

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM_{2.5} 各组分污染特征及来源分析 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)

基于时空混合效应模型的京津冀 PM_{2.5} 浓度变化模拟 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)

2000~2018年京津冀城市群 PM_{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)

海-陆大气交汇作用下青岛冬季天气 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)

硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)

省会城市不同功能区大气 PM_{2.5} 化学组分季节变化及来源分析 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)

太原市冬季不同污染程度下 PM_{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)

郑州市冬季大气 PM_{2.5} 金属元素来源及健康风险评估 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)

淄博市冬季 PM_{2.5} 载体金属元素污染特征、生态风险评估及来源分析 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)

承德市 PM_{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评估 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)

珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)

华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡亮, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)

基于模式过程分析技术天津地区 PM_{2.5} 污染气象成因分析 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)

基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)

基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)

基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)

基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)

基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 石耀鹏, 胡京南, 褚晰晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)

重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估 曾景海, 王灿 (2436)

黄河流域水污染风险分区 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)

黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)

黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)

河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)

太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)

洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)

富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)

基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)

暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)

鄱阳湖流域水葫芦 (*Eichhornia crassipes*) 对水体微塑料的吸附截留效应 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)

太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评估 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)

骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)

太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)

辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李元乾, 郑娜 (2586)

面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)

微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)

白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)

人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)

鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极催化氧化双酚 A 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)

磁性 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@SiO₂ 催化 H₂O₂ 降解亚甲基蓝效能及机制 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)

AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)

三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 卢英源, 董小琦, 彭星然, 贾晓珊 (2685)

污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)

基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 陈航, 王颖, 王澍 (2719)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)

两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)

基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)

紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征 徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)

不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)

木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)

生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)

戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)

模拟增温和降雨增加对撂荒地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)

中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

《环境科学》征订启事(2293) 《环境科学》征稿简则(2426) 信息(2585, 2672, 2708)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价

陈航¹, 王颖^{1*}, 王澍²

(1. 西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048; 2. 河南省资源环境调查五院, 郑州 450000)

摘要: 为探明铜山矿区周边农田土壤重金属主要来源及污染程度, 采集并测定了 361 个表层土壤(0~20 cm)样品重金属 Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Ba、As 和 Hg。利用 PMF 模型和 IDW 插值相结合的方法对研究区土壤重金属进行来源解析及空间分布特征分析。在传统物元可拓模型的基础上, 引入 Hakanson 毒性响应系数修正权重系数对重金属污染水平进行评价, 并将评价结果与 Muller 指数(I_{geo}) 和 Nemerow 综合指数(P_N) 进行对比。结果显示: ① $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Mo})$ 、 $\omega(\text{Sb})$ 、 $\omega(\text{Ba})$ 、 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Hg})$ 均值分别为 0.05、19.32、23.34、62.89、0.97、0.87、542.56、8.88 和 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Zn 和 Hg 均高出河南省土壤背景值, 但低于农用地土壤污染风险管制值, 研究区土壤 9 种重金属在空间上主要呈现岛状和片状分布。② 修正权重系数的物元可拓模型评价结果显示, 研究区仅有 6.37% 的表层土壤为清洁土壤, 89.75% 为尚清洁, 3.32% 为轻度污染, 0.277% 为重度污染, Hg 为主要的污染元素; 修正权重系数的物元可拓模型评价结果与 Muller 指数法和 Nemerow 指数法结果大致相同, 说明修正权重系数的物元可拓模型可用于土壤重金属污染评价, 评价结果准确客观。③ 铜山矿区周边农田土壤重金属主要来源于农药使用和矿业开发排放混合源(18.79%), 农业活动和自然母质混合源(22.02%), 化石燃烧释放和农业活动混合源(15.57%), 矿业开发排放源(11.06%), 交通运输、自然母质和矿业开发这 3 个因素混合源(32.51%)。

关键词: 土壤重金属; 源解析; PMF 模型; 物元可拓模型; 毒性响应系数

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)05-2719-13 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202108281

Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area

CHEN Hang¹, WANG Ying^{1*}, WANG Shu²

(1. State Key Laboratory of Eco-Hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Henan No.5 Institute of Resources and Environment Investigation, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In order to identify the main sources and pollution degrees of heavy metals in farmland soil around the Tongshan mining area, 361 surface soil (0-20 cm) samples were collected and measured for the heavy metals Ag, Cu, Pb, Zn, Mo, Sb, Ba, As, and Hg. The source analysis and spatial distribution characteristics of the soil heavy metals in the study area were analyzed using the combination of a PMF model and IDW interpolation. Based on the traditional matter-element extension model, the Hakanson toxicity response coefficient and modified weight coefficient were introduced to evaluate the pollution level of heavy metals, and the evaluation results were compared with those from the Muller index (I_{geo}) and Nemerow comprehensive index (P_N). The results showed that: ① the mean values of $\omega(\text{Ag})$, $\omega(\text{Cu})$, $\omega(\text{Pb})$, $\omega(\text{Zn})$, $\omega(\text{Mo})$, $\omega(\text{Sb})$, $\omega(\text{Ba})$, $\omega(\text{As})$, and $\omega(\text{Hg})$ were 0.05, 19.32, 23.34, 62.89, 0.97, 0.87, 542.56, 8.88, and 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Zn and Hg were higher than the soil background value of Henan Province but lower than the soil pollution risk control value of agricultural land. The nine heavy metals in the soil of the study area mainly showed island and sheet distribution in space. ② The evaluation results of the matter-element extension model with a modified weight coefficient showed that only 6.37% of the topsoil in the study area was previously clean soil, 89.75% was still clean, 3.32% was slightly polluted, and 0.277% was heavily polluted, and Hg was the main polluting element. The evaluation results of the matter-element extension model with the modified weight coefficient were roughly the same as those of the Muller index and Nemerow index methods, indicating that the matter-element extension model with the modified weight coefficient could be used for the evaluation of soil heavy metal pollution, and the evaluation results were accurate and objective. ③ The heavy metals in the farmland soil around the Tongshan mining area mainly came from the mixed source of pesticide use and mining development (18.79%), the mixed source of agricultural activities and natural parent material (22.02%), the mixed source of fossil combustion release and agricultural activities (15.57%), the emission source of mining development (11.06%), and the mixed source of transportation, natural parent material, and mining development (32.51%).

Key words: soil heavy metals; source resolution; PMF model; matter element extension model; toxicity response coefficient

土壤作为环境的重要组成部分,既是人类赖以生存的载体,又是农业生产的宝贵资源。当下,矿山资源的开采,在推动社会经济发展的同时也对矿区周边的生态环境质量(如大气、水体和土壤等)造成了不同程度的破坏。因此,土壤污染防治逐渐成为国内外学者关注的焦点,其中土壤重金属污染是土壤生态修复过程中最棘手的问题之一^[1]。原因在于土壤重金属相比于其他污染物具有隐蔽性、不可逆

性、长期性和潜伏性,一旦重金属含量超过了土壤自身的承载力,将会导致土壤生产力下降,从而引起土壤质量下降^[2]。本研究区为信阳市铜山矿区周边

收稿日期: 2021-08-25; 修订日期: 2021-10-07

基金项目: 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室开放课题项目(2019KFKT-4); 陕西省自然科学基金研究计划-重大基础研究项目(2017ZDJC-20)

作者简介: 陈航(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为旱区环境演变与元素地球化学, E-mail:2464654342@qq.com

* 通信作者, E-mail:wangying@xaut.edu.cn

农田,超标的重金属将直接危害该区域农作物的质量和产量,从而对人体健康造成危害,影响人类生存安全.因此,加强铜山矿区周边农田土壤重金属调查与研究对保障该区域人民生命和财产安全,建设区域良好的生态环境具有重要的现实意义.

土壤重金属污染评价较为常见的方法有单因子法、内梅罗指数法、污染负荷指数法和生态风险指数法等,其中单因子法和生态风险指数法没有对污染因子进行综合考虑,内梅罗指数法难以凸显单因子的质变过程,而污染负荷指数法没有考虑污染物背景值的差异^[3-7].物元矩阵将污染指标和特征量值作为物元,通过实测数据和评价标准建立经典域、节域和关联度,最终确立综合评价体系;可拓模型是物元和可拓集合理论的有机结合^[8],能够客观反映待评对象的总体状况,已有研究均表明,物元可拓模型较其它评价方法,具有更高精确度和可靠性^[9-13],然而将物元可拓模型运用于土壤重金属污染评价的研究较少.

