

苏南典型工农业交错区土壤铅富集特征及源解析

——基于 PCA-PMF 方法

王 成^{1*}, 赵艳萍², 谢鸣捷¹ (1.南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏省大气环境与装备技术协同创新中心,江苏 南京 210044; 2.广东省测试分析研究所(中国广州分析测试中心),广东 广州 510070)

摘要: 为阐明长江三角洲典型工农业交错区土壤中 Pb 富集特征以及污染源贡献,以常熟地区典型水稻土为研究对象,分析了该地区表层土壤和土壤剖面中 Pb、Cu、Zn、Cd 以及主量元素等的含量及 Pb 形态分布。结果显示,研究区表层土壤发生了显著的 Pb 富集,土壤 Pb 平均含量超出了当地水稻土 Pb 背景值近一倍,地学统计分析反映表层土壤 Pb 处于轻度污染水平。外源铅在土壤中主要以铁锰氧化态和残渣态存在。相对于表层土壤,深层土壤(20~60cm)具有较高的碳酸盐结合态 Pb 占比和残渣态 Pb 占比,以及较低的腐殖酸结合态 Pb 占比和铁锰氧化态 Pb 占比。主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分析法(PMF)分析结果均显示表层土壤 Pb 主要来自 4 种污染源:约 42.8%继承于岩石风化的自然产物、15.5%来自于含 Pb 汽油等化石燃料燃烧排放(通过大气沉降形式输送到土壤等方式)、21.6%来自于电镀等有色金属冶炼的工业活动和 20.1%的可能为地表其它混合源。PCA-PMF 源解析方法所得结果能较好地解析土壤中重金属来源。

关键词: 重金属; 长三角地区; 污染源; 土壤剖面; 形态分布

中图分类号: X53,S15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)01-0279-09

Characteristics of lead enrichment in the soil from a typical peri-urban agricultural area of the southern Jiangsu and source appointment based on the PCA-PMF method. WANG Cheng^{1*}, ZHAO Yan-ping², XIE Ming-jie¹ (1.Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2.Guangdong Institute of Analysis (China National Analytical Center Guangzhou), Guangzhou 510070, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 279~287

Abstract: On the basis of chemical sequential extraction, statistics, principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF), we identified the characteristics of Pb distribution, pollution and sources in cropland soils of Renyang district of Changshu city, a typical industry-based peri-urban area in China. Pb presented significantly enrichment in the topsoil, and the mean concentration of topsoil Pb exceeded approximately one time of the local background value. The exogenous Pb in the topsoil was mainly bound to Fe/Mn oxides and residual fractions. Compared to the topsoil, the deeper soils presented the higher proportions of Pb bound to carbonates and residual Pb, but the lower proportions of Pb bound to Fe/Mn oxides and Pb bound to humus acid, respectively. PCA and PMF revealed four primary factors with the following contribution rates to Pb in the soil: natural geologic process (42.8%), exhaust from vehicle (lead petrol) and combustion of fossil fuel which were delivered by atmospheric deposition (15.5%), industrial emissions involved the nonferrous metals such as electroplating (21.6%), and other mixed sources in the terrestrial geochemical process (20.1%). The results of the PCA and PMF methods used for source apportionment of Pb were in good agreement.

Key words: heavy metals; Yangtze River Delta; pollution source; soil profile; sequential extraction

由于工业发展、矿业开发、化石燃料的大量使用,我国一些地区(如长江三角洲、珠江三角洲等)出现了土壤重金属 Pb、Cd 和 Hg 污染现象^[1-2]。重金属污染防控工作的前提是开展土壤中重金属富集特征和源解析等相关研究。研究发现,土壤重金属含量有明显的空间变异性,重金属的富集特征、形态分布以及来源往往呈现出明显的地区差异^[1,3-5]。

在土壤重金属源解析中,由于土壤污染源成分谱的未知性与难确定性,目前主要利用基于数理统

计的受体模型,如主成分分析/绝对主成分数(PCA/APCS)、正定矩阵因子分析法(PMF)进行源解析研究^[5-8],但区域土壤重金属污染来源定量解析的报道不多。近年来,有学者开始尝试将 PCA/APCS 法用于土壤重金属源解析中^[7,9-10]。PCA/APCS 模型用重金属浓度数据对变量因子分数 APCS 做线性回归得

收稿日期: 2020-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41701551,41867049)

* 责任作者, 讲师, wangcheng118@163.com

到回归系数,再用回归系数将 APCS 转化为每个污染源对每个样本的浓度贡献^[5,11].PMF 模型是美国环境保护署(USEPA)推荐使用的源解析方法之一,通过对农田重金属源解析的研究中发现 PMF 与 PCA 法对因子的分析结果基本吻合,均可以较好地应用于土壤重金属源解析中,但 PMF 法在明确解析源贡献率方面更具有优势^[12].

长江三角洲地区是我国重要的工农业生产基地.受日益增强的人为活动的影响,长江三角洲地区土壤出现了不同程度的重金属富集,尤其以 Pb、Cu、Cd 等重金属较为突出^[3,10,13].常熟市任阳地区位于长江三角洲地区中央地带,规模化的纺织与机械加工,加上该地区较强的人类活动,势必会造成这种工农业交错区的重金属富集.研究表明土壤 Pb 有相当一部分还来自于大气沉降,在地表的来源多样、较复杂^[5,10].因此,在常熟任阳地区选择 Pb 为目标物,可有效的检验地学统计方法在源解析的利用.前人调查发现常熟地区重金属呈现明显的富集,且污染源可能与工业活动有关^[13];但是该地区尚未见土壤重金属来源贡献率的研究报道,且已有研究主要集中在表层土壤,对土壤剖面中重金属的形态分布研究相对较少.因此,本文以常熟市任阳地区水稻土为研究对象,通过分析水稻土表层、土壤剖面中铅以及相关元素的含量和形态分布特征,运用 PCA-PMF 模型解析土壤中铅的来源及贡献率,并利用已有的主成分解析认识来验证 PMF 模型解析土壤元素污染源的合理性,旨在为土壤重金属污染源解析的地学统计方法发展提供案例性支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区位于江苏省常熟市任阳地区.研究区土壤为发育于太湖湖积物和长江冲积物之上受人为活动影响而成的水稻土.样品采集依据中国地质调查局地质调查技术标准《多目标区域地球化学调查规范》^[14]进行,在研究区(覆盖面积约 40km²)借助 GPS 围绕任阳工业集中区(中国无纺布城)以随机采样法采集了 26 件表层土壤(0~20cm)与 6 件土壤剖面样品(编号 T1,T2,...T6),采样点位置如图 1 所示.土壤样品均采集于农田,避开明显的固体废弃物等污染源堆积扩散的影响.在每个表层土壤采样点,用铁锹采

