

典型有色金属冶炼场地重金属来源解析 及生态健康风险评估

帅旺财, 刘文奇, 马丽雅, 蔡虹明, 陈玖斌, 袁 玮*

(天津大学 地球系统科学学院 表层地球系统科学研究院, 天津 300072)

摘要: 明确废弃金属冶炼厂土壤中重金属的浓度和污染源, 对土壤利用和生态功能恢复具有重要意义。本研究以原沈阳有色金属加工厂厂区内的土壤为研究对象, 测定土壤样品中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn八种重金属含量, 采用数学统计和反距离权重插值法对金属含量空间分布特征进行分析, 结合主成分分析和正定矩阵因子分解模型结果, 定量解析该厂区内土壤重金属来源, 并在此基础上利用潜在生态危害指数法和健康风险评估模型分别评估土壤重金属生态风险和人体健康风险。结果表明, 厂区土壤样品As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn含量均高于辽宁省土壤背景值, 其中Cd和Cu分别为辽宁省土壤背景值的44.57倍和34.97倍, 具有明显的人为富集, 生态污染最为严重。根据场地后续开发规划, 除Hg和Cr外, As、Pb、Zn、Cu、Ni和Cd均存在超过GB 36600—2018第一类筛选值的区域, 需要重点关注。相关性与聚类分析初步判定8种金属中As、Pb和Zn、Cu、Hg和Ni来源分别具有一致性, Cd来源与前两类金属来源存在相关性, Cr来源与其它金属来源均不同。基于主成分分析结果, 采用正定矩阵因子分解模型定量解析重金属主要来源, 重金属主要源于锌、铜冶炼及其燃料辅料排放和自然来源。生态风险评价结果表明, 研究关注的场地8种重金属中, 来源于燃料辅料的Cd表现为极高的潜在生态风险, 在后续土地生态恢复中需优先进行防控和修复。健康风险评估结果显示, 来源于燃料辅料排放的Pb、Cr等金属对受试人群有不可接受的致癌风险, 在场地后期开发前需进行重金属污染治理。

关键词: 重金属; PMF; 冶炼场地; 源解析; 风险评估

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.008

土壤重金属污染是一个严重的环境问题, 对生态系统和人类健康构成潜在威胁^[1-6], 受到学界广泛关注^[7-9]。研究表明, 金属冶炼加工产业是土壤重金属污染的重要潜在来源^[10-13]。有色金属冶炼过程产生的废渣、废液和废气不断释放大量有害重金属元素, 在冶炼加工场地及其附近的土壤中富集^[14], 最终对周围地区的生态环境、农业生产、食品安全和公众健康造成长期负面影响^[8,12,15-16]。

中国是全球最大的有色金属生产国和消费国, 面临严重的土壤重金属污染问题^[17]。众多冶炼厂排放的铅(Pb)、锌(Zn)和镉(Cd)等重金属占土壤重金属人为贡献源比例高达40%~73%^[17-18]。研究表明, 中国大面积土壤存在重金属污染问题, 特别是镉、镍(Ni)、铜(Cu)、铅、锌、砷(As)和汞(Hg)几种金属^[19-21], 而冶炼活动是导致大面积土壤重金属污染的主要原因之一^[17]。基于现状, 亟需针对土壤重金属污染问题提出有效的管理和

修复策略。随着有色金属产业的升级, 全球大量冶炼厂关闭^[22], 但由其产生的重金属环境污染问题依然没有得到根治。同时, 以往对冶炼厂产生的重金属环境污染的研究主要集中在周边土壤区域^[23-24], 而对废弃冶炼厂场地内的土壤重金属污染研究十分有限^[17]。

精准解析重金属污染源对土壤修复治理与规划至关重要。金属冶炼场地重金属污染受冶炼工业类型的影响^[25], 这使得重金属污染来源复杂多样。目前, 定性解析重金属污染源类型的方法主要有化学质量平衡(CMB)、聚类分析(CA)和主成分分析(PCA)等, 但是此类方法并不能精准定量计算各污染源贡献比例。作为求解CMB的多变量因子分析工具, 正定矩阵因子分解(PMF)模型由Paatero和Tapper^[26]于20世纪90年代提出。该方法不受单一污染源组成限制, 可以进行污染源矩阵定量分析, 已广泛用于土壤重金属源识别应用中^[27-28]。相较其它方法, PMF模型可更加精准地量化

收稿日期: 2023-12-03; 改回日期: 2024-01-26

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1804400、2022YFC3701402); 国家自然科学基金项目(41830647、41961144028、U1301231、42103008、41973007)。

第一作者简介: 帅旺财(1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为环境同位素地球化学。email: shuaiwangcai@tju.edu.cn。

*通信作者: 袁 玮(1989—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境同位素地球化学。email: yuan_wei@tju.edu.cn。

每个贡献源的贡献比,在考虑不确定性时求解因子的值具有更好的求解性能。实际研究中,PCA通常会用于进行PMF分子前最佳因子数的确定^[29],两者结合可显著提高源解析结果的可靠性。

在精准解析重金属源和计算贡献比例后,还需对土壤重金属污染进行生态评价和人体健康风险评估,以最终服务于土壤管理政策制定和土壤修复方案。目前,有效的土壤重金属污染评价指标主要有地累积指数法和潜在生态危害指数法等。地累积指数法考虑了成岩作用等自然过程造成的背景值的影响,因此能充分反映人为活动造成的重金属污染^[30-31]。潜在生态危害指数法综合考虑了重金属毒性、生物利用度和区域背景值等情况,被认为是一种较为全面的生态风险评估方法^[32]。综上,地累积指数法和潜在生态危害指数法结合,能够综合考虑采样地区的背景、重金属毒性以及多种污染物的复合效应,弥补其他评价方法的不足并做出更准确的评价^[33]。此外,长期接触有毒有害重金属污染的土壤会通过多种途径对当地人群的健康造成潜在风险^[34-35],关注场地土壤后期利用对人体健康存在的潜在风险阈值,利用美国环保署(U.S. EPA)推荐的健康风险评估模型(HRA)对受体人群不同途径接触重金属存在的健康风险进行评估^[36],可以满足后期居住用地的健康评估需求,以防重金属污染土壤再利用对受体人群健康的危害事件^[2,37]。

原沈阳有色金属加工厂是新中国成立后的第一个重点综合性有色金属加工、科研和生产基地。从1949年建立到2007年停工期间一直开展有色金属加工业务,主要生产Cu、Ni和Zn等金属制品。值得提出的是,该加工厂在生产中所需的燃料或辅料含有As、Cr、Cd、Hg和Pb等金属杂质。因此,原沈阳有色金属加工厂向环境排放的重金属种类众多。由于该厂生产历史较长,对环保工作重视程度不够,环保设施落后,生产过程中产生的大量金属粉尘、酸洗废液等跑冒滴漏,导致地块内土壤受到不同程度的污染。研究表明,金属冶炼厂排放的As、Cd、Cu、Hg和Pb等重金属^[38]已对周围环境构成严重的生态危害,增加了儿童等人群患慢性疾病的风险^[2]。因此,精准识别原沈阳有色金属加工厂重金属的来源,准确评估内部场地土壤重金属污染状况、生态风险和受体人群健康风险,对开展场地金属污染防治和修复具有重要意义。

基于以上考虑,本文以原沈阳有色金属加工厂厂区内的土壤为研究对象,通过土壤重金属含量的分析,采用反距离权重插值法分析重金属的空间分布特征,探

明场地内重金属污染水平和分布特征。在聚类分析和相关性分析的基础上,结合PCA和PMF受体模型定量解析土壤中重金属来源,揭示不同金属冶炼过程的金属贡献占比。采用地累积指数法和潜在生态危害指数法进行土壤重金属生态风险评价以满足生态污染评价和生态恢复的需求,并使用健康风险评估模型对受体人群进行健康风险评估,以确定场地后续开发为居住地对人体健康危害的阈值,最终为开展地块重金属风险管控及治理修复和当前冶炼厂排放法规制定和执行提供数据支撑。

