宁翠萍,李国琛,王颜红,等. 细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3):487-495. NING Cui-ping, LI Guo-chen, WANG Yan-hong, et al. Evaluation and source apportionment of heavy metal pollution in Xihe watershed farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 487-495.

细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析

宁翠萍^{1,2},李国琛²,王颜红^{2*},李 波²,田 莉^{1,2},王世成²

(1.中国科学院大学资源与环境学院,北京 100049; 2.中国科学院沈阳应用生态研究所,沈阳 110016)

摘 要:由于长期接纳沈阳市工业废水和生活污水,细河水质和周边土壤污染严重。2015年10月采集细河流域农田表层(0~20 cm) 土壤样品 134份,分析土壤中重金属 Hg、As、Pb、Cd、Ni、Cr、Zn和 Cu的含量分布特征并进行污染评价,首次采用正定矩阵因子分析 法(PMF)对该地区 8种重金属来源进行分析,为土壤重金属源解析方法学评价提供依据。结果表明:细河流域农田土壤中 Hg、As、 Pb、Cd、Ni、Cr、Zn、Cu含量范围分别为 0.04~1.85、4.80~11.70、10.80~36.70、0.09~1.50、22.30~47.40、19.60~104.00、71.40~242.00、 31.20~105.00 mg·kg⁻¹,其中 Hg、Cd、Zn、Cu、Ni和 Cr含量均值是沈阳市土壤背景值的 3.80、2.50、2.04、2.03、1.14 倍和 1.02 倍,Cd、Cu 和 Hg 的含量超过土壤环境质量标准(GB 15618—1995)样点比例分别为 48%、9%、9%。单因子污染指数评价结果显示 Hg 和 Cd 污 染最为严重,污染指数均值分别为 4.52 和 2.96;内梅罗综合污染指数均值为 4.13,说明研究区域总体为重度污染。PMF 模型解析出 重金属污染来源有:工业污染源贡献率 36.5%,交通污染源和大气沉降综合污染源贡献率 23.5%,农业污染源贡献率 20.8%,自然成 土母质源贡献率 19.2%。

关键词:细河;重金属;污染评价;PMF;源解析

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)03-0487-09 doi:10.11654/jaes.2016-1222

Evaluation and source apportionment of heavy metal pollution in Xihe watershed farmland soil

NING Cui-ping^{1,2}, LI Guo-chen², WANG Yan-hong^{2*}, LI Bo², TIAN Li^{1,2}, WANG Shi-cheng²

(1.College of Resource and Environmental Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2.Shenyang Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Long-term discharging of industrial and domestic waste water into Xihe, Shenyang, decreased the quality of water as well as the surrounding soil. In October 2015, 134 topsoil samples were collected from the Xihe watershed farmland soil. Distribution characteristics of heavy metals (Hg, As, Pb, Cd, Ni, Cr, Zn and Cu) in the topsoil of this area were analyzed and evaluated. The results indicate that the contents of Hg, As, Pb, Cd, Ni, Cr, Zn and Cu ranged from 0.04 to 1.85, 4.80 to 11.70, 10.80 to 36.70, 0.09 to 1.50, 22.30 to 47.40, 19.60 to 104.00, 71.40 to 242.00 and 31.20 to 105.00 mg \cdot kg⁻¹, respectively; The mean contents of Hg, Cd, Zn, Cu, Ni and Cr in topsoil were higher than background values of Shenyang soil with 3.80, 2.50, 2.04, 2.03, 1.14 and 1.02 times, respectively, which suggested there were varying degrees of enrichment of heavy metals in study soils; Compared to the National Standard for Soil Environment Quality (GB 15618—1995), the exceeding rates of Cd, Cu and Hg were 48%, 9%, 9%. The mean values of single factor pollution indexes of Hg and Cd were 4.52 and 2.96, which were considered as the dominant elements causing heavy metal pollution in the soil. The average comprehensive pollution index of soil heavy metal was 4.13, suggesting severe pollution in this area. The sources of heavy metals was explored by Positive Matrix

收稿日期:2016-09-20

作者简介:宁翠萍(1992—),女,硕士研究生,研究方向为环境质量与食品安全。E-mail:807097069@qq.com

^{*}通信作者:王颜红 E-mail:wangyh@iae.ac.cn

基金项目:国家科技部国家重点研发计划项目(2016YFD0800303);农业部国家风险评估国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201601306)

Project supported: The National Key Research Program of China(2016YFD0800303); The National Agricultural Product Quality Safety Risk Assessment of China(GIFP201601306)

Factorization (PMF) model, which showed there were four pollution sources: industrial pollution (contribution rate 36.5%), traffic pollution and atmospheric precipitation comprehensive pollution (contribution rate 23.5%), agriculture pollution (contribution rate 20.8%), and soil parent material (contribution rate 19.2%).

