

DOI: 10.5846/stxb201809121963

刘胜然,王铁宇,汤洁,孟晶,何博,赵慧,肖荣波.典型城市单元的土壤重金属溯源方法与实证研究.生态学报,2019,39(4): - - .
Liu S R, Wang T Y, Tang J, Meng J, He B, Zhao H, Xiao R B. Source apportionment methods of soil heavy metals in typical urban units: an empirical study. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(4): - - .

典型城市单元的土壤重金属溯源方法与实证研究

刘胜然^{1,2}, 王铁宇^{2,3,*}, 汤洁¹, 孟晶^{2,3}, 何博^{2,3}, 赵慧^{2,3}, 肖荣波⁴

1 吉林大学新能源与环境学院, 长春 130012

2 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

3 中国科学院大学, 北京 100049

4 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

摘要:随着城市化进程的不断深入,土壤中重金属污染现状及其治理情况越来越受到重视,而查明污染源是有效治理污染的前提。源解析技术目前已广泛的应用于环境受体重金属来源解析实践中,总结了近年来土壤重金属成因分析的常用方法及原理,并提出了一种将多种方法相配合使用的方法体系。选取珠三角某市城郊农田作为研究对象,结果表明,Cd、Pb、Cu、Zn、As 存在含量超过国家农用地筛选值的情况,其中 Cd 超标率高达 60.1%。农业活动、工业生产、交通源和自然母质均对研究区土壤重金属的累积产生一定的贡献。正定矩阵因子分析法(PMF, Positive Matrix Factorization)模型模拟的 Cd、Ni、Zn 和 Hg 预测值与实测值线性拟合 r^2 均大于 90%,其余元素 r^2 均大于 60%,呈现出很好的相关性,满足研究需要。PMF 模型和铅同位素比值法计算得到的交通及农业对土壤 Pb 累积的贡献率之和分别为 86.0% 和 84.8%,PMF 模型和物质流分析法计算得到的农业对土壤 Cd 的贡献率分别为 86.7% 和 79.7%,结果均比较接近。结果表明正定矩阵因子法、同位素比值分析法,物质流分析法能很好的联用应用于土壤重金属源解析研究。

关键词:农田土壤; 重金属; 正定矩阵因子; 铅同位素; 物质流分析; 源解析

Source apportionment methods of soil heavy metals in typical urban units: an empirical study

LIU Shengran^{1,2}, WANG Tieyu^{2,3,*}, TANG Jie¹, MENG Jing^{2,3}, HE Bo^{2,3}, ZHAO Hui^{2,3}, XIAO Rongbo⁴

1 College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China

2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4 School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: With the deepening of urbanization, increasing attention has been paid to the status quo and control of heavy metal pollution in soil; however, identifying pollution sources is the premise of effective pollution control. Source analysis has been widely used to evaluate heavy metals in environmental receptors. In this paper, the common methods and principles of source analysis of soil heavy metals pollution in recent years are summarized, and a system combining various methods is proposed. A typical farmland in the Pearl River Delta was selected as a case area. The results indicated that (1) concentrations of Cd, Pb, Cu, Zn, and As in some soil samples were greater than the filter capacity of agricultural land according to the Soil Environmental Quality of China, especially cadmium, which reached 60.1%; and (2) the accumulation of heavy metals in soils was related to the overuse of fertilizers for industrial production, traffic pollution, and

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1800301,2017YFC0505702);国家自然科学基金项目(41877509,41571478);广东省应用型科技研发专项(2016B020240008)

收稿日期:2018-00-00; 修订日期:2018-12-25

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: wangty@rcees.ac.cn

soil parent material. (3) The results of the correlation analysis implied that the r^2 values of Cd, Ni, Zn, and Hg were more than 90%, and the r^2 values of other heavy metals were more than 60%, which indicates that there were significant correlations between the values of the measured and predicted heavy metals. (4) The contribution rates of the sum of transportation and agriculture to soil Pb accumulation through the PMF model and Pb stable isotope ratio method were 86.0% and 84.8%, respectively. The contribution rates of agriculture to soil Cd through the PMF model and material flow analysis were 86.7% and 79.7%, respectively. (5) The results indicate that the positive matrix factor, isotope ratio analysis, and material flow analysis methods can be well combined to study the source of heavy metals in soil.

Key Words: farmland soils; heavy metals; positive matrix factorization; lead isotope; material flow analysis; source apportionment

土壤是生物圈中最活跃的部分,极易受到各种人类活动(工业、农业、交通)所产生的污染的影响。而在土壤化学组成中重金属含量对土壤的理化性质影响最大,当重金属在土壤中大量累积时会导致土壤性质发生变化,使土壤肥力下降,更为严重的会导致重金属在食物链中富集,最终影响人类的健康^[1]。中国正处于快速城市化阶段,快速城市化不可避免的给土壤保护带来了极大的压力。根据全国土壤污染状况调查,土壤环境状况不容乐观。全国土壤总的点位超标率为 16.1%,其中无机污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%。土壤重金属的污染程度在不断加剧,但目前对土壤中重金属污染来源的认知尚不清晰。因此,探明土壤中重金属污染来源,对土壤重金属污染的防治、控制及保障农业生产安全具有重要意义。因此,应尽早开展各尺度上的土壤重金属污染的源解析研究,以明确土壤重金属中不同污染来源及其相对贡献,为重金属污染的风险监控与防治管理提供决策依据。

1 污染源解析方法概述

污染源解析技术是一种针对污染区域的对污染来源进行定性及定量研究的方法。污染源解析技术最初主要应用于大气颗粒物,目前,已经在沉积物、水、土壤等多种介质中得到了广泛应用^[2-5]。

污染源解析技术按研究对象的不同可以分为扩散模型与受体模型。其中扩散模型是以污染源为研究对象,其根据各污染源的污染物排放量、污染物的浓度、与环境受体空间距离,以及风向风速、温度等环境因素综合叠加各源对环境受体的影响程度,但由于排放清单的不确定性以及环境的多变性,因此模型预测的误差往往较大^[6]。而受体模型的研究对象是基于受污染的环境介质,通过分析环境介质的污染特征及污染源的污染特征,从而定性识别污染源并定量确定每一类污染源的贡献率。由于这种方法不受环境因素多变的限制,并且不依赖于排放源的排放条件,也不用考虑污染物的迁移过程,因此得到了更为广泛的应用^[7]。

受体模型按分析对象的区别可分为三类。第一类是以单一化学元素浓度为基础的单因子统计法,具有代表性的有元素浓度比值法、富集因子法。第二类是将多种化学元素浓度相结合的多参数统计法,具有代表性的有因子分析/多元线性回归分析法、主成分分析、正定矩阵因子法等。第三类是基于同位素测定的同位素比值分析法。