1 材料与方法

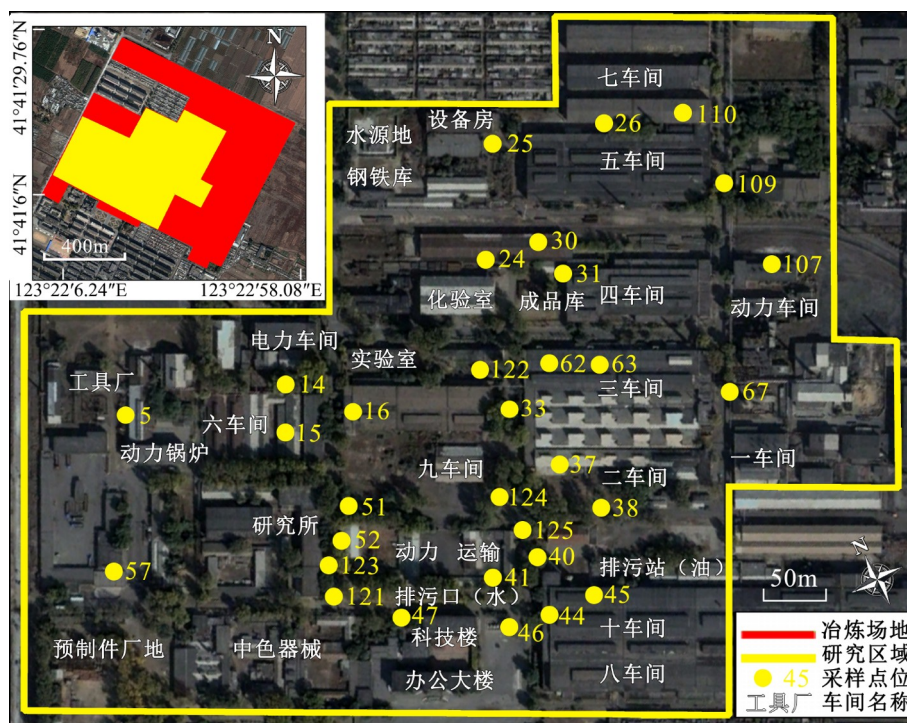
1.1 研究区域概况

研究区域位于沈阳市雪莲街与金桔一路交汇以北的原沈阳有色金属加工厂厂区(图1),厂区正门经纬度坐标为123.371282°E、41.683743°N,地块周边大多数区域已完成开发。地块周边1 km范围内存在多个住宅小区及学校,地块内无重点污染行业企业进驻且周边无重点污染行业企业。该地块东侧和东北侧现被征用作为房地产企业临时办公场所。根据苏家屯区人民政府未来规划,该场地地块未来拟开发用地类型较多,包括居住用地、中小学用地、公共绿地、商服用地和市政公共设施用地等。同时,除地块西侧外,其余地区多为居民居住区及中小学,较为敏感。历史上,原沈阳有色金属加工厂主要车间包含生产铜、镍、镉、铬、锌合金为主的一、二、三、四、九车间及盘管和挤压车间,生产钛镍合金的七车间,退火与酸洗的八车间,处理废水废物的十车间,供水供暖的动力车间和燃煤燃油锅炉供能的热电公司。

1.2 样品采集与测试

根据原沈阳有色金属加工厂场地类型和勘探结果,于2020年9月采用网格状布点法对加工厂主要生产车间和其它重点污染区域(图1黄色框线内)采集表层0~20 cm土壤样品32个,研究区域占地面积约974亩(约合65万平方米)。

每个采样点采集土壤并置于干净的塑封袋中,密封保存。在实验室中将采集的土壤样品风干、去除植物碎屑并研磨后进行筛分。随后的实验前处理过程全部在配备百级洁净度通风橱的超净室内进行,所有试剂均使用Milli-Q超纯水(Millipore,电阻率为18.2 MΩ·cm)配制,所有使用到的实验用品均为非金属材料且采用稀酸溶液和超纯水洗涤。称取定量的土壤样品至高温高压消解罐中,加入二次蒸馏盐酸(1 mL)、二次蒸馏硝酸



左上角图中红色区域为原沈阳有色金属加工厂区域, 黄色框线区域为重点污染车间研究区域。

图1 采样点位图

Fig.1 Location of the sampling sites in Shenyang

(3 mL)和二次蒸馏氢氟酸(1 mL),在180 ℃下进行消解,消解液在95 ℃的电热板上蒸发至近干,以去除多余的酸和四氟化硅。残留物使用3% HNO₃(v/v, 10 mL)重新溶解,并进一步稀释后留存备测。样品重金属含量由天津大学地球系统科学学院实验测试分析科学与技术中心测定,使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7900, Agilent, 美国)测定As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的含量,测样中使用含有元素Bi、Ge、In、Li、Lu、Rh、Sc和Tb的内标溶液校正仪器,结果显示仪器ISTD回收率范围为95%~103%,8种元素的校正曲线R值均大于0.999,分析精度优于5%。样品前处理与测试过程中,采用相同方法和流程处理土壤标准物质GBW07437和GBW07407,以验证土壤样品重金属消解结果可靠性。结果显示两种标准物质的8种重金属元素浓度均在标准推荐值范围内,回收率为93%~102%。全流程空白组重金属元素浓度占样品重金属元素浓度均在0.1%以下,对样品造成的干扰可以忽略不计。综上,考虑到实验误差,测试结果满足数据质控要求。

1.3 来源分析方法

本文使用PCA和PMF模型结合的方法进行定量源解析^[39-43]。PMF模型主要过程是基于获取的样本与测量的污染化学物种数据形成的矩阵,通过矩阵运算分解

为污染源贡献度矩阵和污染物组成谱矩阵,采用最小二乘法进行多次迭代,使矩阵残差尽可能的小,进而达到化学质量平衡,并解析出每种污染物种的来源及其比例。根据美国环保署PMF5.0用户指南^[44], $m \times n$ 阶的初始数据矩阵 X 可以表示为:

$$X = GF + E \quad (1)$$

其中, $G(m \times p)$ 是因子贡献矩阵; $F(p \times n)$ 是因子剖面矩阵; $E(m \times n)$ 是残差矩阵。上式可以写成:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ij} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

其中, x_{ij} 是第 j 种化学物种在第 i 个样本中的浓度矩阵; p 为因子数; f 为每个源的物种剖面; g 为每个因子对每个单独样品的质量贡献量; i 代表测量的1到 m 个样品; j 代表元素1至 n 个化学物种; k 代表1至 p 的来源。

在非负贡献的约束下,通过PMF模型最小化目标函数 Q 来获取因子贡献和剖面,美国环保局PMF程序中的解决方案由多线性引擎-2(ME-2)近似得出^[45]。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ij} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

式中, u_{ij} 是第 i 个样本中第 j 种化学物种浓度的不确定性。

不确定度(*Unc*)根据特定化学物种的方法检出限(*MDL*)计算,化学物种分析的不确定性百分比(σ)通过标准参考物质测量。不确定度的计算公式如下:

$$Unc = \begin{cases} \sqrt{(\sigma \times c)^2 + (0.5 \times MDL)^2}, & (c > MDL) \\ \frac{5}{6} \times MDL, & (c \leq MDL) \end{cases} \quad (4)$$

式中,*c*为化学物种的浓度。

使用Bootstrap(BS)和Displacement(DISP)进行偏差检验和衡量PMF解的不确定性。BS可以估计PMF模型中随机误差和旋转模糊度的部分影响,通过使用原始数据集重采样版本的一系列数据集来生成多个PMF解。由于DISP互换的解决方案可能造成显著旋转模糊,本研究使用BS进行检验。

在本研究采用U.S. EPA PMF(5.0版)对金属冶炼场地土壤样品中重金属的主要排放来源进行了划分。同时,采用PCA确定土壤重金属的负荷因子和主成分因子贡献比,提取累积方差最大的前3个特征值进行来源的初步识别,并选择累积方差大于80%的因子数进行后续定量解析重金属来源的PMF模型分析,同时使用相关性和聚类分析(CA)研究重金属来源的相关性,验证PMF结果。

1.4 生态危害风险评价

1.4.1 地累积指数

地累积指数被广泛应用于土壤和沉积物等物质中重金属污染评价,由Muller^[46]提出。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{K \times B_i} \right) \quad (5)$$

式中,*I_{geo}*为地累积指数;*C_i*为重金属的实测浓度,mg/kg;*B_i*为重金属*i*的背景值,mg/kg;常数*K*为母岩差异可能引起背景值的变动系数,一般取1.5^[47-48]。本研究中背景值采用辽宁省土壤背景值^[49],*I_{geo}*分级标准如表1所示。

1.4.2 潜在生态危害指数

潜在生态危害指数法由Hakanson^[50]提出,通过联系重金属含量、生态环境效应以及毒理学,综合评价重金属对区域生态环境的潜在影响。综合潜在生态危害指数*RI*计算公式如下:

$$E_i = T_i \times \frac{C_i}{B_i} \quad (6)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i \quad (7)$$

式中,*E_i*为土壤重金属*i*的单项潜在生态风险指数;*T_i*为土壤重金属*i*的毒性系数,一般选取毒性系数Hg=40、Cd=30、As=10、Pb=Cu=Ni=5、Cr=2、Zn=1^[51]; *C_i*为土壤重金属*i*的实测浓度,mg/kg; *B_i*为土壤重金属*i*的背景值,mg/kg。潜在生态危害评价等级划分如表1所示。