目前受体模型是广泛采用的土壤重金属源解析模型之一,受体模型是通过定性识别土壤样品(受体)的污染源类型,定量确定各污染源贡献率的一类源解析技术^[14].受体模型主要有主成分分析法、Unmix 受体模型、同位素标记法和 PMF 受体模型解析法等^[15],其中 PMF 方法作为新兴的源解析方法被广泛应用于土壤重金属源解析.文献^[16-19]基于正定矩阵因子法分别针对宁南山区小流域、山东省章丘市、德兴铜矿周边和九龙河流域农田土壤的 As、Pb、Hg、Cu、Cr、Ni 和 Zn 等重金属元素的空间分布和来源进行了解析.可以看出这些研究均是对 8 种常见土壤重金属的来源进行的解析,忽略了土壤中 Ba、Mo、Sb 和 Ag 等重金属对土壤造成的危害.虽然相关研究表明矿业开发、工业污染物排放、化学生产和农药使用等人为活动是土壤重金属污染的主要来源^[20-23],但目前有关信阳市铜山矿区周边农田土壤污染因子来源的研究鲜见报道.故本文以铜山矿区周边农田为研究区域,采用物元可拓模型、内梅罗指数法和地累积指数法对研究区土壤重金属污染程度进行分析,并结合重金属的相关系数和空间分布关系,利用 PMF 模型对研究区 Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Ba、As 和 Hg 共 9 种土壤重金属进行来源解析,以期为该区域的生态环境综合治理中提出的生态恢复等决策提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

铜山矿区位于河南省信阳市商城县西北部,地

理位置为 115°11'30" ~ 115°13'10"E, 31°52'30" ~ 31°53'30"N,东邻双铺镇和鲇鱼山乡,南接吴河乡和余集镇,西临白鹭河,与潢川县仁和镇隔河相望,北与潢川县的双柳树镇接壤,属大别山北麓.地形上主要为低山和丘陵间平畈区,境内河流均属淮河流域,主要河道有白鹭河、万象河、四道河和秦杨河等,河网密度为 0.5 km·km⁻²,境内最大河流为白鹭河.区内年平均气温 15.5℃,1 月平均气温为 2℃,年降雨量 1 241.4 mm,属亚热带季风气候,主要土壤类型为黄棕壤,其粒组多为细砂粒(0.5 ~ 2.5 mm)、粉粒(0.005 ~ 0.5 mm)、粗黏粒(0.01 ~ 0.005 mm)、细黏粒(0.001 ~ 0.01 mm)和微纳米粒(< 0.001 mm),土层深厚,质地疏松,pH 值介于 5.0 ~ 6.7, ω (有机质)约为 16 ~ 40 g·kg⁻¹;土地利用类型以草地、农耕地和林地为主;植被类型主要为常绿阔叶林、常绿落叶混交林、针叶阔叶混交林和山地草甸灌丛等.由于该地区地处江淮吴楚之间,亚热带与暖温带交界之处,雨量充沛、土地肥沃,主要盛产茶叶、花生、芝麻、油菜、油桐、梨、桃和杏等经济作物.矿产资源有铁、锡和铜等金属矿产以及黏黄土和河沙大理石等非金属矿产^[24].

1.2 样品采集与测试

2020 年 9 月,使用网格法和 3S 技术采集铜山矿区周边农田表层 0 ~ 20 cm 土壤,采样间隔为 0.002 km² 内采集一个样品,横向间隔 100 m,纵向间隔 20 m,共采集土壤样品 361 个,最终形成土壤采样点分布(图 1).采样前先用木铲去除表层杂物,采样过程中每个样点采集 0 ~ 20 cm 土壤样品 500 g 左右,充分混匀后装入自封袋,记录采样点地理位置、海拔、地貌等环境信息,并贴上样品编号带回实验室,放置在阴凉避光的室内,经自然风干,进行初步破碎后过 0.15 mm 尼龙筛,标明编号和地点等信息.为避免样品受到污染,采样及储存处理过程中应尽量避免接触金属器皿.

选择使用 BAFS-8520 原子荧光光度计测定土壤 As、Sb 和 Hg 含量,使用 PinAAcle 900T 原子吸收分光光度计测定土壤 Pb、Cu、Ag、Zn、Mo 和 Ba 的含量.其中 Hg 分析检测过程按文献^[25]的检验规程进行测试,As 的检测依据《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2-2008)^[26].Sb 的测定方法依据《土壤中锑的测定方法 原子荧光法》(DB41/T 811-2013)的要求^[27].Zn 和 Cu 的测定依据《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)^[28],然后使用 XSERIES2 电感耦合等离子体质谱仪测定样品中 Pb、Ag 和 Mo 的含量.各分析方法的

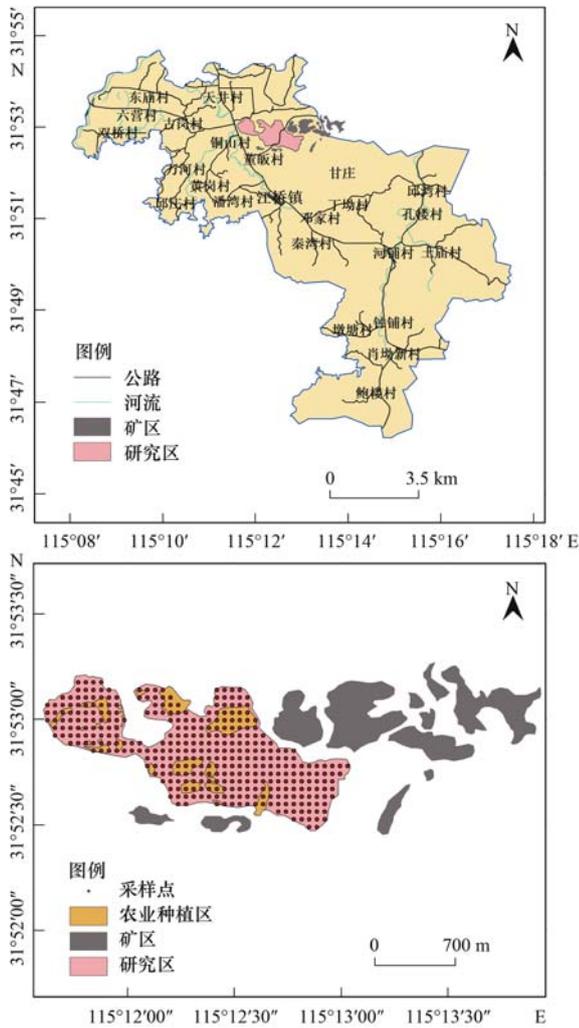


图1 研究区概况及采样点分布示意

Fig. 1 Overview of the study area and distribution of sampling sites

最低检出限均等于或优于文献[29]的要求。

1.3 物元可拓分析法

1.3.1 建立土壤重金属污染水平的物元矩阵

物元矩阵 R 是由待评对象 S 、污染因子 X 和量值 C 共同成的三维矩阵, 记为 $R = (S, X, C)$, 若待评对象 S 有 n 个污染因子, 其对应了 n 个量值, 则可以表示为:

$$R = (S, X_n, C_n) = \begin{pmatrix} S & X_1 & C_1 \\ & X_2 & C_2 \\ & \vdots & \vdots \\ & X_n & C_n \end{pmatrix} \quad (1)$$

1.3.2 确定待判物元的经典域和节域

土壤重金属污染水平的经典域 $R(j)$ 和节域 $R(p)$ 的物元矩阵为:

$$R(j) = (S_j, X_i, C_i) = \begin{pmatrix} S_j & X_1 & C_{j1} \\ & X_2 & C_{j2} \\ & \vdots & \vdots \\ & X_n & C_{jn} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} S_j & X_1 & (\alpha_{j1}, \beta_{j1}) \\ & X_2 & (\alpha_{j2}, \beta_{j2}) \\ & \vdots & \vdots \\ & X_n & (\alpha_{jn}, \beta_{jn}) \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$R(p) = (S_p, X_i, C_i) = \begin{pmatrix} S_p & X_1 & C_{p1} \\ & X_2 & C_{p2} \\ & \vdots & \vdots \\ & X_n & C_{pn} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} S_p & X_1 & (\alpha_{p1}, \beta_{p1}) \\ & X_2 & (\alpha_{p2}, \beta_{p2}) \\ & \vdots & \vdots \\ & X_n & (\alpha_{pn}, \beta_{pn}) \end{pmatrix} \quad (3)$$

式中, $(\alpha_{jn}, \beta_{jn})$ 为污染因子 X_n 对应的等级为 j 的取值范围; $(\alpha_{pn}, \beta_{pn})$ 为节域物元关于污染因子的量值范围, 显然, $(\alpha_{jn}, \beta_{jn}) \subset (\alpha_{pn}, \beta_{pn})$ ($n = 1, 2, 3, \dots, i$).

