavy metals Pb, Cd, and As in soil					
因变量	模型	非标准化系数		Sig. 值	相关系数
		偏回归系数	标准误差		
Y(Pb)	常数	0.022			
	E	0.008	0.001	0.000	0.999
	C	0.004	0.001	0.001	
Y(Cd)	常数	-0.062			
	E	5.953	1.960	0.013	0.970
	C	1.026	0.486	0.061	
Y(As)	常数	-0.008			
	E	0.460	0.057	0.000	0.925

1) 因变量: 农作物吸收的重金属总量用 Y 表示; E 和 C 分别表示离子交换态和碳酸盐结合态

采用统计学方法, 按照 5% 截尾的原则剔除异常值后, 重金属 Pb 和 Cd 的离子交换态和碳酸盐结合态含量之和以及 As 的离子交换态含量数据均呈对数正态分布. 采用 Hakanson 潜在生态风险评价法和基于形态的生态风险评价法, 得出工作区表层土壤 3 种重金属元素的不同生态风险级别样点占全部样点的比例结果如表 8 所示.

表 8 基于总量和形态的表层土壤重金属 Pb、Cd 和 As 不同生态风险级别样点比例¹⁾/%

Table 8 Proportion of samples with different ecological risk levels based on the total amounts and speciation of heavy metals Pb, Cd, and As in surface soil/%

元素	Hakanson 潜在生态风险评价法										基于形态的生态风险评价法				
	轻微		中等		较强		很强		极强		安全	相对安全	轻度	中等	重度
	RV1	RV2	RV1	RV2	RV1	RV2	RV1	RV2	RV1	RV2					
Pb	90.6	90.6	1.56	1.56	0	6.25	7.81	1.56	0	0	64.1	28.1	0	0	7.81
Cd	0	78.1	6.25	20.3	64.1	1.56	26.6	0	3.13	0	29.7	45.3	7.81	12.5	4.69
As	98.4	90.6	1.56	7.81	0	1.56	0	0	0	0	46.9	31.3	6.25	10.9	4.69
综合	50.0	89.1	39.1	10.9	9.38	0	1.56	0	—	—	64.1	28.1	0	0	7.81

1) RV1 和 RV2 表示参照值,数据来源文献[38,39]

表 8 显示,基于 Hakanson 潜在生态风险评价法,当以福建省土壤背景值^[38]作为参照值时,表层土壤重金属元素 Pb、Cd 和 As 平均 *E* 值(单项潜在生态风险指数)的大小顺序依次为: Cd(153.8) > Pb(24.2) > As(8.94). Pb、Cd 和 As 的生态风险为轻微级别的样本数占总样本数的比例约为 90.6%、0 和 98.4%,中等及以上级别的样点占比分别约为 9.37%、100% 和 1.56%. 当以庞绪贵等^[39]的研究方法计算的背景值作为参照值时,虽然相较于前者, Cd 的平均 *E* 值(33.0)降低了 78.5%,生态风险为中等及以上级别的样本占比(21.9%)减少了约 78.1%,但 Cd 的平均 *E* 值仍高于 Pb 和 As(19.2 和 15.3)约 1.72 和 2.16 倍,中等及以上级别生态风险样本占比高于 Pb 和 As(均为 9.37%)约 2.34 倍,表明 Cd 是最主要的生态风险因子. 从综合生态风险指标看,两种不同背景值条件下,达到中等及以上级别的样点数分别约占样点总数的 50.0% 和 10.9%,

因而推断若排除高地质背景等因素,重金属产生的潜在生态风险范围和程度将大大降低.

基于生物可利用态的生态风险评价方法,土壤中 Pb、Cd 和 As 的生态风险为中等以下级别的样点占比分别为 92.2%、82.8% 和 84.5%,中等级别的样点占比分别为 0、12.5% 和 10.9%,达到重度的样点比例分别为 7.81%、4.69% 和 4.69%. 3 种重金属的综合生态风险达到中等及以上级别的样点占比约为 7.81%.

2.4 土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的健康风险评估结果

本研究采用回归模型计算的对农作物吸收有显著影响的重金属形态作为生物可利用形态,通过土壤重金属总量与生物可利用形态含量值,采用健康风险评价模型及参数,分别计算得到经口摄入土壤、皮肤接触土壤和吸入土壤颗粒物等 3 种途径下重金属 Pb、Cd 和 As 的人体健康风险,结果见表 9.

表 9 基于总量与形态的表层土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的健康暴露风险

Table 9 Health exposure risks based on the total amounts and speciation of heavy metals Pb, Cd, and As in surface soil

