基于稳定同位素与多元素的土壤铅污染源解析

肖文丹,叶雪珠*,张 棋,赵首萍,陈 德,黄淼杰,胡 静,高 娜 (浙江省农业科学院农产品质量标准研究所,农产品质量安全危害因子与风险防控国家重点实验室,农业农村部农产品信息溯源重点实验室,浙江 杭州 310021)

摘要:以杭州市富阳区典型工矿企业附近农田为研究对象,基于单因子指数法及内梅罗指数法对土壤重金属污染状况进行了评价,并采用稳定同位素与多元素特征指纹结合多元统计定量解析研究区内农田土壤重金属铅污染的来源,建立基于铅稳定同位素与多元素特征指纹结合主成分-聚类分析的农田土壤铅污染源解析技术.结果表明:研究区域内电镀厂和冼矿场附近的农田土壤受重金属污染很严重,两个地区的铅污染均达到重度污染水平.根据不同污染源及土壤的铅同位素比值(207 Pb/206 Pb, 208 Pb/206 Pb),利用源解析软件 Isosource 分析不同潜在污染源对土壤铅污染的贡献率,结果显示电镀废弃物、废水对电镀厂附近农田土壤铅污染的累计贡献率达 70.5%,冼矿场堆放的矿石、尾矿对附近农田土壤铅污染的累计贡献率达 71.7%.为了进一步解析土壤铅污染来源,对电镀厂和冼矿场污染源样品中 28 种多元素含量进行主成分-聚类分析,结果显示不同来源样品的多元素组成差别较大,电镀厂附近农田土壤的多元素组成与电镀废弃物和废水相似度最高,冼矿场附近农田土壤的多元素组成与可能度。因此,基于铅稳定同位素比值与多元素特征指纹结合主成分-聚类分析得出电镀厂排放的固废、废水和冼矿场堆放的矿石、尾矿是造成附近土壤铅污染的主要原因,也证明基于铅稳定同位素与多元素特征进行铅污染源解析具有较高的准确度和可靠性.

关键词:铅;稳定同位素;多元素;源解析;主成分分析;聚类分析;土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)05-2319-10

Source apportionment of lead pollution in soil based on the stable isotope and multi element characteristics. XIAO Wen-dan, YE Xue-zhu*, ZHANG Qi, ZHAO Shou-ping, CHEN De, HUANG Miao-jie, HU Jing, GAO Na (Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Quality and Safety of Agro-products, Key Laboratory of Information Traceability for Agricultural Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, Hangzhou 310021, China). China Environmental Science, 2021,41(5): 2319~2328

Abstract: Farmlands near electroplating factories and mining areas were selected as the research objects in this study, the single factor index method and Nemero index method were used to evaluate the pollution status of soil heavy metals, and the source of soil Pb was investigated based on the Pb stable isotope and multi element characteristics analysis combined with principal component analysis and cluster analysis. The contribution rate of each pollution source was further quantitatively identified. The results indicated that the farmland soil samples near the electroplating factories and mining areas were seriously polluted by heavy metals, and the lead pollution in both areas reached the severe pollution degree. According to the Pb isotope ratios (207Pb/206Pb, 208Pb/206Pb) in samples from different pollution sources and the farmland soil, the contribution rates of each pollution source were calculated by Isosource software. The results showed that the cumulative contribution rates of electroplating waste effluents and solid waste to the Pb pollution in farmland soil nearby was 70.5%, the corresponding contribution rate of ore and tailings piled up in mining area was 71.7%. To further identify the sources of lead pollution in soil, the contents of 28 multi-element in samples from different pollution sources and the farmland soil were studied by principal component analysis and cluster analysis. The results revealed that the multi-element composition of different sources was quite different. The multi-element composition of farmland soil near electroplating factory had the highest similarity with electroplating waste effluents and solid waste, and the multi-element composition of farmland soil near mining areas had the highest similarity with the ore and tailings. Therefore, it could be concluded that the waste effluents and solid waste discharged from the electroplating factory, and ore and tailings piled up in the mining area were the major sources of Pb pollution in farmland soils nearby, respectively. Our analysis also suggested that source apportionment of Pb based on Pb stable isotope ratio and multi-element composition combined with principal component analysis and cluster analysis had the high accuracy and reliability.

Key words: lead; stable isotope; multi-element; source apportionment; principal component analysis; cluster analysis; soil

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41701370);国家重点研发计划(2018YFF0213403);浙江省基础公益研究计划(LGN21D010003,LGN20D01004)

^{*} 责任作者, 副研究员, xuezhuye@aliyun.com

随着社会经济发展,土壤重金属超标问题日益 突出.根据 2014 年全国土壤污染状况调查公报,中国 土壤污染类型以重金属污染为主^[1].重金属元素,可 以通过食物链进入人体,造成严重疾病^[2].Pb 因其具 有非生物降解性和较长的生物半衰期,以及通过食 物链累积可影响人类健康的特性,引起了世界的广 泛关注.环境中 Pb 的来源广泛,如汽车尾气、煤炭燃 烧、矿山开采以及各种工业生产活动等.污染源的确 定是对土壤污染程度进行正确评价和对污染源进 行有效治理的前提,为准确找到污染源并及时切断 污染途径,降低危害发生的概率,追溯 Pb 的污染来源 显得尤为重要^[3-4].

目前国内土壤重金属污染排放的基础数据不够全面,土壤重金属污染来源的情况仍不十分清楚,并且尚缺乏高效的农业土壤中重金属污染来源解析方法.土壤中重金属的来源一般情况下可以分为母质、污水灌溉、工业废弃物、大气沉降、化肥和农药过量施用等^[5].国内外开展土壤重金属污染源解析的方法主要包括空间分析、重金属形态分析、同位素示踪、受体模型及多元统计分析等^[6].