2 源解析方法体系及基本算法

现存的土壤重金属污染源解析的模型与方法有很多种,常用的方法包括同位素比值分析法、化学质量平衡法、主成分分析法、正定矩阵因子分析、地统计及污染空间分析法、富集因子法等。但由于各种方法都在存在各自的优势及局限性,而土壤环境污染问题往往是多种污染源共同导致的。多源并存普遍存在的情况给源解析带来诸多困难,单一的源解析方法往往难以保证污染源解析的准确性,因此需要多种方法联合使用,以提高源解析的准确性,增加源解析结果的可信度。

本文应用正定矩阵因子分析法、同位素比值分析法及物质流分析法对特定区域重金属污染进行源解析及

通量核算,建立了一套以三种方法为基础的源解析方法体系,为后续的案例实践及方法应用提供技术参考。具体步骤见图 1。

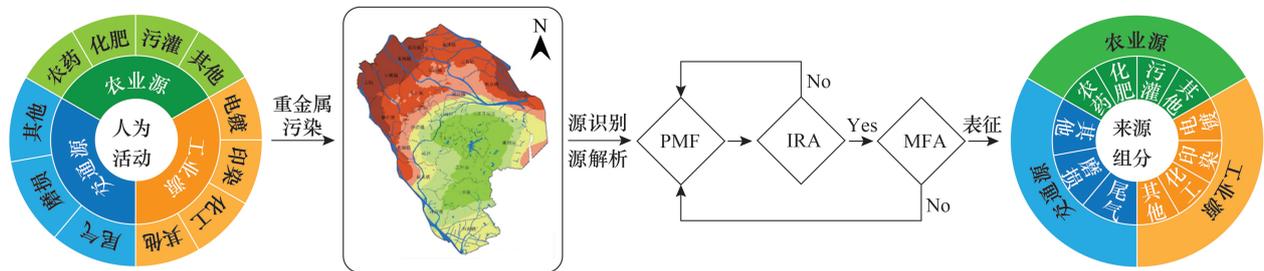


图 1 结合 3 种方法的源解析方法体系

Fig.1 Source appointment system of combining three methods

PMF: 正定矩阵因子分析法 Positive Matrix Factorization; IRA: 同位素比值分析法 Isotope Ratio Analysis; MFA: 物质流分析法 Material Flow Analysis

2.1 正定矩阵因子分析模型

正定矩阵因子分析法是美国环境保护署 (USEPA) 推荐使用的源解析方法之一,是一种基于因子分析原理的数据分析方法。其首先利用权重确定受体化学组分中的误差,再通过最小二乘法迭代确定污染源及其贡献比例,是目前广泛应用于大气、土壤和沉积物污染源解析的受体模型。其将原始浓度矩阵 E_{ik} 分解成两个因子矩阵即 A_{ij} 和 B_{jk} 以及一个残差矩阵 ε_{ik} , 方程如下:

$$E_k^i = \sum_{j=1}^p A_{ij} B_{jk} + \varepsilon_{ik} (i = 1, 2 \dots m; k = 1, 2 \dots n) \# \quad (1)$$

式中, E_{ik} 代表第 i 个样品第 k 个污染物的浓度, 即浓度矩阵; A_{ij} 代表第 i 个样品在第 j 个源中贡献, 即源分担率矩阵; B_{jk} 为第 k 个污染物在第 j 个源中贡献浓度, 即源成分谱矩阵; ε_{ik} 为随机误差。

PMF 主要通过多次迭代计算分解原始矩阵, 得到最优矩阵 A 和 B , 使目标函数达到最小值, 目标函数 Q 为:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n \left(\frac{\varepsilon_{ik}}{\sigma_{ik}} \right)^2 \# \quad (2)$$

式中, σ_{ik} 表示 E_{ik} 的不确定度。

当重金属浓度小于或等于相应的 MDL (方法检出限) 时, 不确定度的值为:

$$\text{Unc} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \# \quad (3)$$

当各个元素的浓度大于相应的方法检出限时, 不确定度的值为:

$$\text{Unc} = \sqrt{(\sigma \times c)^2 + (\text{MDL})^2} \# \quad (4)$$

式中, σ 为相对标准偏差; c 为元素浓度; MDL 为方法检出限。模型计算结果通过信噪比 (S/N), 相关系数 (r) 和 Q 值进行综合评估。

2.2 同位素比值解析法

由于稳定性同位素具有在同源污染物中相对固定的组成, 分析结果精确稳定、且在迁移与反应过程中组成稳定的特点, 已被广泛应用于环境污染事件的仲裁及环境污染物的来源分析研究当中。目前广泛应用于重金属源解析中的金属同位素有铅、汞、镉等, 其中铅同位素是应用最为广泛且技术最为成熟的同位素。汞在自然界中共有 7 个稳定同位素, 分别是 ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 、 ^{204}Hg 。燃煤电站汞排放被认为是最大的人为汞释放源, 因此汞同位素通常被应用于燃煤溯源研究, 但值得注意的是由于汞在环境中性质不稳定, 易引起汞同位素发生改变^[8]。镉在自然界中共有 8 种同位素, 分别是 ^{106}Cd 、 ^{108}Cd 、 ^{110}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{112}Cd 、 ^{113}Cd 、 114

Cd、 ^{116}Cd , 镉作为新兴的环境污染示踪剂有巨大的潜力, 与此同时也面临着一些亟待解决的问题: Cd 同位素标准样品不统一、存在多种同质异位素与离子团的干扰、地球样品中 Cd 同位素质量分馏较小等问题等^[9]。铅在自然界中共存在 4 种同位素, ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{204}Pb 。其中前三种为放射成因同位素, ^{204}Pb 的半衰期为 $1.4 \times 10^{17} \text{ a}$, 远大于地球的年龄 ($4.6 \times 10^9 \text{ a}$), 因此可看作是稳定的同位素。而由于铅同位素分子质量较大, 同位素分子之间质量差小, 几乎不产生同位素分馏, 因此铅同位素比率可以当作含铅物质的一种指纹^[10]。铅同位素组成有多种表示方法, 如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等^[11]。在污染源示踪定量解析方面, 国内外学者也进行了大量研究, 最常见的是利用铅同位素组成多元混合模型, 可定量解析污染来源。传统的二元、三元模型仅针对 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 进行分析, 尽管能应对大部分情况但对于多源情况往往没有很好地解决办法。本文拟引入 ^{204}Pb 进行源解析, 以期待得到更为精确的结果^[12]。

$$\left(\frac{206}{207}\right)_{c,i} = \sum_{j=1}^n k_{x,i} \left(\frac{206}{207}\right)_x \quad (5)$$

$$\left(\frac{204}{206}\right)_{c,i} = \sum_{j=1}^n k_{x,i} \left(\frac{204}{206}\right)_x \quad (6)$$

$$\left(\frac{208}{206}\right)_{c,i} = \sum_{j=1}^n k_{x,i} \left(\frac{208}{206}\right)_x \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^n k_{x,i} = 1, 0 < k_{x,i} < 1 \quad (8)$$