集 4 件土壤分样(十字采样法)充分混合成 1 件样品,置于样品袋中,运回实验室进行预处理.在其中 6 个表层土壤采样点同时采集了土壤剖面样品,每条剖面分别采集 0~20cm(表层)、20~40cm(犁底层)和 40~60cm(深层)分层样品,置于样品袋中.土壤样品经过自然风干,用 2mm 孔径的尼龙筛去除土壤中较大的碎屑、石块等杂物.过筛后的土壤在玛瑙研钵中研磨至<0.074mm,储存备化学分析.

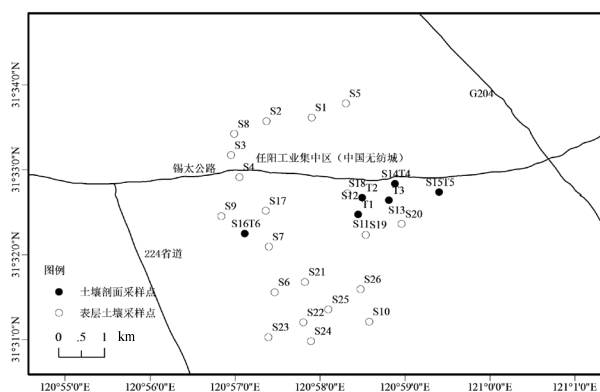


图 1 采样点位置与研究区域

Fig.1 Sampling sites and study area

1.2 分析方法

土壤 pH 值用 pH 计在土液(水)比为 1:2.5 的条件下测试^[15].土壤 K、Fe、Mn、Si、Ca、Mg、S 和 P 含量利用粉末压片 XRF 法测试.土壤重金属含量利用 HCl-HNO₃-HClO₄-HF 四联酸对土壤粉末样品消解提取,其中 Zn 和 Cu 含量用 ICP-OES 分析完成,Pb 和 Cd 用 ICP-MS 分析.总有机碳(OC)利用重铬酸钾氧化+氧化还原容量法分析^[15].土壤总碳采用高温灼烧-非水滴定法测定^[16].土壤总氮分析先采用硫酸分解-加浓碱蒸馏处理,酸碱滴定容量法测定含量^[15].土壤 Pb 形态分部提取采用中国地质调查局标准方法(基于 Tessier 等^[17]的方法,增加腐殖酸结合 Pb 的提取)^[18].化学分析数据质量用中国土壤标准物质(GBW07402 和 GBW07406)控制;检测结果符合中国地质调查局调查标准《生态地球化学评价样品分析技术要求》的要求^[18].

1.3 统计分析

文中数据统计分析用软件 SPSS 18 完成.源解析采用主成分分析法(PCA)和正定矩阵模型(EPA-PMF5.0;程序软件由美国国家环保局开发).因子提取采用主成分分析法,用最大方差旋转获得旋转因

子;旋转法为 Kaiser 标准化的正交旋转法;旋转在 8 次迭代后收敛.PMF 模型计算的基本公式中,核心计算是将原始数据矩阵($\mathbf{X}_{ij}$)分解成源贡献率矩阵 $\mathbf{g}$ 和源成分谱矩阵 $\mathbf{f}$,以及一个残差矩阵 $\mathbf{e}$,计算如公式(1)所示^[19]:

$$\mathbf{X}_{i,j} = \sum_{k=1}^n g_{i,k} f_{k,j} + e_{i,j}$$

(1)

式中: $\mathbf{X}_{ij}$ 为第 i 个样品中第 j 个组分的质量浓度; $g_{i,m}$ 为源 k 对第 i 个样品的贡献; f_{kj} 为源 k 贡献的第 j 个组分浓度; e_{ij} 为残差矩阵(即模型中未能解释的样品矩阵 $\mathbf{X}_{ij}$ 的部分).PMF 计算核心是通过多次计算分解原始矩阵,获取最优矩阵,使得目标函数 Q 达到最小值, Q 计算公式如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{i,j}}{\mu_{i,j}} \right)^2$$

(2)

式中: μ_{ij} 表示不确定度.在 PMF 计算过程中不仅需要原始浓度数据,还需输入不确定度数据.本研究中重金属浓度均大于相应的方法检出限,不确定度值如公式(3)所示:

$$\mu = \sqrt{(U_{\text{rel}})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}$$

(3)

式中: U_{rel} 为相对测量误差,取 10%; C 为元素浓度;MDL 为方法检出限.

PMF 模型中 $g_{i,k}$ 为因子(污染源)贡献矩阵; f_{kj} 为因子的指纹谱矩阵(又称为源成分谱矩阵)^[19].在污染源解析中,对源成分谱的各类因子进行识别,可判别颗粒物污染源类源,因子载荷可以反映源对某组分的整体贡献;而源贡献矩阵可以反映源对各样品的贡献情况^[5,12,19].由于 PMF 方法解析时没有明确的因子数,故因子数采用 PCA 提取的因子数来确定.PMF 模型运算中不确定度等参数依据方法确定最佳因子数^[20],与 PCA 法提取的因子数结果相互验证.PMF 运行得到的参数中,所有元素模型预测值和实测值线性拟合相关系数 r^2 均大于 0.90.

地质累积指数 I_{geo} 依据 Förstner 等^[21]的方法,具体计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C / (1.5B)]$$

(4)

式中: I_{geo} 为地质累积指数; C 为元素浓度; B 为基线浓度,1.5 为修正系数.

