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 Jin-fang, FANG Hong-da, WU Jing-jing, 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.

基于PMF和Pb同位素的农田土壤中重金属分布及来源解析

陈锦芳[1,2,3], 方宏达[1,3*], 巫晶晶[1,3], 林锦美[1,3], 蓝伟斌[1,3], 陈进生[2]

(1.集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2.中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021; 3.集美大学水处理工程研究中心, 福建 厦门 361021)

摘　要:为阐明九龙江中下游沿岸农田土壤中重金属分布特征、污染现状及来源,测定了该区域土壤中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb的含量及Pb同位素比值。结果显示研究区域过去20年土壤中重金属含量呈现上升趋势,其中Cd增长幅度最大;空间上,除Cd外,不同功能区组间重金属差异显著,反映出研究区域受到了人为活动的显著影响,高Cd浓度现象可能是农业污染造成的一种普遍的共有现象;潜在危害指数评价法显示该区域大部分站点属于中等生态风险区域,主要贡献因子为Cd;主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分析法(PMF)分析结果均显示土壤重金属主要来自5种污染源,PMF法得出这些污染源的贡献率大小依次为工业源(26.3%)>交通源(23.2%)>自然源(22.0%)>农业源(16.2%)>其他混合源(12.0%);三端源混合模型结合Pb同位素示踪法得到交通源、燃煤和工业源对九龙江土壤中重金属Pb的贡献率分别为57%、34%和9%。三种源解析方法所得结果吻合,三者均能较好地解析土壤中重金属,可以构成互补的多元源解析体系。

关键词:重金属;铅同位素;PMF;源解析

中图分类号:X53　**文献标志码**:A　**文章编号**:1672-2043(2019)05-1026-10　doi:10.11654/jaes.2018-1170

Distribution and source apportionment of heavy metals in farmland soils using PMF and lead isotopic composition

CHEN Jin-fang[1,2,3], FANG Hong-da[1,3*], WU Jing-jing[1,3], LIN Jin-mei[1,3], LAN Wei-bin[1,3], CHEN Jin-sheng[2]

(1.College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2.Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Science, Xiamen 361021, China; 3.Research Center of Water Treatment Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: To identify the distribution characteristics, pollution status, and pollution sources of heavy metals in farmland soils of the Jiulong River Watershed, the concentrations of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb, along with the lead isotope ratios in the soils, were measured. The results showed that the concentrations of heavy metals in the soils have increased significantly in the studied region over the past two decades. Among all the heavy metals, the rate of increase in concentration was largest for Cd. Pronounced spatial gradients were observed in the concentrations of soil heavy metals at different functional areas, thereby indicating that human activities have important effects on soils in the Jiulong River Watershed. High concentrations of soil Cd associated with agricultural pollution were observed at all stations. The results of the potential hazard index assessment indicated that most studied areas were moderate ecological risk zones, with Cd being the major contributing factor. Principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF) revealed five primary factors (pollution

收稿日期:2018-09-12　**录用日期**:2018-11-14

作者简介:陈锦芳(1980—),女,福建福安人,副教授,从事环境化学与污染控制研究。E-mail:jfchen@jmu.edu.cn

*通信作者:方宏达　E-mail:30530291@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(31500391);福建省自然科学基金项目(2019J01700);中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室开放课题(SKLECRA20160FP06);福建省中青年教师教育科研项目(JA15286,JA15261,JAT160277,JAT170308)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (31500391); The Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2019J01700); The Open Research Project from State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science, China (SKLECRA20160FP06); Educational Research Project for Youth Teachers of Fujian Province, China (JA15286, JA15261, JAT160277, JAT170308)

sources) with the following contribution rates: industrial emissions (26.3%), vehicle emissions (23.2%), natural sources (22.0%), agricultural activities (16.2%), and other mixed sources (12.0%). The results of the Pb isotopic mixing model demonstrated that Pb mainly originated from vehicle exhaust (57%), coal combustion (34%), and industrial emissions (9%). The results of the three methods used for source apportionment were in good agreement. Thus, these methods can be used complimentarily to effectively constrain heavy metals pollution sources.