Keywords: Xihe; heavy metal; pollution evaluation; PMF; source apportionment

现代工业进程加快、农药化肥大量使用以及污水 灌溉的遗留问题,导致农田土壤重金属复合污染越来 越严重。Nguyen等¹¹对越南 Nhue 河周围农业土壤重 金属污染进行研究,发现重金属远超背景值,Cd 含量 超过越南农业土壤重金属标准值;Zou等¹²研究发现 北京郊区农田土壤重金属标准值;Zou等¹²研究发现 当地土壤重金属背景值,并且来源复杂。据 2014 年全 国土壤污染状况调查公告显示,全国耕地点位的超标 率达到 19.4%,主要为无机污染物,以重金属 Cd 和 Ni 污染最为严重。重金属在土壤中具有持久性、不可 逆性和生态风险性¹³,可通过食物链传输到植物、人 体,从而对人体健康产生危害¹⁴。因此开展农田土壤重 金属污染状况及污染来源研究工作是十分必要的。

由于长期接纳沈阳市工业废水和生活污水,细河 水质和周边土壤中多环芳烃、多氯联苯、重金属污染 严重15-7]。重金属污染方面,韩德昌等17对细河沿岸农田 土壤中5种重金属污染进行研究,发现6个乡镇3个 土层重金属 Cd 污染最为严重, 超标倍数达到 1.02~ 24.62 倍。《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)规 定了农田土壤中 Hg、As、Pb、Cd、Ni、Cr、Zn 和 Cu 8 种 重金属限量标准值,但目前未有文献对细河流域农田 土壤中上述全部 8 种重金属的污染状况进行研究。细 河上游企业种类多,如化工、冶炼、制药等企业,传统 观念认为细河周边农田污染主要来自上游企业排污, 截止目前,尚未检索到文献探究其污染源的类型及贡 献率来证明这一观点。传统的土壤重金属污染源解 析方法存在局限性¹⁸¹,运用受体模型可以准确、快速 地解析出重金属的污染来源。该模型最早被应用于 解析大气颗粒污染物来源¹⁹,近年来用于土壤重金属 源解析[10-11],结合实地调查,可识别污染源的数量、性 质及贡献率。

本研究通过对细河土壤样品的采集,结合实际调查情况,分析细河流域农田土壤8种重金属的污染程度,运用 PMF 模型对细河流域农田土壤中重金属来源进行解析,结合重金属空间分布和相关性分析,明确细河流域农田土壤重金属污染程度、分布特征及污染来源,为土壤重金属源解析方法学评价、污染治理和修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于辽宁省沈阳市细河流域,地处东经 122°59′48.30″~123°08′9.30″,北纬 41°33′56.97″~41° 40′31.24″。总面积为 202.64 km²,共覆盖 12 个村。属 于温带大陆性季风气候,年平均气温为 8.6 ℃,冬冷 夏热、四季分明,降水集中,日照丰富,土壤以棕壤为 主,主要的作物类型有水稻、玉米和蔬菜。该研究区虽 然污水灌溉已被停止,但由于污灌历史遗留问题,其 流域土壤仍然存在重金属的累积,对农作物及人体仍 有一定的危害^[12]。

1.2 样品的采集与分析方法

2015年10月,从细河流域上游大潘镇至彰驿 镇、新民屯镇、四方台镇到其下游长滩镇呈放射状布 设采样点,采集土壤样品,采样点尽量覆盖整个灌溉 种植区。共布设134个采样点,采集0~20 cm 表层土 壤,并使用 GPS 记录采样点的位置。共采集土壤样品 134个,采样点分布如图1所示。