2 结果与分析

2.1 表层土壤 Pb 含量以及主要土壤参数特征

表 1 可见土壤总 Pb 含量为 14.55~8.63μg/g(平

均 39.64±8.87μg/g);与马成玲等^[13]报道的常熟市水稻土 Pb 含量(17.6~67.7μg/g,平均 41.28μg/g)基本一致.土壤 Pb 平均含量超出了苏南地区水稻土 Pb 背景值(19.9~24.5μg/g)^[13,22-24]近一倍,表明外源 Pb 输入对当地表层土壤 Pb 含量存在影响.另外,Cu、Zn 和 Cd 平均含量均明显高于当地土壤背景值^[13].土壤 pH 值在 5.77~7.84 之间(平均 7.17),说明表层土壤酸度基本处于中性.土壤主量元素和 OC 含量皆处于苏南地区正常农业土壤含量水平^[10,23].

表 1 研究区表层土壤元素含量($n=26$)

Table 1 Concentrations of heavy metals and relevant parameters in the topsoil ($n=26$)

元素	平均值	最大值	最小值	标准差
Pb (μg/g)	39.64	68.63	14.55	8.87
Cu (μg/g)	51.79	87.00	35.50	15.59
Zn (μg/g)	123.46	167.60	97.00	21.54
Cd (μg/g)	0.358	1.535	0.184	0.325
Mg (g/kg)	9.96	13.51	7.00	0.49
Al (g/kg)	72.42	79.57	67.92	3.25
Fe (g/kg)	36.21	39.60	31.05	1.63
K (g/kg)	19.54	23.01	16.44	0.91
Ca (g/kg)	10.29	15.29	7.29	1.83
Si (g/kg)	306.59	316.40	297.64	4.90
P (g/kg)	1.00	1.62	0.69	0.28
S (g/kg)	0.58	0.84	0.30	0.12
N (g/kg)	2.38	2.90	1.20	0.45
C (g/kg)	33.21	42.78	19.84	5.23
OC (g/kg)	28.17	33.39	12.97	3.66
pH 值	7.17	7.84	5.77	0.49

2.2 土壤 Pb 污染评价

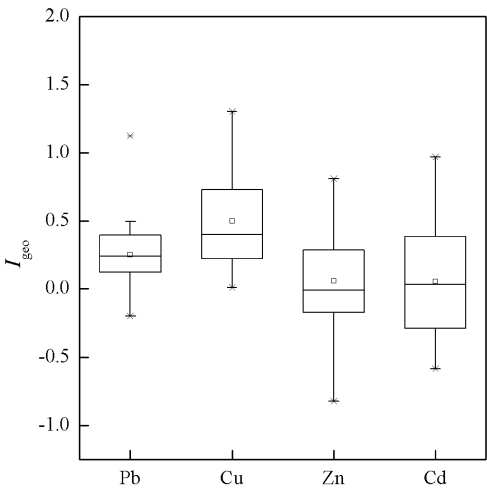


图 2 研究区土壤重金属地质累积指数(I_{geo})分布($n=26$)

Fig.2 Geological accumulation index of heavy metals in soil from study area

利用 20 世纪 80 年代当地土壤背景值($21.0\mu\text{g/g}$)^[22]作为基线浓度,用地质累积指数来评价土壤中重金属污染程度,结果如图 2 所示.研究区土壤中 Pb、Cu、Zn 和 Cd 的地质累积指数几乎全部位于 0~1 之间,处于轻度污染水平.有一件样品的 Pb 地质累积指数大于 1,达到中等污染水平.对 Cu 来说,有 20% 的样品的 I_{geo} 位于 1~2,达到中度污染水平;而对于 Zn 和 Cd,所有样品的 I_{geo} 都小于 1.这说明,研究区土壤出现了重金属 Cu、Pb、Cd 和 Zn 污染,以 Cu 和 Pb 的污染程度最突出,Pb 出现了大面积的轻度污染.

2.3 表层土壤 Pb 的形态分布

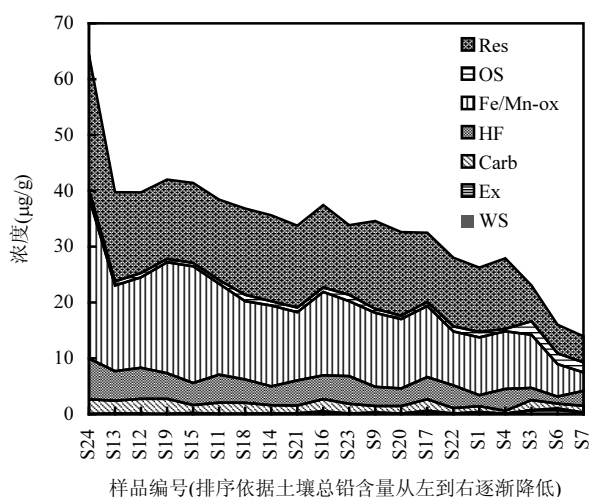


图 3 研究区表层土壤铅形态分布

Fig.3 Fractionation of Pb in the topsoil

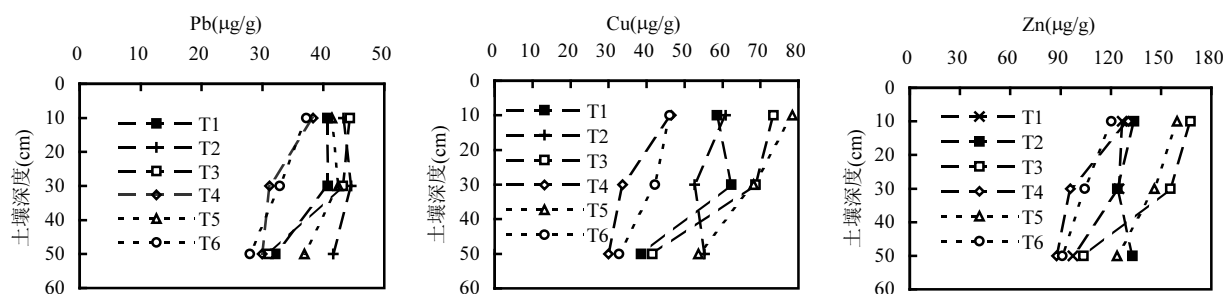
研究区表层土壤中各化学形态 Pb 平均百分比含量由大到小依次为:铁锰氧化态(Fe/Mn-ox)占 37.3%、残渣态(Res)占 36.9%、腐殖酸结合态(HF)占 11.2%、碳酸盐结合态(Carb)占 4.8%、强有机与硫化物结合态(OS)占 3.5%、水溶态(WS)占 0.6%、离子可交换态(Ex)占 0.4% (图 3).随着土壤铅含量的升高,Fe/Mn-ox-Pb、Res-Pb 占比分别增加.值得注