Keywords: heavy metals; lead isotopes; positive matrix factorization (PMF); source apportionment

土壤重金属污染造成的生态稳定、食品安全、经济可持续发展和人体健康安全等多方面的问题已受到全世界的关注[1-3]。在发展中国家,特别是我国,由于工农业发展、城市化集中及燃煤、燃油的大量使用,造成的土壤重金属污染及农产品重金属污染现象日益严峻。我国大中型城市开展的土壤重金属污染调查结果显示,北京、上海、天津、广州等多地出现土壤重金属超标现象,其中,多以Pb、Cd和Hg元素为主[4-5]。防控重金属污染的首要工作是开展土壤中重金属含量监测、评价和源解析等相关研究。在土壤重金属源解析中,以污染区域为研究对象的受体模型,如化学质量平衡法(CMB)、主成分分析/绝对主成分数(PCA/APCS)、正定矩阵因子分析法(PMF)、同位素标记法是最常用的方法[6-8]。其中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,将其转变为几个综合因子,该法无需测定复杂的原谱,是一种操作简单、有效的新型源解析方法。重金属Pb有4种同位素(^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb和^{208}Pb),因其化学性质稳定、分布广泛等特点,在重金属Pb及其他亲硫元素(Hg、Ag、Tl、Zn、Cu)污染源的识别上也具有不可比拟的优势[9]。目前,采用数理统计等方法对土壤-蔬菜重金属源解析的研究已有诸多报道[10-12],但将数理统计方法与稳定同位素源解析示踪相结合,计算各种来源的贡献率并进行相互佐证的研究还不多[13]。

九龙江是厦门和漳州市重要的工农业生产及生活饮用水水源区,沿岸的冲积平原是福建省农业高产区及闽台农业合作示范区。近年来随着工农业、养畜业及交通运输业的发展,乡镇企业排污量增加,农用产品投入量增大,使得九龙江沿岸农田土壤重金属的污染日益加重,特别是中下游区域,源解析工作已刻不容缓。基于此,本研究采用湿法消解结合ICP-MS法测定了九龙江中下游沿岸农田土壤中痕量重金属Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb含量和4种Pb同位素,旨在(1)探讨不同功能区土壤中重金属的分布特征和相关性特征;(2)对九龙江沿岸土壤中重金属污染的生态风险进行评价;(3)将主成分分析法、PMF统计法和Pb同位素比值法相结合,明确解析土壤中重金属来源,通过各方法之间的比较,为土壤重金属源解析的多元联合法开辟新路径。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

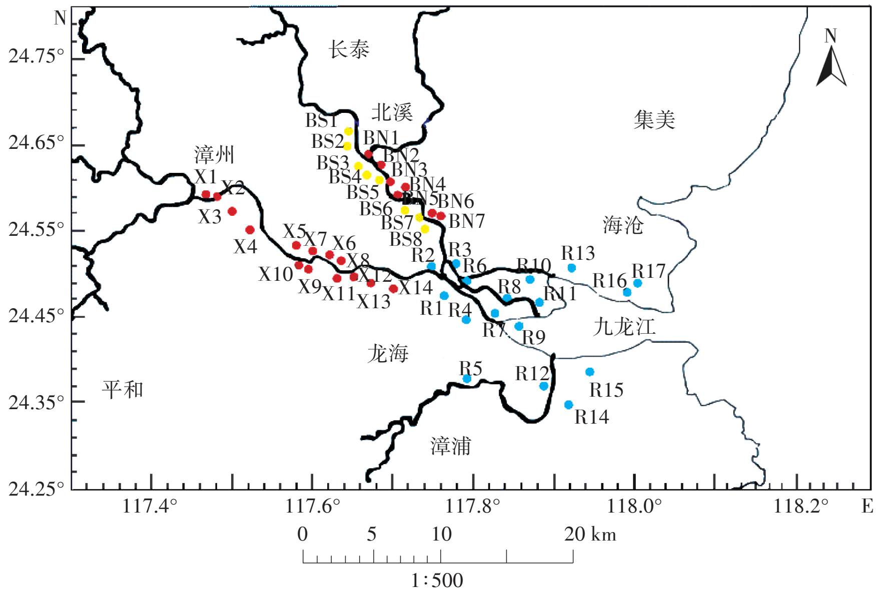
九龙江是福建省的第二大河,九龙江北溪与西溪两大主要支流汇合于漳州,经厦门港入海,干流全长285 km,流域面积1.47×10^4 km²。该流域属亚热带海洋性季风气候,常年平均气温21.1 ℃,多年平均降水量1400~1800 mm。流域下游的漳州平原是福建省农业发达区域,流域GDP约占福建省的25%。九龙江流域共有12个土类,41个亚类(土属),其中红壤面积最大,约占全流域的62%,赤红壤约占16%,黄壤和水稻土分别占8%左右。红壤、赤红壤pH值在4.8~5.8之间,有机质19~25 $g\cdot kg^{-1}$[14]。同时,在九龙江流域两岸还分布着一些工厂,如造船厂、机电制造厂、石材厂等。