1.5 概率健康风险评估

基于原沈阳有色金属冶炼场地未来将用于居住用地规划,本研究论文采用美国环保署(U.S. EPA)健康风险评估模型(HRA),定量表征研究区域土壤重金属对受体人群(儿童和成人)致癌和非致癌风险的影响。通过口腔摄入(ADD_{ing})、皮肤接触(ADD_{der})和呼吸吸入(ADD_{inh})进入人体的场地重金属健康风险计算如下:

$$ADD_{ing} = \frac{C \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (8)$$

$$ADD_{der} = \frac{C \times SA \times AF \times ABF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (9)$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (10)$$

$$HI = \sum HQ = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (11)$$

$$TCR = \sum CR = \sum ADD_i \times SF_i \quad (12)$$

式中,ADD表示重金属日均暴露量,mg/(kg·d);HI和HQ分别表示综合和单一非致癌风险指数,无量纲;TCR和

表1 重金属生态危害评价指标

Table 1 Ecological hazard assessment indicators for heavy metal(loid)s

污染评价		潜在生态危害评价		
<i>I_{geo}</i>	污染程度	<i>E_i</i>	<i>RI</i>	潜在生态危害
<i>I_{geo}</i> ≤ 0	未污染	<i>E_i</i> < 40, 低风险	<i>RI</i> ≤ 150, 低风险	轻度生态危害
0 < <i>I_{geo}</i> ≤ 1	轻度污染	40 ≤ <i>E_i</i> < 80, 中等风险	150 < <i>RI</i> ≤ 300, 中等风险	中度生态危害
1 < <i>I_{geo}</i> ≤ 2	中度污染	80 ≤ <i>E_i</i> < 160, 可接受风险	300 < <i>RI</i> ≤ 600, 可接受风险	强度生态危害
2 < <i>I_{geo}</i> ≤ 3	中度-重度污染	160 ≤ <i>E_i</i> < 320, 高风险	<i>RI</i> > 600, 高风险	很强生态危害
3 < <i>I_{geo}</i> ≤ 4	重度污染	<i>E_i</i> ≥ 320, 极高风险		极强生态危害
4 < <i>I_{geo}</i> ≤ 5	重度-极重污染			
<i>I_{geo}</i> > 5	极重污染			

CR分别表示综合和单一致癌风险指数,无量纲;*C*为土壤重金属含量,mg/kg;IngR为土壤颗粒摄入速率,mg/d;EF为暴露频率,d/a;ED为暴露期,a;BW为人体体重,kg;AT为平均暴露时间,d;SA为皮肤暴露表面积,cm²;AF为皮肤黏附系数,mg/cm²;ABF为皮肤吸收因子,无量纲;InhR为土壤颗粒吸入速率,m³/d;PEF为颗粒物释放因子,m³/kg;RfD为重金属日均参考剂量,mg/(kg·d);SF为致癌斜率因子,(kg·d)/mg,各项参数具体取值见表2和表3。其中,HQ/Hi大于1表示场地重金属对人体健康有非致癌风险,且CR/TCR大于1×10⁻⁴和介于1×10⁻⁶到1×10⁻⁴之间分别表示场地重金属对人体有不可接受致癌风险和可接受致癌风险^[52-53]。

本文使用Monte Carlo模拟,将符合概率分布的随机样本带入参数模型(软件Crystal Ball),进行10 000次

模拟,以获得稳定的场地重金属对人体健康风险影响的分布结果。

2 结论与讨论

2.1 土壤重金属含量分析

如表4,原沈阳有色金属加工厂土壤中的8种重金属As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn含量分别为10.00~146.00、0.20~20.90、70.30~160.00、29.70~4 818.00、0.02~4.67、31.60~430.00、23.50~2 543.00和74.40~7 605.00 mg/kg,均值分别为19.74、3.83、86.04、720.31、0.51、97.86、212.08和656.57 mg/kg。与辽宁省土壤背景值相比,32个采样点中除Hg超标率为65.63%外,其它7种重金属超标率均为100%。其中,Cd和Cu分别为辽宁省土壤背景值的44.57倍和34.97倍,Pb、Zn和Hg污染程度(10.45、10.20和7.29倍)次之,Ni、As和Cr污染程度(3.79、2.38和1.41倍)最低。变异系数显示,8种重金属在不同区域含量变化较大,Pb、Zn和Hg变异程度最高,说明这些金属的含量离散程度较高,空间分布不均,受到人为干扰显著。与筛选值相比,测定的8种元素含量平均值与中位值均低于相应的筛选值(表4)。其中,所有点位的Hg、Cr含量均在筛选值范围内未超标,其余元素均存在超标点位。As、Pb、Zn、Cu、Ni和Cd超标率分别为12.5%、9.38%、6.25%、6.25%、12.5%和3.13%,集中在场地成品库、三车间和二车间附近。

2.2 重金属空间分布特征

原沈阳有色金属加工厂历史生产产品以Cu、Ni、Zn、Cr和Cd等重金属及其化合物和合金为主。生产过程中产生的重金属粉尘可能随大气沉降进入土壤,产品的水洗和酸洗过程也可能使重金属通过废水等方式进

表2 概率健康风险评估模型参数数值

Table 2 Health risk probability assessment model parameters				
参数	分布	成人	儿童	参考文献
IngR	三角	TRI (4, 30, 52)	TRI(66, 103, 161)	[54]
EF	三角	TRI (180, 345, 365)	TRI (180, 345, 365)	[52]
ED	均匀	UN (0, 24)	UN(0, 6)	
BW	正态	N(57.03, 1.18)	N(16.68, 1.48)	[53]
AT	单点	2190	9125	[54]
SA	单点	0.49	0.23	[55]
AF	对数正态	LN(0.49, 0.54)	LN(0.65, 1.20)	[53]
ABF	单点	0.001	0.001	[55]
InhR	对数正态	LN(16.57,4.05)	LN(7.19,1.62)	[54]
PEF	单点	1.36E+09	1.36E+09	[53]

表3 重金属元素健康风险评估参数RfD和SF取值

元素	RfD / (mg/(kg·d))			SF / ((kg·d)/mg)		
	RfD _{ing}	RfD _{der}	RfDD _{inh}	SF _{ing}	SF _{der}	SF _{inh}
As	3.00×10 ⁻⁴	1.23×10 ⁻⁴	3.01×10 ⁻⁴	1.50×10 ⁰	3.66×10 ⁰	1.51×10 ¹
Cd	1.00×10 ⁻³	1.00×10 ⁻⁵	1.00×10 ⁻⁵	5.01×10 ⁻¹	2.00×10 ¹	6.30×10 ⁰
Cr	3.00×10 ⁻³	1.23×10 ⁻⁴	2.86×10 ⁻⁵	8.50×10 ⁻³	-	4.20×10 ¹
Cu	4.00×10 ⁻²	1.20×10 ⁻²	4.02×10 ⁻²	-	-	-
Hg	3.00×10 ⁻⁴	2.10×10 ⁻⁵	8.57×10 ⁻⁵	-	-	-
Ni	2.00×10 ⁻²	5.40×10 ⁻³	2.06×10 ⁻²	-	-	8.40×10 ⁻¹
Pb	3.50×10 ⁻³	5.25×10 ⁻⁴	3.52×10 ⁻³	8.50×10 ⁻³	-	-
Zn	3.00×10 ⁻¹	6.00×10 ⁻²	6.00×10 ⁻²	-	-	-

表4 场地土壤重金属含量统计数据、土壤背景值和筛选值

Table 4 Statistics data of heavy metal(loid) contents in site soil, soil background values, and screening values

元素	最小值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	标准差	变异系数/%	土壤背景值/(mg/kg)	筛选值/(mg/kg)
As	10	146	12.7	19.74	25.39	1.29	8.3	20 ^a
Cd	0.21	20.9	1.43	3.83	5.83	1.52	0.09	20 ^a
Cr	70.3	160	81.2	86.04	17.61	0.2	61.2	250 ^b
Cu	29.7	4 818	369	720.31	1 069.31	1.48	20.6	2000 ^a
Hg	0.02	4.56	0.09	0.51	0.94	1.85	0.07	8 ^a
Ni	31.6	430	50.7	97.86	107.69	1.1	25.8	150 ^a
Pb	23.5	2 543	71.2	212.08	476.1	2.24	20.3	400 ^a
Zn	74.4	7 605	292	656.57	1 377	2.1	64.4	2670 ^c

注:考虑地块后续规划及周边存在敏感人群, 本论文使用《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中规定的第一类用地筛选值进行土壤污染筛选与评价。对于GB 36600—2018未提及的项目, 使用国内其它有效标准的相关筛选值进行筛选。其中a、b和c分别表示数据来源于GB 36600—2018、DB11/T 811—2011和辽宁省污染场地风险评估筛选值(试行)。