式中, $(206/207)_{c,i}$, $(204/206)_{c,i}$, $(208/206)_{c,i}$ 代表了采样点 i 的 3 种同位素比值模拟值; $(206/207)_x$, $(204/206)_x$, $(208/206)_x$ 代表了第 x 种特征污染物的 3 种同位素比值; $k_{x,i}$ 代表第 x 个特征污染物对第 i 个采样点的贡献质量分数。

采用如下公式解析每个点的特定污染源贡献率:

$$F(k_{x,i}) = \min \sum \left\{ \left[\left(\frac{206}{207}\right)_{c,i} - \left(\frac{206}{207}\right)_i \right]^2 + \left[\left(\frac{204}{206}\right)_{c,i} - \left(\frac{204}{206}\right)_i \right]^2 + \left[\left(\frac{208}{206}\right)_{c,i} - \left(\frac{208}{206}\right)_i \right]^2 \right\} \quad (9)$$

式中, $(208/206)_i$ 、 $(206/207)_i$ 、 $(204/206)_i$ 分别代表采样点 i 的三种同位素比值的实测值。

2.3 物质流分析法

物质流分析是指以物质质量来度量发展水平, 通过建立相应的指标体系或模型, 对物质的投入输出进行量化分析, 对人类活动对环境的影响进行评价, 并揭示不同时空尺度资源的流动特征和利用效率的一种方法。不同于排放清单法的是其关注的是从生产到废弃的全周期的物质流动情况, 而不仅仅是针对排放阶段, 因此更能为管控措施制定提供依据。

物质流分析目前主要应用于全球及国家层面, 而针对城市及区域的研究极少^[13]。区域层面物质流分析的理论框架和国家层面是基本一致的, 关键是所涉及指标和数据的来源较复杂, 本文拟采用实测、物料平衡、模型间接估算、文献参考、走访企业、问卷调查等多方法结合获取数据。

针对重金属的物质流分析, 按重金属的生产使用过程可将其周期分为矿石开采、矿石开采、金属冶炼、产品加工、产品使用、处理回收五部分^[14]。目前主流的计算公式见表 1。

2.4 不同方法的对比分析

上述 3 种方法都在存在各自的局限性, 正定矩阵因子法需预先假定污染因子数目, 同位素比值法仅有铅的应用较广, 而物质流分析又无法根据环境受体精准分析, 随着土壤环境污染问题不断加剧且污染源复杂多样, 单一源解析方法往往难以保证定量解析污染源的准确性, 因此需要多种方法联合使用, 以提高源解析的准确性, 增加源解析结果的可信度。表 2 为 3 种方法的对比分析结果。

表 1 金属物质流分析主要公式

Table 1 Main formulas for metal material flow analysis

流与储量 Flows and stock	过程 Process	公式 Formula	参数含义 Parameter implication
贸易流 Trade flow	矿石开采 金属冶炼 产品加工	$F_i^{\text{import}} = \sum_{s=1}^n Q_{i,s}^{\text{import}} C_{i,s}$ $F_i^{\text{export}} = \sum_{s=1}^n Q_{i,s}^{\text{export}} \times C_{i,s}$	$Q_{i,s}^{\text{import}}$: 产品 s 在过程 i 的进口量 $Q_{i,s}^{\text{export}}$: 产品 s 在过程 i 的出口量 $C_{i,s}$: 过程 i 中产品 s 的金属含量
输入流 Input flow	矿石开采 金属冶炼 产品加工 产品使用 处理回收	$F_{CP\&AP}^{\text{input}} = F_{OM\&OD}^{\text{output}}$ $F_{MA}^{\text{input}} = F_{CP\&AP}^{\text{output}}$ $F_U^{\text{input}} = F_{MA}^{\text{output}}$ $F_{WM\&R}^{\text{input}} = F_U^{\text{output}}$	$OM\&OD$: 矿石洗选 $CP\&AP$: 金属冶炼加工 MA : 产品加工 U : 产品使用 $WM\&R$: 废弃物处理及回用
输出流 Output flow	矿石开采 金属冶炼 产品加工 产品使用	$F_{OM\&OD}^{\text{output}} = F_{OM\&OD}^{\text{input}} \times (1 - R_{OM\&OD}^{\text{loss}})$ $F_{CP\&AP}^{\text{output}} = F_{CP\&AP}^{\text{output}(\text{met})} + F_{CP\&AP}^{\text{output}(\text{con})}$ $F_{MA}^{\text{output}} = \sum_t Q_{MA,t}^{\text{output}} \times C_{MA,t}$ $F_{U,t}^{\text{output}} = \sum_t Q_{U,t}^{\text{output}} \times p_t$	$R_{OM\&OD}^{\text{loss}}$: 矿石洗选阶段的损失因子 met : 金属 con : 化合物 p_t : 生命周期分布函数
排放流 Discharge flow	矿石开采 金属冶炼 产品加工 产品使用	$F_i^{\text{loss}(\text{soil})} = F_i^{\text{loss}} - F_i^{\text{loss}(\text{water})} - F_i^{\text{loss}(\text{air})}$ $F_i^{\text{loss}} = F_i^{\text{input}} \times R_i^{\text{loss}}$	F_i^{loss} : 过程 i 的总排放量 R_i^{loss} : 过程 i 的排放因子
储量 Stock	产品使用	$\Delta S_{U,t}^{\text{inuse}} = F_{U,t}^{\text{input}} - \Delta S_{U,t}^{\text{output}}$	$\Delta S_{U,t}^{\text{inuse}}$: 储量变化量

表 2 各方法的优缺点及应用

Table 2 Advantages and disadvantages of each method and its application

类别 Categories	优势 Advantages	劣势 Disadvantages	案例 Cases	文献 Literature
正定矩阵因子法 Positive matrix factorization	不需要测量源成分谱 源成分谱和源贡献率非负 限定	需预先假定污染源数目 需根据图谱规律判断污染源型	分析了中国西北地区的重金属来源, 确定并量化了三种人为来源	[15]
利用权重可以消除主成分分析中数据的不确定性以及异常值的影响			量化了农业源、降尘源、工业源和背景源, 降尘和工业、农业生产对土壤重金属累积的贡献比较明显	[16]
同位素比值分析法 Isotope ratio analysis	具有较高的辨别污染源能力 需求样本数量较少, 测量精度高	仅几种金属有应用, 且仅 Pb 较为成熟 需要测量源成分谱	将排放清单法与同位素比值法相结合, 对重金属污染源分配	[2]
物质流分析法 Material flow analysis	从宏观上观察流动路径并为管控措施提供可视化建议	结果存在较大不确定性 无法针对受体进行分析 小尺度数据难以获取	针对中国锂电池迅速兴起的现状, 分析了 2017 年中国锂电池的物质流	[17]