1.2 土壤样品采集与预处理

参照国家测绘地理信息局1:50 000地形图,采用GIS软件在九龙江中下游河岸垂直距离2 km范围内选择代表性样地,按照0.5 km×0.5 km布设网格,GPS定位仪沿九龙江中下游沿岸确定采样位置(一般为常年种植农作物的农田,示于图1),本次共设置46个站点,采样时间为2013年7—9月。采样时以梅花形布点法取样,用木铲采集每个网格0~20 cm的表层土壤至少7个,样品混合均匀后按四分法获取足量的样品装入样品袋中,每点采集的土壤不少于1.0 kg,记录现场土样的相关信息及周边土地利用现状。整体而言,本次采样点周边用地主要为农村、城郊、工业及交通用地等4种类型。将土壤样品风干后研细,过100目筛,密封,备用。

1.3 污染源样品采集与预处理

采集土壤的同时在九龙江流域的漳州江滨路采集道路扫尘样品7个;在流域旁的漳州师院采用中流



X：西溪；BN：北溪北岸；BS：北溪南岸；R：入海口

X：Xi Stream，BN：north bank of Bei Stream，BS：south bank of Bei Stream，R：estuary

图1 土壤采样站位图

Figure 1 Location of sampling sites of soils

量三段式气溶胶采样器（TH-150CⅢ型，武汉天虹仪器有限公司）采集$PM_{2.5}$和$PM_{2.5\sim10}$气溶胶样品，每个月均匀采集5个样品，共15个样品；在嵩屿电厂采集燃煤及其灰渣样品各5个；在机动车排气管处收集颗粒物，并标记为汽油样品，共7个。将采集的扫尘、燃煤等样品自然风干后研细，过100目筛，密封，备用。

1.4 样品消解与测量

称取约0.100 0 g扫尘、燃煤、汽油、气溶胶、土壤样品，采用HNO_3-HF消解法进行消解。消解后一部分样品通过ICP-MS法测定Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb含量，为保证样品不受污染，使用试剂均为优级纯，水均为超纯水。采用土壤标准物质（GBW-07403，GBW-07423，中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所）进行检测质量控制；另一部分样品经氯型阴离子交换树脂分离纯化后进入ICP-MS（7500Cx，Agilent）进行Pb同位素的测量，采用NIST981 Pb同位素标准物质（美国国家标准局）进行检测质量控制，每份样品平行3份，同时做空白试验[15]。结果显示，土壤中7种重金属元素的回收率在82.9%~98.2%之间，相对标准偏差Rsd在2.9%~4.9%之间，测得的NIST981同位素比值$^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$、$^{206}Pb/^{204}Pb$分别为0.914 7±0.001 7、2.168 0±0.001 4、16.938 0±0.002 8，均在证书值（0.914 64±0.000 33、2.168 1±0.000 8、16.937±0.037）范围内，符合质量控制要求。

1.5 评价方法

Hakanson潜在生态危害指数法是一种基于重金属浓度，并考虑多元素协同作用、毒性水平的一种综合评价方法，近年来在土壤风险评价中得到了广泛应用[16-17]。结合公式$C_f^i=C_i/C_n^i$和$E_r^i=T_r^iC_f^i$可计算单种重金属污染潜在生态危害系数E_r^i，式中C_i为污染物i实测值；C_n^i为土壤重金属的参比值，参照福建省土壤环境背景值[18]；C_f^i为单一重金属的污染系数；T_r^i为Hakanson制定的标准化重金属毒性响应系数[19]。多个重金属综合污染潜在生态风险指数$RI=\sum E_r^i$。土壤重金属潜在生态风险指数的划分标准参照Yuan等[16]进行，生态危害评价指标见表1。

1.6 数据处理

采用SPSS 22.0进行数据分析，使用Mapgis 6.7绘

表1 潜在生态危害评价指标

Table 1 Indices of potential ecological risk assessment

生态风险指标 Indices	低 Low	中等 Medium	强 Strong	极强 Super-strong	危险 Dangerous
E_r^i	<40	40~80	80~160	160~320	≥320
RI	<150	150~300	300~600	≥600	

制相关图件。源解析采用主成分分析法(PCA)和正定矩阵模型(EPA-PMF5.0),Pb同位素源解析采用EPA-IsoSource软件进行。在PMF模型中,将原始矩阵(X_{ij})分解成两个因子矩阵(源贡献率矩阵g和源成分谱矩阵f),以及一个残差矩阵e,计算如公式(1)所示:

$$X_{ij}=\sum_{k=1}^{p}g_{ik}f_{kj}+e_{ij} \tag{1}$$

式中:X_{ij}为第i个样品中第j个元素的浓度;g_{ik}为源k对第i个样品的贡献;f_{kj}为源k中第j个元素的浓度;e_{ij}为残差矩阵,即PMF模型中未能解释样品浓度矩阵X_{ij}的部分。PMF主要通过多次计算分解原始矩阵,得到最优矩阵G和F,使得目标函数Q达到最小值,Q计算公式如下:

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

式中:μ_{ij}表示不确定度。在操作过程中不仅要载入浓度数据还需载入不确定度数据,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:

$$U_{nc}=\sqrt{(U_{\rm rel}\times C)^2+(0.5\times MDL)^2} \tag{3}$$

式中:$U_{\rm rel}$为相对不确定度,取10%;C为元素浓度;MDL为方法检出限。

PMF方法解析时没有明确的因子数,会对结果产生一定的误差,当因子数过多时会造成一个源被分解成两个甚至更多,源无法简化与明确化;因子数过少,不同污染源会被合并成一个,造成源信息遗失。因此必须通过寻找最小值Q,控制残差矩阵e,确定因子数。本研究进行了271次因子迭代运算,此时信噪比S/N均大于8.9,随着因子数的调整,计算结果趋于稳定,因而确定最佳因子数为5。在此条件下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0.89,残数值在-3~3之间,此时最低的$Q_{\rm robust}$=$Q_{\rm true}$=76.5,该值最接近$Q_{\rm exp}$(57)。

2 结果与讨论

2.1 九龙江流域农田土壤中重金属变化特征

九龙江中下游沿岸土壤中重金属含量特征示于表2,由表可知7种重金属元素的偏度系数均为正,呈现右偏态分布,可能是人为活动等造成重金属元素不断富集的结果,KS检验表明所有重金属均符合正态分布。从平均值来看,除了Cr和Ni以外,Cu、Zn、As、Cd和Pb的均值均超过福建省土壤背景值,分别是背景值的1.6、1.4、2.1、7.5倍和1.7倍;相对国家土壤环境质量的农用地土壤污染风险筛选值(GB 15618—2018)而言,Cr、Ni、Cu、As、Zn和Pb的均值未超过筛选值,但Cd均值超过风险筛选值0.34倍,Zn、Pb和Cd超过风险筛选值的样品数占比分别为6.7%、37.8%和84.4%。1996年,连玉武等[20]对九龙江下游流域土壤重金属的研究发现,土壤中Cr、Ni、Cu、Zn、Cd和Pb均值分别为24.84、13.29、28.81、94.35、0.16 mg·kg^{-1}和49.84 mg·kg^{-1};时隔9年后,乔胜英等[21]对九龙江西溪漳州市区段的土壤重金属测定的结果显示,Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb均值分别为29.7、12.8、32.6、106.7、6.9、0.353 mg·kg^{-1}和75.9 mg·kg^{-1}。从时间上可发现,近20年来随着工业变革及农业发展,九龙江流

表2 研究区域土壤样品中重金属元素含量

Table 2 Heavy metal concentrations of soils in study area

项目 Items	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
最小值 Minimum/mg·kg^{-1}	9.42	3.63	8.78	52.33	5.77	0.247	25.86
最大值 Maximum/mg·kg^{-1}	72.04	21.89	121.22	242.50	26.44	0.653	131.71
平均值 Mean/mg·kg^{-1}	37.25	10.76	34.59	112.04	12.17	0.403	60.54
中值 Median/mg·kg^{-1}	33.88	9.76	27.80	95.65	11.90	0.394	61.04
标准差 Std. Deviation/mg·kg^{-1}	18.76	5.17	23.83	45.66	3.96	0.099	22.91
变异系数 CV/%	50.35	48.09	68.89	40.75	32.58	24.55	37.85
偏度 Skewness	0.28	0.46	1.95	1.53	1.56	0.63	0.66
峰度 Kuttosis	−1.11	−0.90	4.17	1.73	3.73	−0.25	0.65
背景值 Background values/mg·kg^{-1}	41.3	13.5	21.6	82.7	5.78	0.054	34.9
风险筛选值 Risk screening values/mg·kg^{-1}	150	60	50	200	40	0.3	70
超过筛选值样品百分比/%	0	0	0	6.7	0	84.4	37.8

注:土壤重金属背景值参照《福建省土壤环境背景值研究》的平均值[18]。

Note: The background value of heavy metal in the soil refers to the average value of *Study on Background Value of Soil in Fujian Province* [18].