稳定同位素研究是地球化学领域经典的研究 方法.重金属同位素比值分析作为该领域新兴的一 种技术,其标记特性与稳定性使它的研究和应用更 加受人关注^[7].Pb有4种稳定同位素:²⁰⁴Pb,²⁰⁶Pb,²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb.Pb 同位素由于其质量重,同位素间的相对质 量差较小,不像 O、S、H、C 等轻同位素,在次生过 程中容易受到所在系统的温度、压力、pH 值、Eb 和生物等作用而发生变化,外界条件的变化对 Pb 同 位素组成的影响很小.因此.Pb 同位素组成具有明显 的"指纹特征",不同来源的污染中 Pb 同位素组成存 在差异,可以根据土壤中的 Pb 同位素比例特征和不 同污染源中 Pb 同位素比例特征的关系来判断土壤 中 Pb 污染的来源.如何海星等[8]基于 Pb 同位素比值 解析厦门西港近岸沉积物中 Pb 污染来源,发现 Pb 污染主要受交通和工业活动、工业和生活污水排放 的影响.但该方法仅用 Pb 同位素作为溯源指标无法 精确判定其污染来源,适用性也有限.而且如果仅仅 利用单一方法来进行土壤重金属污染来源调查,结 果可能会存在较大的局限和误差,需要综合运用多 种来源解析方法,相互辅助,从而便于更好地鉴别土 壤重金属污染的来源.

矿物元素含量相对较稳定,土壤中矿物元素含量主要与成土母质、水、废弃物以及空气中的矿物元素组成及含量有关,可以作为源识别的指标.稳定同位素与矿物多元素特征结合多元统计分析,能有效提高源识别结果的可靠性.袁玉伟等^[9]采用稳定同位素和多元素应用于茶叶产地溯源,胡桂仙等^[10]采用稳定同位素和多元素应用于杨梅产地溯源,但是在重金属污染源识别中目前还没有采用稳定同位素和多元素特征分析的先例.

本文以杭州市富阳区典型工矿企业附近农田 土壤为研究对象进行 Pb 污染来源解析方法的研究. 采用稳定同位素与多元素特征指纹结合多元统计 定量解析富阳区典型工矿企业农田土壤重金属污 染的来源,并定量给出各污染源的贡献率,可为该地 区环境管理部门应对污染事故、控制污染风险提供 了可靠的技术保障,克服了现有技术不能给出具体 排放源对受体贡献的大小、对污染治理工作无实际 指导意义的缺陷,并为进一步发展 Pb 污染源准确鉴 定方法,为快速、准确的追溯工矿企业附近农田 Pb 污染的来源提供技术保障.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区地处浙江省杭州市富阳区,位于浙江省北部,介于 29°44′4″~30°11′58.5″N,119°25′00″~120°19′30″E之间,总面积 1831km².属北亚热带季风气候区,温暖湿润,年平均气温为 16.1℃,雨量充沛,但分布不均,降水主要集中于 5~6 月.全区地势大致自西南向东北倾斜,根据地形可分为东南及西北山区、中部丘陵区和河谷平原区.丘陵和山地分布较广,约占全区土地总面积的 75.5%,岩石种类较多,丘陵区多为砂质红壤或砾石红壤,平原盆地土壤以培泥沙土、黄泥田和狭谷泥沙田为主.选择区域内受电镀厂污染和冼矿场污染的农田土壤作为工矿企业污染的典型研究区域.

1.2 点位布设与样品采集

电镀厂中心位置为(28°52'48"N, 119°4'48"E),根据电镀厂污染特点开展样品采集,沿着污水排放的沟渠,在距离电镀厂约 100m(S1)、200m(S2)、500m(S3)、1000m(S4)的位置采集沟渠附近表层农

田土壤(采样深度 0~20cm)和成土母质样品(采样深度 60~100cm).同时采集电镀厂工业污水、固废、污染农田使用的灌溉水、有机肥、化肥、农膜以及大气降尘、道路交通扬尘样品.

冼矿场中心位置为(30°6'54"N, 119°49'45"E),根据矿场污染特点,在距离矿场大约 100m(S1)、500m(S2)、1000m(S3)、2000m(S4)的农田分别采集0~20cm 表层农田土壤和 60~100cm 成土母质样品.同时在矿场采集矿石、尾矿等废弃物、污染农田使用的灌溉水、有机肥、化肥、农膜以及大气降尘、道路交通扬尘样品.

土壤样品采集按照《NYT 1121.1-2006 土壤柃 测 第1部分:土壤样品的采集、处理和贮存》[11]方 法进行采集和贮存.在确定采集区域后,采用多点混 合法在样本区域 1m×1m 格网中各取 4 个顶点及中 心处 1kg 土样,混合均匀后采用四分法取 1kg 土壤代 表该样点区域土样.弃去动植物残留体、砾石等杂质, 按照 HJ/T 166- 2004《土壤环境监测技术规范》[12] 的要求,将采样点的样品进行风干、研磨至 100 目. 灌溉水采样方法参照 HY/T 396-2000《农用水源环 境质量监测技术规范》[13]中规定进行.工业污水采集 参照 HJ/T 91-2002《地表水和污水监测技术规范》[14] 中污水监测的布点与采样的规定进行.工业固废采 样和制样方法参照 HJ/T 20-1998《工业固体废物采 样制样技术规范》[15]的规定进行.矿石、尾矿采样和 制样方法分别参照 GB/T 2007.1-1987《散装矿产品 取样、制样通则 手工取样方法》[16]和 GB/T 2007.2-1987《散装矿产品取样、制样通则 手工制 样方法》[17]的规定进行.大气降尘参照 HJ 194-2017 《环境空气质量手工监测技术规范》[18]的规定进行 采集.交通扬尘参照 HJ/T 393-2007《防治城市扬尘 污染技术规范》[19]中道路积尘负荷的监测方法的规 定进行采集.

1.3 Pb 浓度、同位素比值分析

污染土壤采用 HNO₃、HClO₄、HF(体积比 5:1:1) 消解,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500a)测定土壤中 Pb 浓度,具体操作方法依据 GB/T 17141-1997《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》^[20]中方法进行.采用国家一级标准物质(GBW07452) 进行准确度和精密度监控.