3 方法应用案例

3.1 研究区基本概况及重金属描述性统计

研究区位于珠三角某市, 在过去 20 年经历了快速的城市化与工业化发展。该市地形以平原为主, 地势中部高亢, 四周平坦, 平原地区自西北向东南倾斜。气候属亚热带季风气候区, 具有四季分明、温暖湿润、雨量集中的特点。随着城市化的快速发展及人口的不断集中, 城市土地利用方式的急剧转变显著影响着城市的土壤

环境。城郊的农田即面临着原来农业源重金属的输入问题,又面临着新兴的工业对土壤的污染问题。经前期调查,该区域土壤条件适合各类农作物的生长,常年进行高密度和高强度农业种植活动,研究区内无大型工矿企业但存在特色的电镀工业园区及印染工业园区。根据前期土壤质量调查,该市存在部分重金属超标的情况。

根据研究区农田分布情况,采用随机与均匀、均匀与加密的样点布设原则设置了 105 个表层采样点见图 2。

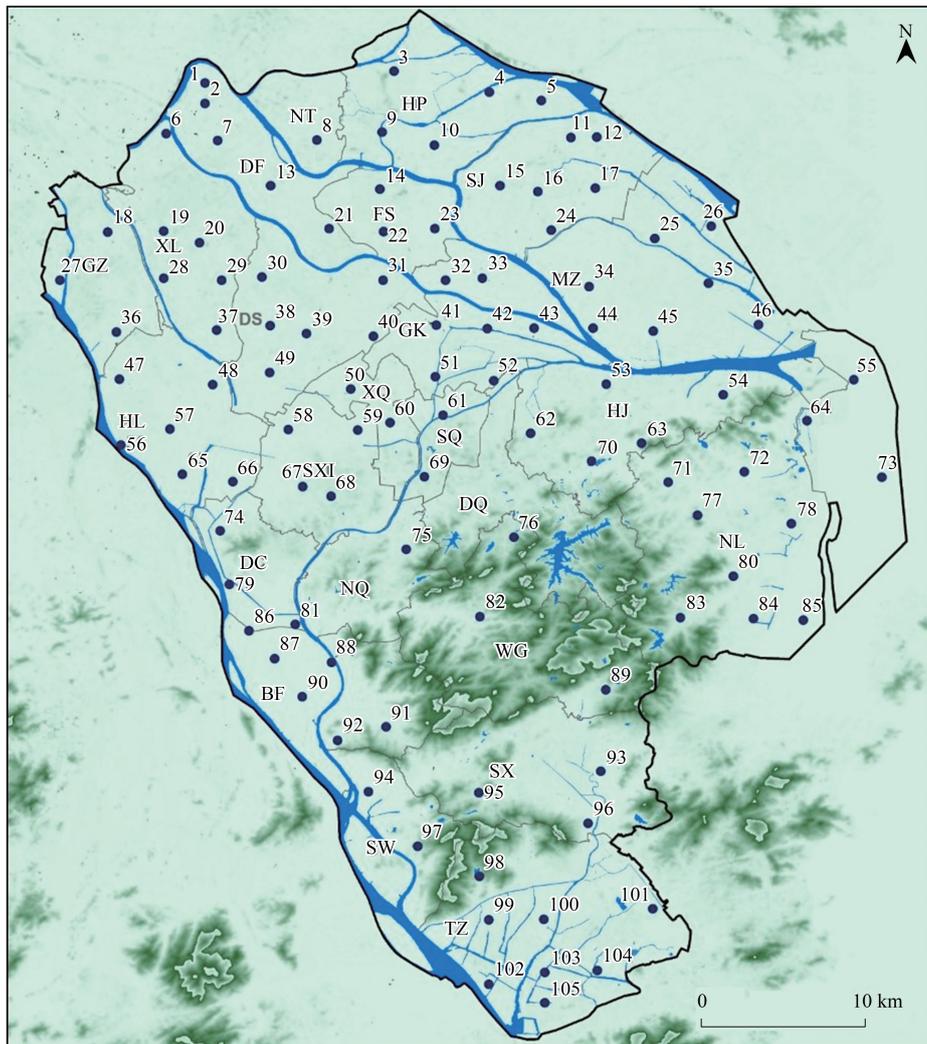


图 2 采样点空间分布图

Fig.2 Spatial distribution of sampling points

研究区内土壤类型为赤红壤,土地利用类型均为农田土壤。每个样点按照梅花采样法,分别取 0—20 cm 表层土壤样品 5 个,并按四分法将其均匀混合,制成 1 kg 左右土壤样品装入自封袋中。将其自然晾干后去除碎片、砾石和植物的根等杂物,然后用研钵磨碎,分别过 10 目和 100 目的筛,并将其干燥保存。7 种重金属测试采用的是《土壤环境监测技术规范(HJ/T166-2004)》中推荐的自选等效方法。金属汞采用的是 USEPA 7473 的检测方法。质量控制样品回收率均处于 70%—125% 之间,检测过程中所使用的内标物质 Ge 的响应值介于 70%—130% 之间,满足要求。检测全过程保证每 20 样品回测标准曲线,满足测定结果的浓度在标准浓度的 90%—110% 范围内。具体检测结果见表 3。

表 3 重金属浓度统计汇总

Table 3 Statistical summary of heavy metal concentration

统计量 Statistical / (mg/kg)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
平均值 Average value	37.22	30.07	41.98	110.59	18.43	0.39	43.81	0.13
极大值 Maximum value	84.62	56.00	125.05	201.39	89.92	0.92	160.07	0.52
变异系数 Coefficient of variation	49.65%	48.99%	48.12%	36.23%	64.62%	51.28%	42.62%	69.23%
筛选值* Screening value* (pH≤5.5)	150	60	50	200	40	0.3	70	1.3
筛选值* Screening value* (5.5<pH≤6.5)	150	70	50	200	40	0.3	90	1.8
筛选值* Screening value* (6.5<pH≤7.5)	200	100	100	250	30	0.3	120	2.4
筛选值* Screening value* (pH>7.5)	250	190	100	300	25	0.6	170	3.4

* 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018)

Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 Hg 区域平均含量分别为 37.22、30.07、41.98、110.59、18.43、0.39、43.81、0.13 mg/kg。区域内土壤以微酸性为主,pH 值均值为 6.47,其中 pH 值小于 5.5 的样点共用 24 个,占比 23.8%;pH 值于 5.5–6.5 的样点共有 19 个,占比 18.1%;pH 值于 6.5–7.5 的样点共有 44 个,占比 41.9%;pH 值大于 7.5 的样点共有 18 个,占比 17.2%。与农用地土壤污染风险筛选值相比,Cd、Cu、As、Pb 存在超过农用地筛选值的情况,其超标率分别为 60.1%、19.0%、8.5%、4.76%,其他元素的极大值小于标准。从频数分布情况来看,Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 Hg 变异系数均较高,表明表层土壤重金属可能受到一部分外源输入的影响。

研究区内土壤 Cd 平均浓度为 0.39 mg/kg,最大值达 0.92 mg/kg,而区域内 Cd 的本底值仅为 0.034 mg/kg^[18]。Cd 是该区域土壤的主要污染物,人为活动对于 Cd 的累积起到了重要的作用,既存在现有农业源的输入问题,又面临着新兴工业对土壤的多源输入问题。因此,有必要采用多种方法对 Cd 的来源进行深入研究。

3.2 基于正定矩阵因子解析金属来源解析

利用 PMF 模型进行分析,在综合考虑模型信噪比(S/N), Q_{Robust}/Q_{True} 和 r^2 等观测值下,该研究区样点各种重金属源成分谱及贡献率见表 4。

表 4 正定矩阵因子法解析出的各源成分谱及其贡献率

Table 4 Source contribution for different elements by positive matrix factorization

元素 Element	源成分谱/(mg/kg) Source component spectrum				源贡献率/% Source contribution rate/%			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Cr	9.56	23.94	0.11	2.45	26.5	66.4	0.3	6.8
Ni	19.99	7.19	0.21	1.89	68.2	24.6	0.7	6.5
Cu	21.16	13.83	0.23	4.79	52.9	34.6	0.6	12.0
Zn	83.40	0.15	22.82	3.14	76.1	0.1	20.8	2.9
As	0.00	14.69	0.77	0.79	0.0	90.4	4.7	4.9
Cd	0.32	0.007	0.016	0.026	86.7	1.9	4.3	7.1
Pb	14.29	5.89	21.93	0.00	33.9	14.0	52.1	0.0
Hg	0.0001	0.0000	0.014	0.1123	0.1	0.0	11.1	88.8

Cd、Zn、Ni、Cu、Pb 在因子 1 有较高的浓度值,本研究采集样品主要为农田土壤,其常年进行蔬菜生产等农业活动,据对该农药化肥调查取样结果表明,Cd、Ni、Pb 含量普遍偏高,其中 Cd、Pb 的平均含量远超过《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》(GBT23349-2009)。Cu 和 Zn 的积累主要与牲畜粪便有关^[19-20],因为这两种金属常作为肠道的抗菌剂和断奶后擦洗的添加剂^[21]。由于畜禽粪便的大量产生,粪便农用是当地农业的常见做法,可导致农田土壤中的铜和锌富集。在研究区,农业是农民收入的主要来源,大量的肥料,杀虫剂和动物粪便的使用会导致高浓度的重金属累积。因此,因子 1 可定义为农业源。

As、Cr、Ni 在因子 2 有较高的浓度值,其贡献率分别高达 90.4%、66.4%、24.6%。As 的主要来源是煤的燃

烧,燃煤对 As 的累积影响十分显著^[22]。研究区内有众多工业园区,能源消耗巨大,该市年原煤消耗量高达 142.1 万吨。而 Cr、Ni、Cu 是典型的电镀合金污染产物,合金制造厂电镀厂等产的废水废渣经过多重途径进入土壤表层^[23]。根据对当地污水处理厂的调查,Cr、Ni 的出水存在部分超标情况。因此,因子 2 可视为工业源。

Pb、Zn 在因子 3 上有较高的贡献率,其他元素对因子 3 的贡献率均小于 15%。铅是交通排放的主要标志^[24],这是由于燃料燃烧以及催化剂铅的排放,机动车辆,农业机械普遍排放含铅的废气,通过多途径传输造成土壤污染。虽然自 2000 年以来禁止生产,销售和使用含铅汽油,但含铅柴油和劣质汽油的使用以及重金属的难降解性,使得土壤中的铅积累仍然存在。汽车的轮胎磨损是锌的主要来源,轮胎磨损后的含锌粉尘与大气尘埃一起进入表层土壤^[25],从而造成土壤中锌的累积。综上,推断因子 3 为交通源。

Hg 在因子 4 上有很高的贡献率,高达 88.8%,远远高于其他因子的贡献率,其他元素对因子 4 的贡献率均小于 15%,所以 Hg 为因子 4 的标识元素。该研究区 Hg 的平均值为 0.13 mg/kg,背景值为 0.08 mg/kg^[18],都远小于农用地土壤筛选值 1.3 mg/kg 的限值。因此,推断因子 4 应当是自然背景母质的影响。

3.3 基于铅同位素验证正定矩阵因子分析结果

为进一步确定重金属镉的污染来源,本文应用同位素比值法来验证正定矩阵因子的分析结果,研究区域内的土壤、汽车尾气、工业污泥、农业化肥等 Pb 同位素比值($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 如图 3 所示。

本研究采集的样品中,土壤 Pb 同位素比值 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分别为 0.0527—0.0541、1.1796—1.2057、2.0610—2.0927。铅同位素比值范围相对较窄,说明该市表层土壤中 Pb 来源比较统一。土壤样品和灰尘样品及底泥样品的铅同位素比值有较大区别,说明三种样品的铅源可能不同。对于特征标识物的选择,根据当地的工农业实际现状,选择了具有代表性的工业污泥、化肥、汽车尾气及剖面底部土壤作为标识物。各特征标识物的铅同位素比值见表 5。

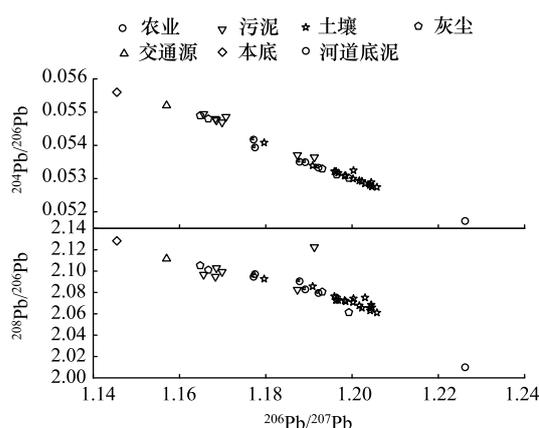


图 3 铅同位素组成及可能的来源

Fig.3 Pb isotopic composition and possible sources of samples

表 5 特征标识物的铅同位素比值

Table 5 Lead isotope ratios of characteristic markers

特征标识物 Characteristic pollutants	204/206	206/207	208/206
农业源 Agricultural source	0.0517	1.2262	2.0099
交通源 Traffic source ^[12]	0.0552	1.1570	2.1116
污泥 Sludge	0.0548	1.1683	2.0948
本底值 Background value	0.0556	1.1454	2.1283