域农田土壤重金属含量呈现逐年增加的趋势（Ni、Pb除外），其中Cd含量增加最为显著，可能与当地农业大量使用含Cd过磷酸钙和磷矿粉肥料以及重金属农膜等有关[22]。

在空间上，变异系数（CV）可反映土壤中重金属的空间差异性，研究区域Cu和Cr的CV大于0.5，属于强变异性，说明空间变异显著，易受人为活动影响；Ni、Zn、Pb、As的CV在0.3~0.5之间，属于中等变异性；Cd的CV小于0.3，属于弱变异性，说明Cd受外界影响较小，空间变异相对不显著。对不同功能区的重金属元素进行单因素方差分析，采用LSD法进行多重比较，结果（表3）显示不同功能区组间Cd的差异不具有统计学意义（P=0.344），与变异系数的反映结果一致，进一步说明研究区域Cd的逐年增加不存在空间差异，为该区域的普遍现象，应该与农田土壤普遍使用含Cd肥料及含Cd农膜等农业生产的普遍性行为有关。不同功能区组间Cr、Ni、Cu、Zn、As和Pb的差异具有统计学意义（P<0.05）。其中，工业区的Cr、Ni、As与其他区域存在显著差异（P<0.05），说明工业来源可能是Cr、Ni和As的主要来源；交通区域的Cu、Zn和Pb与其他区域存在显著差异（P<0.05），说明交通来源可能是Cu、Zn和Pb的主要来源，相关的源解析将通过后述的主成分分析、PMF统计法结合Pb同位素示踪法进行分析。张直等[17]对九龙江河口区菜园重金属研究也发现Cr、Ni的高值可能与当地的工业活动有关，而Pb可能与交通运输及工业的影响有关，与本研究结论一致。

2.2 九龙江流域农田土壤重金属污染评价

Hakanson潜在生态危害指数法对九龙江流域46个站点进行污染评价的结果（图2）表明，Cd的E_r^i范围介于137~362之间，平均值高达223，明显高于其他重金属，其中2个站点处于危险生态风险位置（E_r^i≥320，图2a），值得关注；其余大部分站位处于极强生态风险（160≤E_r^i<320）位置。其次为As，其E_r^i介于10.0~45.7之间，有2个站点具有中等生态风险。其他几种重金属的E_r^i均小于40，属于低生态风险，说明相对Cd

表3 不同功能区土壤重金属含量

Table 3 Concentrations of soil heavy metal at different functional areas

项目 Items	农村 Countryside	城郊 Suburb	工业 Industry area	交通 Traffic area
样品数 Sample/个	12	11	13	10
Cr/mg·kg^{-1}	22.97±3.78c	29.01±11.45bc	56.51±11.34a	38.44±17.82b
Ni/mg·kg^{-1}	7.24±3.76c	8.06±2.81bc	16.43±3.66a	10.55±4.22b
Cu/mg·kg^{-1}	31.58±11.83b	23.22±15.22b	32.78±19.74b	51.87±37.31a
Zn/mg·kg^{-1}	91.78±18.71b	94.50±29.87b	110.76±39.16b	157.33±61.28a
As/mg·kg^{-1}	10.92±4.02b	11.20±2.44b	14.73±4.77a	11.42±2.92b
Cd/mg·kg^{-1}	0.377±0.083d	0.390±0.083c	0.401±0.126b	0.451±0. 088a
Pb/mg·kg^{-1}	51.43±19.22b	53.74±19.22b	58.25±12.24b	81.91±29.68a

注：同行中不同字母表示差异显著（P<0.05）。

Note: Values followed by the different letter in the line indicate significant difference at P<0.05 level.