入环境,对土壤造成污染。因此,场地重金属污染主要集中在生产车间和处理设施等区域,并且导致不同生产区的相邻土壤受到不同程度和不同类型的重金属污染。8种重金属的含量在空间分布上与不同车间区域高度重合(图2)。反距离权重插值结果显示重金属As、Pb和Zn分布范围单一且同时集中分布在采样点30(即成品车间:图1,图2a、g、h)附近,Cu和Hg含量集中分布在采样点63和37等位置,Ni含量集中分布在14、26、63和37点(即二车间和三车间:图1,图2d、e、f),Cd高浓度的分布点位与As、Hg、Ni、Pb和Zn的部分分布点重合。Cr的分布范围较大,但与其它金属含量分布范围重合相对较小,这与前文中金属含量空间分布不均结论相一致。整体而言,重金属含量的高值集中在车间部分,并向四周迅速衰减。

2.3 重金属来源识别

2.3.1 金属相关性分析

本文使用皮尔逊相关性和系统聚类分析(Hierarchical clustering analysis, CA)检验土壤重金属元素之间的相关性。如图3所示,重金属元素被聚类为四簇,簇Ⅰ、簇Ⅲ分别对应Cr和Cd,簇Ⅱ对应的是Hg、Ni和Cu,簇Ⅳ主要由As、Pb和Zn组成。每个簇类中的元素都具有显著的自相关性,被视为这些重金属元素具有同一来源的潜在标志^[56]。相关性分析和聚类结果可以得知簇Ⅳ金属元素(As、Pb和Zn)和簇Ⅱ金属元素(Hg、Ni和Cu)来源不同,Cd与簇Ⅳ重金属元素的来源具有潜在相关性,而Cr的来源与其它金属的来源显著不同,因此可以得出本研究中的重金属潜在来源有4种。

结合重金属空间分布特征,同一簇元素在空间上

有明显的相关性,可能与加工厂生产活动有关。簇Ⅱ金属元素(Hg、Ni和Cu)和簇Ⅳ金属元素(As、Pb和Zn)分别是二、三车间和四车间的主要重金属污染物。二车间、三车间及三车间附近点位显示出Cu高值特征,部分点位Ni和Hg含量较高。二车间为板材车间,主要生产铜及铜合金板材,包括黄铜板、铬青铜板和锡青铜板等,由于产品成分复杂,代表点位37其它重金属含量也高于其它点位。三车间为管棒车间,主要产品为紫铜、青铜、白铜和镍及镍合金的管、棒材,Cu含量最高(点位63,浓度4 818 mg/kg)。高值Hg基本位于Cu和Ni含量较高的生产车间地区,非车间地区高值Cu和Hg并无相关性,说明Hg为Cu和Ni冶炼加工辅料。四车间和成品库区域点位(24、30、31)具有较高的Zn、Pb和As含量。四车间为原带材车间,生产锌等有色金属带材,除Cr外7种重金属含量较高。Cd污染较为复杂,在二、四、六车间和研究所均有较高值出现,可能与锡棒、锡青铜板、锡阳极板等材料生产以及产品研发等过程有关。44号点位Cr含量比其余点位均值高91.45%,显示出不同的Cr来源。该点位Cr可能来自十车间生产的铬青铜管、棒等材料,同时该点位Cu含量较高(757.00 mg/kg),符合生产情况。

2.3.2 PCA源识别

根据前文研究结果可知,不同生产车间或生产过程产生的重金属来源不同,但在整体上具有可分类的来源,本文采用PCA分析法初步解析重金属的主要来源。PCA方法解析的3个主成分的结果如图4a所示。PC1可以解释大部分重金属元素,其中As、Cd、Pb和Zn的负载因子系数分别为0.44、0.44、0.45和0.44。PC2可以解释金属Cu、Hg和Ni的负载系数分别为0.39、0.44和0.51。