风险类型	元素	基于重金属总量				基于重金属形态			
		经口摄入	皮肤接触	吸入土壤颗粒物	总风险(HQ 或 CR)	经口摄入	皮肤接触	吸入土壤颗粒物	总风险(HQ 或 CR)
非致癌	Pb	9.65×10^{-1}	1.64×10^{-2}	1.56×10^{-2}	9.97×10^{-1}	1.47×10^{-1}	2.50×10^{-3}	2.38×10^{-3}	1.52×10^{-1}
	Cd	9.21×10^{-3}	1.05×10^{-3}	9.51×10^{-3}	1.98×10^{-2}	8.80×10^{-4}	1.00×10^{-4}	9.08×10^{-4}	1.89×10^{-3}
	As	3.44×10^{-1}	2.94×10^{-2}	7.12×10^{-2}	4.45×10^{-1}	8.02×10^{-3}	6.85×10^{-4}	1.66×10^{-3}	1.04×10^{-2}
HI(Pb + Cd + As)					1.47				
致癌	Cd	3.72×10^{-6}	4.75×10^{-7}	2.30×10^{-8}	4.21×10^{-6}	3.55×10^{-7}	4.54×10^{-8}	2.20×10^{-9}	4.02×10^{-7}
	As	9.91×10^{-6}	9.51×10^{-7}	6.16×10^{-7}	1.15×10^{-5}	2.31×10^{-7}	2.22×10^{-8}	1.43×10^{-8}	2.67×10^{-7}
TCR(Cd + As)					1.57×10^{-5}				

表 9 显示,致癌风险中,若不考虑生物可利用性, Cd 和 As 在不同致癌风险暴露途径下暴露量均值大小排序为:经口摄入 > 皮肤接触 > 吸入土壤颗粒物. 工作区致癌重金属的综合暴露风险指数(TCR)范围为 $4.52 \times 10^{-6} \sim 7.71 \times 10^{-5}$,均值为 1.57×10^{-5} . 其中,3 种暴露途径下 Cd 的致癌暴露风险指数(CR)范围为 $1.53 \times 10^{-6} \sim 1.91 \times 10^{-5}$,均值为 4.21×10^{-6} . As 的致癌暴露风险指数(CR)范

围为 $1.07 \times 10^{-6} \sim 7.35 \times 10^{-5}$,均值为 1.15×10^{-5} . 由此可见,重金属 Cd 和 As 对人体的单项致癌健康风险指数(CR)和总致癌健康风险指数(TCR)均高于 USEPA 推荐的最大可接受水平(10^{-6}),但未超过我国建议的致癌风险值上限(10^{-4}). 若考虑生物可利用性,重金属 Cd 和 As 的单项及综合致癌暴露风险指数相比只考虑总量时降低了 1~2 个数量级,因而认为致癌风险在可接受范围内.

非致癌风险中,基于重金属总量的 Pb、Cd 和 As 的非致癌健康风险指数(HQ)均值由大到小依次为: $Pb > As > Cd$ 。工作区 3 种重金属的综合非致癌暴露风险指数(HI)范围为 0.20 ~ 10.5,均值为 1.47,超出非致癌风险阈值($HI > 1$)的样本占比 25.0%。由于 Cd 在 3 种暴露途径下的非致癌健康风险指数(HQ)均小于 1,说明土壤重金属 Cd 的非致癌风险可忽略。Pb 和 As 的非致癌暴露风险指数值大于 1 的样本数占总样本数的比例分别为 12.5% 和 9.38%,占综合非致癌暴露风险指数大于 1 的样本数的比例分别为 50.0% 和 37.5%。本研究 3 种暴露途径下 Pb 的非致癌暴露风险指数(HQ)范围为 0.14 ~ 8.65,均值为 1.00。As 的非致癌暴露风险指数(HQ)范围为 0.04 ~ 2.85,均值为 0.45。重金属 Pb 经口摄入、皮肤接触以及吸入土壤颗粒物等暴露途径对非致癌风险的贡献率依次为 96.8%、1.64% 和 1.57%,As 经 3 种暴露途径非致癌风险的贡献率分别为 77.4%、6.61% 和 16.0%。可见,经口摄入是 Pb 和 As 主要的非致癌风险暴露途径。

经考虑生物可利用性调整后的评价结果显示,工作区 Pb、Cd 和 As 的综合非致癌暴露风险指数(HI)范围降低至 0.01 ~ 1.75,均值为 0.16,超出非致癌风险阈值($HI > 1$)的样本数仅占 7.81%。相比于只考虑重金属总量,虽然 3 种暴露途径下 Pb 的非致癌暴露风险指数(HQ)均值降低了 84.7%,HQ 值大于 1 的样本数减少了 37.5%,但最大值仍达到 1.69,因而判断 Pb 会对人群产生非致癌性的危害,对人体健康有一定威胁,是矿区土壤修复的关键。重金属 As 经模型参数调整后,非致癌暴露风险指数(HQ)远小于 1,即使结合前人研究成果,将除残渣态以外的 4 种形态均作为生物可利用组分^[48],As 经 3 种暴露途径的非致癌暴露风险指数(HQ)最大值为 0.64,可以认为 As 不再具有非致癌风险。

3 讨论

重金属在土壤-农作物-人体系统中的迁移转化可直接影响环境生态效应和人体健康,由于当地矿山开采及洗选矿过程中暴露的重金属元素,通过地表水体径流、大气飘尘等污染途径进入矿区周边土壤,易产生矿区土壤重金属生态风险及人体健康风险。生态风险评价和人体健康风险评价方法的侧重点不同,生态风险评价将重金属的环境生态效应、环境效应和毒理学等联系起来,综合反映重金属对生态环境影响潜力,为生态环境的改善提供依据,但无法直接反映环境有害因素造成暴露人群的不良健康效应,需要借助人体健康风险评价方法进行评价^[20,26]。以本研究为例,虽然两种评价方法的高风险区域在空间分布上具有一致性,高风险区域主要分布于工作区西部靠近露天采场的区域,中部两支河流交汇处,以及东部废石堆附近(图 2 和图 3)。但生态风险结果表明,重金属 Cd 是最主要的生态风险因子,而人体健康风险评价结果表明,重金属 Pb 是最主要的非致癌健康风险因子,工作区土壤 Cd 在 3 种暴露途径下均不存在非致癌暴露风险,致癌风险亦在可接受范围内。