1.3.3 确定关联度函数, 计算关联度 $K_j(C_i)$

在物元可拓分析中, 关联度函数表示待判物元符合要求的取值范围程度, $K_j(C_i)$ 为待判物元的污染因子 X_i 符合评价等级 j 的归属程度, $K_j(C_i) \leq -1$ 表示待评物元不符合标准; $-1 < K_j(C_i) \leq 0$ 表示待评物元不符合标准, 但具有转化为标准的条件; $K_j(C_i) \geq 0$ 表示待评物元符合标准^[30]. 其关联度函数为:

$$K_j(C_i) = \begin{cases} -\frac{\rho(C_i, C_{ji})}{|C_{ji}|}, & C_i \in C_{ji} \\ \frac{\rho(C_i, C_{ji})}{\rho(C_i, C_{pi}) - \rho(C_i, C_{ji})}. & C_i \notin C_{ji} \end{cases} \quad (4)$$

$$C_{ji} = |\beta_{jn} - \alpha_{jn}| \quad (5)$$

$$\rho(C_i, C_{ji}) = |C_i - (\beta_{jn} + \alpha_{jn}) \times 0.5| - (\beta_{jn} - \alpha_{jn}) \times 0.5 \quad (6)$$

$$\rho(C_i, C_{pi}) = |C_i - (\beta_{pn} + \alpha_{pn}) \times 0.5| - (\beta_{pn} - \alpha_{pn}) \times 0.5 \quad (7)$$

式中, $\rho(C_i, C_{ji})$ 和 $\rho(C_i, C_{pi})$ 为点 C_i 到经典域 C_{ji} 和节域 C_{pi} 的距离。

1.3.4 计算综合关联度

$$K_j(S) = \sum_{i=1}^n W_{ki} \times K_j(C_i) \quad (8)$$

式中, $K_j(S)$ 为综合关联度, W_{ki} 为 X_i 对应的权重, $\max\{K_j(S)\}$ 所属等级 j , 即为待评对象 S 对应的重金属污染等级。

传统的权重系数是超标倍数赋权法^[30], 其不能凸显出低浓度高毒性重金属的毒性作用, 因此引入 Hakanson 重金属毒性响应系数 ($Zn = 1$ 、 $Ba = 2$ 、 $Cu = Pb = 5$ 、 $As = 10$ 、 $Ag = Mo = 15$ 和 $Sb = Hg = 40$)^[31] 对

传统的重金属评价权重系数进行修正,表达式如下:

超标倍数赋权法:

$$W_{ki} = (C_{ki}/\bar{\Psi}_i) / \sum_{i=1}^n C_{ki}/\bar{\Psi}_i \quad (9)$$

修正权重系数:

$$W'_{ki} = (W_{ki} \times T_r^i) / \left(\sum_{i=1}^n W_{ki} \times T_r^i \right) \quad (10)$$

式中, $\bar{\Psi}_i$ 为评价等级的算术平均值, W_{ki} 为超标倍数赋权法计算的常规权重系数, W'_{ki} 为修正的权重系数, T_r^i 为毒性响应系数。

表 1 土壤重金属污染评价标准/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Evaluation standard of soil heavy metal pollution/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

污染因子	ω								
	Ag	Cu	Pb	Zn	Mo	Sb	Ba	As	Hg
清洁 I	0.07	22	23.6	61.5	0.57	0.9	502	10	0.025
尚清洁 II	87.6	120	150	150	139.5	12	1 668	12	0.45
轻度污染 III	204.4	280	350	350	325.5	28	3 892	28	1.05
中度污染 IV	292	400	500	500	465	40	5 560	40	1.5
重度污染 V	379.6	520	650	650	604.5	52	7728	52	1.95

1.4 污染指数法

Nemera 综合污染指数^[33] (P_N) 和 Muller 指数^[34] (I_{geo}) 被广泛应用于土壤重金属污染评价,能够反映出各因子的污染等级和综合污染水平,使用 P_N 和 I_{geo} 对铜山矿区周边农田土壤重金属污染进行评价,用以检验修正权重系数的物元可拓模型结果的合理性与可靠性。

1.4.1 Nemera 综合污染指数(P_N)

Nemera 综合污染指数法 (P_N) 是对土壤中多种重金属的污染情况进行综合评价的方法,计算公式如下:

$$P_N = \sqrt{[(C_i/D_i)_{\max}^2 + (C_i/D_i)_{\text{ave}}^2]}/2 \quad (11)$$

式中, P_N 为土壤重金属综合污染指数值, C_i 为第 i 种土壤重金属的实测浓度值, D_i 为第 i 种土壤重金属对应的信阳市土壤本底值^[35]。根据 P_N 值的大小可将土壤重金属污染水平分为 5 级, $P_N \leq 0.7$ (安全)、 $0.7 < P_N \leq 1$ (警戒值)、 $1 < P_N \leq 2$ (轻度污染)、 $2 < P_N \leq 3$ (中度污染)、 $P_N > 3$ (重度污染)。

1.4.2 Muller 指数法(I_{geo})

Muller 指数法 (I_{geo}) 不仅充分考虑了自然地质过程对土壤重金属背景值的影响,而且也注意到了人类活动对环境的影响,其表达式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_i/K \times D_i) \quad (12)$$

式中, I_{geo} 为地累积指数值, C_i 为第 i 种土壤重金属的实测浓度值, D_i 为第 i 种土壤重金属对应的信阳市土壤本底值, K 为修正系数 (K 取值 1.5)^[36]。Muller 指数法评价等级如下: $I_{\text{geo}} < 0$ (无污染), $0 \leq I_{\text{geo}} < 1$ (轻度污染)、 $1 \leq I_{\text{geo}} < 2$ (轻中度污染)、 $2 \leq I_{\text{geo}} < 3$ (中度污染)、 $3 \leq I_{\text{geo}} < 4$ (中强度污染)、 $4 \leq$

1.3.5 评价标准

本文以河南省主要元素的土壤环境背景值和文献[32]以及国内外的相关报道确定研究区的土壤重金属污染评价标准(如表 1)^[8~12]。评价标准分为 5 级,分别是清洁、尚清洁、轻度污染、中度污染和重度污染。I 级以河南省土壤环境背景值为上限值,II 级以管控标准的 0.3 倍为上限值,III 级以管控标准的 0.7 倍为上限值,IV 级以管控标准为上限值,V 级以管控标准的 1.3 倍为上限值。

$I_{\text{geo}} < 5$ (强度污染) 和 $I_{\text{geo}} \geq 5$ (超强度污染)。

1.5 PMF 法

本文采用美国环保署 (EPA) 推出的 PMF 5.0 模型对铜山矿区周边农田土壤重金属进行来源解析^[37]。PMF 是一种基于受体模型通过定性识别土壤样品的污染源类型,定量确定各污染源贡献率的一类源解析技术,Paatero 等^[38]于 1994 年首次提出 PMF 非负因子模型。与其他方法差异在于,PMF 模型最优化地利用了测量数据点的误差分析,并且在求解过程中对因子矩阵的分解做了非负约束,因此得到的分析结果更具实际的物理意义^[39]。PMF 模型的源解析基本原理如下:假定样品浓度数据矩阵 S_{ik} 可以分解为因子分数矩阵 A_{ij} 、因子载荷矩阵 B_{jk} 和残差矩阵 δ_{ik} 其基本方程如下:

$$S_{ik} = \sum_{j=1}^p A_{ij} \times B_{jk} + \delta_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

式中, S_{ik} 为第 i 个样点第 k 个污染因子的浓度; A_{ij} 为第 i 个样点在第 j 个源中贡献,即分数矩阵; B_{jk} 为第 k 个污染因子在第 j 个源中贡献浓度,即源载荷矩阵; δ_{ik} 为残差矩阵。

PMF 模型主要是基于加权最小二乘法反复进行迭代计算多次分解原始矩阵,得到最优矩阵 A 和 B ,从而得到最小目标函数 Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \left(\frac{S_{ik} - \sum_{j=1}^p A_{ij} \times B_{jk}}{\mu_{ik}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \left(\frac{\delta_{ik}}{\mu_{ik}} \right)^2 \quad (14)$$

式中, Q 为累积残差, μ_{ik} 为第 i 个样点中第 k 个污染因子浓度的不确定性大小, 其计算公式为:

$$\mu_{ik} = 0.1S_{ik} + MDL/3 \quad (15)$$

式中, MDL 为各物质的检测限值, S_{ik} 为土壤样品中重金属浓度.

1.6 数据处理

研究区表层土壤重金属含量统计分析和污染评价在 SPSS 26、Excel 365 和 Origin pro 2021 软件中进行, 土壤重金属源解析采用 EPA PMF 5.0 软件, 再利用 ArcGIS 10.4 软件对土壤重金属进行 IDW 插值得到空间分布, 最后利用 Adobe illustrator 2020 对图像进行处理.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量的统计特征

研究区表层土壤重金属 $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Mo})$ 、 $\omega(\text{Sb})$ 、 $\omega(\text{Ba})$ 、 $\omega(\text{As})$

和 $\omega(\text{Hg})$ 均值分别为 0.05、19.32、23.34、62.89、0.97、0.87、542.56、8.88 和 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2). 其中, 土壤 Zn、Ba 和 Hg 平均值不同程度地高出河南省土壤背景值, 与河南省土壤环境背景值的比值分别为 1.02、1.08 和 2.58, 超出背景值的样点比例分别为 42.66%、46.81% 和 78.39%, 但未超过农用地土壤污染风险筛选值, 为安全无污染风险等级. 研究表明, 若重金属的变异系数大于 0.5, 则说明该重金属含量空间分布不均匀, 存在点源污染的风险, 有可能是外源物质进入所致^[40, 41], 所以, 当变异系数越大时, 土壤受人为干扰越严重. 研究区土壤重金属的变异系数大小为: $\text{Hg}(1.31) > \text{Ba}(0.83) > \text{Cu}(0.81) > \text{As}(0.70) > \text{Ag}(0.49) > \text{Sb}(0.44) > \text{Zn}(0.40) > \text{Pb}(0.39) > \text{Mo}(0.36)$, 其中 Hg、Ba、Cu 和 As 的变异系数均大于 0.5, 且 Hg 的变异系数大于 1, 可能受到种植、耕作和矿山开挖等人类活动的影响.