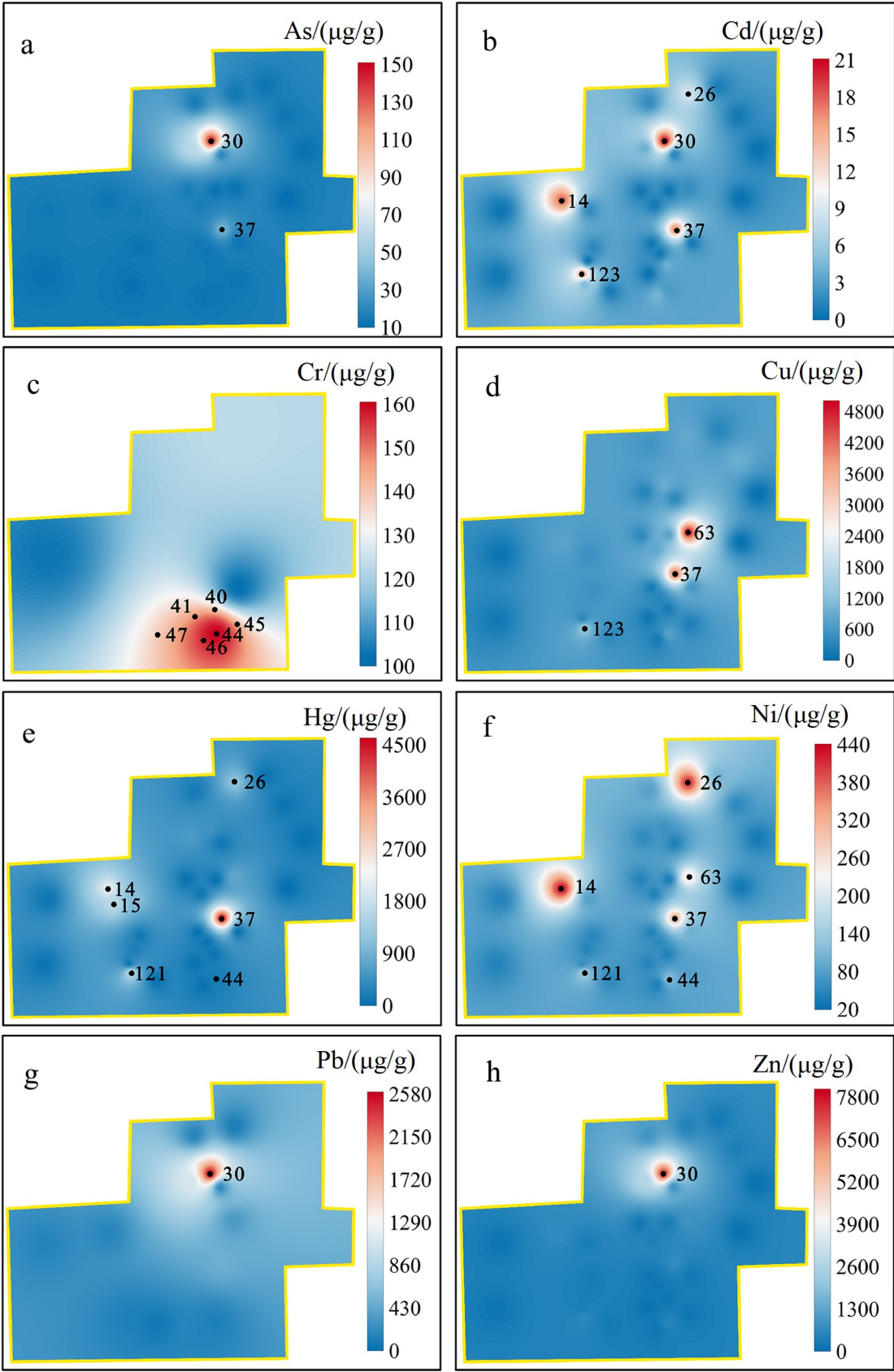


图2 土壤金属含量的插值分布图
Fig.2 Soil metal(soid)s content interpolated

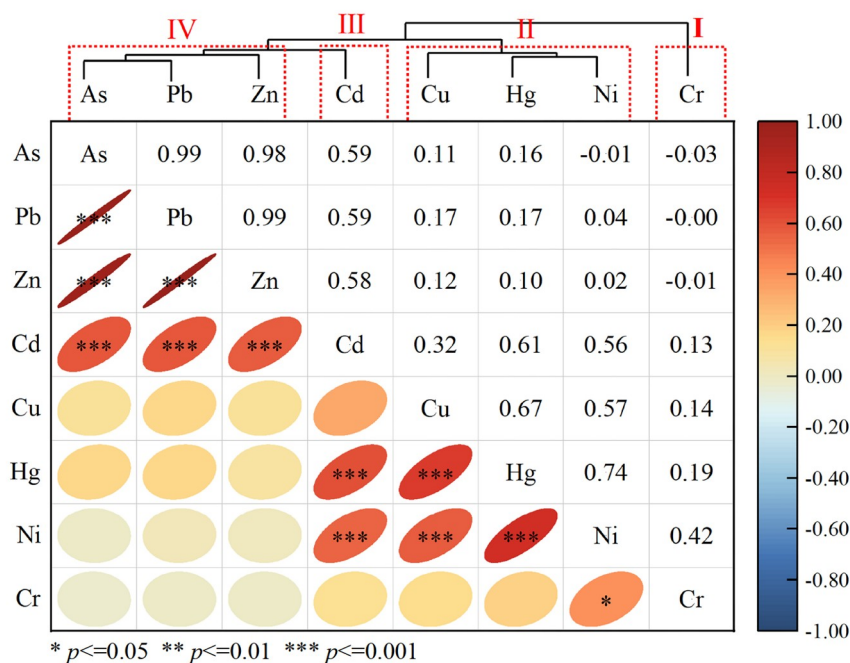


图3 土壤重金属相关性与聚类分析

Fig.3 Correlation and cluster analysis of heavy metal(loid)s in soil

PC3是唯一可以解释Cr的因素,其负载系数为0.90。除Cr外其它元素的载荷系数均不高,说明场地重金属至少存在3种来源。尽管如此,前2种成分特征值均大于1,并且解释了76.39%的总方差,表明这两个主成分基本可以代表8种重金属的绝大部分来源信息。PC1和PC2的载荷二维图(图4b)显示了各个元素之间的离散程度,表明土壤中重金属元素的不同来源,即As、Pb和Zn、Cu、Hg和Ni分别具有相同来源,Cd来源与前两类金属来源具有相关性,而Cr与其它金属的来源显著不同,即本研究中重金属至少具有2个来源,这与前文重金属元素的相关性分析及聚类分析结果相符。

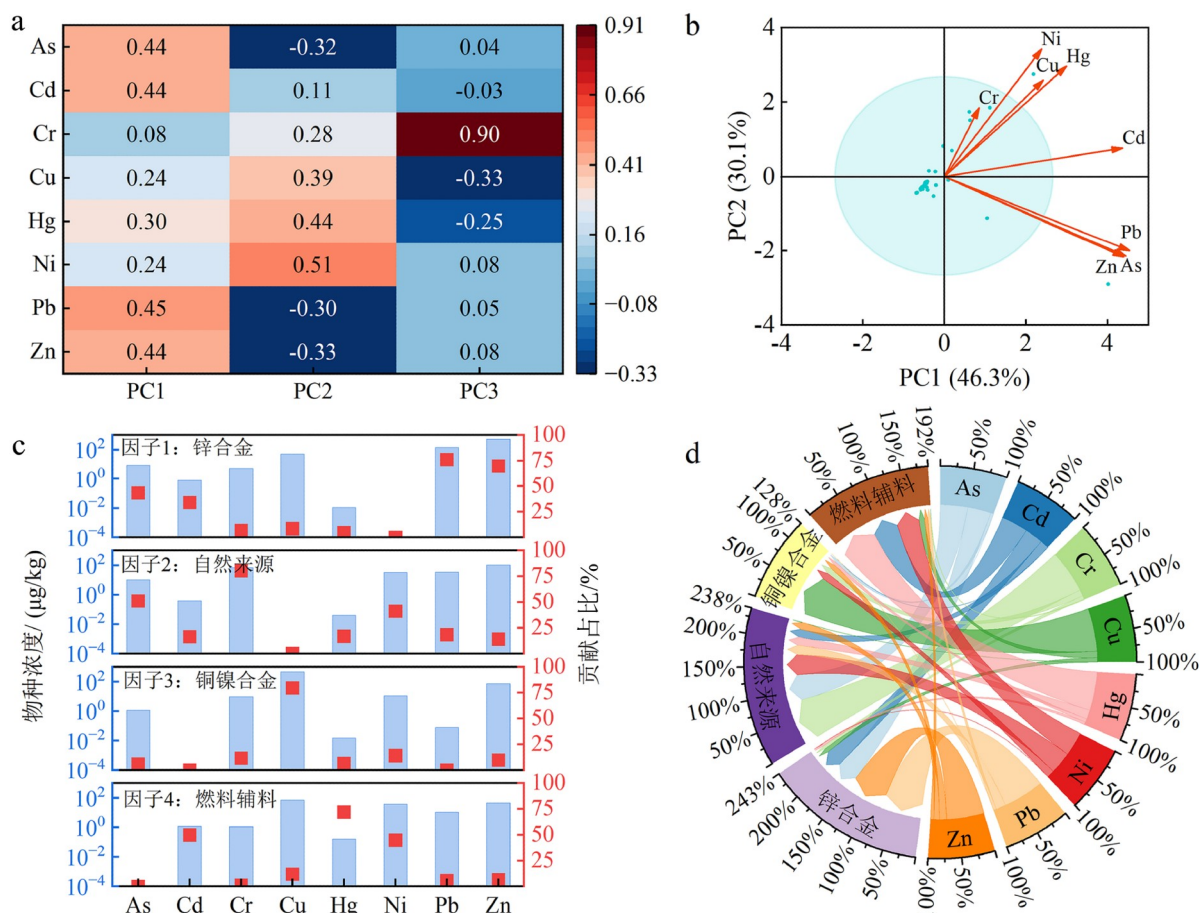
2.3.3 PMF源识别

根据前文,原沈阳有色金属加工厂土壤中的大多数重金属源于特定区域和生产工艺过程,这可能与人为活动密切相关。为了获取土壤重金属污染控制所急需的不同来源的贡献的定量信息,使用PMF模型识别重金属的主要来源并量化其贡献比例。在前文分析的基础上,将获取的金属元素浓度和相应的不确定度数据集导入PMF模型中进行源解析,选取PCA分析中累计方差达到80%以上的因子数(3~8),设置不同因子数进行迭代计算,每个因子数下至少运行100次,以找到最小Q值。根据最小Q值、预测值和观测值之间的“拟合优度”以及方差分布,确定最佳解决方案。其中,当因子数为4时Qrobot/Qtrue迅速减小接近于1,且残差范围为-3~3。解

析污染源因子1~4对应的Boot Factor全部为100,且Unmapped全部为0。模型通过了DISP和Bootstrap检验,参与源解析的8种重金属As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的拟合度 R^2 分别为0.996、0.712、0.784、0.999、0.851、0.932、0.977和0.996,说明PMF模型源解析结果整体拟合度较好,因子数为4时可以较好的评估实测情况,这与前文相关性分析、聚类分析以及PCA分析中得出存在4个来源的结果一致,源解析结果如图4c和图4d。

从图4c中可知,因子1的荷载元素为Pb、Zn、As和Cd,其贡献占比均超过30%,分别为75.93%、69.88%、43.33%和33.92%,这些金属的水平分布位置集中在采样点30等附近,这些区域与金属生产过程有关(图2)。Pb、Zn、As和Cd密切相关的高浓度排放已被证实与Zn冶炼厂有关^[57],且高浓度Zn和Pb的排放主要与冶炼厂处理铅锌矿石后粉尘的排放与沉降排放相关^[58-59]。同时工业生产中的金属原材料、废物以及煅烧、电解和喷涂等过程产生的中间产物会严重污染土壤^[60],如锌冶炼过程中浸出和提纯产生的酸性废水中含Cd^[38]。此外,作为铅锌矿的重要伴生元素,Cd会在铅锌矿冶炼过程中释放进入土壤环境^[61-62]。结合前文土壤中这四种重金属含量的强相关性与水平分布特征,污染源因子1可能来源于锌冶炼的成品、残余废物或生产过程附加的废物。因此,污染源因子1可以判定为锌合金冶炼。

因子2的荷载元素为Cr、As和Ni,贡献占比分别为



图a、b、c、d分别为重金属元素主成分因子矩阵、PCA载荷二维图、PMF源解析结果和金属来源贡献率

图4 土壤重金属溯源结果

Fig.4 Source analysis of heavy metal(loids) in soil

80.34%、50.98%和41.08%。Cr、As和Ni的平均值分别超过辽宁省土壤背景值1.40倍、2.36倍和3.73倍,远小于其它重金属的超标倍数,这表明相对其它重金属,Cr、As和Ni的含量更接近当地土壤背景值。除此之外,Cr相较于其他金属分布范围较大(图2),且研究表明Cr和Ni与铁氧化物有关,并与自然氧化物有关^[60],结合前文Cr、As和Ni的分析结果,可以判定因子2为自然来源。