Hakanson 潜在生态风险评价法在计算潜在生态风险指数时,人体健康风险评价模型在计算敏感人群对土壤中污染物的暴露量时,均以重金属总量作为计算风险的基础数据,然而,重金属的有效性不仅与总量有关,还与赋存形态有关。若仅考虑重金属总量,可能会造成风险评估过高的情况^[27]。前人研究表明,不同环境条件下,重金属的生物可利用部分与离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态等 4 种形态中的一种或几种形态含量之和显著相关^[48,49]。经前述分析,本研究将离子交换态和碳酸盐结合态作为评价重金属 Pb 和 Cd 生态风险的生物可利用部分,将离子交换态作为评价

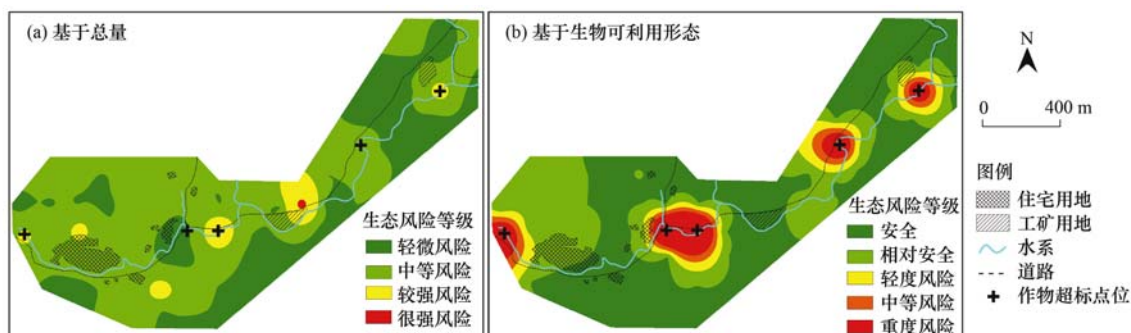


图 2 基于总量和形态的表层土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的综合生态风险区域分布

Fig. 2 Spatial distribution of potential ecological risk area based on the total amounts and speciation of heavy metals Pb, Cd, and As in surface soil

重金属 As 生态风险的生物可利用部分,当考虑生物可利用性时,由于参与模型计算的重金属含量绝对值低于总量,基于生物可利用形态的矿区土壤 Pb、Cd 和 As 的综合生态风险达到中等及以上级别,以及非致癌风险超出阈值 ($HI > 1$) 的区域,相比基于总量时均大大降低(图 2 和图 3). 其中,重金属 Pb、Cd 和 As 在中等及以上级别风险区内的样点占比由 50.0% 降至 7.81%,超出非致癌风险阈值 ($HI > 1$)

的区域样本数占比由 25.0% 降至 7.81%. 分别对比基于总量与基于形态的生态风险评价和人体健康风险评价结果可知,尽管采用的评价方法和含量数值不同,基于总量与基于形态的重金属 Pb、Cd 和 As 元素产生生态风险的次序均为 $Cd > Pb > As$,产生非致癌健康风险的次序均为 $Pb > As > Cd$,可能是由于生物有效性的波动未能补偿土壤不同重金属元素间的含量差异,与前人的研究观点一致^[44].

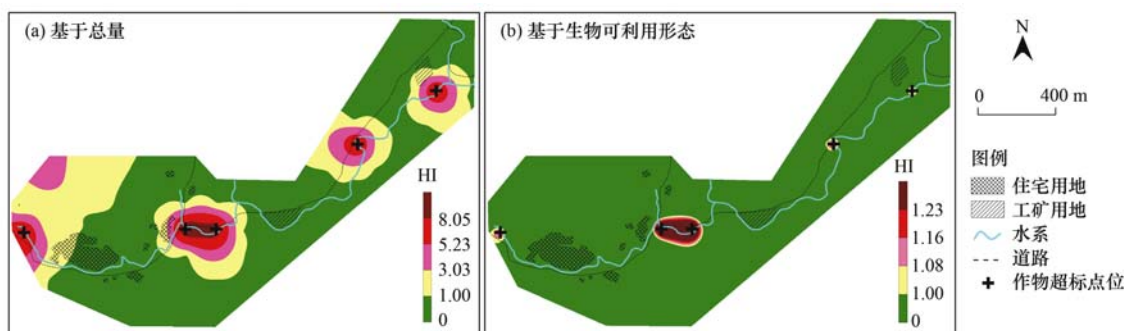


图 3 基于总量和形态的表层土壤重金属 Pb、Cd 和 As 的非致癌健康风险区域分布

Fig. 3 Spatial distribution of the non-carcinogenic risk area based on the total amounts and speciation of heavy metals Pb, Cd, and As in surface soil