土壤样品室内风干后,四分法取样。过20目筛, 依据 GB 7859—1987,用 pH 计测定土壤样品的 pH 值。过100目筛,用硝酸-高氯酸-氢氟酸体系石墨炉 消解土壤样品,通过原子吸收分光光度计(AAS)测定 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量。Cd 用电感耦合等离子体 质谱仪(ICP-MS)测定。依据 GB/T 22105.2—2008,用 盐酸与硝酸混合液(体积1:1)体系使用水浴法消解土 壤样品,通过原子荧光光度计(AFS)测定土壤中的 Hg 和 As。每个样品设3个平行样,用国家标准土壤 样品 GSS-14 和 GSS-16 进行质量控制。

1.3 数据与研究方法

土壤重金属含量数据的记录、统计分析分别采用 Excel 2013 和 PASW Statistics 18, 污染程度评价采用 单因子污染指数法^[13-14]和内梅罗综合污染指数法^[15], 重金属空间分布图采用 ArcGIS 10.2, 源解析采用 EPA PMF 5.0。

PMF 是基于因子分析技术的一种源解析方法, 在 1994 年由 Paatero 等首次提出,运用最小迭代二乘 法进行运算^[16],将测定的数据矩阵 *X* 分解为分数矩阵

2017年3月



图 1 研究区农田土壤采样点分布 Figure 1 Distribution of sampling sites in study area farmland soil

G 和载荷矩阵 *F*,同时定义残差矩阵 *E* 为测量数据矩 阵 *X_{ij}* 和模型矩阵 *Y_{ij}* 之间的差值,由此得到残差矩阵 *E* 的基本方程:

$$E_{ij} = X_{ij} - Y_{ij} = X_{ij} - \sum_{h=1}^{p} G_{ih} F_{hj}(i=1, ..., m, j=1, ..., n) \quad (1)$$

式中:*E_{ij}*表示残差矩阵;*G_{ih}*表示第*i*个样品在第*h*个 源中的贡献,即源分数矩阵;*F_{hj}*表示第*j*个污染物在 源*h*中贡献浓度,即源载荷矩阵。

定义"目标函数"Q为分数矩阵 G 和载荷矩阵 F 的函数,其基本方程如下:

$$Q = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2$$
(2)

式中: σ_{ij} 为 E 的不确定度,当重金属浓度小于或等于 相应的方法检出限(MDL)时,不确定度的计算公式为 Unc=5/6×MDL,当重金属浓度大于相应的方法检出限 (MDL)时,不确定度的计算公式为 Unc= $[(\sigma \times c)^2 +$ (MDL)²]^{1/2}; 公式中 σ 为相对标准偏差,c为重金属浓度。通过多次迭代运算使目标函数 Q最小化,以确保得到的分数矩阵 G和载荷矩阵 F非负化^{1/7},来得到最优的源解析结果。

2 结果与讨论

2.1 农田土壤重金属含量的分布特征

对土壤中 8 种重金属含量进行描述性统计,结果 见表 1。土壤中 Hg、As、Pb、Cd、Ni、Cr、Zn、Cu 8 种重金 属含量范围分别为 0.04~1.85、4.8~11.7、10.8~36.7、 0.09~1.50、22.3~47.4、19.6~104.0、71.4~242.0、31.2~ 105.0 mg·kg⁻¹,8 种重金属含量均值大小依次为 Zn> Cr>Cu>Ni>Pb>As>Cd>Hg。

运用地统计学模块中的克里格插值对土壤中8 种重金属含量进行空间分析。图2显示,高含量Hg、 As、Ni 主要分布在彰驿镇,高含量Pb和Cd则分布在

项目	极小值/mg·kg⁻¹	极大值/mg·kg ⁻¹	均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	变异系数/%	沈阳市土壤背景值/mg·kg ⁻¹	比率/%
Hg	0.04	1.85	0.19	0.27	136.64	0.05	3.80
As	4.8	11.7	6.91	1.14	16.52	8.79	0.79
Pb	10.8	36.7	18.00	4.22	24.45	22.15	0.81
Cd	0.09	1.5	0.40	0.28	70.74	0.16	2.50
Ni	22.3	47.4	31.18	4.52	14.49	27.92	1.14
Cr	19.6	104.0	59.00	14.70	24.92	57.66	1.02
Zn	71.4	242.0	122.12	24.35	19.94	59.84	2.04
Cu	31.2	105.0	49.82	11.00	22.08	24.57	2.03
$_{\rm pH}$	6.1	7.7	6.8	_	_	_	_

Table 1 Descriptive statistics of study area farmland topsoil heavy metal contents