因子3的载荷元素为Cu和Ni,贡献占比分别为79.72%和14.12%,其分布点位与原沈阳有色金属厂铜镍生产车间、化学室、能源车间以及生产镍制品区域密切相关,同时Cu和Ni同为簇Ⅱ元素且存在显著正相关关系($r=0.57, p<0.001$),因此该来源可以归为铜镍合金冶炼。

因子4的载荷元素为Hg、Ni和Cd,其贡献占比分别为72.02%、49.72%和44.81%。研究发现,汞具有强烈的挥发性,大气传输是其进入土壤环境的重要途径,其来源主要为火法冶金过程中的废气排放与沉积^[63]。结合

PCA中Hg、Ni和Cu的载荷系数(图4a)和离散程度(图4b),Hg在土壤中的分布特征与Cu和Ni相近(图2),且Hg与Cu($r=0.67, p<0.001$)和Ni($r=0.74, p<0.001$)存在极显著的正相关关系(图3),可以判定Hg的来源可能与铜镍合金冶炼相关的燃料辅料排放相关。Cd是冶炼行业常见污染元素,通常会通过废水的流动污染扩散^[11]。Ni在因子2分析中已经表明其主要潜在来源为土壤,但是结合原沈阳有色金属冶炼厂生产大量的铜镍合金以及Hg、Ni和Cd的相关性(图3)可知,Ni的另一个来源与铜镍合金冶炼过程的辅料排放密切相关。因此因子4可以判定为燃料辅料排放。

各来源贡献占比如图4d所示,锌合金冶炼和铜镍合金冶炼来源贡献占比较高,分别为42.15%和33.57%,而自然来源与冶金相关的燃料辅料排放的来源占比相对较小,分别为14.53%和9.75%。这说明该场地土壤中的8种金属主要来自于冶金排放,其中As主要来源于锌合金冶炼和自然来源,Cd主要来源于锌合金冶炼和燃

料辅料排放,Cr主要来源于自然来源,Cu来源于铜镍合金冶炼,Hg主要来源于燃料辅料,Ni主要来源于燃料辅料和自然来源,Pb和Zn主要来源于锌合金冶炼。

结合PCA和PMF解析结果可知,PMF解析结果中的因子1和因子2与PCA的PC1和PC3对应,因子3和4主要重金属与PC2衍生的来源相同,即PMF和PCA获得了相似的重金属来源分类,它们由不同来源主导,而PMF模型可以定量地解析不同来源贡献比例,为现有冶炼厂生产管理的法律法规制定提供数据支撑。

2.4 土壤重金属污染和潜在生态风险评价

2.4.1 重金属污染评价

采用地累积指数法对原沈阳有色金属加工厂土壤重金属进行污染评价(图5),地累积指数均值分别为: Cu(3.59)>Cd(3.46)>Zn(1.72)>Pb(1.57)>Ni(0.82)>Hg(0.54)>As(0.29)>Cr(-0.12)。其中,Cu和Cd达到中度-重度污染、重度污染、重度-极重污染和极重污染的点位分别占15.63%、28.13%、31.25%、9.37%和25.00%、

15.63%、12.50%、21.88%。相较于Cu,Cd是生物体非必需的微量元素,具有高毒性。土壤中的Cd可能会随着食物链进入人体,对人体造成损害^[64]。因此,对土壤中的Cd浓度必须进行严格的监管^[65]。Zn污染和Pb污染程度近似,但Zn中度污染较Pb略多。Hg污染程度较为分散,个别点位污染程度较高。As和Ni均以轻度污染为主,点位占比分别为50.00%和53.13%。Cr基本呈无污染状况,轻污染仅占21.88%。

2.4.2 潜在生态危害评价

原沈阳有色金属加工厂土壤重金属潜在生态危害评价如表5所示。8种重金属单项潜在生态风险指数均值大小为: Cd(1 300.11)>Hg(291.08)>Cu(170.76)>Pb(50.87)>As(23.55)>Ni(18.64)>Zn(9.94)>Cr(2.81)。Cd和Hg含量较低,但其高毒性使得潜在生态风险指数远高于其它重金属。Cu和Pb分别为高风险和中等风险,其余元素均为低风险。结合污染状况,研究区强生态风险主要集中在二、三、四车间,六车间和十一车间,

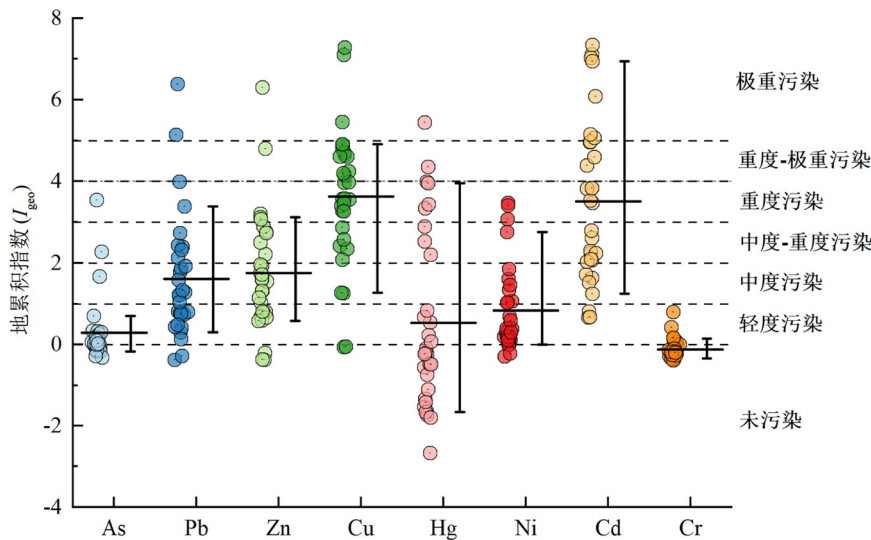


图5 土壤重金属地累积指数评价结果

Fig.5 Soil heavy metal(oids) accumulation index

表5 土壤重金属潜在生态危害评价结果

Table 5 Potential ecological hazard assessment of soil heavy metal(oids)

项目	重金属潜在生态风险指数(E_i)								RI
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	
均值	2.81	18.97	174.83	10.20	23.79	1 337.18	52.24	291.08	1 851.37
标准差	0.58	20.87	259.54	21.38	30.59	2 035.26	117.27	538.13	2 580.33
最小值	2.30	6.12	7.21	1.16	12.05	71.51	5.79	9.45	115.64
最大值	5.23	83.33	1 169.42	118.09	175.90	7 290.70	626.35	2 602.86	9 775.56
危害程度	低	低	高	低	低	极高	中等	高	极高

这些区域由于历史工业生产大量生产或使用了含Cd和Hg的产品和原辅材料,其潜在生态危害极高。结合源解析和污染评价,在不同金属冶炼场地中应根据具体生产过程,对特定高毒性金属进行更多监控和处理,避免造成环境污染和危害。

2.5 概率健康风险评估

场地土壤重金属经皮肤接触、口腔摄入和呼吸吸入对成人和儿童的致癌和非致癌结果如图6所示。非致癌风险结果显示,成人和儿童的总非致癌风险(图6d) 95%分位值分别为 3.91×10^{-1} 和 2.92×10^{-1} ,平均值分别为 1.41×10^{-1} 和 1.14×10^{-1} ,均未超过相应的可接受水平1;同时经皮肤接触(图6a)、口腔摄入(图6b)和呼吸吸入(图6c)的非致癌风险95%概率值和平均值未超过限值1,且8种重金属的95%分位和平均非致癌风险值(图6i)也均小于1,说明原沈阳有色金属冶炼场地重金属对未来居住的受体人体的非致癌风险较低,建设开发场地为居住用地对居民存在的非致癌风险可以忽略不计。场地重金属致癌风险结果显示,成人和儿童的总致癌风险(图6h)平均值分别为 2.61×10^{-2} 和 2.00×10^{-2} ,95%分位致癌风险值分别为 8.07×10^{-2} 和 6.00×10^{-2} ,均远大于 $1.00 \times$

10^{-4} ,说明场地重金属对成人和儿童均存在不可接受的致癌风险(分别为99.68%和99.64%)。经皮肤接触和呼吸吸入暴露路径对成人和儿童的95%分位致癌风险值均小于 1.00×10^{-6} (图6e,g),说明重金属经这2种暴露途径对受体人群不存在致癌风险。经口腔摄入是场地重金属对成人和儿童造成不可接受致癌风险的主要途径,其致癌风险的95%分位值分别为 2.61×10^{-2} 和 1.12×10^{-2} (图6f)。造成受体人群存在致癌风险的重金属主要有Pb、Cr、Cd和As,其中Pb和Cr的致癌风险95%分位值均远超可接受风险阈值 1×10^{-4} (图6j),对成人和儿童存在不可接受的致癌风险(Pb对成人和儿童的概率分别为99.04%和98.80%;Cr对成人和儿童的概率分别为99.37%和99.02%)。Cd和As对成人可接受的致癌风险概率分别为91.80%和55.32%,对儿童概率分别为90.95%和51.76%,且95%分位致癌风险值均介于 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ (图6j)。Ni对成人和儿童的致癌风险95%分位值(分别为 1.25×10^{-13} 和 1.15×10^{-14})均远小于 1×10^{-6} (图6j),可以忽略其对受体人群的致癌风险。综上,金属元素Pb和Cr是原沈阳有色金属冶炼场地首要致癌因子,而Cd和As致癌风险处于可接受水平。总体而言,成人