潜在生态风险评价法在实际应用中,由于成土地质环境背景的不同及人为活动影响程度的差异,不同地区土壤中重金属背景含量的平均值相差较大,会对评价结果引入不确定性,进而可能降低或夸大土壤重金属的累积作用和风险^[50]. 同时,由于土壤重金属具有隐蔽性、滞后性以及重金属含量与农作物累积量不显著相关等特点,如果仅依据土壤中重金属总量或形态含量划分的风险等级来判断风险大小,可能会导致风险评价结果与农作物重金属的超标情况出现偏差^[51]. 本研究以福建省土壤背景值作为参照值,土壤 Pb、Cd 和 As 的单一潜在生态风险以及综合潜在生态风险达到中等及以上级别的样点占比分别约为 9.37%、100%、1.56% 和 50.0%. 当以农作物吸收重金属达到 80% 含量限值水平的点位作为警示点时,基于总量划分的中等及以上潜在风险区内未包含全部警示点,导致“遗漏风险”. 例如,在工作区中部两支河流交汇处,虽然重金属的综合生态风险等级为轻微风险,但是农作物吸收的重金属已经危及到农作物的质量安全[图 2(a)],中等-较强-很强生态风险区域指示出的农作物吸收重金属的警示点约占全部警示点的 83.3%. 此外,图 2(a) 显示,选矿厂周边土壤重金属生态风险等级为很强风险,但该点位农作物中的重金属含量未超标,造成“误判风险”,可能是因为在工作区土壤 Pb、Cd 和 As 的含量水平范围内,Cd 的高毒性系数导致 Cd 的生态风险指数最高,因此基于重金属总量的潜

在生态风险评价结果更加突出了 Cd 的风险,但 Cd 是亲硫元素,在淹水条件下易生成难溶性硫化物,使得水稻对土壤中 Cd 的吸收和富集能力降低^[45]. 若以基于统计学原理求取的土壤背景值作为参照值,虽然 Cd 及 3 种重金属的综合潜在生态风险显著降低,达到中等及以上级别的样点占比分别约为 21.9% 和 10.9%,但也存在“遗漏风险”的问题. 而基于生物可利用形态划分的中等及以上潜在风险区内基本包含了全部农作物超标的警示点[图 2(b)].

研究区土壤以 Pb 污染最严重,超标率为 35.9%,最大超标倍数为 20.9,由于重金属 Pb 的基数含量高,其生物可利用形态占比和绝对含量普遍较高,易被农作物根系吸收,并显著影响谷物籽粒中重金属的积累,因而农作物中同样以 Pb 超标最为严重,超标率为 19.2%,最大超标倍数为 4.27. 同时 Pb 对人体造成较高的非致癌风险. 对于重金属 Cd,土壤 Cd 含量高,超标率为 79.7%,最大超标倍数为 6.97,但 Cd 在谷物籽粒中未超标,且不具有健康风险. 对于重金属 As,除 1 件样品超标倍数为 1.10 外,其他均未超出筛选值,土壤 As 含量较低,且在谷物籽粒中未超标,但 As 的非致癌暴露风险指数(HQ)最大值达到 2.85,因而 As 的健康风险不容忽视. 鉴于此,应结合考虑土壤污染状况、重金属赋存形态、农作物对重金属的吸收、健康暴露风险等因素作关联评价,定期监测和评估矿区农作物中的重

金属含量及健康风险,并在此基础上采取适当的措施对矿区土壤进行治理和修复。

4 结论

(1)工作区土壤超出环境质量标准的重金属元素主要为 Pb 和 Cd。除残渣态外的 4 种生物可利用形态占比排序为: Pb > Cd > As。谷物籽粒重金属含量超出食品限量标准值的元素主要为 Pb。

(2)基于重金属总量和生物可利用形态的生态风险评估结果表明, Cd 是最主要的生态风险因子。相比基于总量, 基于生物可利用形态的矿区土壤 Cd 的单一潜在生态风险以及 Pb、Cd 和 As 的综合生态风险显著降低, 达到中等及以上级别样点占比分别由 100% 和 50.0% 降至 17.2% 和 7.81%, 且划分的风险区内基本包含了全部农作物超标的警示点。

(3)人体健康风险评价结果表明, 经口摄入是重金属主要的致癌和非致癌风险暴露途径。致癌风险中, 无论是否考虑生物可利用性, Cd 和 As 的人体致癌健康暴露风险均在可接受范围内。非致癌风险中, 重金属 Cd 的非致癌风险可忽略。当仅考虑重金属总量时, Pb 和 As 在 3 种暴露途径下的非致癌暴露风险指数 (HQ) 范围分别为 0.14 ~ 8.65 和 0.04 ~ 2.85。经考虑生物可利用性调整后, As 不再具有非致癌风险。而 Pb 的非致癌暴露风险指数虽然降低了 84.7%, 但最大值仍达到 1.69, 推断 Pb 会对人群产生非致癌性的危害, 是矿区土壤修复的关键。

参考文献:

- [1] Yadav A K, Jamal A. Impact of mining on human health in and around mines [J]. *Environmental Quality Management*, 2018, **28**(1): 83-87.
- [2] Hadzi G Y, Ayoko G A, Essumang D K, et al. Contamination impact and human health risk assessment of heavy metals in surface soils from selected major mining areas in Ghana [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, **41**(6): 2821-2843.
- [3] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 437-444.
Wang Y Y, Li F F, Wang X Y, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 437-444.
- [4] 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 等. 矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2919-2926.
Tian M L, Zhong X M, Zhang Y X, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metal contents in soil and rice of mine contaminated areas [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2919-2926.
- [5] Lu J Z, Lu H W, Lei K W, et al. Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(24): 24630-24644.
- [6] Lim T Y, Lee S W, Yun S T, et al. Study on soil extraction methods for the human health risk assessment of crop intake pathway around abandoned metal mine areas [J]. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 2016, **21**(6): 56-66.
- [7] 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 等. 梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5410-5418.
Jiang T, Lin W W, Cao Y J, et al. Pollution and ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals in sediments of Qingliangshan reservoir in the Meijiang Basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5410-5418.
- [8] Li G, Sun G X, Ren Y, et al. Urban soil and human health: a review [J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, **69**(1): 196-215.
- [9] Li R X, Yuan Y, Li C W, et al. Environmental health and ecological risk assessment of soil heavy metal pollution in the coastal cities of estuarine bay—a case study of Hangzhou Bay, China [J]. *Toxics*, 2020, **8**(3), doi: 10.3390/toxics8030075.
- [10] 马鹏途, 师懿, 李雅雯, 等. 阳新县复垦工矿废弃地土壤重金属污染及潜在生态风险评价 [J]. *安全与环境工程*, 2019, **26**(5): 108-115.
Ma P T, Shi Y, Li Y W, et al. Heavy metal pollution and potential ecological risk of soil from reclaimed industrial and mining waste land in Yangxin County, Hubei Province [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2019, **26**(5): 108-115.
- [11] Wang F T, Huang C S, Chen Z H, et al. Distribution, ecological risk assessment, and bioavailability of cadmium in soil from Nansha, Pearl River Delta, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(19), doi: 10.3390/ijerph16193637.
- [12] Liu R Q, Bao K S, Yao S C, et al. Ecological risk assessment and distribution of potentially harmful trace elements in lake sediments of Songnen Plain, NE China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **163**: 117-124.
- [13] Battsengel E, Murayama T, Fukushima K, et al. Ecological and human health risk assessment of heavy metal pollution in the soil of the Ger District in Ulaanbaatar, Mongolia [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(13), doi: 10.3390/ijerph17134668.
- [14] 李莎, 吴娟丽, 薛林贵. 张掖市某铁尾矿库的土壤重金属污染状况及潜在生态风险评价 [J]. *兰州交通大学学报*, 2020, **39**(4): 106-111.
Li S, Wu J L, Xue L G. Assessment of soil heavy metal pollution and potential ecological risk for an iron tailing pond in Zhangye City [J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2020, **39**(4): 106-111.
- [15] Gusiati N Z M, Kulikowska D. The usability of the I_R , RAC and MRI indices of heavy metal distribution to assess the environmental quality of sewage sludge composts [J]. *Waste Management*, 2014, **34**(7): 1227-1236.
- [16] 龙海洋, 王维生, 韦月越, 等. 矿区周边土壤中重金属形态分析及污染风险评价 [J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2016, **41**(5): 1676-1682.
Long H Y, Wang W S, Wei Y Y, et al. Speciation analysis and pollution risk assessment of heavy metals in the soils surrounding mine area [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2016, **41**(5): 1676-1682.
- [17] 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 等. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金