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500a) 监测土壤样品和污染源样品中Pb同位素组成.通过测定 ²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 等 4 个 Pb 同位素的离子流强度,得到同位素丰度比值(²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb).仪器采用 Pb同位素丰度比标准物质(NBS981)校准,对样品中 Pb同位素丰度比进行精密测量.标准样品(NBS981)分析结果 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=16.932, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=15.485, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=36.685.具体操作方法参照 GB/T 31231-2014《水中锌、铅同位素丰度比的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法》^[21]的规定进行.

1.4 矿物多元素测定

采用电感耦合等离子体质谱法测定所有试样中钠、镁、铝、钾、钙、磷、硫、硅、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、钼、镉、锡、锑、钡、汞、铊、铅 28 种元素含量.仪器条件和操作方法参照 HJ 700-2014 《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》[22].

1.5 源识别方法

基于稳定同位素与多元素特征指纹结合主成分-聚类分析进行 Pb 污染源的识别,包括:

计算土壤、大气降尘、道路交通扬尘、灌溉水、工业污水、工业固废、矿业废弃物、肥料、母质样品中的重金属 Pb 同位素比值(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb),利用美国环保部网站(http://www.epa.gov/wed/pages/models.htm)提供的源解析软件Isosource 计算不同潜在污染源对土壤 Pb 污染的贡献率.其原理是将土壤与待定 Pb 污染来源(假设为 3种来源)中的 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 同位素数值输入.构建质量守恒模型.如下式所示^[23]:

$$\begin{split} \overline{\delta_{\mathrm{M}}} &= f_{\mathrm{A}} \overline{\delta_{\mathrm{A}}} + f_{\mathrm{B}} \overline{\delta_{\mathrm{B}}} + f_{\mathrm{C}} \overline{\delta_{\mathrm{C}}} \\ \overline{\lambda_{\mathrm{M}}} &= f_{\mathrm{A}} \overline{\lambda_{\mathrm{A}}} + f_{\mathrm{B}} \overline{\lambda_{\mathrm{B}}} + f_{\mathrm{C}} \overline{\lambda_{\mathrm{C}}} \\ 1 &= f_{\mathrm{A}} + f_{\mathrm{B}} + f_{\mathrm{C}} \end{split}$$

式中: f_A 、 f_B 、 f_C 为不同 Pb 污染来源所占比例, $\overline{\delta_A}$ 、 $\overline{\delta_B}$ 、 $\overline{\delta_C}$ 为不同 Pb 污染来源 207 Pb/ 206 Pb 比值, $\overline{\lambda_A}$ 、 $\overline{\lambda_B}$ 、 $\overline{\lambda_C}$ 为不同 Pb 污染来源 208 Pb/ 206 Pb 比值, $\overline{\delta_M}$ 、 $\overline{\lambda_M}$ 为土壤中 207 Pb/ 206 Pb 和 208 Pb/ 206 Pb 比值.

将大气降尘、道路交通扬尘、灌溉水、工业污水、工业固废、矿业废弃物、肥料、母质样品多元素分析数据导入 SPSS 等具备多元统计分析的软件,利用主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)方法,开展不

同来源样品中矿物多元素的含量差异分析.首先利用主成分因子分析提取出具有因子荷载矩阵和因子得分矩阵,确定主成分因子个数;再把基于污染源成分谱的因子荷载识别当成多参数模式的识别问题,利用聚类分析计算样本数据之间的欧氏距离,找到样本潜在类簇,判别土壤 Pb 污染与不同污染源的同源性[²⁴].

根据 Pb 同位素丰度比分析结果,若一种或几种污染源对 Pb 污染的贡献率达到或高于 70%,且多元素结合主成分-聚类分析,土壤污染与该一/几种污染源同源,则可认定土壤 Pb 污染来自于该一/几种污染源.

1.6 数据处理

用 Excel 2010和 Origin 2018 软件对土壤重金属含量和同位素比值的数据进行分析处理并作图;使用 SPSS 18.0 对矿物多元素含量进行主成分分析和聚类分析.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染特征

研究区域内电镀厂和冼矿场附近的农田土壤重金属含量统计情况及与浙江省土壤元素背景值^[25]的对比情况见表 1~2.结果表明电镀厂附近农田土壤 Pb、Cd、Cr、As、Hg、Cu、Zn 均值均远远高于浙江省土壤元素背景值的 3.32~53.64 倍,且重金属分布浓度随其离电镀厂的距离增大而减小.土壤中 Pb、Cr、As、Cu 的超标率分别为 78.96%、50.23%、12.51%、69.35%,土壤 Cd、Hg、Zn 全部超标.统计分析结果说明,电镀厂附近农田土壤重金属 Pb、Cd、Cr、As、Hg、Cu、Zn 污染问题很严重.土壤以偏酸性为主,pH<6.5 的耕地土壤点位占93.3%,其中 pH<5.5 占 73.3%,5.5<pH<6.5 占 20.0%,6.5<pH<7.5 占 6.7%.酸性土壤使得重金属活性增强,易被作物吸收.

表 1 电镀厂附近农田土壤重金属含量和 pH 值特征

Table 1 Characteristics of heavy metal content in farmland soil near electroplating factory

项目	最小值	最大值	平均值	标准差	背景值	平均值/背景值	超标率(%)
Pb(mg/kg)	48.48	766.04	435.82	122.54	29.76	14.64	78.96
Cd(mg/kg)	2.66	14.23	7.51	3.33	0.14	53.64	100.00
Cr(mg/kg)	152.63	1148.80	508.31	471.10	57.96	8.77	50.23
As(mg/kg)	10.74	38.96	19.51	13.19	5.87	3.32	12.51
Hg(mg/kg)	1.32	10.70	6.26	4.43	0.14	44.71	100.00
Cu(mg/kg)	93.27	836.12	381.60	350.55	20.85	18.30	69.35
Zn(mg/kg)	291.92	1251.19	1077.25	855.66	80.81	13.33	100.00
pH 值	4.03	7.47	5.06	0.90	_	_	_

注: "-"表示无此项.