表 2 研究区表层土壤重金属含量统计 ($n=361$)

Table 2 Statistics of heavy metal content in topsoil of the study area ($n=361$)

项目	Ag	Cu	Pb	Zn	Mo	Sb	Ba	As	Hg
背景值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.07	22	23.6	61.5	1.57	0.9	502	10	0.03
检测限/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.03	0.7	1	5	0.1	0.3	1	0.2	0.002
平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.05	19.32	23.34	62.89	0.97	0.87	542.56	8.88	0.07
标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.03	15.69	9.14	25.36	0.35	0.38	447.99	6.25	0.08
最大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.2	153.2	102.7	250.2	2.77	2.49	3784	61.49	0.71
最小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.02	5.9	9.18	30.69	0.3	0.3	106.6	0.98	0.003
变异系数	0.49	0.81	0.39	0.4	0.36	0.44	0.83	0.7	1.31

为得到研究区土壤重金属含量的空间分布特征, 采用 ArcGIS 10.4 中的 Spatial Analyst 工具对铜山矿区周边农田表层土壤重金属进行分析, 得到研究区土壤各种重金属的空间分布 (图 2). 从整体上来看, 研究区土壤 9 种重金属在空间上呈现岛状和条带状分布, 其中 Hg、Mo 的高值分布比较分散, 其余重金属高值区域主要集中在研究区的北部和南部, 中部地区重金属含量较低, 结合图 1 分析可以得出, 位于矿区附近的点位 Cu、Ag 和 Ba 的含量显著偏高, 说明矿山的开采对该区域表层土壤重金属含量具有一定的影响作用.

2.2 表层土壤重金属污染评价

2.2.1 物元可拓分析法重金属污染评价

本实验共采集了研究区 361 个表层土壤样点的化验数据, 现选取第一个采样点 A1 为例进行计算. 采样点 A1 的各重金属 (Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Ba、As 和 Hg) 含量分别为 0.05、22.37、23.74、66.01、0.90、1.10、706.1、13.22 和 0.082 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

(1) 确定 A1 的待判物元矩阵为:

$$R_1 = \begin{pmatrix} S_1 & \text{Ag} & 0.051 \\ & \text{Cu} & 22.37 \\ & \text{Pb} & 23.74 \\ & \text{Zn} & 66.01 \\ & \text{Mo} & 0.902 \\ & \text{Sb} & 1.103 \\ & \text{Ba} & 706.1 \\ & \text{As} & 13.22 \\ & \text{Hg} & 0.082 \end{pmatrix}$$

(2) 依据表 1 建立经典域矩阵 $R(1)$ 、 $R(2)$ 、 $R(3)$ 、 $R(4)$ 、 $R(5)$ 和节域矩阵 $R(p)$:

$$R(1) = \begin{pmatrix} S_1 & \text{Ag} & (0, 0.07) \\ & \text{Cu} & (0, 22) \\ & \text{Pb} & (0, 23.6) \\ & \text{Zn} & (0, 61.5) \\ & \text{Mo} & (0, 0.57) \\ & \text{Sb} & (0, 0.9) \\ & \text{Ba} & (0, 502) \\ & \text{As} & (0, 10) \\ & \text{Hg} & (0, 0.025) \end{pmatrix}$$

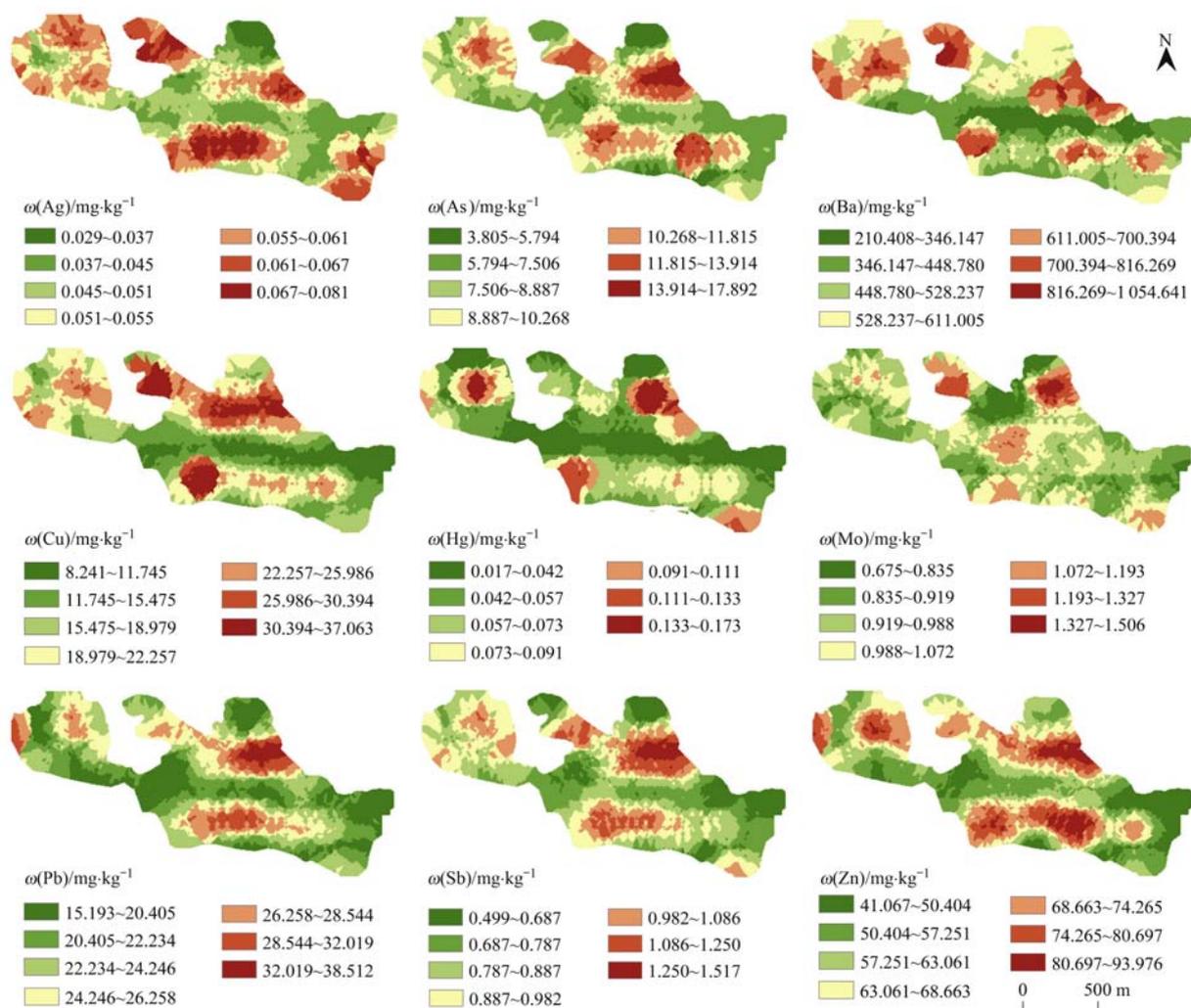


图2 研究区土壤重金属含量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of soil heavy metal content in the study area

$$\mathbf{R}(2) = \begin{pmatrix} S_2 & \text{Ag} & (0.07, 87.6) \\ & \text{Cu} & (22, 120) \\ & \text{Pb} & (23.6, 150) \\ & \text{Zn} & (61.5, 150) \\ & \text{Mo} & (0.57, 139.5) \\ & \text{Sb} & (0.9, 12) \\ & \text{Ba} & (502, 1\ 668) \\ & \text{As} & (10, 12) \\ & \text{Hg} & (0.025, 0.45) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}(3) = \begin{pmatrix} S_3 & \text{Ag} & (87.6, 204.4) \\ & \text{Cu} & (120, 280) \\ & \text{Pb} & (150, 350) \\ & \text{Zn} & (150, 350) \\ & \text{Mo} & (139.5, 325.5) \\ & \text{Sb} & (12, 28) \\ & \text{Ba} & (1\ 668, 3\ 892) \\ & \text{As} & (12, 28) \\ & \text{Hg} & (0.45, 1.05) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}(4) = \begin{pmatrix} S_4 & \text{Ag} & (204.4, 292) \\ & \text{Cu} & (280, 400) \\ & \text{Pb} & (350, 500) \\ & \text{Zn} & (350, 500) \\ & \text{Mo} & (325.5, 465) \\ & \text{Sb} & (28, 40) \\ & \text{Ba} & (3\ 892, 5\ 560) \\ & \text{As} & (28, 40) \\ & \text{Hg} & (1.05, 1.5) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}(5) = \begin{pmatrix} S_5 & \text{Ag} & (292, 379.6) \\ & \text{Cu} & (400, 520) \\ & \text{Pb} & (500, 650) \\ & \text{Zn} & (500, 650) \\ & \text{Mo} & (465, 604.5) \\ & \text{Sb} & (40, 52) \\ & \text{Ba} & (5\ 560, 7\ 728) \\ & \text{As} & (40, 52) \\ & \text{Hg} & (1.5, 1.95) \end{pmatrix}$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} S_p & \text{Ag} & (0, 379.6) \\ & \text{Cu} & (0, 520) \\ & \text{Pb} & (0, 650) \\ & \text{Zn} & (0, 650) \\ & \text{Mo} & (0, 604.5) \\ & \text{Sb} & (0, 52) \\ & \text{Ba} & (0, 7\,728) \\ & \text{As} & (0, 52) \\ & \text{Hg} & (0, 1.95) \end{pmatrix}$$