意的是,相对于 Pb 含量在当地背景值以下的土壤样品($\leq 21\mu\text{g/g}$),Pb 含量高于本地背景值($>21\mu\text{g/g}$)土壤样品的 Fe/Mn-ox-Pb 和 Res-Pb 含量明显增加,但其它形态 Pb 未呈现明显变化.这表明导致表层土壤 Pb 富集的外源 Pb 在表层土壤中主要以 Fe/Mn-ox 和 Res 存在(即,外源 Pb 进入土壤后,被表层土壤中的铁锰氧化物和黏土所吸附).

2.4 土壤剖面元素含量

如图 4 所示,对具体一种元素或参数来说,6 条剖面中的含量随深度分布变化规律基本一致(N 除外).对于重金属 Pb、Cu、Zn 和 Cd 在各层位含量均呈现出表层土壤高于 20~40cm 层位,20~40cm 层位高于 40~60cm 层位的大致规律.且含量在表层明显高出 40~60cm 层位.Fe、K、Al、Si 和 Mg 在剖面中分布规律基本一致,即含量随深度无明显变化.而 S、C 和 OC 含量在剖面中的分布规律较为类似,6 条剖面皆呈现出表层 S、C 和 OC 含量明显高于中层,中层略高于深层.另外,P、Ca、N 和 pH 值的表现明显不同于其他几组元素.P 在表层略高于犁地层,犁地层略高于深层.Ca 在表层显著低于犁地层和深层.N 元素最为特殊,表现在 6 条剖面中的含量变化不尽一致,不像其它元素有明显的规律性.而 pH 值的剖面分布明显说明了研究区表层土壤较深层土壤具有较低的 pH 值.

简单来说,土壤剖面元素含量分布表明,Fe、K、Al、Si 和 Mg 具有极为相似的来源与地球化学行为特征;Pb、Cu、Zn 和 Cd 可归为一类(其中 Cd 略不同于其它 3 种重金属),这些元素在表层土壤有明显的外源输入,且向深层有了明显迁移;S、C 和 OC 可归为一类,也是在表层土壤出现明显的外源输入;P、Ca 和 N 则反映了这些元素在地表土壤中的地球化学行为明显较其他元素复杂,相对比较活泼且受控因素可能较多.