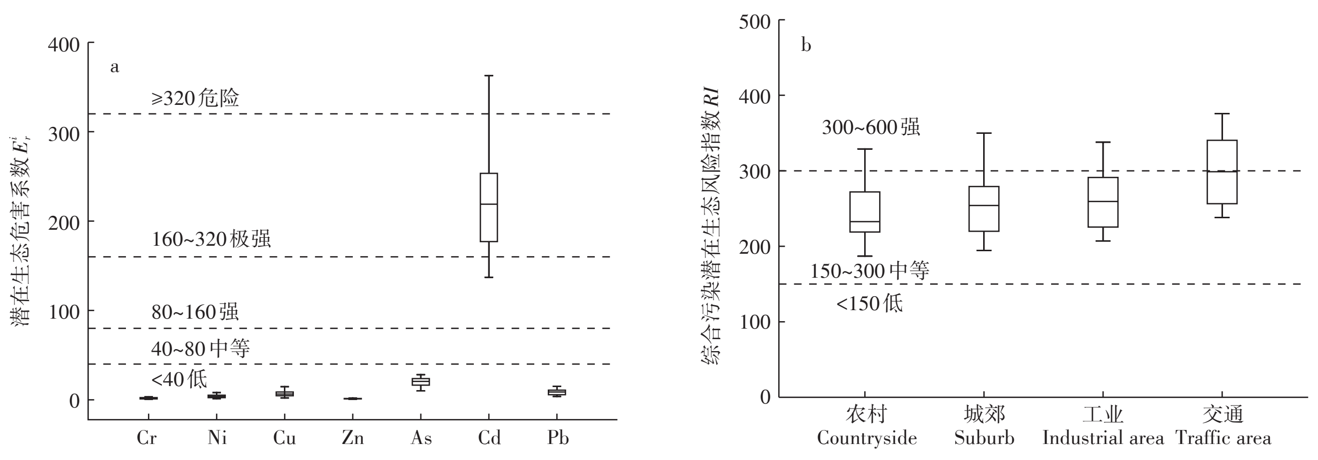


图2 流域重金属污染生态评价

Figure 2 Ecological evaluation of heavy metals in the watershed

而言这些重金属的潜在生态危害基本可以忽略。九龙江流域土壤的综合潜在生态风险指数*RI*介于187~418之间,平均值为268,除个别站位处于强生态风险外,大部分站点均处在中等生态风险位置(图2b),主要贡献因子为Cd。不同功能区风险指数*RI*由大到小依次为交通(298.74)>工业(259.38)>城郊(254.06)>农村(232.63),说明本研究中的交通区和工业区农田土壤受到了农业源(农膜、肥料等)、交通及工业源的多重影响,这些功能区农田污染与防治工作尤为重要。

2.3 主成分分析和PMF分析

对九龙江中下游区域农田中重金属进行Pearson相关分析,结果显示各个因子之间具有较强的相关关系,其中Cr-Ni-As(α=0.01)、Zn-Cu(α=0.01)、Zn-Cd(α=0.05)和Pb-Zn(α=0.05)呈显著正相关。PCA法的*KMO*检验值为0.58(接近0.60),*Bartlett*球形检验*P*值为0.000,采用最大方差旋转法提取了5个公因子,每个自变量的信息提取度均在95%以上,可解释97%的信息量,得到旋转后的各个因子载荷见表4。流域的漳州市主要以机械制造、家具、印刷、电子钟表等产业为主,下游所在的角美和海沧工业区以电子、金属制品、食品、机械制造业为主,同时还有一些码头。因子1的方差贡献率为42.55%,在Cr、Ni上有较大载荷,对不同功能区组间重金属统计发现工业区Cr、Ni与其他区域存在统计学差异,因此认为因子1可能代表工业污染源;因子2的方差贡献率为26.12%,在Cu和Zn上有较大载荷,贾丽敏等[23]发现漳州市一些生活区由于人流量大、垃圾堆积,出现Cu、Zn明显高于其他地区的现象,本研究的一些农田亦有垃圾堆积现象,因此可以认为因子2是一个生活污染和大气沉降等的混合源。因子3的方差贡献率为12.37%,其中Cd具有较大载荷、Zn具有一定载荷,研究区域土壤中Cd的空间差异不显著,应该与流域内普遍使用含Cd肥料及农膜有关,此外金属膜也含有Zn,因此认为因子3反映的是农业源;因子4在Pb上有较大载荷,Zn具有一定载荷,反映的主要为交通运输源;因子5中As载荷最大,Cr和Ni亦有一定载荷,Lv等[24]的研究认为在冲击平原为主的区域,土壤中Cr和Ni的土壤本底受到成土母质含量的影响,研究区域As与Cr、Ni相关系数较高,其变异系数较低,不同组间差异不显著,因此认为该因子代表自然来源。

主成分分析法无法有效给出源成分谱贡献率,基于此,采用正定矩阵因子分析模型(PMF)进行分析,得到研究区域土壤中各种重金属源成分谱见图3a。由图3a可知As、Cd在因子1上具有较高浓度,Ni、Zn也有一定浓度,其中因子1对As的贡献率达到48.1%,为自然来源;Cu、Pb、Zn在因子2上有一定的浓度,因子2对Cu的贡献率达到49.5%,应是金属冶炼、生活垃圾燃烧及燃煤大气来源等混合源;Cr、Ni和As在因子3上均有较高的浓度值,其对Cr和Ni的贡献率分别为57.3%和55.1%,为工业来源;因子4在Pb上具有较高浓度,对Pb的贡献率达到62.7%,反映的是交通来源;因子5上Cd、Cu和Zn具有较高浓度,对其贡献率分别为39.1%、41.1%和40.4%,反映的是农业源。以上各种污染源对表层土壤的贡献率均值见图3b,贡献率从大到小依次为工业源(26.3%)>交通源(23.2%)>自然源(22.0%)>农业源(16.7%)>生活垃圾等混合源(12.0%),可见九龙江中下游农田土壤中重金属受工业源和交通源的影响已经大幅超过了自然源的影响,而农业源和垃圾等混合源的影响也不容忽视。PMF模型得到的Cr、Ni、Cu、Pb、As模型预测值