(3) 重金属权重修正

将研究区的 9 种重金属元素利用传统污染物超标倍数赋权法的权重值以及引入毒性响应系数进行修正的权重值进行对比(图 3), 可以看出, 所有重金属元素权重值均发生了显著的变化. 除 Ba、Cu、Pb 和 Zn 这 4 种重金属元素各点的修正权重 W'_{ki} 小于传统污染物超标倍数赋权法的权重值 W_{ki} 以外, 其降幅分别为 74.65%、38.87%、40.65% 和 88.07%, 其余 Ag、As、Hg、Mo 和 Sb 等 5 种重金属元素的修正后的权重值均有不同程度的增大, 其增幅依次为: $As < Mo < Ag < Hg < Sb$, 其中 As 的增幅最小, 约 10.97%, Sb 的增幅最大, 约为 354.37%. 原因在于, 引入了 Hakanson 毒性响应系数对传统的超标倍数赋权法进行修正, W'_{ki} 值的大小与引入的毒性响应

系数成正比, 毒性越大, 该重金属权重值的增幅就越大. 因此, W'_{ki} 值不只是重金属毒性的反映, 同时也可以体现出重金属累积浓度的差异, 相对于传统的权重赋值法更具实际意义.

(4) 评价结果

根据公式(4)~(7)计算出 361 个待判物元关于各评价等级的单指标关联度 $K_j(\varphi_i)$, 该值越大, 表示该污染因子与评价等级的归属度越高. 对于同一物元, 不同的污染因子关联度不同, 故由此得到的污染等级也不同, 表现出各样点之间的不相容性. 再依据公式(8)结合上述修正权重计算各物元的综合关联度并进行等级评定.

以样点 A1 为例, 其综合指标关联度依次为 $-0.239\,890$ 、 $0.013\,981$ 、 $-0.322\,909$ 、 $-1.465\,763$ 、 $-2.079\,812$, 其中最大综合关联度 $\max\{K_2(S)\} = 0.013\,981$, 由此可以判定, 样点 A1 属于 II 级, 呈尚清洁状态. 依照上述方法原则计算出铜山矿区周边农田 361 个表土重金属污染样点的评价等级, 利用 ArcGIS 10.4 中的 Spatial Analyst 工具, 运用反距离权重(IDW)插值法分析得到研究区表层土壤重金属物元可拓分析法的污染评价结果分布(图 4). 物元可拓分析结果表明, 有 23 个样点在 I 级的综合关联度最大, 占总样点的 6.37%, 有 324 个

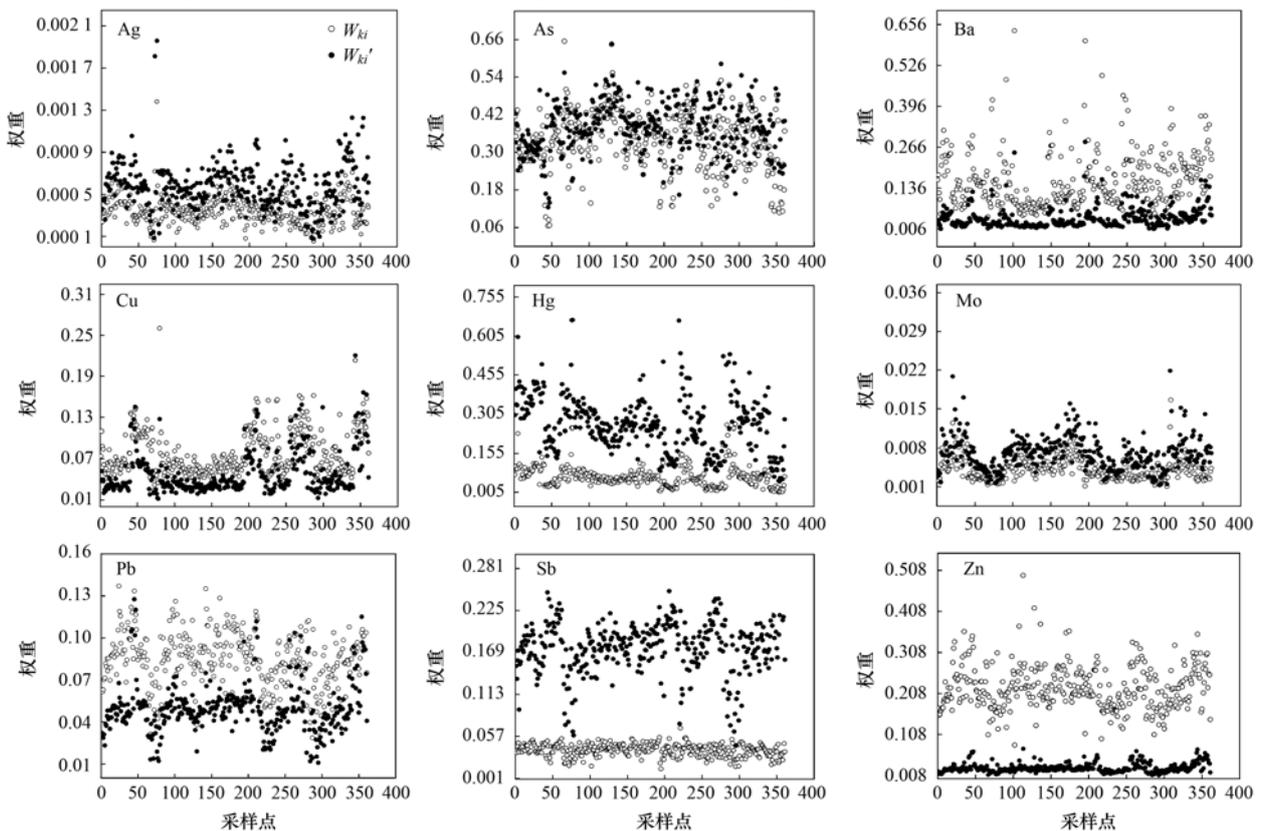


图 3 研究区土壤重金属元素权重值对比分析

Fig. 3 Comparative analysis of weight values of soil heavy metals in the study area

样点在 II 级的综合关联度最大, 占总样点的 89.75%, 有 12 个样点在 III 级的综合关联度最大, 占总样点的 3.32%, 有 1 个样点在 V 级的关联度最大, 占总样点的 0.277%, 从整体上来看, 研究区土壤重金属污染等级以尚清洁为主, Hg 为主要的污染元素。

2.2.2 内梅罗综合污染指数法评价结果

利用公式(11)对研究区表层土壤重金属进行综合评价, 并利用 ArcGIS 软件平台分析研究区内梅罗综合污染指数法的评价结果空间分布(图4)。结果表明, 研究区内梅罗综合污染指数(P_N)的变化范围为 0.84 ~ 20.48, 平均值为 2.3, 研究区内采样点中有 23 个样点的污染评价等级为 II 级(警戒线), 占总体的 6.37%, 有 224 个样点的评价等级为 III 级(轻度污染), 占总体的 62.05%, 其中 Hg 的贡献最大, 有 114 个样点存在中度及重度污染, 总共占总体的 31.58%。而这些污染的地区大多分布于研究区的东北部和南部, 说明污染严重的地区在一定程度上

上受到矿区开采的影响。

2.2.3 地累积指数法评价结果

通过利用公式(12)对研究区表层土壤确定点位特定重金属元素的地累积指数进行计算, 结果显示, 9 种重金属的地累积指数 I_{geo} 平均值的大小依次为: $Ag < Cu < As < Ba < Sb < Pb < Zn < Mo < Hg$, 其中 Ag 的 I_{geo} 平均值最小, 其值为 -1.13, Hg 的 I_{geo} 平均值最大, 其值为 0.19。考虑到特定点位高浓度重金属对环境的影响, 从 9 种重金属的地累积指数中筛选出最大值, 用该值对目标点的重金属污染等级进行评价, 再利用 ArcGIS 软件绘制研究区土壤重金属地累积指数污染评价空间分布(图4), 从图4可以看出, 研究区 50.69% 的区域属于 II 级轻度污染, 25.21% 的区域属于 I 级无污染区域, 24.1% 的区域达到 III 级以上轻中度-强度污染, 污染区域空间分布与内梅罗指数法的空间分布大致相同, 污染区域多集中于研究区的北部和南部地区, 中部区域重金属污染等级相对较低。