- 属污染: 浸提剂的选择及其与重金属形态的关系[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, **51**(1): 109-115.
- Yue C, Wang Q H, Yuan L, *et al.* Assessment of heavy metal contaminated soils from the lead-zinc mine by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2015, **51**(1): 109-115.
- [18] 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 等. 半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 5090-5097.
- Wen Q Q, Yan X L, Shen J F, *et al.* Mineral characteristics of arsenic in the active area of the Banbishan gold mine and its effect on arsenic accumulation in farmland soil [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5090-5097.
- [19] 王宇珊, 刘成坚, 陈晓燕, 等. 垃圾焚烧厂周边土壤的重金属污染风险评价[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, **52**(5): 57-64.
- Wang Y S, Liu C J, Chen X Y, *et al.* Pollution risk assessments of heavy metals in soils around a municipal solid waste incinerator [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, **52**(5): 57-64.
- [20] 张浩, 王辉, 汤红妍, 等. 铅锌尾矿库土壤和蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(3): 1085-1094.
- Zhang H, Wang H, Tang H Y, *et al.* Heavy metal pollution characteristics and health risk evaluation of soil and vegetables in various functional areas of lead-zinc tailings pond [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(3): 1085-1094.
- [21] Gao J, Wang L C. Ecological and human health risk assessments in the context of soil heavy metal pollution in a typical industrial area of Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(27): 27090-27105.
- [22] HJ 25.3-2019, 建设用地土壤污染风险评估技术导则[S].
- HJ 25.3-2019, Technical guidelines for risk assessment of soil contamination of land for construction[S].
- [23] 姬超, 侯大伟, 李发志, 等. 耕地土壤重金属健康风险空间分布特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1440-1448.
- Ji C, Hou D W, Li F Z, *et al.* Assessment and spatial characteristics analysis of human health risk of heavy metals in cultivated soil [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1440-1448.
- [24] 林静雯, 陈勉为, 郑冬梅, 等. 基于 ArcGIS 的城郊不同功能区土壤重金属健康风险评价[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2020, **32**(4): 292-300.
- Lin J W, Chen M W, Zheng D M, *et al.* Health risk assessment of soil heavy metals in different functional areas of suburbs based on ArcGIS [J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2020, **32**(4): 292-300.
- [25] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- Li C F, Cao J F, Lv J S, *et al.* Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5628-5638.
- [26] 陈怡先, 姜小三, 王勇, 等. 基于 GIS 矿区土壤重金属生态环境及人体健康评价[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(4): 1642-1652.
- Chen Y X, Jiang X S, Wang Y, *et al.* Assessment of ecological environment and human health of heavy metals in mining area based on GIS [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1642-1652.
- [27] 周亚龙, 郭志娟, 王成文, 等. 云南省镇雄县土壤重金属污染及潜在生态风险评估[J]. 物探与化探, 2019, **43**(6): 1358-1366.
- Zhou Y L, Guo Z J, Wang C W, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of soils in Zhenxiong County, Yunnan Province [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2019, **43**(6): 1358-1366.
- [28] 刘秀金, 杨柯, 成杭新, 等. 四川省泸州市页岩和碳酸盐岩区水稻根系土 Se 含量和生物有效性的控制因素[J]. 地质通报, 2020, **39**(12): 1919-1931.
- Liu X J, Yang K, Cheng H X, *et al.* Control factors of selenium content and bioavailability of rice root soil in shale and carbonate rock areas, Luzhou City, Sichuan Province [J]. *Geological Bulletin of China*, 2020, **39**(12): 1919-1931.
- [29] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- Wang R, Hu X L, Zhang Y W, *et al.* Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- [30] 王蕊, 陈楠, 张二喜, 等. 龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1114-1122.
- Wang R, Chen N, Zhang E X, *et al.* Geochemical patterns and source analysis of soil heavy metals in an iron and manganese ore area of Longyan City [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1114-1122.
- [31] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [32] DD 2005-02, 区域生态地球化学评价技术要求(试行)[S].
- [33] DD 2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].
- [34] DZ/T 0011-2015, 地球化学普查规范(1:50000)[S].
- [35] DD 2005-01, 多目标地球化学调查规范(1:250000)[S].
- [36] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [37] 陈洁宜, 刘广波, 崔金立, 等. 广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5629-5639.
- Chen J Y, Liu G B, Cui J L, *et al.* Mobilization of heavy metals in a soil-plant system and risk assessment in the Dabaoshan mine area, Guangdong Province, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5629-5639.
- [38] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1992, **13**(4): 70-75.
- Chen Z J, Chen C X, Liu Y Q, *et al.* Study on soil environmental background values in Fujian Province [J]. *Environmental Science*, 1992, **13**(4): 70-75.
- [39] 庞绪贵, 代杰瑞, 陈磊, 等. 山东省 17 市土壤地球化学背景值[J]. 山东国土资源, 2019, **35**(1): 46-56.
- Pang X G, Dai J R, Chen L, *et al.* Soil geochemical background value of 17 cities in Shandong Province [J]. *Shandong Land and Resources*, 2019, **35**(1): 46-56.
- [40] 奚小环, 李敏. 现代勘查地球化学科学体系概论: “十二五”期间勘查成果评述[J]. 物探与化探, 2017, **41**(5): 779-793.
- Xi X H, Li M. Summary of modern exploration geochemistry scientific system: commentary on exploration achievements

- obtained in the period of '12th Five-Year Plan' [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2017, **41**(5): 779-793.
- [41] 王蕊, 陈明, 陈楠, 等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4348-4359.
- Wang R, Chen M, Chen N, *et al.* Comparison of ecological risk assessment based on the total amount and speciation distribution of heavy metals in soil: a case study for Longyan City, Fujian Province [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4348-4359.
- [42] 汪冬华. 多元统计分析与SPSS应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010.
- [43] 李括, 彭敏, 杨峥, 等. 中国193个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1825-1837.
- Li K, Peng M, Yang Z, *et al.* Trace metals pollution and health risks for planning area soils of 193 Chinese cities [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1825-1837.
- [44] 冯康宏, 范缙, Hii L U S, 等. 基于生物可给性的某冶炼厂土壤重金属健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(1): 442-450.
- Feng K H, Fan J, Hii L U S, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in soil from a smelting plant based on bioaccessibility [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(1): 442-450.
- [45] 杨刚, 沈飞, 钟贵江, 等. 西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(9): 2014-2021.
- Yang G, Shen F, Zhong G J, *et al.* Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(9): 2014-2021.
- [46] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [47] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [48] 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 等. 桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1855-1863.
- Chen T B, Pang R, Wang F P, *et al.* Safety assessment of rice planting in soil cadmium geological anomaly areas in southwest Guangxi [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1855-1863.
- [49] Zong Y T, Xiao Q, Lu S G. Chemical fraction, leachability, and bioaccessibility of heavy metals in contaminated soils, Northeast China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(23): 24107-24114.
- [50] 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 等. 矿业活动区农田土壤重金属累积风险的评判方法——以小秦岭金矿区为例[J]. *地质通报*, 2014, **33**(8): 1097-1105.
- Xu Y N, Zhang J H, Ke H L, *et al.* An assessment method for heavy metal cumulative risk on farmland soil in the mining area: a case study of the Xiaoling gold mining area [J]. *Geological Bulletin of China*, 2014, **33**(8): 1097-1105.
- [51] 叶脉, 张景茹, 张路路, 等. 广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5579-5588.
- Ye M, Zhang J R, Zhang L L, *et al.* Transfer factor and health risk assessment of heavy metals in a soil-crop system in a high incidence area of nasopharyngeal carcinoma, Guangdong [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5579-5588.