表 2 冼矿场附近农田土壤重金属含量和 pH 值特征

Table 2 Characteristics of heavy metal content in farmland soil near mining area

项目	最小值	最大值	平均值	标准差	背景值	平均值/背景值	超标率(%)
Pb(mg/kg)	125.27	596.73	320.76	181.18	29.76	10.78	100.00
Cd(mg/kg)	0.43	3.83	2.07	1.50	0.14	14.79	100.00
Cr(mg/kg)	72.06	86.85	79.15	11.71	57.96	1.37	0
As(mg/kg)	9.05	69.82	33.54	24.04	5.87	5.71	61.22
Hg(mg/kg)	0.88	2.18	1.53	0.69	0.14	10.93	100.00
Cu(mg/kg)	31.36	160.81	56.07	24.86	20.85	2.69	15.26
Zn(mg/kg)	255.12	744.72	501.85	187.52	80.81	6.21	100.00
pH 值	4.27	6.13	5.07	0.75	_	_	_

注: "-"表示无此项.

冼矿场附近农田土壤 Pb、Cd、As、Hg、Zn 含量均值为浙江省土壤元素背景值的 5.71~14.79 倍,呈现离冼矿场址越远,土壤重金属含量越低的

趋势.土壤样品中 Pb、Cd、Hg、Zn 超标率均为 100%, 所有样品均超标.土壤 As、Cu 元素超标率分别为 61.22%和 15.26%.土壤 Cr 元素虽未超标,但是平均

含量是背景值的 1.37 倍.统计分析结果说明,冼矿场附近农田土壤重金属 Pb、Cd、As、Hg、Zn污染问题很严重.土壤以酸性为主,pH<6.5 的耕地土壤点位占 100%,其中 pH<5.5 占 66.7%,5.5<pH<6.5占 33.3%.酸性土壤使得重金属活性增强,易被作物吸收.

2.2 土壤重金属污染评估

采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018)^[26]对土壤重金属污染进行评价.从单项污染指数来看,电镀厂附近农田土壤 Pb、Cd、Hg、Cu 和 Zn 单项污染指数均

大于 3,表明电镀厂附近农田土壤 Pb、Cd、Hg、Cu 和 Zn 污染很严重.冼矿场附近农田土壤 Pb、Cd、Hg 单项污染指数均大于 3,表明冼矿场附近农田土壤 Pb、Cd、Hg 污染很严重(表 3).根据单因子污染指数法可知对土壤污染影响最大的因素,但无法判定出不同元素对土壤的综合影响^[27].因此,采取内梅罗综合污染指数法对土壤重金属污染进行进一步评价.由表 3 可知,电镀厂和冼矿场附近农田土壤重金属污染的内梅罗综合指数均大于 3.0,说明这两个地区农田土壤总体上均处于重度污染水平.

表 3 土壤重金属污染指数

Table 3 Heavy metals pollution indices of soils

区域	单项污染指数						内梅罗综合指数	污染水平	
	Pb	Cd	Cr	As	Hg	Cu	Zn	- 內爾夕尔晉預数 - 乃架小	75架水干
电镀厂周边	4.35	25.03	2.54	0.65	12.52	3.82	4.31	18.11	重污染
冼矿场周边	3.21	6.90	0.40	1.12	3.06	0.28	2.01	5.17	重污染

2.3 土壤 Pb 污染源解析

2.3.1 电镀厂土壤 Pb 污染源解析 前期已有研究证明 Pb 同位素组成具有明显的"指纹特征"^[7-8,28-29],因此本文基于 Pb 同位素的指纹特征,结合矿物多元素特征,开展电镀厂和冼矿场附近农田土壤 Pb 污染源解析.由图 1 可知,电镀厂附近农田土壤潜在重金属污染源中,工业废弃物、工业污水样品中的 Pb 同位素比值分布与土壤样品较为紧密,作为污染源的嫌疑较大.一部分成土母质样品接近土壤 Pb 同位素比值区域,说明成土母质对土壤重金属污染有一定的影响.化肥、有机肥、农膜离土壤数值均较远,说明肥料和农膜不是 Pb 污染的主要原因.

利用 Pb 同位素组成作图并进行对比分析,只能定性分析 Pb 污染的来源.为了进一步评估 Pb 污染来源,需对其进行定量解析,因此本文利用美国环保部网站 (http://www.epa.gov/wed/pages/models.htm) 提供的源解析软件 Isosource 计算不同潜在污染源对土壤 Pb 污染的贡献率.根据电镀厂污染区域土壤和潜在污染源样品中 Pb 稳定性同位素比值平均结果(表4)可知,对土壤 Pb 污染占主导影响的主要是工厂废弃物和工厂污水,2 个因素累积贡献率达 70.5%.同时说明对于电镀厂复合重金属污染,Pb 同位素组成具有明显的"指纹特征",可用其作为源识别的指

标.胡恭任等^[30]也研究发现,不同来源的稳定 Pb 同位素组成相差较大,利用污染源及沉积物 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比值的差别,可以追溯沉积物中 Pb 的来源.