490

农业环境科学学报 第36卷第3期



Figure 2 The spatial distributions of heavy metals in study area soils

大潘镇,而四方台镇内 Cr 和 Zn 含量较高。相对于其他 7 种重金属的空间分布,Cu 含量的空间分布变化并不明显。

2.2 土壤重金属的污染评价

研究区农田土壤重金属含量与沈阳市土壤背景 值¹⁸⁹相比,发现 Hg 含量与背景值的差别最为显著,其 含量均值是背景值的 3.8 倍,最高达到背景值的 37 倍;其次为 Cd,其含量均值是背景值的 2.5 倍,最高 达到背景值的 9.4 倍;Hg 和 Cd 含量超过土壤背景值 的样点比例分别为 98%和 93%。Zn、Cu 含量超过土壤 背景值的样点比例为 100%,分别是土壤背景值的 1.2~4.0 和 1.3~4.3 倍;而 Ni、Cr、Pb、As 超过土壤背景 值样点比例分别为 78%、60%、14%、7%。可见,细河流 域农田土壤已表现出不同程度的重金属累积现象。依 据《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995),研究区农 田土壤中 As、Pb、Ni、Cr、Zn 的含量均低于土壤环境质 量二级标准,而 Cd、Cu 和 Hg 的含量超过土壤环境质 量二级标准的样点比例分别为 48%、9%、9%。该研究 区的 Hg 变异系数最大为 136.64%, Ni 的变异系数最 小为 14.49%。平均变异系数大小依次为 Hg>Cd>Cr> Pb>Cu>Zn>As>Ni。其中除 Hg 和 Cd 的变异系数较高 外,其他均较小,表明样点重金属含量的空间变异程 度均较小。

依据土壤污染评价分级标准(表 2),对农田土壤 中 8 种重金属的污染状况进行评价,污染评价结果见 表 3,根据单因子污染指数法和综合污染指数法得

表 2 土壤综合污染评价分级标准 Table 2 The classification standards of soil integrated

pollution evaluation									
等级划分	$P_{\mbox{\sc sc s}}$	污染等级	污染水平						
Ι	$P_{\text{m}} \leq 0.7$	安全	清洁						
П	$0.7 < P_{\#} \le 1$	警戒级	尚清洁						
Ш	$1 < P_{is} \leq 2$	轻污染	土壤轻污染作物开始受到污染						
IV	$2 < P_{is} \leq 3$	中污染	土壤作物均受到中度污染						
V	<i>P</i> _{\$\$} >3	重污染	土壤作物均受到污染已相当严重						

出,农田土壤已受到重金属污染。由表4可以看出,该研究区农田土壤重金属Hg、As、Pb、Cd、Ni、Cr、Zn、Cu的单项污染指数范围分别为:0.79~37.02、0.54~1.34、0.49~1.66、0.55~9.40、0.80~1.69、0.34~1.80、1.19~4.05、1.27~4.27;单项污染指数均值分别为:4.52、0.81、0.86、2.96、1.08、0.97、2.03、2.14。其中Hg和Cd的单项污染指数均值相对最高,Hg和Cd的Pi>1的频率分别为98.5%和92.5%,表明Hg和Cd对土壤的污染最大。各种重金属单项污染指数均值大小依次为:Hg>Cd>Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>As。

由综合污染指数评价结果看出(表 3),综合污染 指数均值为 4.13,研究区整体处于重度污染水平。5 个乡镇均已受到不同程度的重金属污染,其中大潘 镇、新民屯镇、四方台镇处于重度污染水平;彰驿镇和 长滩镇处于中度污染水平。

2.3 PMF 模型的源解析结果分析

运用 PMF 受体模型对土壤中重金属进行源解 析,需要输入重金属浓度数据和重金属浓度不确定度 数据来反映污染物的 S/N,本研究中重金属 As、Pb、 Cd、Ni、Cr 和 Zn 的 S/N 较大被定义为"Strong",而重金 属 Hg 和 Cu 的 S/N 较小定义为"Bad"被剔除,最佳解

表 3 研究区农田土壤重金属污染评价结果

Table 3 Pollution evaluation result of study area farmland soil heavy m	etals
---	-------