CONTENTS

Analysis of Change and Driving Factors of PM _{2.5} Mass Concentration in Tianjin from 2000 to 2020	CAI Zi-ying, HAO Jian, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (1140)
Source Analysis of Ambient PM _{2.5} in Wuhan City Based on Random Forest Model	ZHANG Zhi-hao, CHEN Nan, ZHU Bo, <i>et al.</i> (1151)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Aerosols in the Surrounding District of a Heavily Polluted City in the Southern Part of North China	REN Xiu-long, HU Wei, WU Chun-miao, <i>et al.</i> (1159)
Characteristics of Water-soluble Ions in an Autumn Haze Process in the Southern Sichuan Urban Agglomeration After the Implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan	WU An-nan, HUANG Xiao-juan, HE Ren-jiang, <i>et al.</i> (1170)
Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM ₁ Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou	ZHAI Shi-ting, WANG Shen-bo, ZHANG Dong, <i>et al.</i> (1180)
Geographical Detection of Spatial Heterogeneity and Drivers of PM _{2.5} in the Yangtze River Economic Belt	WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i> (1190)
Spatial Heterogeneity of PM _{2.5} Concentration in Response to Land Use/Cover Conversion in the Yangtze River Delta Region	ZHOU Li-xia, WU Tao, JIANG Guo-jun, <i>et al.</i> (1201)
Analysis of Pollution Characteristics, Meteorological Impact, and Forecast Retrospective During the Spring Festival and the Lantern Festival in "2+26" Cities	ZHU Yuan-yuan, WANG Xiao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (1212)
Pollution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} in Shanxi Province Based on Wavelet Transform	ZHANG Ke-ke, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (1226)
Estimation of Surface Ozone Concentration and Health Impact Assessment in China	ZHAO Nan, LU Yi-min (1235)
Analysis of Ozone Pollution Spatio-temporal Evolution Characteristics and Identification of Its Long-term Variation Driving Factor over Hunan Province	LIU Yan-yan, YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, <i>et al.</i> (1246)
Temporal and Spatial Variation in O ₃ Concentration Near the Surface of Shandong Peninsula and Analysis of Potential Source Areas	LI Le, LIU Min-xia, XIAO Shi-ni, <i>et al.</i> (1256)
Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of VOCs During the COVID-19 Epidemic in Xiong'an	LIU Xin-jun, WANG Shu-juan, LIU Cheng, <i>et al.</i> (1268)
Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City	WANG Shuai, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (1277)
Comparison of VOCs Pollution Characteristics Between an Urban Site and a Background Site in Summer in Zibo	QIN Tao, XU Bo, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (1286)
Emission Characteristics and Inventory of Volatile Organic Compounds from Cooking in Sichuan Province	QIAN Jun, HAN Li, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (1296)
Emission Characteristics of Gas-and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1307)
Diversity and Community Structure of Airborne Fungi in Different Working Areas of Composting Plants	YU Ao-yuan, XING Li-jun, SUN Xing-bin, <i>et al.</i> (1315)
Main Problems and Refined Solutions of Urban Fugitive Dust Pollution in China	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (1323)
Water Quality Assessment and Spatial-temporal Variation Analysis in Yellow River Basin	LIU Yan-long, ZHENG Yi-an (1332)
Spatial Distribution and Influential Factors of Nutrients in Rivers of a Typical Mountainous City: A Case Study of the Qingshuixi River in Chongqing	WANG Chao, YE Qiu, JIA Bo-yang, <i>et al.</i> (1346)
River-Lake States in the Tributary of the Three Gorges Reservoir Area and Their Effects on the Phosphorus Content of Different Forms in the Sediment	HUANG Wei, ZHANG Xing, LUO Xiao-jiao, <i>et al.</i> (1356)
Molecular Signatures of Dissolved Organic Matter in the Paihe River and Its Tributaries	ZHAN Ya, YIN Hao, FENG Jing-wei, <i>et al.</i> (1365)
Multiphase Spatial Distribution Characteristics of Cd Morphology in Typical Intertidal Zones in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area and Its Influencing Factors	CUI Xin-yue, MO Wu-qiu, LIAO Jian-bo (1375)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in the Surface Water of Luoma Lake and Its Main Inflow Rivers	GONG Run-qiang, ZHAO Hua-jin, GAO Zhan-qi, <i>et al.</i> (1384)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (1394)