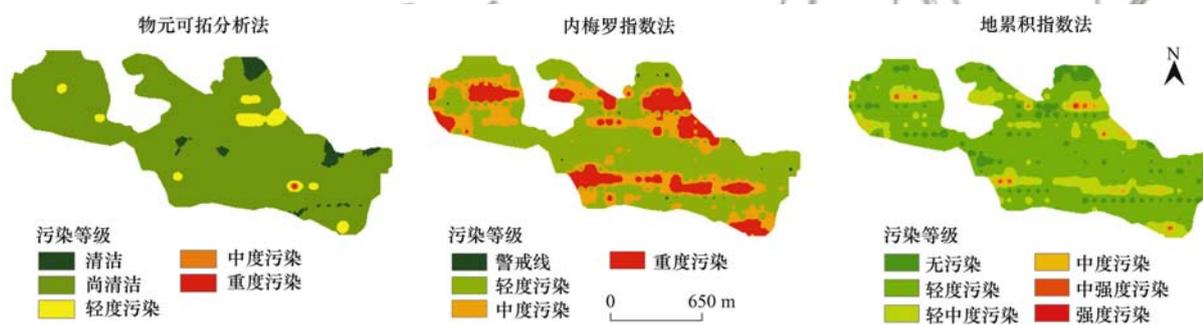


图4 研究区表层土壤重金属污染等级评价空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of heavy metal pollution grade evaluation of topsoil in the study area

2.3 土壤重金属相关性分析

利用多元统计分析软件 SPSS 26 对研究区 361 个表层土壤样品的重金属含量实测数据进行相关性分析(表3)。土壤重金属来源复杂多样, 相关性分析是土壤重金属来源解析的重要依据。有研究表明, 土壤重金属之间相关系数越大, 则来自同一污染源的

可能性就越大, 否则有可能存在多个污染源^[42]。从表3中可以看出, Cu-Zn、Pb-Sb-As、Zn-As-Sb 和 As-Hg 之间的相关性系数均大于 0.6, 且通过 0.01 水平的显著性检验, 说明这些重金属有相同的污染源, 并且可能存在复合污染。Ba 与其他重金属相关性不显著, 说明与其他重金属来源不同。

表3 土壤重金属相关性系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficient of soil heavy metals

	Ag	Cu	Pb	Zn	Mo	Sb	Ba	As	Hg
Ag	1								
Cu	0.281 **	1							
Pb	0.559 **	0.568 **	1						
Zn	0.492 **	0.615 **	0.723 **	1					
Mo	0.287 **	0.179 **	0.230 **	0.235 **	1				
Sb	0.555 **	0.590 **	0.721 **	0.650 **	0.334 **	1			
Ba	0.169 **	0.252 **	0.318 **	0.246 **	0.013	0.173 **	1		
As	0.445 **	0.576 **	0.608 **	0.638 **	0.318 **	0.846 **	0.179 **	1	
Hg	0.364 **	0.436 **	0.466 **	0.597 **	0.282 **	0.593 **	0.189 **	0.612 **	1

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.4 土壤重金属来源解析

采用 PMF 模型对铜山矿区周边农田表层土壤重金属进行来源解析. 将实验数据导入 EPA PMF 5.0 软件, 所有污染因子的信噪比均大于 2.3, 符合模型计算要求都被分类为“strong”变量. 设置好“Robust”模式、运行次数、因子数和种子数之后, 运行模型. 设置不同的因子数情景对模型的源解析结果会产生显著影响, 本研究初步设置 4~7 个因子情景, 计算每种因子情景下的 PMF 源解析结果. 有关研究表明当 $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{expected}}$ 快速下降处的因子数即为最佳因子数^[39], 本实验中因子数由 4 变为 5 时, $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{expected}}$ 从 2.577 降为 1.579, 降幅最大, 因此确定本研究的最佳因子数为 5, 此时实测含量值与模型预测值达到最佳拟合效果, 且大部分物质的残差处于 -3~3 之间, 结果见表 4. 从中可以看出, 除 Ag 的拟合曲线 R^2 为 0.323 以外, 其余元素拟合曲线 R^2 均大于 0.5, 说明 PMF 模型的源解析结果整体较好, 5 因子情景下模型较为稳定.

表 4 土壤重金属含量实测值与模拟预测值拟合结果

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

重金属	R^2	斜率	截距
Ag	0.395	0.323	0.03
Cu	0.635	0.558	7.40
Pb	0.786	0.670	6.88
Zn	0.748	0.769	11.94
Mo	0.651	0.601	0.35
Sb	0.868	0.889	0.08
Ba	0.999	1.011	-5.25
As	0.973	0.905	0.77
Hg	0.998	0.985	0.00

PMF 模型源解析结果见图 5. 从中可以看出, 因子 1 中 Cu 占有较大载荷, 其贡献率为 54.2%, 其次是 Zn, 贡献率为 28.8%, 且二者相关性较强, 说明它们具有相似的来源. 从图 1 和图 2 中可以看出, Cu 的高值区主要分布于矿区和种植区附近, 且矿区附近的点位浓度值相对于农田较高. 研究表明, 农药生产会使用大量的 CuSO_4 用作果树的杀虫剂^[43]. 通过现场踏勘可知, 研究区种植有梨、桃、杏等果树, 当地农民会使用杀虫剂等农药提高产量和避免虫害, 从而可能导致种植区表层土壤中 Cu 的累积. 另外, 从表 2 中可知, Cu 的变异系数较大, 说明可能存在点源污染, 且在矿区开采过程中, 会有富含大量 Cu 元素尾矿和残渣堆积在地表, 在雨水的淋滤作用下向周围扩散, 从而迁移到土壤, 导致矿区周边土壤 Cu 含量增大. 因此, 因子 1 可判定为农药使用和矿业开发排放混合源.

因子 2 中贡献率较大的元素为 As 和 Sb, 贡献率分别为 65.1% 和 39.5%, 且二者相关系数高达 0.846, 说明这两种元素存在同一污染源的可能性较大. 有研究表明土壤中 As 的来源主要分为人为源和自然源, 一般来讲, 一些含砷的硫化物和氧化物岩石会在风化作用和雨水冲蚀作用下迁移到土壤^[44], 从表 2 可知, 研究区 $\omega(\text{As})$ 的平均值为 $8.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显然小于河南省土壤环境背景值 ($10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 故 As 可能来源于自然母质. 另外, 杀菌剂、杀虫剂和除草剂中也常含有 As, 虽然此类农药已禁止使用, 但是从图 1 和图 2 中可以看出 As 的高值区主要分布于种植区附近, 且仍有个别地区长期使用含 As 农药, 导致农田土壤中 As 元素的累积. 土壤中 Sb 主要来源于含锑岩石的风化和大气中锑尘的沉降, Sb 元素相对稳定, 迁移性较差, 从表 2 中可以看出, Sb 元素的变异系数较小, 说明受人为干扰较小, 且其平均值 ($0.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 小于河南省背景值 ($0.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 进一步说明 Sb 的主要来源为自然母质, 因此, 因子 2 可以判定为农业活动和自然母质混合源.

因子 3 的主要载荷元素为 Hg, 贡献率为 74.8%, 从表 2 可知, Hg 的变异系数大于 1, 属于强变异性, 说明其来源主要受到人为活动影响. 已有研究显示, 农田中 Hg 主要来源于面源污染, 其主要的来源是大气沉降和农业中化肥的使用^[45,46]. 通过实地调研发现, 研究区有部分农户是以煤为主要燃料, 且北方冬天暖气的供应也是以煤为主要燃料, 排放的 Hg 以蒸气形式进入到大气中, 再通过大气沉降转移到土壤, 导致土壤中 Hg 含量增大. 由表 3 相关性分析可知, Hg 和 As 的相关性较为显著, 且从图 2 中 Hg 的空间分布可知, 研究区 Hg 的高值区主要分布于种植区附近, 故因子 3 为化石燃烧释放和农业活动混合源.

因子 4 对 Ba 元素的贡献较高, 贡献率为 65.4%, 通过相关性分析可知, Ba 与其他元素的相关性较差, 因此可单独判断 Ba 为一个污染源. 钡是碱土金属, 位于元素周期表第六周期 II A, 是碱土金属中最活泼的元素, 有研究表明, 自然界土壤中的 Ba 主要来源是自然母质和矿业开采^[3], 但研究区土壤中 Ba 元素属于强变异性, 其含量受人为影响较大, 且 $\omega(\text{Ba})$ 的平均值为 $542.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 远高于河南省土壤环境背景值 ($502 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 故来源于自然母质的可能性较低, 从图 1 和图 2 中 Ba 的分布可知, Ba 的高值区域主要集中于研究区的北部, 均位于矿区附近, 所以因子 4 被判定为矿业开采排放源.