孤家反				始入运动长数(D)	运动空机马业亚					
柳光区	Hg	As	Pb	Cd	Ni	Cr	Zn	Cu	「「「「「「「「」」」」(「」」)	仍荣守级及小干
大潘镇	2.96	0.90	1.02	5.07	1.16	0.76	2.09	2.35	4.15	V级,重污染
彰驿镇	3.17	0.75	0.76	2.03	1.21	1.03	2.07	1.88	2.87	Ⅳ级,中污染
新民屯镇	5.11	0.80	0.92	2.97	0.97	0.90	2.02	2.28	4.21	V级,重污染
四方台镇	8.15	0.80	0.80	2.56	1.01	1.03	1.94	2.18	6.53	V级,重污染
长滩镇	3.23	0.80	0.80	2.18	1.04	1.12	2.03	2.03	2.88	Ⅳ级,中污染
均值	4.52	0.81	0.86	2.96	1.08	0.97	2.03	2.14	4.13	V级,重污染

表 4 研究区农田土壤重金属污染指数描述性统计

Table 4 Descriptive statistics of heavy metal pollution index in the study area farmland soils

二書	扭击齿	扭上店	拉店	$P_i \leq 1$		$1 < P_i \leq 2$		$2 < P_i \leq 3$		$P_i > 3$	
儿系	奴小阻	极人沮	均但	样本数	频率/%	样本数	频率/%	样本数	频率/%	样本数	频率/%
Hg	0.79	37.02	4.52	2	1.5	45	33.84	43	32.33	43	32.33
As	0.54	1.34	0.81	125	93.98	8	6.02	0	0	0	0
Pb	0.49	1.66	0.86	114	85.71	19	14.29	0	0	0	0
Cd	0.55	9.40	2.96	10	7.52	61	45.86	31	23.31	31	23.31
Ni	0.80	1.69	1.08	30	22.56	103	77.44	0	0	0	0
Cr	0.34	1.80	0.97	58	43.61	75	56.39	0	0	0	0
Zn	1.19	4.05	2.03	0	0	66	49.62	64	48.12	3	2.26
Cu	1.27	4.27	2.14	0	0	77	57.89	52	39.1	4	3.01

农业环境科学学报 第36卷第3期

决方案是使目标函数 Q 与理论值 Q 最为接近^[19],经 过多次调试运算,最终得到 Q 为 1 049.5(理论值 Q= 1064),观测浓度值与模型预测浓度值的拟合效果如 图 3 所示,其中 As、Pb、Cr 的拟合系数都达到 0.90 以 上,其他元素的拟合系数也在 0.50 以上,说明 PMF 模型总体拟合效果良好,满足研究需要^[20]。

相关性分析显示(表 5),Cu、Zn、Pb、Cd、As 这 5 种重金属之间均呈显著正相关关系,Hg 与 Zn、Cu 呈 显著正相关关系,Cr 和 Ni 呈显著正相关关系,其中 Cd 和 Pb 相关性最强,相关系数达到 0.736(*P*<0.01), 表明重金属Cd 和 Pb 有很强的同源性^[21]。

PMF 模型解析出的 4 个因子代表 4 种污染来 源。由表 6 可知,因子 1 对 Pb、Cd 贡献率较高,即 Pb、

Cd来自于同一污染源。重金属空间分布图(图 2)显示Pb、Cd空间分布趋势相似,相关性分析(表 5)也表明 Pb、Cd可能来源相同,均证明模型结果准确。同理,PMF 模型结果显示 As来自污染源 2,Zn、Ni和 Cr来自于污染源 3,Cr来自于污染源 4,与重金属空间分布和相关性分析结果基本一致。

因子 1 对 Cd 的贡献率高达 82.0%,有研究显示 Cd 主要来自于工业三废^[22],Cd 的空间分布图和单项 污染指数值显示大潘镇 Cd 污染最为严重,实际调查 显示,大潘镇地区存在的一系列工业企业会排放一定 量的废气、废水、废渣,张栋^[23]研究发现细河水中主要 污染物为重金属 Cd、Cu 等。虽然现今污灌已被停止, 但由于细河污灌历史时间长,仍存在遗留问题。因子



Figure 3 Fitting between heavy metals observed concentrations and predicted concentrations by PMF

Table 5 Correlation coefficients of heavy metal contents in soils										
元素	Hg	As	Pb	Cd	Ni	Cr	Zn	Cu		
Hg	1									
As	0.131	1								
Pb	0.07	0.506**	1							
Cd	0.086	0.387**	0.736**	1						
Ni	-0.019	0.16	0.093	0.029	1					
Cr	0.006	-0.02	-0.069	-0.28	0.236**	1				
Zn	0.216*	0.304**	0.348**	0.196*	0.409**	0.164	1			
Cu	0.266**	0.404**	0.400**	0.423*	0.063	0.165	0.339**	1		