将实测数据及特征标识物数据输入 Matlab R2014b, 带入公式(9)以求得最优解。计算得到每个样品的不同污染源的贡献率,结果见图 4。

由图 4 可知,农业源和交通源是当地铅污染的主要来源,其平均质量分数之和占总铅污染的 80% 以上。这是由于本研究关注的主要为农田土壤,该区域常年进行高密度和高强度农业种植活动,2015 年年使用氮肥、磷肥、钾肥、复合肥分别可达 10282 t、3035 t、6022 t 及 11679 t。对于交通源,虽然在中国现已禁止使用含铅汽油,但高的铅污染贡献比例说明柴油和低质量的无铅汽油造成了铅的释放。工业源贡献普遍较低,这与当地健全的污水处理装置及危险废物处置措施有很大关系。

对于当地土壤,农业源对铅污染的贡献比例为 44.1% 大于交通源的 40.7%。而对于灰尘和底泥,交通源的贡献率则均大于农业源,说明当地土壤的铅污染主要来源于农业,而灰尘及底泥中的铅污染主要来源于交

通。灰尘中不同样品的质量分数有较大的方差,但土壤和底泥样品方差较小,表明土壤及底泥铅污染组成相对稳定,而灰尘样品易受周边地区人为活动的影响。

Pb 稳定同位素比值法计算出的交通和农业对 Pb 累积贡献率之和为 84.8%,这与 PMF 模型得出的 86.0%的结果大致相符,验证了 PMF 模型源解析结果的准确性。

3.4 基于物质流分析法核算通量及验证源解析结果

研究区是快速城市化的城市,其产业环节并不包含矿石开采行业及金属冶炼行业,因此物质流分析过程从产品加工开始进行,因研究尺度较小,所需数据的来源包含实测,统计年鉴、文献、企业调研、问卷调查等。其中实测数据包括研究区内灰尘、污水处理厂出水和脱水污泥、河道河涌底泥等环境介质的镉浓度。统计年鉴数据包括含金属镉的购进量、年煤炭消耗量、年化肥消耗量、年旅客周转量、年货物周转量等。企业调研数据包括年五金件产量、年纺织品产量等。文献数据包括年灰尘沉降量、年农田灌溉水量、农业源重金属介入系数、煤炭含镉量、煤炭镉排放系数、不同车型各组件平均耗损量及镉含量、合金及镍镉电池回收率等^[2, 26-34]。

因为本研究关注的重点是农田土壤,利用如下公式进一步细化,以更好地分析金属镉是如何进入土壤的。

(1) 对于交通源重金属镉排放:

$$M = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q Z_j L_i C_j \# \quad (10)$$

式中, M 为交通源镉排放总量; p 为车型数; q 为机动车各组件部分; Z 为机动车各组件部分的耗损量; L 为不同车型机动车的总行驶里程数; C 为汽车组件部分的重金属含量。

(2) 对于农业源重金属镉排放:

$$F = \sum_{i=1}^n M_i C_i \times \partial \# \quad (11)$$

式中, F 代表农药化肥镉输入总量; M_i 代表第 i 种农药化肥使用量; C_i 代表第 i 中农药化肥重金属镉含量; ∂ 代表介入系数。

(3) 对于因大气沉降而进入农田的重金属镉:

$$Q = D \times M \times C \# \quad (12)$$

式中, D 代表单位面积年沉降量; M 代表农田区域面积; C 代表灰尘中重金属镉的含量。

(4) 对于因灌溉而进入农田的重金属镉:

$$L = P \times M \times C \# \quad (13)$$

式中, C 代表由河道进入农田的灌溉水的镉浓度; P 代表单位面积农田平均灌溉需水量; M 代表总农田面积。

最终得到的重金属镉物质流分析结果见图 5。

由图 5 我们可以得知,该市是贸易加工型城市,其主要的镉流来源于贸易,流入农田土壤的金属镉主要来源于使用环节。而为了细化进入农田土壤的金属镉来源,仅考虑使用过程及传输过程以环境介质为受体的源-汇关系见图 6。

图 6 中 A、B、C、D、E、F、G 分别代表工业源、燃煤源、交通源、农业源、水体、大气、土壤。由图 6 可以看出,工业、燃煤、农业、交通等污染源对水体、大气、土壤等环境介质输入了大量的镉。其中工业源输入主要集中在大气,这是由于当地相对健全的污水处理及危险废物处置措施。经前期调研可知,该市污水处理厂出水中镉