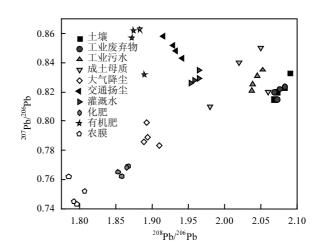


图 1 电镀厂附近土壤与污染源中 Pb 的同位素比值 Fig.1 Pb isotopic ratios of soils and potential pollution sources near electroplating factory

在农田土壤环境中,造成土壤重金属污染的潜在来源有很多,根据主成分分析法的原理,将土壤自然因素与重金属的变量线性组合为若干彼此独立的新变量,有利于分析土壤中重金属与土壤自然属

性以及人为因素的相关性,以此判断土壤重金属污 染的主要成因[31].根据电镀厂污染区域土壤和潜在 污染源样品中矿物多元素主成分分析结果(表 5),通 过 varimax 旋转以后,前 3 个主成分累积贡献率为 83.9%,因此选取前3个主成分进行分析.由表5可知, 主成分 1 解释了 47.25%的方差变异,Ti、Ba、Se、S、 Si、V、Al、K、Fe、P、Sr、Na、Mg 具有较高的 载荷,据此推测区域内 Ti、Ba、Se、S、Si、V、Al、 K、Fe、P、Sr、Na、Mg 可能主要为自然母质源; 主成分 2 解释了 26.51%的方差变异,Sn、Pb、Cr、 Cu、Cd、Zn、Tl、As、Co、Ni、Sb、Ca、Hg 具有 较高的载荷,推测 Sn、Pb、Cr、Cu、Cd、Zn、Tl、 As、Co、Ni、Sb、Ca、Hg 主要与人为活动有关, 可能由电镀作业产生的废水和废渣污染造成;第 3 主成分中 Ni、Sb、Hg、Mn 元素的影响最大,可能主 要来自其他的人为源.为了进一步分析 Pb 污染来源, 对电镀厂污染源样品中各元素含量进行聚类分析, 结果如图 2 所示.土壤多元素组成与工业废弃物和 工业污水相似度最高,其次为土壤母质,有机肥、农 膜等农投品与土壤多元素组成的相似度最差,说明 对土壤重金属污染占主导影响的主要是电镀工厂 排放的废弃物和废水,而非肥料、农膜等.

表 4 电镀厂附近 Pb 污染贡献率情况
Table 4 Contribution rate of Pb pollution near electroplating factory

样品类型	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	污染贡献率(%)
工厂废弃物	2.070	0.819	46.2
工厂污水	2.039	0.825	24.3
成土母质	2.020	0.840	15.1
大气降尘	1.889	0.786	4.6
交通扬尘	1.930	0.848	3.5
灌溉水	1.953	0.826	1.3
化肥	1.853	0.765	1.5
有机肥	1.872	0.857	2.9
农膜	1.796	0.743	0.6

结合 Pb 同位素比值、矿物多元素组成与多元统计,结果表明电镀厂废弃物和废水对土壤重金属含量有显著影响,为主要污染来源.20世纪以来,随着机械装备、电子电器、汽车、五金、灯饰等制造业的蓬勃发展,作为具有重要配套功能的电镀产业也得到高速发展.电镀企业普遍存在规模小和管理不规范等特点,通常是重金属排放和污染的大户[32].电

镀工业生产过程中会产生大量的固体废弃物和电镀废液(包括废电镀液、镀件漂洗水、酸洗废水、碱洗除油废水等).这些电镀废渣和废液中含有大量Cu、Ni、Cr、Zn、Pb等金属和其他等有毒有害物质^[33-34].电镀厂附近土壤重金属分布浓度随其离电镀厂的距离增大而减小,也说明电镀厂排放的固废、废水是引起其附近土壤重金属污染的主要原因.电镀厂附近土壤为黄壤,是由花岗岩、砂岩母质发育而成,土壤的本底Pb含量较高^[35],因此除工业废弃物和废水以外,土壤母质也是Pb污染的来源之一.已有研究表明机动车尾气排放的微粒物是引起道路两侧土壤Pb含量变高的主要因素^[36].但由于采样田块距离道路距离较远,本研究中交通扬尘对Pb污染的贡献率仅占3.5%.

表 5 电镀厂附近土壤及污染源多元素主成分旋转载荷 Table 5 Rotating load of principal component of multi elements in pollution source near electroplating factory

•		•	• •			
元妻	主成分					
元素	1	2	3			
Ti	0.977	_	_			
Ba	0.946	_	_			
Se	-0.928	_	_			
S	-0.926	_	_			
Si	0.916	_	_			
V	0.904	_	_			
Al	0.902	_	_			
K	-0.879	_	_			
Fe	0.803	0.308	-0.359			
P	0.713	0.399	0.358			
Sr	0.647	0.372	_			
Na	-0.640	_	_			
Sn	0.317	0.927	_			
Pb	0.367	0.883	_			
Cr	_	0.879	-0.421			
Cu	_	0.861	-0.457			
Cd	_	0.824	0.365			
Zn	_	0.797	0.555			
T1	0.379	-0.740	_			
As	0.304	0.724	_			
Co	0.490	0.719	0.340			
Ni	_	0.674	-0.640			
Sb	_	0.638	0.559			
Ca	0.505	0.542	_			
Hg	_	0.687	0.696			
Mg	-0.538	_	_			
Mn		-0.346	0.424			
方差贡献率(%)	47.25	26.51	10.14			
累计方差贡献率(%)	47.25	73.76	83.90			

注: "-"表示载荷矩阵中缺失值.

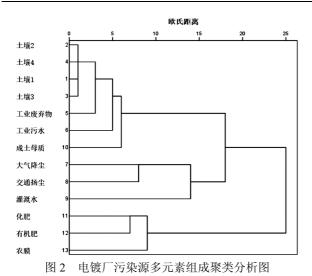


Fig.2 Cluster analysis of multi element composition in pollution sources near electroplating factory

2.3.2 冼矿场土壤铅污染源解析 由图 3 可知,冼矿场附近农田土壤潜在重金属污染源中,矿石、尾矿样品中的 Pb 同位素比值分布与土壤样品较为紧密,作为污染源的嫌疑较大.成土母质部分样品接近土壤样品,说明成土母质对土壤 Pb 污染也有一定的影响.化肥、有机肥、农膜、大气降尘、道路交通扬尘离土壤数值均较远,说明该区域大气、交通、农投品对土壤 Pb 污染的影响较小.根据 Isosource 计算的不同潜在污染源对土壤 Pb 污染的贡献率(表 6)可知,对土壤 Pb 污染占主导影响的主要是矿石和尾矿,2个因素累积贡献率达 71.7%.同时说明对于冼矿场复合重金属污染,Pb 同位素组成也具有明显的"指纹特征",可用其作为源识别的指标.