表4 主成分分析(PCA)结果

Table 4 Results of principal components analysis

项目 Items	PCA1	PCA2	PCA3	PCA4	PCA5
特征值 Eigen value	2.98	1.83	0.87	0.61	0.51
贡献率 Variance contribution/%	42.55	26.12	12.37	8.76	7.29
累积贡献率 Accumulated contribution/%	42.55	68.67	81.03	89.79	97.08
Cr	0.962	−0.116	−0.069	0.045	0.175
Ni	0.952	0.037	−0.125	−0.089	0.208
Cu	−0.027	0.968	0.068	0.058	−0.079
Zn	−0.063	0.831	0.395	0.219	−0.094
As	0.343	−0.133	−0.148	0.014	0.918
Cd	−0.153	0.271	0.924	0.130	−0.144
Pb	−0.025	0.163	0.120	0.977	0.011
源识别 Source apportionment	工业源	混合源	农业源	交通源	自然源

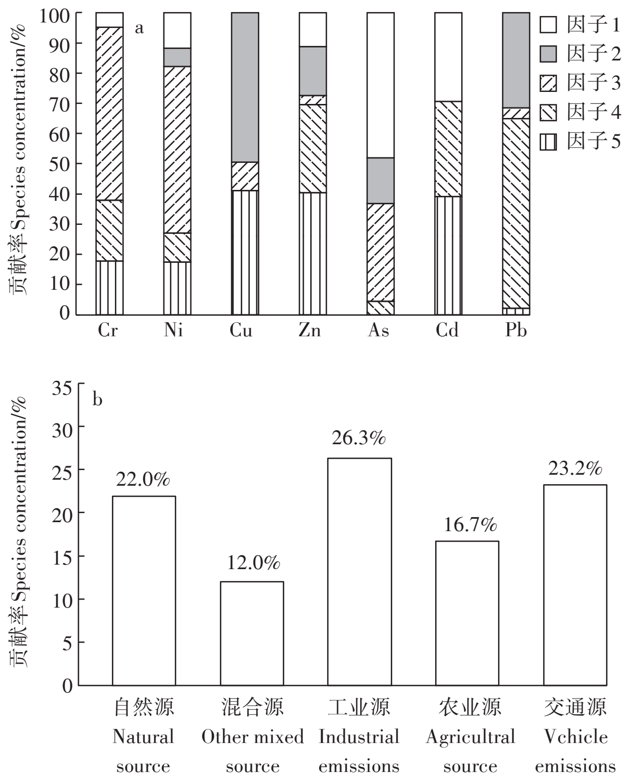


图3 研究区域土壤中各种重金属源成分谱图及污染源贡献率

Figure 3 Source profiles of soil heavy metals and source contribution rate in study area

和实测值线性拟合相关系数 r^2 均大于0.96，呈现很好的相关性（Zn和Cd的 r^2 为0.89外）。此外，与主成分分析法比较亦可发现二者对因子的分析结果基本吻合，表明主成分分析及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。

2.4 九龙江流域土壤中重金属来源的Pb同位素示踪

采用同位素标记法的前提条件之一是端元样品具有不同的同位素标记值（比值）。本研究测得的端元样品汽油、气溶胶、扫尘和燃煤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 的平均值分别为0.881、2.123，0.865、2.102，0.880、2.105和0.859、2.100（n≥5）。Chen等[25]对上海含铅汽油、无铅汽油和燃煤中Pb同位素测定结果显示三者的 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 范围值分别为0.896~0.911、2.187~2.201，0.862~0.879、2.118~2.130和0.860、2.111。董辰寅等[26]得到上海市气溶胶 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 的 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 范围值分别为0.859~0.863、2.100~2.110，0.833~0.893、2.104~2.122，本研究的结果与这些测量值基本一致。整体而言，研究区域的污染源样品 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值差异较大，单因素ANOVA方差分析结果显示汽油、煤炭、铅锌矿及气溶胶的Pb同位素组成之间存在显著差异（F>1，P<0.05），因此基于这些具有明显Pb同位素比值特征的污染端元样品，可以有效地示踪和鉴别九龙江流域土壤中重金属Pb的来源。