表 5 土壤重金属相关性

注:*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;**表示在 0.01水平(双侧)上显著相关。

表 6 PMF 解析出各污染物来源及贡南	ガ率
----------------------	----

二書		源成分谱	ź/mg∙kg⁻¹		源贡献率/%			
儿系 -	因子1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 1	因子 2	因子 3	因子4
As	2.29	3.72	0.36	0.53	33.1	54.0	5.20	7.70
Pb	8.43	3.37	2.45	3.64	47.1	18.8	13.7	20.4
Cd	0.28	0.000 7	0	0.06	82.0	0.20	0	17.8
Ni	7.28	7.52	12.2	3.93	23.5	24.3	39.5	12.7
Cr	0	8.13	21.1	29.7	0	13.8	35.8	50.4
Zn	40.2	16.8	56.4	7.23	33.4	13.9	46.7	6.00
源总贡献率	—		—	—	36.5	20.8	23.5	19.2

1对 Pb 的贡献率也较高,达到 47.1%,相关性分析显 示重金属 Cd 与 Pb 具有一定的同源性,且 Pb 及其化 合物是重要的工业原料[24],进一步说明了 Cd 和 Pb 的 来源与工业活动存在很大的关系,因此认为因子1即 源1为工业污染源。

因子2对As的贡献率最高,达到54.0%。因此认 为As为因子2的标识元素。研究区为蔬菜种植地,取 样调查过程中发现农作物长期使用以杀虫剂为主的 农药及施加以磷肥为主的化肥。磷肥中 As 含量一般 在 20~50 mg·kg⁻¹,含量高的可达每千克几百毫克^[2]。 据有关文献表明农药和化肥的不合理使用会导致 As 在土壤中大量的累积[26],因此认为因子2即源2为农 业污染源。

因子 3 对 Zn、Ni、Cr 的贡献率比较高,分别为 46.7%、39.5%、35.8%。从Zn的单项污染指数可以看 出,大潘镇和彰驿镇 Zn 污染比较严重,这两个乡镇人 口居住密集(人口密度 198 人·km⁻²)、交通繁荣,Zn 作 为交通污染源的示踪物质四,相关文献发现汽车轮胎 磨损是土壤 Zn 含量增加的主要原因^[28-29]。Ni 和 Cr 污 染严重的地方分别为彰驿镇和长滩镇,研究区以东北 风为主,在风力的作用下使细河上游铸锻、铸造企业燃 煤产生的 Ni、Cr 废气以及冶炼厂、电镀厂生产过程产 生的 Cr 粉尘向下风向飘去,最终沉降到土壤中^[30-31]。 因此认为因子3即源3为交通污染源和大气沉降综 合污染源。

因子 4 对 Cr 的贡献率最高,为 50.4%。研究区土 壤 Cr 含量的单项污染指数均值为 0.97, 小于 1, Cr 的 变异系数为 24.92%, 说明 Cr 含量空间变异程度很 小,表明土壤中Cr并未受到人为活动的影响。同时研 究区 Cr 含量均值为 59 mg·kg⁻¹ 与沈阳土壤背景值 Cr 含量 57.66 mg·kg⁻¹ 基本接近,所以推断 Cr 的来源是 受自然成土母质影响。有研究分析显示 Cr 本身来自 于岩石,经过风化作用进入到土壤和成土母质中³¹, 因此认为因子4即源4为成土母质源。

以上各污染源对农田土壤重金属污染的贡献率 如表 6 所示,工业污染源贡献率 36.5%、农业污染源 贡献率 20.8%、交通污染源和大气沉降综合污染源贡 献率 23.5%、自然成土母质源贡献率 19.2%。如此源 贡献分配,说明研究区人为源贡献率远大于自然源。

3 结论

(1)研究区 Zn、Cu、Hg 和 Cd 含量超过沈阳市土

壤背景值的样点比例分别为 100%、100%、98% 和 93%,其中 Cd、Cu 和 Hg 的含量超过土壤环境质量标 准(GB15618—1995)的样点比例分别为 48%、9%、 9%,说明这 3 种重金属元素在土壤中有着显著的富 集现象。