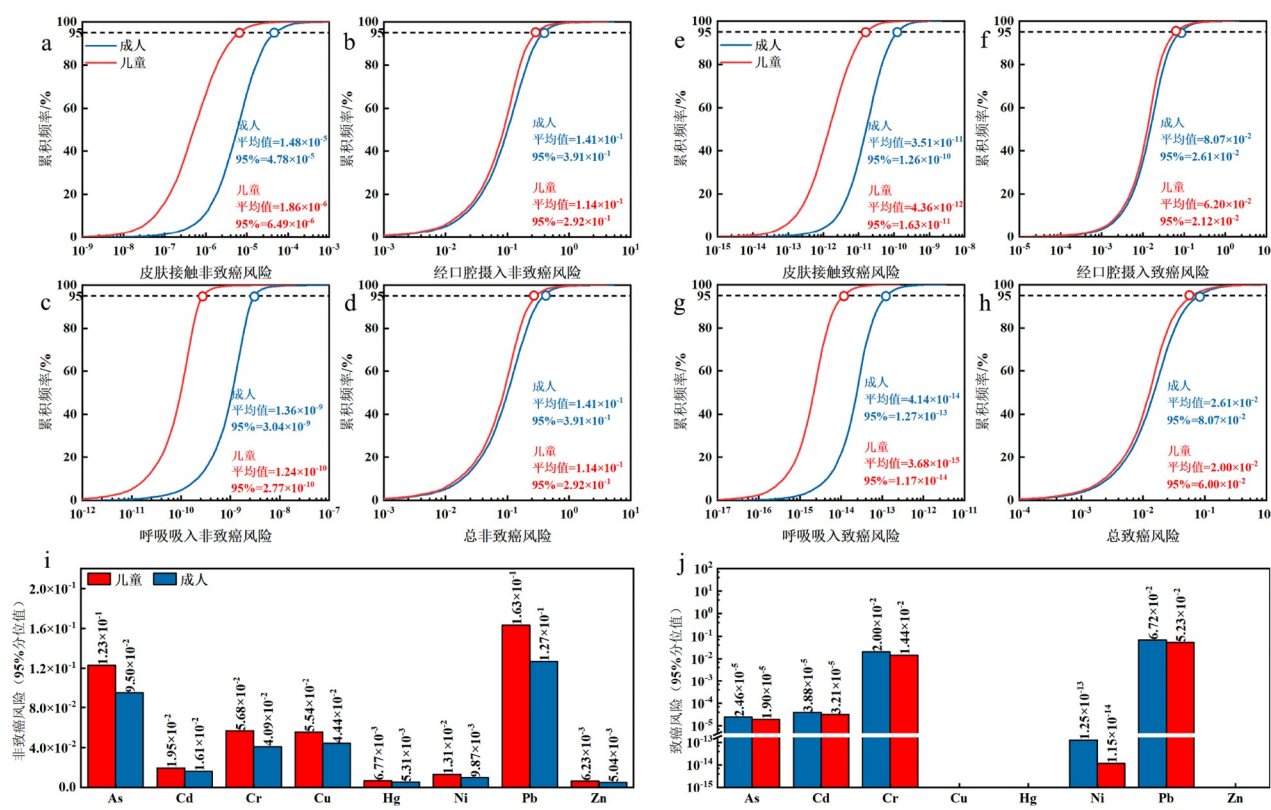


图6 场地土壤重金属通过不同暴露途径对成人和儿童的非致癌和致癌风险概率分布

Fig. 6 Probability distribution of the carcinogenic and non-carcinogenic risk of site soil heavy metal(loid)s to adults and children from different exposure pathways

致癌风险大于儿童致癌风险,这可能是重金属随着受体人群居住时间富集而暴露风险增加所致。

3 小结

本研究测试了原沈阳有色金属冶炼厂场地土壤中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn八种重金属元素含量。结果显示,除Hg外其它重金属相对沈阳土壤重金属含量背景值严重超标,相对建设用地第一类筛选值部分重金属超标。不同区域重金属含量差异较大,生产厂间具有最高的重金属浓度,并向四周迅速下降,后期生态治理和建设开发需要依据污染状况实施不同措施。相关性分析、聚类分析以及PCA初步判定结果均显示八种金属中As、Pb和Zn,Cu、Hg和Ni的来源与不同生产车间的生产活动有关,主要为车间生产的不同种类铜、锌和镍合金。Cd来源与前两类金属的来源(即铜、锌、镍合金生产活动)相关,Cr来源与其它金属不同。以上述结果支撑PMF模型进行金属源解析,解析结果显示,4个主要

排放源为锌合金冶炼、铜合金冶炼、燃料辅料排放以及自然来源,贡献占比分别为42.15%、33.57%、14.53%和9.75%。As、Pb和Zn,Cu、Hg和Ni主要源于锌铜合金冶炼生产活动及其燃料辅料排放,Cd源于锌合金冶炼活动,Cr主要源于自然环境。地累积指数法显示,Cu和Cd污染最为严重。生态风险评价结果表明,Cr、Ni、Zn和As生态风险较低,Cd和Hg生态风险最高,因此后续场地生态环境治理需要优先监管和治理Cd、Hg和Cu等元素。概率健康风险评估结果表明,场地重金属对受体人群的非致癌风险可以忽略不计,但以经口腔摄入为主的暴露途径对成人和儿童造成不可接受的总致癌风险概率高达99.68%和99.64%,且来自金属冶炼燃料辅料排放的Pb、Cr、Cd和As是场地金属的首要致癌因子,因此后续场地开发建设用地需要重点关注这4种元素,且现有冶炼厂需加强燃料辅料重金属排放法律法规的制定和执行,以减轻场地土壤后续开发利用对人体健康的危害。

参 考 文 献

- [1] Fei X F, Christakos G, Xiao R, et al. Improved heavy metal mapping and pollution source apportionment in Shanghai City soils using auxiliary information[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 168–177.
- [2] Li C X, Li M, Zeng J Q, et al. Migration and distribution characteristics of soil heavy metal(loid)s at a lead smelting site[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 135: 600–609.
- [3] Yang K, Im J, Jeong S, et al. Determination of human health risk incorporating experimentally derived site-specific bioaccessibility of arsenic at an old abandoned smelter site[J]. *Environmental Research*, 2015, 137: 78–84.
- [4] Kastury F, Placitu S, Boland J, et al. Relationship between Pb relative bioavailability and bioaccessibility in phosphate amended soil: uncertainty associated with predicting Pb immobilization efficacy using *in vitro* assays[J]. *Environment International*, 2019, 131: 104967.
- [5] Gall J E, Boyd R S, Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(4): 201.
- [6] Mao C P, Song Y X, Chen L X, et al. Human health risks of heavy metals in paddy rice based on transfer characteristics of heavy metals from soil to rice[J]. *CATENA*, 2019, 175: 339–348.
- [7] Wang Y P, Shi J Y, Wang H, et al. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(1): 75–81.
- [8] Li S Z, Zhao B, Jin M, et al. A comprehensive survey on the horizontal and vertical distribution of heavy metals and microorganisms in soils of a Pb/Zn smelter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123255.
- [9] Benin A L, Sargent J D, Dalton M, et al. High concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in northern Mexico[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(4): 279–284.
- [10] Lee P K, Kang M J, Yu S, et al. Assessment of trace metal pollution in roof dusts and soils near a large Zn smelter[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136536.
- [11] Zeng J Q, Luo X H, Cheng Y Z, et al. Spatial distribution of toxic metal(loid)s at an abandoned zinc smelting site, Southern China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127970.
- [12] Luo J, Xing W Q, Ippolito J A, et al. Bioaccessibility, source and human health risk of Pb, Cd, Cu and Zn in windowsill dusts from an area affected by long-term Pb smelting[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156707.
- [13] 万丹, 陈玖斌, 张婷, 等. 镉同位素分馏及其在示踪土壤镉来源和迁移转化过程中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 341–352.
- [14] Vítková M, Ettler V, Mihaljevič M, et al. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 197: 417–423.