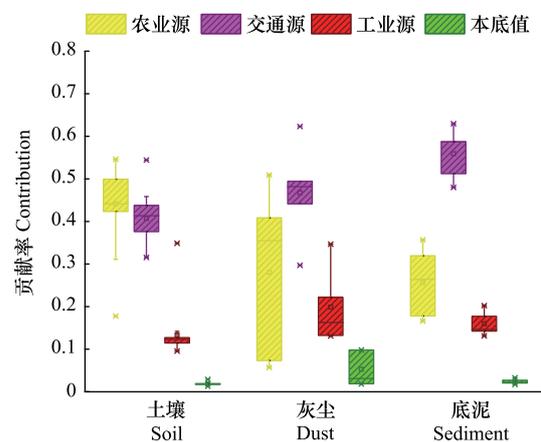


图 4 土壤、灰尘、底泥中不同污染源的贡献分数

Fig.4 Mass proportion of different pollution sources in soil dust and sediment

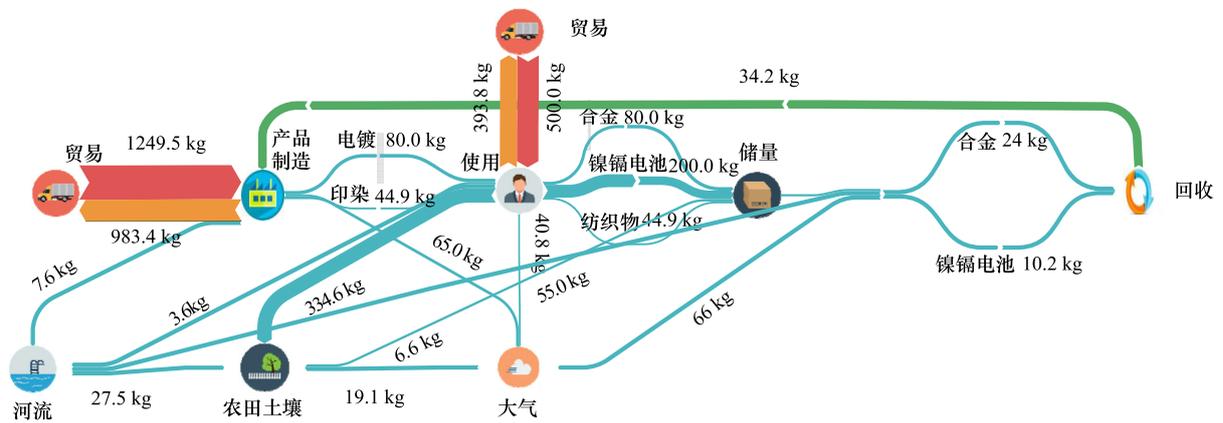


图 5 珠三角某市金属镉物质流分析图

Fig.5 Analysis of cadmium flow in a Pearl River Delta city

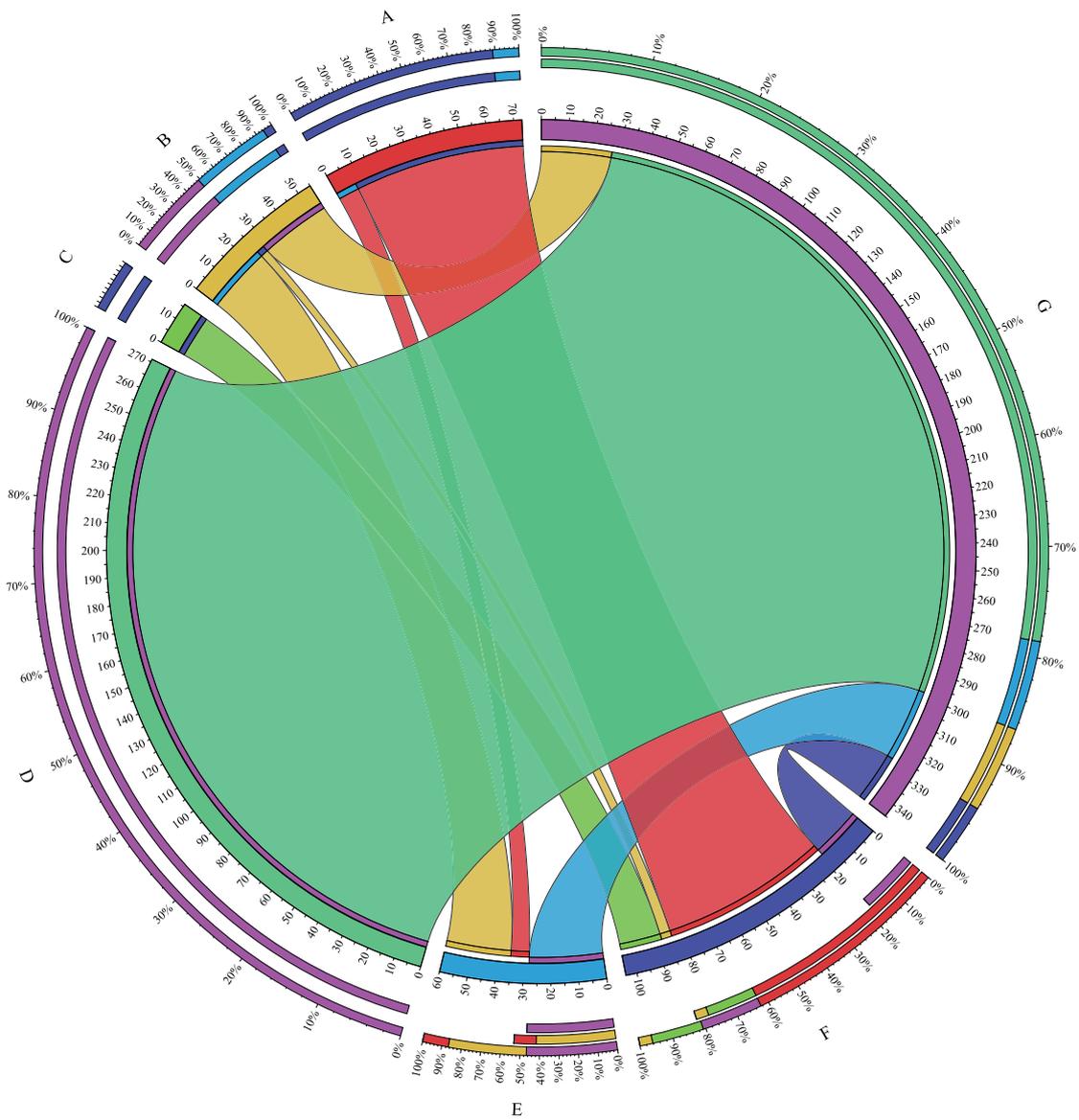


图 6 重金属镉源-汇关系

Fig.6 Source and sink relationship of heavy metal cadmium

均未达到检出限并且全部污泥经危废公司转移至临近城市处理。对于燃煤源,由于除尘设施的日渐完善,越来越少的污染物经大气排放,对于交通源,本文仅考虑其对大气的排放,其对大气的贡献为 16.04 kg,并不是主要的贡献源。土壤中镉的来源约 79.7%是由于农业活动造成的,这一结果与 PMF 结果相似,进一步验证了 PMF 源解析结果的准确性。

3.5 方法应用比对分析

由于多种方法共同应用于土壤重金属源解析是未来源解析的趋势^[35],本文采取了三种不同的污染溯源方法。根据不同溯源方法比对分析发现:正定矩阵因子法计算得出农业源对于镉的贡献为 86.7%,物质流分析法计算得出土壤中镉约 79.7%来源于农业,针对重金属镉解析结果类似。铅同位素比值法与正定矩阵因子法分别对当地铅污染进行了分析,一致得出铅污染的主要来源是农业源及交通源的叠加。正定矩阵因子法基于受体分析、同位素比值法基于同位素分析、物质流方法则从流量-存量的宏观角度进行分析,三种不同溯源方法得到了相似的结论。