(2)按单因子污染指数平均值依次排序 Hg>Cd> Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>As,内梅罗综合污染指数评价研究 区整体为重度污染。

(3)运用 PMF 模型解析出 4 个污染源,工业污染 源贡献率 36.5%、交通污染源和大气沉降综合污染源 贡献率 23.5%、农业污染源贡献率 20.8%、自然成土 母质源贡献率 19.2%。

参考文献:

- Nguyen T L H, Kanayama M, Higashi T, et al. Heavy metal of soil in wastewater-irrigated agricultural soil in a surrounding area of the Nhue River, Vietnam[J]. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu Univer*sity, 2014, 59(1):149–154.
- [2] Zou J, Dai W, Gong S X, et al. Analysis of spatial variations and sources of heavy metals in farmland soils of Beijing suburbs[J/OL].[2016-09-02]. http://dx. doi. org/10. 1371/journal. pone. 0118082.
- [3] Zhao D B, Wan S M, Yu Z J, et al. Distribution, enrichment and sources of heavy metals in surface sediments of Hainan Island rivers, China[J]. *Environ Earth Sciences*, 2015, 74(6):5097–5110.
- [4] Meena R, Datta S P, Golui D, et al. Long-term impact of sewage irrigation on soil properties and assessing risk in relation to transfer of metals to human food chain[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(14):14269–14283.
- [5] 郑冬梅,孙丽娜,刘志彦,等. 沈阳细河水中多环芳烃的分布、来源 及生态风险评价[J]. 生态学杂志, 2010, 29(10): 2010–2015. ZHENG Dong-mei, SUN Li-na, LIU Zhi-yan, et al. Polycylic aromatic hydrocarbons in Xihe River, Shenyang, seasonal variation sources and ecological risk assessment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(10): 2010–2015.
- [6] 罗 庆. 细河沿岸地下水中特征有机污染物健康风险评价[D]. 沈阳:沈阳大学, 2011:33-35.

LUO Qing. Health risk assessment of the typical organic pollutants in the groundwater of Xihe River area[D]. Shenyang:Shenyang University, 2011:33–35.

[7] 韩德昌, 郝建富, 许 猛, 等. 细河沿岸土壤 5 种重金属污染现状评价[J]. 辽宁农业科学, 2015(1):28-32.
 HAN De-chang, HAO Jian-fu, XU Meng, et al. Status evaluation of five

heavy metals in Xihe watershed soils[J]. *Liaoning A gricultural Sciences*, 2015(1):28–32.

[8] 林燕萍, 赵 阳, 胡恭任, 等. 多元统计在土壤重金属污染源解析中的应用[J]. 地球与环境, 2011, 39(4):536-542.

LIN Yan-ping, ZHAO Yang, HU Gong-ren, et al. The application of multivariate statistical analysis in the pollution source recognition and analysis of heavy metals in soils[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39

(4):536-542.

- [9] Lee E, Chan C K, Paatero P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(19):3201–3212.
- [10] Parra S, Bravo M A, Quiroz W, et al. Source apportionment for contaminated soils using multivariate statistical methods[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2014, 138:127–132.
- [11] Luo X S, Xue Y, Wang Y L, et al. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles[J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 152–157.
- [12] 刘红恩,常丹娜,马 健,等. 污水灌溉对土壤重金属累积和迁移的 影响及其对策[J]. 江西农业学报, 2012, 24(7):73-75. LIU Hong-en, CHANG Dan-na, MA Jian, et al. Effects of wastewater irrigation on accumulation and translocation of heavy metal in agricultural soil and solution discussion[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2012, 24(7):73-75.
- [13] 罗永清,陈银萍,陶 玲,等. 兰州市农田土壤重金属污染评价与研究[J]. 甘肃农业大学学报, 2011, 46(1):98-104.
 LUO Yong-qing, CHEN Yin-ping, TAO Ling, et al. Investigation and evaluation on heavy metals pollution in farmland soil Lanzhou City[J]. *Journal of Gansu Agricultural University*, 2011, 46(1):98-104.
- [14] 高军侠,党宏斌,郑 敏,等.郑州市郊农田土壤重金属污染评价
 [J].中国农学通报,2013,29(21):116-120.
 GAO Jun-xia, DANG Hong-bin, ZHENG Min, et al. Heavy metal pollution assessment of farmland soil in suburb in Zhengzhou City[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(21):116-120.
- [15] 孔凡彬, 刘 阳. 单因子指数法和内梅罗指数法在土壤环境质量评价中的比较[J]. 甘肃科技, 2014, 30(3):21-22. KONG Fan-bin, LIU Yang. Comparison of Single factor index and Nemerow index method in the evaluation of soil environmental quality[J]. *Gansu Science and Technology*, 2014, 30(3):21-22.
- [16] 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.
- [17] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, 37 (1):23–35.
- [18] 吴燕玉. 沈阳市土壤环境背景值[J]. 环境保护科学, 1986(4):24-28.