- [15] Gong Y W, Yang S W, Chen S Y, et al. Soil microbial responses to simultaneous contamination of antimony and arsenic in the surrounding area of an abandoned antimony smelter in Southwest China[J]. *Environment International*, 2023, 174: 107897.
- [16] Sarwar N, Imran M, Shaheen M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 710–721.
- [17] Xu D M, Fu R B, Liu H Q, et al. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: a critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 124989.
- [18] Xiao R, Shen F, Du J, et al. Screening of native plants from wasteland surrounding a Zn smelter in Feng County China, for phytoremediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 162: 178–183.
- [19] Shi J D, Zhao D, Ren F T, et al. Spatiotemporal variation of soil heavy metals in China: the pollution status and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 871: 161768.
- [20] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690–700.
- [21] Hu B F, Shao S, Ni H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 114961.
- [22] Aponte H, Mondaca P, Santander C, et al. Enzyme activities and microbial functional diversity in metal(loid) contaminated soils near to a copper smelter[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779: 146423.
- [23] Shin W, Choung S, Han W S, et al. Evaluation of multiple PRPs' contributions to soil contamination in reclaimed sites around an abandoned smelter[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 314–321.
- [24] Ghayoraneh M, Qishlaqi A. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 180: 1–14.
- [25] Rahman Z, Singh V P. Bioremediation of toxic heavy metals (THMs) contaminated sites: concepts, applications and challenges[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(22): 27563–27581.
- [26] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111–126.
- [27] Wu J, Li J, Teng Y G, et al. A partition computing-based positive matrix factorization (PC-PMF) approach for the source apportionment of agricultural soil heavy metal contents and associated health risks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121766.
- [28] Norris G, Vedantham G, Wade K, et al. Positive matrix factorization (PMF) 5.0-fundamentals and user guide[M]. Washington: US Environmental Protection Agency, 2014.
- [29] Chiu G S. Handbook of environmental and ecological statistics[J]. *Journal of the American Statistical Association*, 2021, 116(533): 453–455.
- [30] Men C, Liu R M, Xu F, et al. Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 138–147.
- [31] Zahra A, Hashmi M Z, Malik R N, et al. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah: feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470–471: 925–933.
- [32] Fernandes H M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments[J]. *Environmental Pollution*, 1997, 97(3): 317–325.
- [33] Trujillo-González J M, Torres-Mora M A, Keesstra S, et al. Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 636–642.
- [34] Kang M J, Kwon Y K, Yu S, et al. Assessment of Zn pollution sources and apportionment in agricultural soils impacted by a Zn smelter in South Korea[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 475–487.
- [35] Stafilov T, Šajn R, Pančevski Z, et al. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 896–914.
- [36] Agency. U S E P. Risk assessment guidance for superfund: Volume III-Part A, process for conducting probabilistic risk assessment [R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, U.S Environmental Protection Agency, 2001. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part>.
- [37] Soto-Jiménez M F, Flegel A R. Childhood lead poisoning from the smelter in Torreón, México[J]. *Environmental Research*, 2011, 111(4): 590–596.
- [38] He J, Peng Z H, Zeng J Q, et al. Source apportionment and quantitative risk assessment of heavy metals at an abandoned zinc smelting site based on GIS and PMF models[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 336: 117565.
- [39] Hu Y A, Liu X P, Bai J M, et al. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9): 6150–6159.
- [40] Anaman R, Peng C, Jiang Z C, et al. Identifying sources and transport routes of heavy metals in soil with different land uses around a smelting site by GIS based PCA and PMF[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153759.

- [41] Sun Z H, Xie X D, Wang P, et al. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: a case study from a polymetallic mine in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 217–227.
- [42] Cong Y, Yu R L, Yan Y, et al. Source analysis of metals in the tea plant using linear correlation analysis combined with a lead-strontium isotope tracer[J]. *CATENA*, 2023, 229: 107194.
- [43] Jin Y L, O'Connor D, Ok Y S, et al. Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis[J]. *Environment International*, 2019, 124: 320–328.
- [44] Epa U. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide[M]. U.S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [45] Paatero P. The multilinear engine: a table-driven, least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model[J]. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 1999, 8(4): 854–888.
- [46] Muller G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969: 108–118.
- [47] Solgi E, Esmaili-Sari A, Riyahi-Bakhtiari A, et al. Soil contamination of metals in the three industrial estates, Arak, Iran[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 88(4): 634–638.
- [48] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843–853.
- [49] 中国环境监测总站. 中国土壤背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990:329–483.
- [50] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975–1001.
- [51] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 112–115.
- [52] 丁祥, 袁贝, 杜平, 等. 典型矿冶城市土壤重金属累积驱动因子研究和概率风险评估[J]. *地学前缘*, 2024, 31(2): 31–41.
- [53] 黄剑波, 姜登登, 温冰, 等. 基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估[J]. *环境科学*, 2023, 44(4): 2204–2214.
- [54] Sun J X, Zhao M L, Huang J L, et al. Determination of priority control factors for the management of soil trace metal(loid)s based on source-oriented health risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127116.
- [55] 中华人民共和国生态环境部. 建设用土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 生态环境部, 2019: 1–50.
- [56] Li X X, Liu H Y, Meng W, et al. Accumulation and source apportionment of heavy metal(loid)s in agricultural soils based on GIS, SOM and PMF: a case study in superposition areas of geochemical anomalies and zinc smelting, Southwest China[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 964–977.
- [57] Sierra C, Boado C, Saavedra A, et al. Origin, patterns and anthropogenic accumulation of potentially toxic elements (PTEs) in surface sediments of the Avilés estuary (Asturias, northern Spain)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 86(1/2): 530–538.
- [58] Vaněk A, Chrástný V, Komárek M, et al. Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 124: 176–182.
- [59] Shen F, Liao R M, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139: 254–262.
- [60] Baragaño D, Ratié G, Sierra C, et al. Multiple pollution sources unravelled by environmental forensics techniques and multivariate statistics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127413.
- [61] Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(2): 1106–1116.
- [62] Sun R G, Gao Y, Yang Y. Leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings and the subsequent migration and transformation characteristics in paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132792.
- [63] Liu J, Liu Y J, Liu Y, et al. Quantitative contributions of the major sources of heavy metals in soils to ecosystem and human health risks: a case study of Yulin, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164: 261–269.
- [64] Moynihan M, Peterson K E, Cantoral A, et al. Dietary predictors of urinary cadmium among pregnant women and children[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1255–1262.
- [65] Khan M A, Khan S, Khan A, et al. Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 1591–1605.

Heavy Metal(loid)s Source Apportionment and Ecological-health Risk Assessment of a Typical Non-ferrous Metal Smelting Plant

SHUAI Wangcai, LIU Wenqi, MA Liya, CAI Hongming, CHEN Jiubin, YUAN Wei

(School of Earth System Science, Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Elucidating the concentration and sources of heavy metals in soil at decommissioned smelting plant sites is important for future soil utilization and ecological function restoration. This study examines typical metal(loid)s (arsenic, cadmium, chromium, copper, mercury, nickel, lead, and zinc) in soils from the decommissioned Shenyang (China) non-ferrous metal processing factory site. Spatial distribution of metal(loid)s was characterized through inverse distance weighting interpolation and mathematical statistics. Sources of soil heavy metal(loid)s were also quantified using principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF) receptor models. The potential ecological risk index method and health risk assessment model was employed to assess ecological and health risks of these metals. Results indicated that the mean concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn were much higher than the background soil values in Liaoning Province, China. Notably, Cd and Cu levels were 44.57 and 34.97 times of the provincial background values, indicating severe contamination. Regions with As, Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd concentrations (excluding Hg and Cr) exceeding GB 36600—2018 standard need to be given special attention. Among the eight metal(loid)s, preliminary correlation and cluster analysis determined that As, Pb, and Zn derived from an identical source, and Cu, Hg, and Ni originated from another source. In addition, the source of Cd was related to the aforementioned sources, whereas Cr had a very different source from the other metals. Based on the PCA results, quantitative analysis via the PMF model suggested that heavy metal(loid)s in soils were primarily derived from zinc and copper smelting activities, fuel and auxiliary material emissions and natural sources. The ecological risk assessment shows that among the eight heavy metals at the research site, Cd from fuel and auxiliary materials posed a markedly elevated ecological risk and should be prioritized for prevention, control and remediation in the subsequent ecological restoration of the site. The health risk assessment indicates that metal(loid)s such as Pb and Cr emitted from fuel and auxiliary material pose an unacceptable carcinogenic risk to the local population, and therefore pollution control of heavy metals is required prior to the subsequent site development.

Keywords: heavy metal(loid); PMF; smelting plant; source apportionment; risk assessment