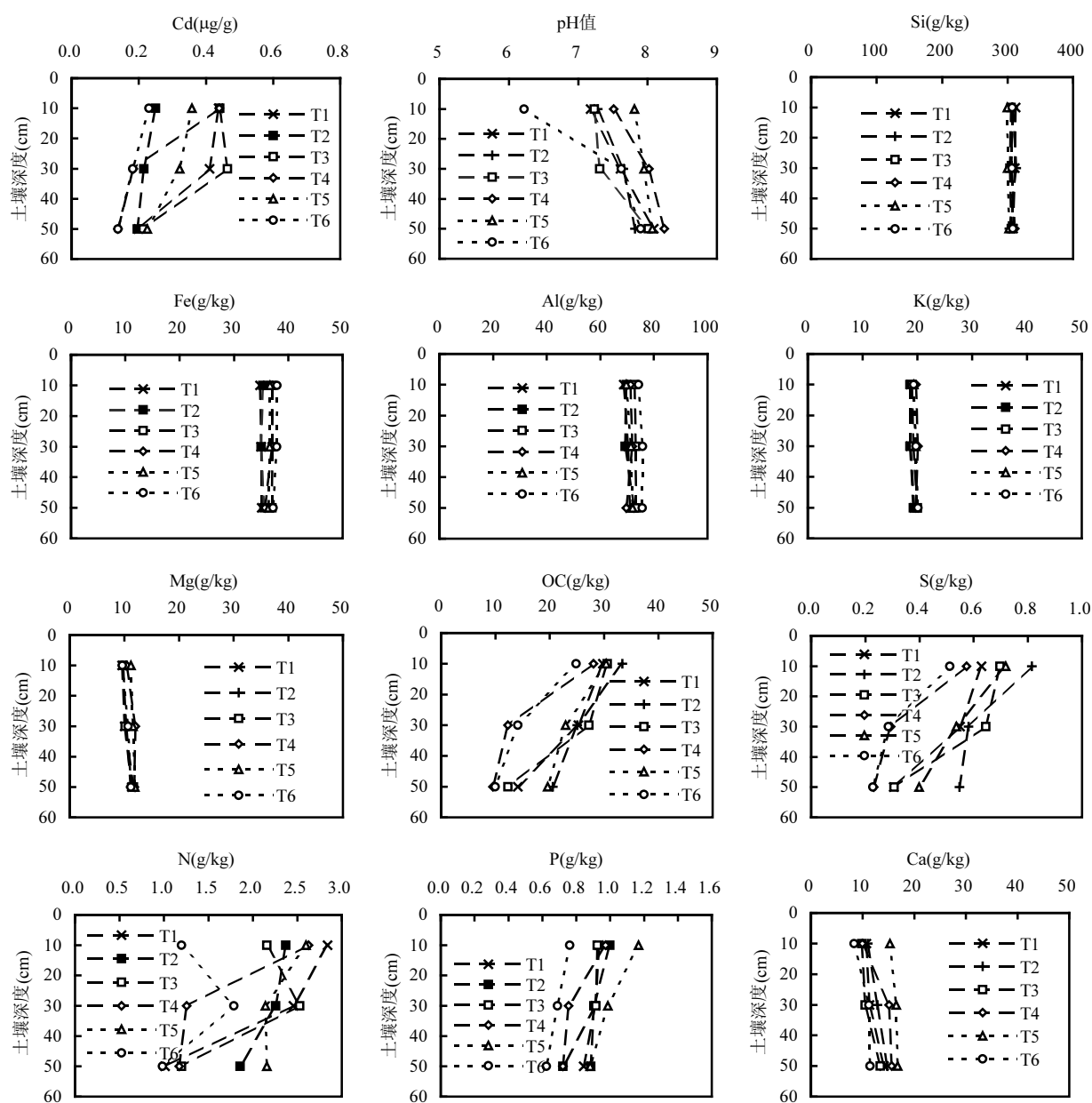


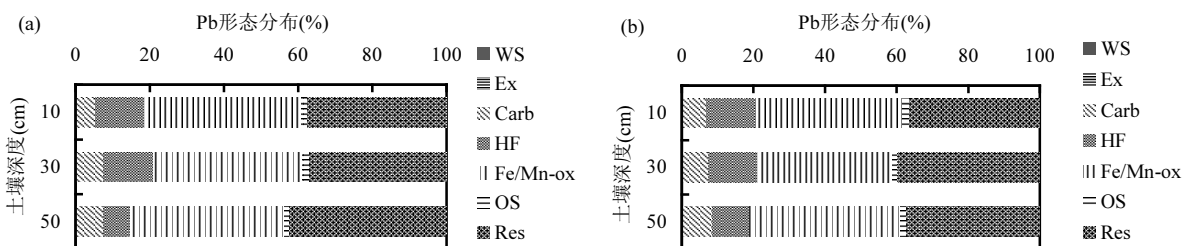
图 4 研究区土壤剖面元素含量

Fig.4 Concentrations of elements and pH in the soil profiles

2.5 土壤剖面 Pb 形态分布特征

如图 5 所示,尽管 6 条剖面中 Pb 的形态分布比

例值在同一土壤层位略有差异,但是 Pb 形态分布随深度变化规律基本一致。



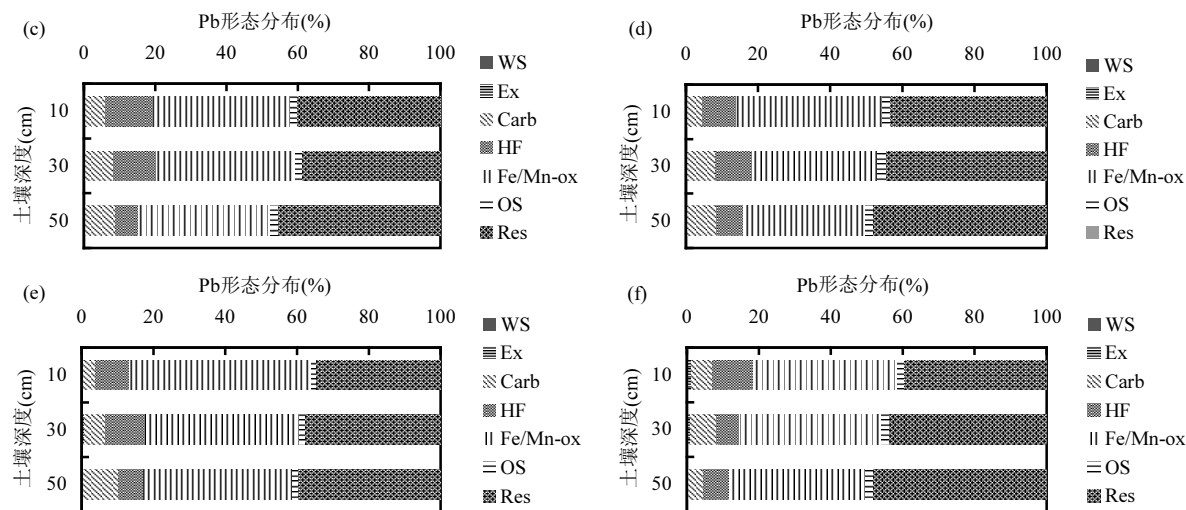


图5 研究区土壤剖面铅形态分布

Fig.5 Fractionation of Pb in the soil profiles

(a),剖面 T1; (b), T2; (c), T3; (d), T4; (e), T5; (f), T6

与在表层土壤中类似,犁底层和深层土壤中 Pb 形态以 Fe/Mn-ox-Pb 和 Res-Pb 为主,其次为 Carb-Pb 和 HF-Pb.但是,相对于表层土壤,犁底层和深层土壤具有更高比例的 Carb-Pb 和 Res-Pb,以及较低比例的 HF-Pb 和 Fe/Mn-ox-Pb.这表明,(1)外源 Pb 进入土壤表层后主要以 Fe/Mn-ox 和 Res 为主要存在形式,或者说外源 Pb 进入土壤表层后主要被铁锰氧化物、黏土矿物、硅酸盐以及腐殖酸吸附固定;(2)尽管土壤处于中性状态下,表层 Carb-Pb 仍然发生了向深层的淋溶与再沉淀;(3)表层土壤中甚至可能有小部分 HF-Pb 和 Fe/Mn-ox-Pb 也发生了淋溶再沉淀,不过在深层再沉淀时主要被碳酸盐和残渣态固定.

2.6 PCA 与 PMF 分析

土壤 PCA 分析结果如表 2 所示,根据特征值大于 1.0 的原则提取因子^[25].PCA 分析采用最大方差旋转法提取了 4 个因子,共解释了 79%的信息量.第一因子占总方差的 24%,是最主要的因子,组成元素主要有 K、Fe、Al、Mg 和 Si.第二因子的方差贡献率为 22%,其中 C、OC、S、N 和 Pb 占有较大载荷因子.第三因子主要包括 Ca、P 和 Cu,方差贡献率为 20%;该因子中 Ca 和 P 的载荷很高,分别达到 0.899 和 0.824.第四因子解释了总方差的 14%,Cd 和 Zn、Cu 占较大载荷因子.