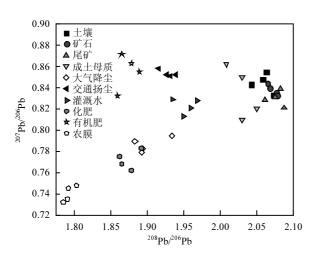


图 3 冼矿场附近土壤与潜在污染源中 Pb 的同位素比值 Fig.3 Pb Isotopic ratios of soils and potential pollution sources near mining area

表 6 冼矿场附近 Pb 污染贡献率情况

Table 6 Contribution rate of Pb pollution near mining area

²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	污染贡献率(%)
2.065	0.844	30.5
2.082	0.839	41.2
2.008	0.862	10.1
1.949	0.813	2.8
1.892	0.783	2.2
1.878	0.863	3.8
1.791	0.735	1.2
1.893	0.782	4.0
1.927	0.852	4.2
	2.065 2.082 2.008 1.949 1.892 1.878 1.791 1.893	2.065 0.844 2.082 0.839 2.008 0.862 1.949 0.813 1.892 0.783 1.878 0.863 1.791 0.735 1.893 0.782

根据冼矿场污染区域土壤和潜在污染源样品 中矿物多元素主成分分析结果(表 7),通过 varimax 旋转以后,前3个主成分累积贡献率为86.48%,因此 选取前 3 个主成分进行分析.由表 7 可知,主成分 1 解释了 57.36%的方差变异,Sb、Zn、Cd、As、Hg、 Sn、Cu、Pb、Mo、Al、Tl、Fe、Ni、Cr 具有较高 的载荷,据此推测区域内 Sb、Zn、Cd、As、Hg、Sn、 Cu、Pb、Mo、Al、Tl、Fe、Ni、Cr 可能主要与人 为活动有关;由冼矿场尾矿污染造成;主成分 2 解释 了 21.11%的方差变异,Co、Se、Na、Ca、S、Mn、 Fe、Ba、P、Si、K、Mg 具有较高的载荷,推测这些 元素可能主要为自然母质源;第 3 主成分中 Ti、Sr 元素的影响最大,可能主要来自其他的人为源.为了 进一步分析 Pb 污染来源,对冼矿场污染源样品中各 元素含量进行聚类分析,结果如图 4 所示.土壤多元 素组成与矿石和尾矿相似度最高,其次为土壤母质、 有机肥,农膜和化肥与土壤多元素组成的相似度最 差,说明对土壤重金属污染占主导影响的主要是冼 矿场堆放的矿石和尾矿,而非交通扬尘、大气降尘以 及化肥、农膜等农投品.

结合 Pb 同位素比值、矿物多元素组成与多元统计,结果表明冼矿场堆放的矿石和尾矿为土壤 Pb 污染主要污染来源.本研究选择的冼矿场位于半山腰,该矿场具有 10 多年的开采历史,长期的 Pb、Zn 及 Cu 矿等的开采活动严重污染了环境,目前虽已停止开采,但是尾矿石未处理,直接暴露在空中.调查的耕地均分布在冼矿场的下方,降雨冲刷矿场导致尾矿流失,进而造成周边农田重金属污染.研究的农田土壤重金属分布浓度随其离冼矿场的距离增大而减小,也说明冼矿场堆放的矿石和尾矿是引起其附近土壤重金属污染的主要原因.冼矿场处于 Pb /Zn 地质矿带上,土

壤的本底 Pb 含量较高^[37],因此除冼矿场矿石和尾矿以外,土壤母质也是 Pb 污染的来源之一.

表 7 冼矿场附近土壤及污染源多元素主成分旋转载荷 Table 7 Rotating load of principal component of multi elements in soil and pollution source near mining area

元素	主成分					
儿系	1	2	3			
Sb	0.970	_	_			
Zn	0.967	_	_			
Cd	0.965	_	_			
Co	_	0.964	_			
Se	_	0.984	_			
Na	_	0.971	_			
As	0.944	_	_			
Hg	0.932	_	_			
Sn	0.925	_	_			
Cu	0.914	_	_			
Pb	0.904	_	_			
Mo	0.857	_	_			
Ti	_	0.608	-0.778			
Al	-0.753	0.516	_			
T1	-0.753	0.614	_			
Ca	_	0.752	-0.573			
S	_	-0.846	-0.384			
Mn	_	0.726	_			
Fe	0.669	0.611	_			
Ba	_	-0.659	-0.655			
P	_	-0.755	0.615			
Si	-0.652	0.705	_			
Ni	-0.656	0.599	_			
Sr	0.303	-0.423	-0.842			
K	-0.519	-0.624	0.546			
Mg	_	0.535	_			
Cr	-0.504	0.491	_			
方差贡献率(%)	57.36	21.11	8.01			
累计方差贡献率(%)	57.36	78.47	86.48			

农田土壤重金属 Pb 污染来源的研究是一个内容复杂、涉及面广的过程.目前大多数研究仅运用单一的地理空间分析、同位素比值分析或多元统计分析研究土壤 Pb 污染来源^[38],由于缺乏足够的分析依据,导致研究结论过于主观片面,无法为农田土壤 Pb 污染来源的判别提供有力的证据,且部分方法自身存在缺陷与不足,无法保证分析结果的准确性和可靠性.目前地理空间分析应用较多,但是该方法对样本数量和对采样点分布要求比较高,因而在实际应用中受到限制,也无法对多源体系进行有效辨析,并具有难以定量识别的缺点^[39].Pb 同位素在定量解析 Pb 污染源方面具有独特的优势,但应用 Pb 同位素组

成定量解析 Pb 污染来源也是一个难点,解析精度的高低受到多种因素的影响,如检查精度、同一排放源在不同的时间排放物质有差异及计算时舍弃的弱源等^[31].因此根据环境中矿物元素组成较稳定的特性,将矿物元素组成特征也作为源识别的指标,将 Pb 同位素比值结合矿物多元素特征,并利用主成分分析和聚类分析,计算不同污染源样本与污染农田土壤数据之间的欧氏距离,判别土壤 Pb 污染与不同污染源的同源性,能有效提高源识别结果的可靠性.