Historical Changes and Responses to Human Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments from Northern China During the Past 100 Years	GONG Xiong-hu, ZHAO Zhong-hua, DING Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Characteristics of Bacterioplankton Community Between River and Lake/Reservoir in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, ZHANG Jing, HUANG Jie, <i>et al.</i> (1414)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Wuliangs Lake During an Irrigation Interval in Hetao Plain	SHI Yu-jiao, LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (1424)
Effects of Landscape Structures on Bacterioplankton Communities at Multi-spatial Scales in the Yuanhe River	SHU Wang, WANG Peng, DING Ming-jun, <i>et al.</i> (1434)
Microbial Community Structure on Microplastic Surface in the <i>Grus leucogeranus</i> Reserve of Poyang Lake	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZOU Long, <i>et al.</i> (1447)
Influence of Microplastics on the Development of <i>Proteus</i> Biofilm	TAO Hui, QI Yi-ting, YU Duo, <i>et al.</i> (1455)
Deposition Law of Low-Density Microplastics Aggregation in Wuliangs Lake	LIU Yu, SHI Xiao-hong, ZHANG Sheng, <i>et al.</i> (1463)
Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics	SONG Ya-li, YU Ya, ZHENG Lei, <i>et al.</i> (1472)
Diffusive Fluxes and Controls of N ₂ O from Coastal Rivers in Tianjin City	TANG Meng-yao, HU Xiao-kang, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (1481)
Effects of Hematite and Biochar Addition on Wastewater Treatment Efficiency, Greenhouse Gas Emission, and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetland	CHEN Xin-tong, HAO Qing-ju, XIONG Yan-fang, <i>et al.</i> (1492)
Identification and Optimization Method of Rainfall-Runoff Pollution Risk Level	QI Xiao-tian, ZHANG Zhi-ming, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (1500)
Factor Analysis of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water Distribution Systems Through the Bayesian Network	JIANG Shan-shan, WANG Zhen-yu, GAO Quan, <i>et al.</i> (1512)
Selective Adsorption of Au(Ⅲ) by Activated Carbon Supported Polythioamides and Adsorption Mechanism	ZHAO Wen-jin, ZHANG Shun, AN Xiao-qi, <i>et al.</i> (1521)
Impacts of F/M Ratio on Microbial Networks in Activated Sludge	ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, WEN Xiang-hua (1529)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Soil Elements in an Urban-rural Integration Area: A Case Study in the Qinglong Area of Tianfu New District	LIU Shu-huai, WANG De-wei, SHI Ze-ming, <i>et al.</i> (1535)
Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (1546)
Characteristics of Antimony Migration and Transformation and Pollution Evaluation in a Soil-Crop System Around a Tin Mine in Hunan Province	ZHANG Long, SONG Bo, HUANG Feng-yan, <i>et al.</i> (1558)
Effect of Controlling Heavy Metals in Soil of Rare Earth Mining Area by Biochar Supported Graphene Oxide	YANG Shi, LIU Zu-wen, LONG Bei, <i>et al.</i> (1567)
Enhanced Remediation of Cd Contaminated Soil by Cotton with DOM	MIN Tao, LUO Tong, CHEN Li-li, <i>et al.</i> (1577)
Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)	LIAN Bin, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (1584)
Variations in Cadmium Accumulation and Transport and Ionic Traits Among Different Winter Wheat Varieties	LIU Chang, XU Ying-ming, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (1596)
Cadmium Accumulation Characteristics of Different Heat Varieties Under Cadmium Stress	REN Chao, REN Yu-zhong, WANG Hao, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Different Land Use Types on the Diversity of Soil Bacterial Community in the Coastal Zone of Jialing River	LIU Kun-he, XUE Yu-qin, ZHU Lan-ping, <i>et al.</i> (1620)
Effects of Earthworms/Biochar on Bacterial Diversity and Community in As-contaminated Red Soil	SU Qian-qian, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (1630)
Effects of DA-6 and EDDS on Growth and Cd Uptake by <i>Solanum nigrum</i> L. and on the Soil Bacterial Community Structure	LUO Yang, SUN Li, LIU Fang, <i>et al.</i> (1641)
Effects of Plastic Mulch Film on Soil Nutrients and Ecological Enzyme Stoichiometry in Farmland	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, WANG Shuang, <i>et al.</i> (1649)
Effects of Warming and Increased Precipitation on Soil Respiration of Abandoned Grassland in the Loess-Hilly Regions	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (1657)
Effect of Film Mulching, Straw Retention, and Nitrogen Fertilization on the N ₂ O and N ₂ Emission in a Winter Wheat Field	PENG Yi, LI Hui-tong, ZHANG Shao-wei, <i>et al.</i> (1668)
Effects of Straw Returning on Soil Ammonia Volatilization Under Different Production Conditions Based on Meta-analysis	ZHAO Zheng-xin, WANG Xiao-yun, TIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1678)
Impacts of Fertilization on Soil Antibiotic Resistance Genes Across Croplands: A Meta-Analysis	RAN Ji-wei, XIAO Qiong, HUANG Min, <i>et al.</i> (1688)