因子 5 对 Mo、Ag、Pb 和 Sb 均有贡献, 贡献率

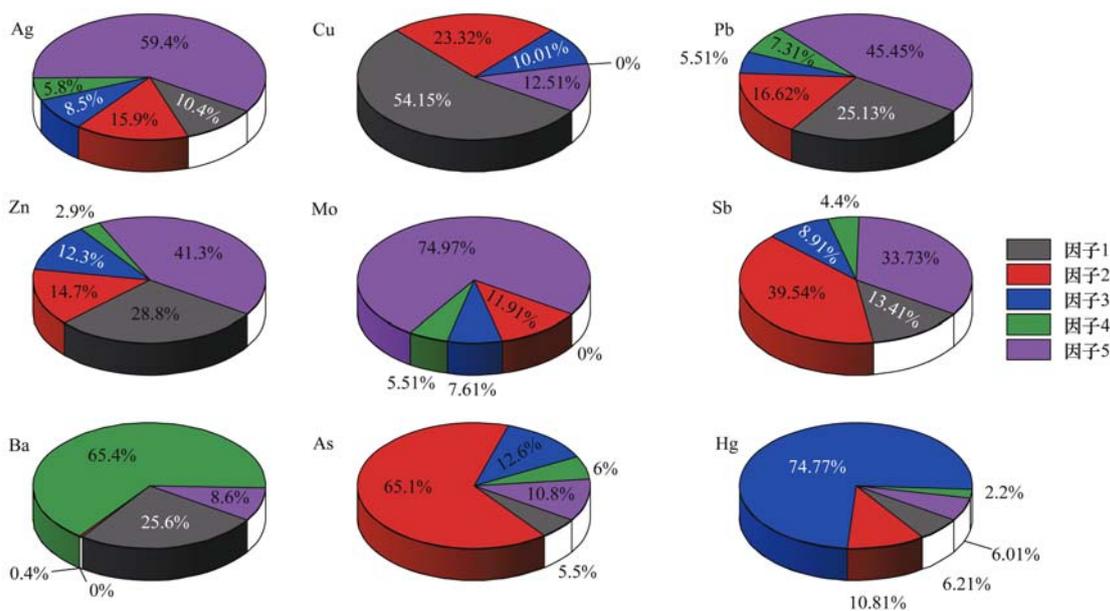


图 5 各因子对重金属浓度分布的贡献率

Fig. 5 Contribution rate of each factor to heavy metal concentration distribution

分别为 75%、59.4%、45.5% 和 33.7%。有研究表明,土壤中的 Mo 主要来源于钼矿物,经过风化后,在雨水淋滤作用下以钼酸离子的形式进入溶液,从而迁移到表层土壤中^[6]。从表 2 中可以看出,研究区 $\omega(\text{Mo})$ 的平均值为 $0.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于河南省土壤环境背景值,故 Mo 主要来源于自然母质。自然界土壤中 Ag 的含量非常低,从 Ag 的空间分布来看,研究区个别采样点 Ag 含量偏高,均位于矿区附近,主要来源于矿业开发过程中的尾矿和废渣。有研究已经证实 Pb 的主要来源是机动车尾气排放、轮胎磨损和汽油添加剂^[8]。尽管河南省已广泛使用无铅汽油,但是由于土壤重金属具有不易迁移等特点,在土壤中仍有残留。经过现场踏勘发现,虽然本研究区远离市区,但研究区内有一条交通干线,这些交通污染物会通过大气沉降使表层土壤 Pb 含量增加,结合图 1 和图 2 可以看出,Pb 的高值区主要位于公路附近。因此,因子 5 可以判定为交通运输、自然母质和矿业开发这 3 个因素混合源。

综上,铜山矿区周边农田表层土壤重金属主要来源为农药使用和矿业开发排放混合源,农业活动和自然母质混合源,化石燃烧释放和农业活动混合源,矿业开发排放源,交通运输、自然母质和矿业开发这 3 个因素混合源,所占比例分别为 18.79%、22.02%、15.57%、11.06% 和 32.51%。利用 Arcgis 10.4 对 PMF 模型源解析结果得到 5 个源在各采样点的贡献值进行反距离插值,得到研究区不同污染源的空间分布,结果如图 6 所示,因子 1 和因子 2 贡献的高值区域主要分布在研究区的北部和南部,主要为条带状分布,而因子 3 和因子 4 的高值区域分

布比较离散,主要受到污染物物理特性的影响,呈现岛状分布。因子 5 的高值区域分布于研究区的中部

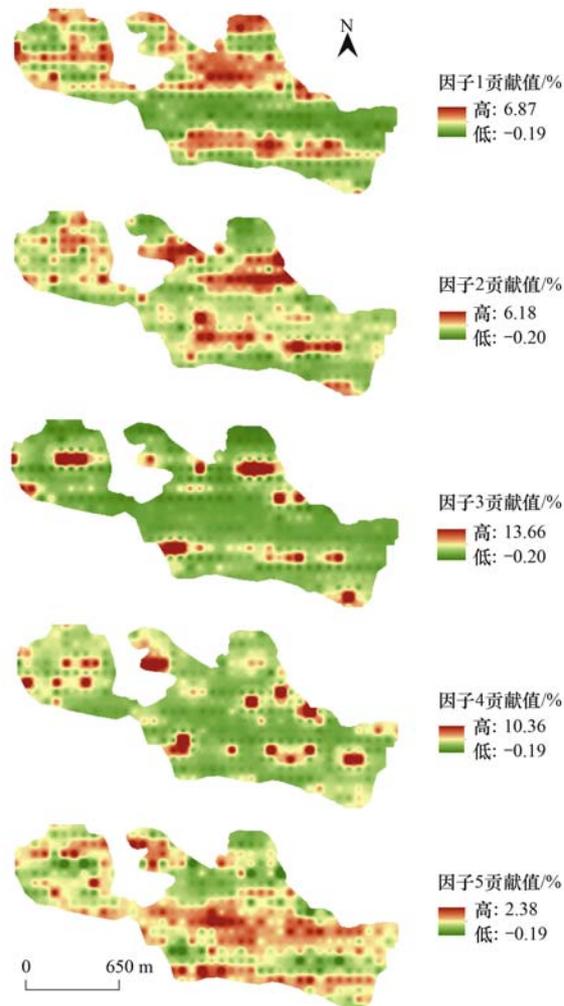


图 6 PMF 源贡献空间分布

Fig. 6 Spatial distribution of PMF source contribution

和南部,该区域靠近国道和矿区。

3 结论

(1) 铜山矿区周边农田表层土壤重金属 $\omega(\text{Ag})$ 、 $\omega(\text{Cu})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{Zn})$ 、 $\omega(\text{Mo})$ 、 $\omega(\text{Sb})$ 、 $\omega(\text{Ba})$ 、 $\omega(\text{As})$ 和 $\omega(\text{Hg})$ 均值分别为 0.05、19.32、23.34、62.89、0.97、0.87、542.56、8.88 和 $0.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 Zn 和 Hg 均高出信阳市土壤背景值,但低于农用地土壤污染风险管制值。其中 Hg、Ba、Cu、As 的变异系数均大于 0.5,且 Hg 的变异系数大于 1,局部区域受人为活动影响较为严重。

(2) 研究区土壤 9 种重金属元素在空间上主要呈现岛状和条带状分布,其中 Hg 和 Mo 的高值区分布比较分散,其余重金属高值区域主要集中在矿区和种植区附近,说明矿山的开采和农业活动对该区域表层土壤重金属含量具有一定的影响。

(3) 修正权重系数的物元可拓模型评价结果显示,研究区仅有 6.37% 的表层土壤为清洁土壤,89.75% 为尚清洁,3.32% 为轻度污染,0.277% 为重度污染,Hg 为主要的污染元素。虽然此方法与内梅罗指数法、地累积指数法得出的重金属污染评价结果略有差异,但总体上基本一致,而物元可拓分析法兼顾了重金属的含量和毒性,其评价结果更加准确客观。

(4) 在相关性分析和空间分析的基础上,利用 PMF 模型对土壤重金属进行来源解析,结果表明铜山矿区周边农田表层土壤重金属来源主要为农药使用和矿业开发排放混合源,农业活动和自然母质混合源,化石燃烧释放和农业活动混合源,矿业开发排放源,交通运输、自然母质和矿业开发这 3 个因素混合源,所占比例分别为 18.79%、22.02%、15.57%、11.06% 和 32.51%。污染源的高值区域在空间上主要分布于北部和南部,主要呈现岛状和条带状分布。

参考文献:

[1] 张富贵,彭敏,王惠艳,等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 4197-4209.
Zhang F G, Peng M, Wang H Y, *et al.* Ecological risk assessment of heavy metals at township scale in the high background of heavy metals, Southwestern, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(9): 4197-4209.

[2] Wei L L, Wang K, Noguera D R, *et al.* Transformation and speciation of typical heavy metals in soil aquifer treatment system during long time recharging with secondary effluent: depth distribution and combination [J]. Chemosphere, 2016, **165**: 100-109.

[3] 王锐,邓海,严明书,等. 重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(10):

4749-4756.