本研究结果表明,结合 Pb 同位素比值和多元素组成可以判断电镀厂排放的固废、废水和冼矿场堆放的矿石、尾矿是造成附近土壤 Pb 污染的主要原因.也证明,基于 Pb 稳定同位素比值与多元素特征指纹结合主成分-聚类分析进行 Pb 污染源解析具有较高的准确度和可靠性.

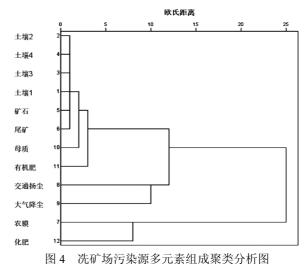


Fig.4 Cluster analysis of multi element composition in

pollution sources near mining area

3 结论

- 3.1 研究区域内电镀厂和冼矿场附近的农田土壤 受重金属污染很严重,两个地区的 Pb 污染均达到重 度污染水平.
- 3.2 本文基于 Pb 稳定同位素比值与多元素特征指 纹结合主成分-聚类分析进行 Pb 污染源的解析.根据不同污染源及土壤的 Pb 同位素比值,利用源解析软件 Isosource 分析不同潜在污染源对土壤 Pb 污染的贡献率,结果显示电镀厂排放的固体废弃物、废水和洗矿场堆放的矿石、尾矿对附近农田土壤 Pb 污

染的累计贡献率分别达 70.5%和 71.7%.

3.3 为了进一步解析土壤 Pb 污染来源,对电镀厂和冼矿场污染源样品中 28 种多元素含量进行主成分-聚类分析,结果显示不同来源的多元素组成差别较大,电镀厂附近农田土壤多元素组成与工业废弃物和工业废水相似度最高,冼矿场附近农田土壤多元素组成与矿石和尾矿相似度最高.

参考文献:

- [1] 环境保护部和国土资源部.全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. 2014,http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/ 201404/t20140417_270670.htm.
 - Ministry of Environmental Protection. Bulletin of the national survey of soil pollution. [EB/OL]. Http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417 270670.htm.
- [2] 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.
- [3] 王景云,乔鹏炜,杨 军,等.基于空间结构特征的土壤 Cu,Pb 来源解析-以北京市东南郊污灌区为例 [J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(1):195-202.
 - Wang J Y, Qiao P W, Yang J, et al. Source tracing of soil Cu and Pb based on spatial structure characteristics:a case study in the sewage irrigated area in the southeast suburb of Beijing [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2018,24(1):195–202.
- [4] 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.
- [5] 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,等.泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染评价及来源解析的铅锶同位素示踪研究 [J]. 环境科学, 2017, 38(4):1-14.
 - Sun J W, Yu R L, Hu G R, et al. Assessing of heavy metal pollution and tracing sources by Pb&Sr isotope in the soil profile of woodland in Quanzhou [J]. Environmental Sciences, 2017,38(4):1–14.
- [6] 陈雅丽,翁莉萍,马 杰,等.近十年中国土壤重金属污染源解析研究 进展 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10):2219-2238.
 - Chen Y L, Weng L P, Ma J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019,38(10):2219-2238.
- [7] 王 成,夏学齐,张 义,等.利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响 [J]. 环境科学,2014,35(11):4251-4256.
 - Wang C, Xia X J, Zhang Y, et al. Quantifying the influence of different matrices on Pb accumulation in the soil from Nanjing and suspended matter from the lower of the Yangtze River with Pb isotopic technique [J]. Environmental Sciences, 2014,35(11):4251–4256.
- [8] 何海星,于瑞莲,胡恭任,等.厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及

- 源解析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(4):1045-1051.
- He H X, Yu R L, Hu G R, et al. Pollution history and source of heavy metals in coastal sediments from Xiamen Western Bay [J]. China Environmental Science, 2014,34(4):1045–1051.
- [9] 袁玉伟,张永志,付海燕,等.茶叶中同位素与多元素特征及其原产地 PCA-LDA 判别研究 [J]. 核农学报, 2013,27(1):47-55.
 - Yuan Y W, Zhang Y Z, Fu H Y, et al. Application of pca-lda method to determine the geographical origin of tea based on determination of stable isotopes and multi-elements [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica, 2013,27(1):47-55.
- [10] 胡桂仙,邵圣枝,张永志,等.杨梅中稳定同位素和多元素特征在其产地溯源中的应用 [J]. 核农学报, 2017,31(12):2450-2459.
 - Hu G X, Shao S Z, Zhang Y Z, et al. Characterization of stable isotope and multi-elements in myrica rubra for its traceability of geographic origin [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica, 2017,31(12):2450-2459
- [11] NYT 1121.1-2006 土壤检测 第 1 部分:土壤样品的采集、处理和 贮存 [S].
 - NYT 1121.1–2006 Soil testing part 1: Soil sampling,processing and reposition [S].
- [12] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范 [S].
 HJ/T 166-2004 The technical specification for soil environmental monitoring [S].
- [13] HY/T 396-2000 农用水源环境质量监测技术规范 [S].
 HY/T 396-2000 Procedural regulations regarding the environment quality monitoring water for agricultural use [S].
- [14] HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范 [S].

 HJ/T 91-2002 Technical specifications requirements for monitoring of surfacewater and waste water [S].
- [15] HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范 [S].

 HJ/T 20-1998 Technical specifications on sampling and sample preparation fromindustry solid waste [S].
- [16] GB/T 2007.1-1987 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法 [S].
 - GB/T 2007.1-1987 General rules for the sampling and sample preparation of minerals in bulk—Sampling by manual method [S].
- [17] GB/T 2007.2-1987 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法 [S].
 - GB/T 2007.2–1987 General rules for the sampling and sample preparation of minerals in bulk—Sample preparation by manual method [S].
- [18] HJ 194-2017 环境空气质量手工监测技术规范 [S].