4 结论

区域内 Cd、Pb、Cu、As 存在超过农用地污染风险筛选值的情况,其中 Cd 的超标率高达 60.1%,表明重金属在表层土壤中产生了一定累积。

通过正定矩阵因子解析法得出 4 个污染源:农业源、交通源、工业源、背景源对 Cd 的贡献分别为 86.7%、1.9%、4.3%、7.1%。铅同位素分析法与正定矩阵因子法计算得出的交通及农业对土壤 Pb 污染的贡献率之和分别为 86.0%和 84.8%,验证了正定矩阵因子法解析的准确性,Cd 物质流分析结果也与以上两种方法结果基本相符。

PMF 模型不需要确定源成分谱,操作方便易行,可以较快地判断出不同污染来源;同位素比值法在确定源成分谱的基础上能够更为精确地解析污染源;物质流分析方法能在宏观上定量核算并验证源解析结果。因此,三种方法联用。因此,正定矩阵因子法、同位素比值分析法,物质流分析法三种方法的联用,可以更好地应用于未来土壤重金属源解析研究中。

参考文献 (References):

- [1] Park E J, Kim D S, Park K. Monitoring of ambient particles and heavy metals in a residential area of Seoul, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 137(1/3): 441-449.
- [2] Chen L, Zhou S L, Wu S H, Wang C H, Li B J, Li Y, Wang J X. Combining emission inventory and isotope ratio analyses for quantitative source apportionment of heavy metals in agricultural soil. *Chemosphere*, 2018, 204: 140-147.
- [3] Yalcin M G, Ilhan S. Multivariate analyses to determine the origin of potentially harmful heavy metals in beach and dune sediments from Kizkalesi coast (Mersin), Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2008, 81(1): 57-68.
- [4] Zhou J, Ma D S, Pan J Y, Nie W M, Wu K. Application of multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in sediment and waters: a case study in Yangzhong, China. *Environmental Geology*, 2008, 54(2): 373-380.
- [5] 方冬青,魏永杰,黄伟,蔡天骐,张阳,刘庆阳,张元勋.北京市 2014 年 10 月重霾污染特征及有机碳来源解析. *环境科学研究*, 2016, 29(1): 12-19.
- [6] Budiansky S. Dispersion modeling. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14(4): 370-373.
- [7] Jiang Y X, Chao S H, Liu J W, Yang Y, Chen Y J, Zhang A C, Cao H B. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 2016, 168: 1658-1668.
- [8] 苏鹏,陆达伟,杨学志,王伟超,刘倩,江桂斌.非传统稳定同位素在大气颗粒物溯源中的应用. *中国科学:化学*, 2018, 48(10): 1163-1170.
- [9] 魏荣菲,郭庆军,杨俊兴,朱光旭,张晗芝, Peters M, 王春雨,万鹰昕.镉同位素技术在环境科学研究中的应用进展. *生态学杂志*, 2014, 33(2): 525-536.
- [10] 朱赖民,张海生,陈立奇.铅稳定同位素在示踪环境污染中的应用. *环境科学研究*, 2002, 15(1): 27-30.
- [11] 赵多勇,郭波莉,魏益民,魏帅.重金属污染源解析研究进展. *安全与环境学报*, 2011, 11(4): 98-103.

- [12] Yu Y, Li Y X, Li B, Shen Z Y, Stenstrom M K. Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 764-772.
- [13] Chen W Q, Graedel T E. Anthropogenic cycles of the elements; a critical review. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8574-8586.
- [14] Shi Y L, Chen W Q, Wu S L, Zhu Y G. Anthropogenic cycles of arsenic in mainland China; 1990-2010. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1670-1678.
- [15] Guan Q Y, Wang F F, Xu C Q, Pan N H, Lin J K, Zhao R, Yang Y Y, Luo H P. Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: a case study in Hexi Corridor, northwest China. *Chemosphere*, 2018, 193: 189-197.
- [16] 董騷睿, 胡文友, 黄标, 刘刚, 瞿明凯, 邝荣禧. 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. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 2103-2111.
- [17] Hao H, Liu Z W, Zhao F Q, Geng Y, Sarkis J. Material flow analysis of lithium in China. *Resources Policy*, 2017, 51: 100-106.
- [18] 许炼烽, 刘腾辉. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异. *华南农业大学学报*, 1996, 17(4): 58-62.
- [19] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, Carlton-Smith C, Chambers B J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Water and Environment Journal*, 2006, 20(2): 205-219.
- [20] Liang J, Feng C T, Zeng G M, Gao X, Zhong M Z, Li X D, Li X, He X Y, Fang Y L. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 681-690.
- [21] Holm A. *E. coli* associated diarrhoea in weaner pigs; zinc oxide added to the feed as a preventive measure//Proceedings of the International Pig Veterinary Society. Congress, Lausanne, Switzerland: IPVS, 1990: 154-154.
- [22] 田贺忠, 曲益萍. 2005 年中国燃煤大气砷排放清单. *环境科学*, 2009, 30(4): 956-962.
- [23] Lindström M. Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 126(3/4): 363-383.
- [24] Arditsoglou A, Samara C. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere*, 2005, 59(5): 669-678.
- [25] Monaci F, Moni F, Lanciotti E, Grechi D, Bargagli R. Biomonitoring of airborne metals in urban environments; new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*, 2000, 107(3): 321-327.
- [26] Legret M, Pagotto C. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of the Total Environment*, 1999, 235(1/3): 143-150.
- [27] 粮食增产背后土壤污染隐忧: 65%农药排入环境中. (2013-04-14). <http://finance.sina.com.cn/china/20130414/231215142480.shtml>.
- [28] 郑国江. 浅谈欧盟电器指令对我国机电产品出口的影响. *时代经贸*, 2006, 4(5): 7-8.
- [29] 李学洋. 生态纺织品中有害物质的检测及涂层织物成分分析的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [30] Huang K, Li J, Xu Z M. Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries. *Waste Management*, 2010, 30(11): 2292-2298.
- [31] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, Wei D P, Zhu Y G. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2524-2530.
- [32] Tian H Z, Liu K Y, Zhou J R, Lu L, Hao J M, Qiu P P, Gao J J, Zhu C Y, Wang K, Hua S B. Atmospheric emission inventory of hazardous trace elements from China's coal-fired power plants--temporal trends and spatial variation characteristics. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3575-3582.
- [33] Matsuno Y, Hur T, Fthenakis V. Dynamic modeling of cadmium substance flow with zinc and steel demand in Japan. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 61: 83-90.
- [34] Huang H X, Shu-Tian L i, Xiang-Lin L i, Yao J, Cao W D, Wang M, Liu R L. Analysis on the status of organic fertilizer and its development strategies in China. *Soil & Fertilizer Sciences in China*, 2006.
- [35] Yang Y, Christakos G, Guo M W, Xiao L, Huang W. Space-time quantitative source apportionment of soil heavy metal concentration increments. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 560-566.