WU Yan -yu. Soil environmental background values in Shenyang [J]. Environmental Protection Science, 1986(4):24-28.

- [19] Callen M S, Cruz M T, Lopez J M, et al. Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza(Spain)[J]. *Chemo-sphere*, 2009, 76(8):1120–1129.
- [20] 董鵦睿, 胡文友, 黄 标, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农 田土壤重金属源解析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(7):2103–2111. DONG Lu-rui, HU Wen-you, HUANG Biao, et al. Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7):2103– 2111.
- [21] 裴延全, 王里奥, 包 亮, 等. 三峡库区小江流域土壤重金属的分布

2017 年 3 月

特征与评价分析[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 206-211. PEI Yan-quan, WANG Li-ao, BAO Liang, et al. Distribution characteristics and evaluation of soil heavy metals in water-level-fluctuating zone in Xiaojiang River[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41 (2): 206-211.

[22] 马 涛, 焉 莉, 李彦姣, 等. 农田土壤中镉来源与治理方法[J]. 吉 林农业, 2012(4):87-88.

MA Tao, YAN Li, LI Yan-jiao, et al. Source and management methods of cadmium in farmland soil[J]. *Jilin Agriculture*, 2012(4):87–88.

[23] 张 栋. 细河污染特征与整治对策的探讨[J]. 环境保护科学, 2009, 35(3):23-26.

ZHANG Dong. Discussion on characteristic of pollution in Xihe River and its treatment countermeasures[J]. *Environmental Protection Sci*ence, 2009, 35(3):23–26.

[24] 陈 亮, 王 超, 廖思红, 等. 土壤铅污染的微生物修复研究进展 [J]. 农村经济与科技, 2015, 26(9):27-29.

CHEN Liang, WANG Chao, LIAO Si-hong, et al. Progress on microbial remediation of soil lead pollution[J]. *Rural Economy and Science-Tech-nology*, 2015, 26(9):27–29.

[25] 王 新, 贾永峰. 土壤砷污染及修复技术[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2):107-110.

WANG Xin, JIA Yong-feng. Contamination and remediation of arsenic in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(2):107– 110.

[26] 潘鲁生. 土壤中砷的迁移转化以及对农作物的影响[J]. 安徽农业科 学, 2014, 42(24):8150-8151.

PAN Lu-sheng. Migration and transformation of arsenic in soil and crop damage[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(24): 8150–8151.

- [27] Wang G X, Yan X D, Zhang F, et al. Traffic-related trace element accumulation in roadside soils and wild grasses in the Qinghai-Tibet Plateau, China[J]. International Journal of Environmental Research Public Health, 2014, 11(1):456–472.
- [28] 陈玉真,王 峰,王 果,等. 土壤锌污染及其修复技术研究进展
 [J]. 福建农业学报, 2012, 27(8):901–908.
 CHEN Yu-zhen, WANG Feng, WANG Guo, et al. Research advances on zinc pollution and remediation of soil system[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 27(8):901–908.
- [29] 张海珍, 唐宇力, 陆 骏, 等. 西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征[J]. 环境科学, 2014, 35(4):1516-1522.
 ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, et al. Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu scenic area[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4):1516-1522.
- [30] 雷 停,孙传敏. 重金属镍的土壤污染及迁移转化[J]. 地球科学进展, 2012, 27(增刊):359-361.
 LEI Ting, SUN Chuan-min. Soil pollution and migration of heavy metal nickel[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(Suppl):359-361.
- [31] 邓红艳,陈刚才. 铬污染土壤的微生物修复技术研究进展[J]. 地球 与环境, 2012, 40(3):466-472.
 DENG Hong-yan, CHEN Gang-cai. Progress on microbial remediation of soil chromium pollution[J]. *Earth and Environment*, 2012, 40(3): 466-472.