 HJ 194-2017 Technical specifications on manual methods for ambient air quality [S].
- [19] HJ/T 393-2007 防治城市扬尘污染技术规范 [S].

 HJ/T 393-2007 Technical specifications for urban fugitive dust pollution prevention and control [S].
- [20] GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光 光度法 [S].
 - GB/T 17141-1997 Soil quality-Determination of lead, cadmium-Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [S].
- [21] GB/T 31231-2014 水中锌、铅同位素丰度比的测定 多接收电感 耦合等离子体质谱法 [S].

- GB/T 31231–2014 Determination of zinc and lead isotopic ratios in aqueous solution–Multiple–collectors inductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [22] HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法 [S].
 HJ 700-2014 Water quality-Determination of 65elementsInductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [23] 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,等.沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 [J]. 环境科学, 2017,38(4):1423-1430.
 - Jin Z F, Gong J L, Shi Y L, et al. Nitrate source identification and nitrification–denitrification at the sediment–water interface [J]. Environmental Science, 2017,38(4):1423-1430.
- [24] 李如梅,闫雨龙,段小琳,等.基于聚类分析的长治市夏季 VOCs 来源及活性 [J]. 中国环境科学, 2020,40(8):3249-3259.

 Li R M, Yan Y L, Duan X L, et al. Source apportionment and chemical reactivity of VOCs based on clustering during summertime in
- [25] 戌秋涛,徐开勋.浙江省主要类型土壤中元素的环境背景值 [J]. 浙 江大学学报:自然科学版, 1992,26(2):172-178.

Changzhi [J]. China Environmental Science, 2020,40(8):3249-3259.

- Xu J T, Xu K X. Environmental background values of elements in main types of soils in Zhejiang Province [J]. Journal of ZheJiang University (Science Edition), 1992,26(2):172-178.
- [26] GB 15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 [S]. GB 15618-2018. Risk control standard for soil contamination of agricultural land in soil environment quality [S].
- [27] 安 婧,宫晓双,陈宏伟,等.沈抚灌区农田土壤重金属污染时空变化 特征及生态健康风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2016,35(1):37-44.
 - An J, Gong X S, Chen H W, et al. Temporal and spatial characteristics and health risk assessments of heavy metal pollution in soils of Shenfu irrigation area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016,35(1): 37–44.
- [28] 徐林波,高勤峰,董双林,等,靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究 [J]. 环境科学, 2013,34(2):476-483.
 - Xu L B, Gao Q F, Dong S L, et al. Study on heavy metal contaminations and the sources of Pb pollution in jinghai bay using the stable isotope technique [J]. Environmental Science, 2013,34(2):476–483
- [29] 赵多勇,魏益民,郭波莉,等,铅同位素比率分析技术在食品污染源解析中的应用 [J]. 核农学报, 2011,25(3):136-141.
 - Zhao D Y, Wei Y M, Guo B L, et al. Applications of lead isotope ratios for identification and apportionment on pollution sources in food [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica, 2011,25(3):136–141.
- [30] 胡恭任,于瑞莲,郑志敏.铅稳定同位素在沉积物重金属污染溯源中的应用 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(5):115-120.
 - Hu G R, Yu R L, Zheng Z M. Application of stable lead isotopes in tracing heavy-metal pollution sources in the sediments [J]. Acta

- Scientiae Circumstantiae, 2013,33(5):115-120.
- [31] 吴呈显.农业土壤重金属污染来源解析技术研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2013.
 - Wu C X. Study on the technologies for heavy metal source apportionment of agriculture soils [D]. Hanzhou: ZheJiang University, 2013.
- [32] 厉炯慧,翁 珊,方 婧,等,浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析 [J]. 环境科学, 2014,35(4):1509-1515. Li X H, Wen S, Fang J, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological risk analysis for soil around Haining electroplating industrial Park [J]. Environmental Science, 2014,35(4):1509-1515.
- [33] Fernández A J, Ternero M, Barragán F J, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation [J]. Chemosphere – Global Change Science, 2000, 2(2):123–136.
- [34] Chang I S, Kim B H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition [J]. Chemosphere, 2007,68(2):218-226.
- [35] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等,九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险 [J]. 环境科学, 2017,38(3):1002-1009. Lin C Q, Hu G R, Yu R L, et al. Speciation and ecological risk of
 - heavy metals in surface sediments from Jiulong River [J]. Environmental Science, 2017,38(3):1002–1009.
- [36] 张一修,王 济,秦樊鑫,等 贵阳市道路灰尘和土壤重金属来源识别比较 [J]. 环境科学学报, 2012,32(1):204-212.

 Zhang Y X, Wang J, Qin F X, et al. Comparison of sources of metals in road-dust and soil in Guiyang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012,32(1):204-212.
- [37] 孙 锐,舒 帆,郝 伟,等,典型 Pb/Zn 矿区土壤重金属污染特征与 Pb 同位素源解析 [J]. 环境科学, 2011,32(4):1146-1153.

 Sun Y, Shu F, Hao W, et al. Heavy metal contamination and Pb isotopic composition in natural soils around a Pb/Zn mining and smelting area [J]. Environmental Science, 2011,32(4):1146-1153.
- [38] 曹素珍.涉铅企业附近儿童铅暴露的同位素源解析方法研究 [D]. 北京:中国科学院大学, 2014.
 - Cao S Z. Isotope source analysis of lead exposure of children near lead related enterprises [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [39] 刘 勇,王成军,冯 涛.土壤中铅污染源解析研究 [J]. 西北大学学报(自然科学版), 2015, 45(1):147-151.
 - Liu Y, Wang C J, Feng T. An analytical study of lead pollution sources in soils [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2015,45(1):147–151.

作者简介: 肖文丹(1987-),女,湖南永州人,助理研究员,博士,主要从事 土壤重金属控制技术研究.发表论文 50 余篇.