表 2 载荷因子(PCA 提取)和土壤中各源成分谱及其贡献率 (PMF 模型)

Table 2 Varimax rotated principal component analysis and source contribution rate of soils in the study area by PMF								
元素	PCA 提取的旋转后因子 ^a				PMF 解析的源贡献率 ^b			
	成分				因子			
	1	2	3	4	1	2	3	4
S	-0.377	0.828	0.237	0.07	20.8	32.2	25.8	21.2
Mg	0.747	-0.233	0.518	-0.104	35.4	15.7	21.6	27.3
Si	-0.620	-0.416	0.288	-0.445	35.9	18.2	18.5	27.4
Al	0.687	-0.178	-0.607	-0.196	41.2	15.4	17.4	26.0
Fe	0.905	-0.084	0.021	-0.086	40.0	16.0	19.0	25.1
K	0.925	-0.208	0.02	-0.179	40.6	14.4	17.9	27.1
Ca	0.232	0.221	0.899	-0.023	18.0	18.9	30.7	32.4
P	-0.092	0.336	0.824	0.203	0.0	23.5	33.5	43.0
Cu	-0.083	0.221	0.673	0.498	5.1	25.1	36.3	33.5
Zn	-0.113	0.111	0.344	0.750	24.5	19.9	29.7	26.0
Cd	-0.123	-0.047	0.036	0.824	0.0	0.0	96.8	3.2
OC	-0.247	0.861	0.049	-0.052	27.4	28.9	22.8	20.9
C	-0.215	0.873	0.283	0.092	24.2	30.6	25.5	19.8
N	0.140	0.427	0.153	0.216	27.1	0.0	20.4	52.5
Pb	0.357	0.582	0.173	-0.392	42.8	15.5	21.6	20.2

注:a.提取方法为主成分;旋转法为Kaiser标准化的正交旋转法;旋转在 8次迭代后收敛;b.为标准化的PMF解析的源成分谱,视为区域中某组分的源贡献^[5,12,19](与Duan等^[14]利用因子贡献矩阵结合源成分谱矩阵先分别计算各样品中的因子贡献再加权平均作为源贡献的结果基本一致).

采用正定矩阵因子分析模型(PMF)对土壤数据进行分析,提取 4 个主因子,得到研究区域土壤各主要成分因子得分如表 2 所示.Al、K、Fe、Si、Mg 在第一因子占比最高,其中因子 1 对 Al 和 K 的贡献率超过 40%,再结合元素地球化学行为和性质,第一因子可认为是地质成土过程的自然来源^[26].S、C 和

OC 在第二因子具有最高的浓度值,为第二因子的特征元素,说明第二因子代表着化石燃料燃烧排放有关的大气沉降^[26-27]。第三因子主要包括 Cd、Cu 和 Zn,其中第三因子对 Cd 的贡献率超过 90%。Cd、Cu 和 Zn 通常被认为是与有色金属加工活动有关的指示元素,尤其是电镀工业^[3]。因子 4 上 N、P 和 Ca 具有较高浓度,反映的是成土后地表化学过程。PMF 模型得到的元素模型预测值和实测值线性拟合相关系数 r^2 均大于 0.90,呈现很好的相关性。

PMF 分析结果显示,Pb 载荷主要在因子 1 上,其次为因子 3、4 和 2。PMF 中的因子贡献分析结果可以直接反映各因子对某一变量的贡献^[5,12]。分析结果表明,因子 1、2、3 和 4 对土壤 Pb 含量的贡献分别为 42.8%、15.5%、21.6%和 20.1%。暗示了研究区表层土壤中的铅有约 42.8%是继承于岩石风化的自然产物、15.5%来自于含铅汽油等化石燃料燃烧排放(通过大气沉降形式输送到土壤)、21.6%来自于电镀等有色金属冶炼的工业活动和 20.1%可能来自于与地表地球化学过程有关的其它混合源。

3 讨论

以上结果表明研究区表层土壤出现了明显的 Pb、Cu、Zn、Cd 外源输入,造成了这些元素含量分别超出背景值,达到轻度污染到中度污染水平(地质累计指数评价)。研究区位于中国著名的非纺织机械生产基地——任阳工业区附近。任阳地区的机械加工属于典型的涉重金属行业,同时机械加工与纺织制造还涉及到有色金属,比如电镀工艺常涉及 Zn 和 Cd,纺织印染工艺通常会用到含铜等染料。过去大规模的无纺机械和无纺布的生产难免会向环境排放含重金属的废弃物,成为土壤重金属污染的主要潜在源之一。据前人研究,土壤 Pb 常见污染源主要有工业排放(通过大气沉降或河流流水进入土壤)、含 Pb 汽油等化石燃料燃烧、矿石开采以及冶炼等人为活动^[5,7,13]。鉴别土壤中重金属来源一直是科研工作者致力的方向,多年来开发了一些源解析方法。在众多土壤重金属源解析方法中,作为基于数理统计建立的 PCA 和 PMF 方法,被认为尤其适用于环境中污染物主要来源缺乏了解的情况,这两种方法可以有效判定研究地区可能的污染源类别^[28]。PMF 模型是美国环境保护署(USEPA)推荐使用的源解析方法之一,

主要利用相关矩阵和协方差矩阵对高维变量进行简化,实现数据降维,同时提取主因子;PCA 是同时分析所有元素,最终将多个分析项目构成的整个数据矩阵在多维空间的变异归纳为几种少数互不相关的潜在因素的影响,同时也将原有的分析项目分别与几个潜在的影响因子建立相关关系。两种方法皆是基于变量相关关系而实现数据降维,但是主要差异在于 PCA 在提取主因子上操作较为便利,而 PMF 方法更突出源贡献量化功能。故本文利用 PCA 分析来初步确定最佳因子数,进而用 PMF 方法来量化物质源贡献。