- Wang R, Deng H, Yan M S, *et al.* Assessment and source analysis of heavy metal pollution in farmland soils in southern Youyang County, Chongqing [J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4749-4756.
- [4] 曹见飞,段欣荣,吴泉源,等. 金矿区周边农田土壤重金属来源解析研究——以焦家金矿为例[J]. 环境污染与防治, 2021, **43**(5): 546-552.
Cao J F, Duan X R, Wu Q Y, *et al.* Source apportionment of soil heavy metals in surrounding farmland of gold mining: a case study of Jiaojia gold mine [J]. Environmental Pollution and Control, 2021, **43**(5): 546-552.
- [5] 张霖琳,霍晓芹,刘丽,等. 基于双指标多等级的土壤重金属生态风险评价[J]. 中国环境监测, 2019, **35**(6): 34-39.
Zhang L L, Huo X Q, Liu L, *et al.* Tiered ecological risk assessment of heavy metal in soil based on both total and bioavailable concentrations [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, **35**(6): 34-39.
- [6] 李娇,陈海洋,滕彦国,等. 拉林河流域土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业工程学报, 2016, **32**(19): 226-233.
Li J, Chen H Y, Teng Y G, *et al.* Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Lalin River basin [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, **32**(19): 226-233.
- [7] Tan Z F, Ju L W, Yu X B, *et al.* Selection ideal coal suppliers of thermal power plants using the matter-element extension model with integrated empowerment method for sustainability [J]. Mathematical Problems in Engineering, 2014, **2014**, doi: 10.1155/2014/302748.
- [8] 胡梦珺,李春艳,李娜娜,等. 基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2457-2468.
Hu M J, Li C Y, Li N N, *et al.* Using the matter-element extension model to assess heavy metal pollution in topsoil in parks in the main district park of Lanzhou City [J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2457-2468.
- [9] 张晶晶,马传明,匡恒,等. 青岛市土壤重金属污染的物元可拓评价[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 661-668.
Zhang J J, Ma C M, Kuang H, *et al.* Assessment of heavy metals pollution in soil of Qingdao based on matter-element extension model [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 661-668.
- [10] 赵杰,罗志军,赵弯弯,等. 基于改进物元可拓模型的鄱阳湖区耕地土壤重金属污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(3): 521-533.
Zhao J, Luo Z J, Zhao W W, *et al.* Assessment of heavy metal pollution in arable soils in the Poyang Lake area based on the improved matter-element extension method [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(3): 521-533.
- [11] 赵艳玲,石娟娟,何厅厅,等. 基于物元可拓法的土壤重金属污染评价[J]. 金属矿山, 2014, (2): 159-165.
Zhao Y L, Shi J J, He T T, *et al.* Evaluation of soil heavy metal pollution based on the matter-element extension method [J]. Metal Mine, 2014, (2): 159-165.
- [12] 王晓飞,魏萌萌,温中海,等. 物元分析法在土壤重金属污染评价中的应用[J]. 中国环境监测, 2016, **32**(3): 69-73.
Wang X F, Wei M M, Wen Z H, *et al.* Application of matter element analysis method in the evaluation of soil heavy metal pollution [J]. Environmental Monitoring in China, 2016, **32**(3): 69-73.

- [13] 卢鑫, 胡文友, 黄标, 等. 基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1421-1429.
Lu X, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1421-1429.
- [14] 董騷睿, 胡文友, 黄标, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田土壤重金属源解析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2103-2111.
Dong L R, Hu W Y, Huang B, *et al.* Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(7): 2103-2111.
- [15] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 432-441.
Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, *et al.* Spatial distribution and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of southern Ningxia based on PMF model[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 432-441.
- [16] 韩琳, 徐夕博. 基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 5114-5124.
Han L, Xu X B. Quantitative evaluation of human health risk of heavy metals in soils based on positive matrix factorization model and geo-statistics[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 5114-5124.
- [17] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. 基于 PMF 模型及地统计法的乐安河中游地区土壤重金属来源解析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(6): 984-992.
Li J, Teng Y G, Wu J, *et al.* Source apportionment of soil heavy metal in the middle and upper reaches of Le'an river based on PMF model and Geostatistics[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(6): 984-992.
- [18] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 430-437.
Huang H B, Lin C Q, Hu G R, *et al.* Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong River basin based on positive matrix factorization [J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 430-437.
- [19] Liu W H, Zhao J Z, Ouyang Z Y, *et al.* Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China[J]. Environment International, 2005, **31**(6): 805-812.
- [20] Chen K, Huang L, Yan B Z, *et al.* Effect of lead pollution control on environmental and childhood blood lead level in Nantong, China; an interventional study [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(21): 12930-12936.
- [21] Zhang X Y, Zhong T Y, Liu L, *et al.* Impact of soil heavy metal pollution on food safety in China[J]. PLoS One, 2015, **10**(8), doi: 10.1371/journal.pone.0135182.
- [22] 李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 等. 太滹运河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 5073-5081.
Li W D, Cui Y X, Zeng C C, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soils in the Taige canal valley[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 5073-5081.
- [23] 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 等. 南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5500-5509.
Lai S Y, Dong Q Y, Song C, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in the eastern mountainous area of Nanyang basin[J]. Environmental Science, 2021, **42**(11): 5500-5509.
- [24] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国县域统计年鉴-2019-乡镇卷[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [25] GB/T 22105.1-2008, 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第1部分: 土壤中总汞的测定[S].
- [26] GB/T 22105.2-2008, 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分: 土壤中总砷的测定[S].
- [27] DB41/T 811-2013, 土壤中镉的测定方法 原子荧光法[S].
- [28] GB/T 17138-1997, 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- [29] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].
- [30] 高明美, 孙涛, 张坤. 基于超标倍数赋权法的济南市大气质量模糊动态评价[J]. 干旱区资源与环境, 2014, **28**(9): 150-154.
Gao M M, Sun T, Zhang K. Dynamic fuzzy comprehensive evaluation on the atmosphere environmental quality of Ji'nan city based on the multiple super-scale weighting method[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2014, **28**(9): 150-154.
- [31] 林丽钦. 应用毒理学安全评价数据推算重金属毒性系数的探讨[A]. 见: 2009 重金属污染监测、风险评价及修复技术高级研讨会论文集[C]. 青岛: 中华环保联合会能源环境专业委员会, 北京晟勋炎国际会议服务中心, 2009.
- [32] 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].
- [33] 李吉玖, 张毓涛. 乌鲁木齐不同功能区林带土壤重金属污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(9): 1859-1866.
Li J M, Zhang Y T. Characteristics of heavy-metal pollution in forest belt soil of different functional zones in Urumqi, Xinjiang [J]. Ecology and Environment Sciences, 2019, **28**(9): 1859-1866.
- [34] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. GeoJournal, 1969, **2**(3): 109-118.
- [35] 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.
- [36] Odewande A A, Abimbola A F. Contamination indices and heavy metal concentrations in urban soil of Ibadan metropolis, southwestern Nigeria [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2008, **30**(3): 243-254.
- [37] 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 等. 基于 GIS 和 PMF 模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5656-5667.
Xia Z S, Wang Y Y, Zhong Y X, *et al.* Spatial distribution characteristics and source apportionment of soil PAHs in Shizuishan City based on GIS and PMF model [J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5656-5667.
- [38] Paatero P, Eberly S, Brown S G, *et al.* Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, **7**(3): 781-797.
- [39] 李娇, 滕彦国, 吴劲, 等. PMF 模型解析土壤重金属来源的不确定性[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(2): 716-725.
Li J, Teng Y G, Wu J, *et al.* Uncertainty analysis of soil heavy metal source apportionment by PMF model [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(2): 716-725.
- [40] 陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 等. 南京市绿地土壤重金属分布

- 特征及其污染评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 909-916.
Chen J L, Li R Y, Xie X J, *et al.* Distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in greenbelt soils of Nanjing City[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 909-916.
- [41] 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 阿吉古丽·马木提, 艾尼瓦尔·买买提, 等. 博斯腾湖流域绿洲农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 地理学报, 2017, **72**(9): 142-156.
Eziz M, Mamut A, Mohammad A, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and its potential ecological risks of farmland soils of oasis in Bosten Lake Basin [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2017, **72**(9): 142-156.
- [42] 孙慧, 毕如田, 郭颖, 等. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 704-714.
Sun H, Bi R T, Guo Y, *et al.* Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong Province, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(2): 704-714.
- [43] 白一茹, 张兴, 赵云鹏, 等. 基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2885-2894.
Bai Y R, Zhang X, Zhao Y P, *et al.* Spatial distribution characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Chinese wolfberry land based on GIS and the receptor model[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2885-2894.
- [44] 董达诚, 胡梦凌, 罗昱, 等. 陆良县菜地土壤重金属的污染评价及来源解析[J]. 环境污染与防治, 2021, **43**(6): 732-737, 790.
Dong D C, Hu M L, Luo Y, *et al.* Pollution evaluation and source apportionment of heavy metals in vegetable fields of Luliang County[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2021, **43**(6): 732-737, 790.
- [45] 赵靓, 梁云平, 陈倩, 等. 中国北方某市城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5552-5561.
Zhao L, Liang Y P, Chen Q, *et al.* Spatial distribution, contamination assessment, and sources of heavy metals in the urban green space soils of a City in North China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5552-5561.
- [46] 李霞, 张慧鸣, 徐震, 等. 农田 Cd 和 Hg 污染的来源解析与风险评价研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(7): 1314-1320.
Li X, Zhang H M, Xu Z, *et al.* Source apportionment and risk assessment of Cd and Hg pollution in farmland [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(7): 1314-1320.



CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPS) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)