本文中 PCA 分析结果与 PMF 的因子分析结果基本一致。两种分析方法中的第一因子组成元素主要有 K、Fe、Al、Mg 和 Si。这些元素在土壤中主要是在成土过程中继承岩石风化的产物,通常被认为是“成土过程自然因子”^[26]。PCA 分析结果第二因子得分较高的元素有 C、OC、S、N、和 Pb 占有较大载荷因子,而 PMF 结果显示其第二因子主要包括 S、C 和 OC,N 在第二因子载荷很低。S 是燃煤排放的标识元素,S 与 OC 分到同一组,结合区域实际情况,说明第二因子反映的是含 Pb 汽油化石燃料燃烧排放有关的活动^[26-27]。而至于氮元素,本身在地表中就是一种地球化学行为极为活泼多变、且来源具有很大的不确定性、通常不作为源解析或元素地球化学行为的标识元素。PCA 结果的第三因子主要包括 Ca、P 和 Cu,对应着 PMF 结果的因子 4(N、P 和 Ca 具有较高浓度)。而 PCA 的第四因子中 Cd、Zn 和 Cu 占较大载荷因子,恰又对应着 PMF 结果的第三因子。PMF 结果的第三因子中 Cd、Zn 和 Cu 不仅具有类似的地球化学性质,常常在地壳地表系统中共生或伴生,而且是研究区的机械加工行业主要涉及的有色金属元素(如电镀工艺);其中 Cd 在 PCA 和 PMF 结果中均呈现很高的载荷因子得分。前人在长三角地区土壤研究表明,电镀等工艺活动是长三角地区表层土壤中 Cd、Zn 以及 Cu 富集的主要原因之一^[29]。因此,根据以往的主成分因子指示意义^[3,30],本文将该因子解释为电镀等有色金属冶炼的工业活动因子。PMF 因子 4 上 N、P 和 Ca 具有较高浓度,该因子中 Ca 和 P 在 PCA 分析中载荷很高,分别达到 0.892 和 0.830;这些元素是与土壤表生化学过程最为活跃的元素,其在地表的富集明显受地球化学过程的影

响,且来源具有很大的不确定性.因此,该因子可以解释为与成土后地表地球化学相关过程有关.

陈锦芳等^[12]在分析九龙江中下游沿岸农田土壤中重金属来源时,也发现 PCA 分析得到的结果与 PMF 的分析结果基本吻合,认为主成分分析及 PMF 模型法均可以较好地应用于土壤重金属源解析中,但 PMF 法在明确解析源贡献率方面更具有优势.本文 PMF 源解析结果揭示了表层土壤中 42.8% 的铅为自然源,按研究区表层土壤平均值进行估算的话,大概是表层土壤中约 17.0g 为自然源,该值与当地土壤铅背景值十分接近.如再考虑到 PMF 的第 4 因子“地表地球化学物质迁移有关过程(其它混合源)”中也有部分铅可能来自地质成土自然源(<8.0g),那么本文 PMF 对自然源贡献的估算结果接近于当地背景值所反映的自然贡献水平.这表明 PMF 源贡献结果是较为符合实际,是较合理的.

外源性 Pb 主要是以大气沉降或者地表径流的形式进入农田水稻土表层中.这些 Pb 富集颗粒物进入土壤后,很快会被表层土壤中的黏土矿物、有机质、铁锰氧化物、碳酸盐矿物等吸附固定^[26].研究区土壤剖面 Pb 的形态分布特征表明外源性 Pb 进入土壤中主要被铝硅酸盐和铁锰氧化物吸附,另外,表层土壤和犁底层中有一定的腐殖酸,它们在固定 Pb 上也有一定作用(图 5).然而,即使 Pb 是一种相对不活泼元素,但是在水稻土这种特殊的环境下,Pb 还是发生了可检测的迁移转化.从剖面上 Pb 总量分布来看,40~60cm 层位总 Pb 含量在 30~40 $\mu\text{g/g}$ 之间,表明该层位中有一部分 Pb 为来自于浅层铅的迁入.6 条土壤剖面铅含量分布皆是土壤 Pb 从浅层向深层迁移的映射结果.Pb 从浅层向深层的迁移主要以溶解再沉淀过程实现,而非细颗粒物整体迁移的形式,表层的 Carb-Pb、HF-Pb 以及 Fe/Mn-ox-Pb 在淹水条件下溶解,释放 Pb 进入土壤水.这种溶解作用会被研究区遭受的酸化加强^[31-32];尽管本文土壤样品的 pH 值多处于中性环境,但这并不意味着研究区土壤没有承载加强的酸性物质输入.这是因为土壤的 pH 值只有在碳酸盐消耗殆尽时才会呈现断崖式下降,而单凭土壤 pH 值来判定土壤是否承受了额外的酸性物质或者酸化并不合理^[33].水稻土的淹水退水循环将表层土壤中释放出的 Pb 离子带入深层,而深层土壤较表层土壤具有明显少的腐殖酸和更强的还原

性.这里不利于高价态的铁锰氧化物形成,因此,到达深层的 Pb 离子主要以碳酸盐和铝硅酸盐的形式沉淀固定在土壤中,这就解释了本文图 5 中深层土壤 Carb-Pb 和 Res-Pb 的比例较浅层高的现象.

参考文献:

- [1] Teng Y G, Wu J, Lu S J, et al. Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review [J]. *Environment International*, 2014, 69:177-199.
- [2] 王玉军,刘 存,周东美,等.客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议 [J]. *农业环境科学学报*, 2014,33(8):1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, et al. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: Discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1465-1473.
- [3] 钟晓兰,周生路,赵其国,等.长三角典型区土壤重金属有效态的协同区域化分析、空间相关分析与空间主成分分析 [J]. *环境科学*, 2007, 28(12):2758-2765.
Zhong X L, Zhou S L, Zhao Q G, et al. Coregionalization, spatial-correlation and spatial-factor analysis of soil available heavy metals in a typical region of the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2007,28(12):2758-2765.
- [4] 王玉军,吴同亮,周东美,等.农田土壤重金属污染评价研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2017,36(12):2365-2378.
Wang Y J, Wu T L, Zhou D M, et al. Advances in soil heavy metal pollution evaluation based on bibliometrics analysis [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017,36(12):2365-2378.
- [5] 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, Lin C, Hu G, 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.
- [6] Liang J, Zeng G, Gao X, et al. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017,225:681-690.
- [7] 陈秀端,卢新卫.基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 [J]. *环境科学*, 2017,38(6):2513-2521.
Chen X D, Lu X W. Source apportionment of soil heavy metals in city residential areas based on the receptor model and geostatistics [J]. *Environmental Science*, 2017,38(6):2513-2521.
- [8] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston [J]. *Atmospheric Environment*, 1985,19(1):9-25.
- [9] Semlali R M, van Oort F, Denaix L, et al. Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios [J]. *Environmental Science & technology*, 2001,35(21):4180-4188.
- [10] 骆永明,刘五星,吴龙华,等.长江、珠江三角洲土壤及其环境 [M]. 北京:科学出版社, 2012.

- Luo Y, Liu W, Wu L, et al. Soil Environment of the Yangtze River Delta and Zhujiang River Delta [M]. Beijing: Chinese Science Press, 2012.
- [11] 瞿明凯,李卫东,张传荣,等.基于受体模型和地统计学相结合的土壤镉污染源解析 [J]. 中国环境科学, 2013,33(5):854-860.
- Qu M K, Li W D, Zhang C R, et al. Source apportionment of soil heavy metal Cd based on the combination of receptor model and geostatistics [J]. China Environmental Science, 2013,33(5):854-860.
- [12] 陈锦芳,方宏达,巫晶晶,等.基于 PMF 和 Pb 同位素的农田土壤中重金属分布及来源解析 [J]. 农业环境科学学报, 2019,38(5):1026-1035.
- Chen J F, Fang H D, Wu J J, et al. Distribution and source apportionment of heavy metals in farmland soils using PMF and lead isotopic composition [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(5):1026-1035.
- [13] 马成玲,周健民,王火焰,等.农田土壤重金属污染评价方法研究——以长江三角洲典型县级市常熟市为例 [J]. 生态与农村环境学报, 2006,22(1):48-53.
- Ma C L, Zhou J M, Wang H Y, et al. Methods for assessment of heavy metal pollution in cropland soils—A case study of Changshu [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2006,22(1):48-53.
- [14] DD 2005-01 中国地质调查局地质调查技术标准 [S].
DD 2005-01 Standard for China Geological Survey [S].
- [15] 中国土壤学会农业化学专业委员会.土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京:科技出版社, 1983:166-169.
- Agricultural Chemistry Committee of China. Conventional methods of soil and agricultural chemical analysis [M]. Beijing: China Science Press, 1983.
- [16] DZ/T 0279.26-2016 区域地球化学样品分析方法 [S].
DZ/T 0279.26-2016 Analysis methods for regional geochemical samples [S].
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979,51(7):844-851.
- [18] DD 2005-03 中国地质调查局地质调查技术标准 [S].
DD 2005-03 Standard for china geological survey [S].
- [19] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994,5:111-126.
- [20] Duan J, Tan J, Hao J, et al. Size distribution, characteristics and sources of heavy metals in haze episode in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26:189-196.
- [21] Förstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment criteria development—contributions from environmental geochemistry to water quality management [M]/Heiling D, Rothe P, Förstner U, eds. Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories. Beilin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990:311-338.
- [22] 骆永明,刘五星,吴龙华,等.长江、珠江三角洲土壤及其环境 [M]. 北京:科学出版社, 2012:53.
- Luo Y M, Liu W X, Wu L H, et al. The soil of Yangtze River Delta and Zhujiang River Delta regions and its environment [M]. Beijing: Chinese Science Press, 2012:53.
- [23] Zhang H, Luo Y. Endogenous and exogenous lead in soils of Yangtze River Delta region, China: identified by lead isotopic compositions and multi-elemental approaches [J]. Environmental Earth Sciences, 2011,62:1109-1115.
- [24] 夏增禄,李森照,李廷芳,等.土壤元素背景值及其研究方法 [M]. 北京:气象出版社, 1987:126-128.
- Xia Z L, Li S Z, Li T F, et al. The background value of soil element and study methods [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1987: 126-128.
- [25] Simeonov V, Einax J, Tsakovski S, et al. Multivariate statistical assessment of polluted soils [J]. Central European Journal of Chemistry, 2005,3(1):1-9.
- [26] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量 [M]. 北京:科学出版社, 2002:46-53.
- Chen H M. Behavior of chemicals in soils and its relation to environmental quality [M]. Beijing: Chinese Science Press, 2002:46-53.
- [27] 刘洪莲,李艳慧,李恋卿,等.太湖地区某地农田土壤及农产品中重金属污染及风险评价 [J]. 安全与环境学报, 2006,6(5):60-63.
- Liu H L, Li Y H, Li L Q, et al. Pollution and risk evaluation of heavy metals in soil and agro-products from an area in the Taihu Lake region [J]. Journal of Safety and Environment, 2006,6(5):60-63.
- [28] 张延君,郑 玫,蔡靖,等.PM_{2.5} 源解析方法的比较与评述 [J]. 科学通报, 2015,60:109-121.
- Zhang Y J, Zheng M, Cai J, et al. Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods [J]. Chinese Science Bulletin, 2015,60:109-121.
- [29] 邵学新,黄 标,赵永存,等.长江三角洲典型地区土壤中重金属的污染评价 [J]. 环境化学, 2008,27(2):218-221.
- Shao X, Huang B, Zhao Q, et al. Pollution assessment of soil heavy metals in a representative area of the Yangtze River Delta region [J]. Environmental Chemistry, 2008,27(2):218-221.
- [30] 孙天乐,邹北冰,黄晓峰,等.深圳市大气 PM_{2.5} 来源解析 [J]. 中国环境科学, 2019,39(1):13-20.
- Sun T L, Zou B B, Huang X F, et al. Source apportionment of PM_{2.5} pollution in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2019, 39(1):13-20.
- [31] 方利平,章明奎,陈美娜,等.长三角和珠三角农业土壤中铅、铜、镉的化学形态与转化 [J]. 中国生态农业学报, 2007,15(4):39-41.
- Fang L P, Zhang M K, Chen M N, et al. Chemical forms and transformations of Pb, Cu and Cd in agricultural soils of Changjiang and Zhujiang deltas. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2007,15(4): 39-41.
- [32] Wang C, Wang J, Zhao Y P, et al. The vertical migration and speciation of the Pb in the paddy soil: A case study of the Yangtze River Delta, China [J]. Environmental Research, 2019,179(12):108741.
- [33] Wang C, Li W, Yang Z F, et al. An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on metals' bioavailability [J]. Scientific Report, 2015,5:12735.
- 作者简介:** 王 成(1981-),男,安徽宿州人,讲师,博士,主要从事土壤微量元素迁移与环境地球化学研究.发表论文 20 余篇.