九龙江流域土壤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值介于0.849~0.892和2.093~2.144之间，平均值分别为0.867±0.010和2.111±0.011，与于瑞莲等[27]测得泉州市区表层土壤的 $^{207}Pb/^{206}Pb$（0.824~0.897）、$^{208}Pb/^{206}Pb$（2.037~2.134）相近。一般而言土壤中Pb主要受自然源和人为源的影响，自然源以土壤母岩为代表，人为源以汽油（交通源）、铅锌矿（工业源）、燃煤为主。由土壤Pb同位素比值 $^{207}Pb/^{206}Pb$－$^{208}Pb/^{206}Pb$ 关系图（图4）可知，九龙江流域土壤中Pb同位素比值大部分位于交通源、工业源及燃煤之间，远离自然源（母岩），说明该区域土壤Pb受人为源影响显著，受母岩影响较小。研究区域内有金峰、蓝田、角美、东园等多个工业区，其所在的主要城市漳州市工业生产总值从1996年的182亿元增长到2013年的3227亿元，机动车保有量也逐年增加，仅2007—2012年，机动车保有量就从71万辆增长到100万辆[28]，工业、电力和交通发展的共同效应使得九龙江流域土壤中重金属Pb受人为影响日益严重，已经大幅超过了自然本底环境。比较不同Pb浓度的土壤Pb同位素比值，可发现高Pb土壤（浓度＞50 mg·kg^{-1}）的 $^{207}Pb/^{206}Pb$、$^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值大于低Pb土壤（浓度≤50 mg·kg^{-1}），更趋向于汽油端，显示高Pb土壤受交通源影响更显著。九龙江下游流域内有G15高速、G324国道、S207与S208省道等多条干道，交通相当繁忙，以2013年国庆节假日的G15高速漳州段为例，日均车流量高达10万辆。因此受机动车尾气及汽车磨损等排放物的长期影响，部分九龙江流域土壤中Pb含量必然升高，使得土壤中Pb同位素比值趋向汽油端。

已有研究表明采用混合模型结合端元样品的比值特征可以有效分析土壤中Pb各种来源的贡献率[29]。当土壤样品中Pb来源为两端元时，可用双曲线型方程来确定混合样品的Pb同位素比值，此时混合样品中的Pb同位素比值与样品中Pb含量的倒数呈正相关关系，且Y轴截距为其中一端元的Pb同位素比值[29]。研究区域土壤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$－1/Pb图（图5）显示二者的相关性均较差，说明九龙江流域土壤中Pb的来源较复杂，多于两个端元，因此不能运用两端元模型进行来源解析。相比而言，高Pb土壤

中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 与1/Pb的相关性(R^2=0.019)较低Pb土壤的(R^2=0.097)差,且高Pb浓度土壤更趋向汽油Pb线($^{207}Pb/^{206}Pb$=0.890 0,虚线矩形部分),说明受交通源的影响更显著,而低Pb土壤更趋向天然土壤Pb线($^{207}Pb/^{206}Pb$=0.833 3,菱形点),受母岩的影响更大,该结果与 $^{207}Pb/^{206}Pb$-$^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值关系图的结果吻合。

由于两端元混合模型无法解释九龙江流域土壤中重金属的来源,因此采用多元混合模型法进行九龙江流域土壤中重金属Pb的源解析。基于土壤中Pb受母岩影响较小,模型中只考虑了人工来源的影响,其主要来源为燃煤、工业源和交通源,采用三端元混合模型进行分析,具体公式如下[30]:

$$S^{207/206}=f_1C^{207/206}+f_2I^{207/206}+f_3T^{207/206}$$

$$S^{208/206}=f_1C^{208/206}+f_2I^{208/206}+f_3T^{208/206}$$

$$f_1+f_2+f_3=1$$

式中:$S^{207/206}$、$S^{208/206}$ 分别指土壤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 的比值;$C^{207/206}$、$C^{208/206}$ 分别指燃煤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 的比值;$I^{207/206}$、$I^{208/206}$ 分别指工业源中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 的比值;$T^{207/206}$、$T^{208/206}$ 分别指交通源中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 的比值;f_1、f_2、f_3 分别指燃煤、工业源和交通源的相对贡献率。

由三端元混合模型结合EPA-IsoSource软件计算得到交通源、燃煤和工业源对九龙江土壤中重金属Pb的贡献率分别为57%、34%和9%。交通源对九龙江土壤的影响高于燃煤,工业源对土壤Pb的影响最小。以往研究多认为燃煤Pb对土壤影响较显著,如Zhu等[31]于2003年研究厦门市气溶胶中Pb来源时认为,自然风化过程、福建Pb-Zn矿以及汽油Pb均不是气溶胶Pb的主要来源,燃煤Pb才是主要来源。2005年,漳州市工业能源仍以煤为主,工业用煤按标准煤计为663万t,此时漳州市的机动车为50万辆,以中国每辆车每年消耗量2.3 t计,耗油量折合标准煤为160万t,此时交通源的影响低于燃煤。2012年漳州市机动车破百万,而且以每年25%的速度增长[32],因此随

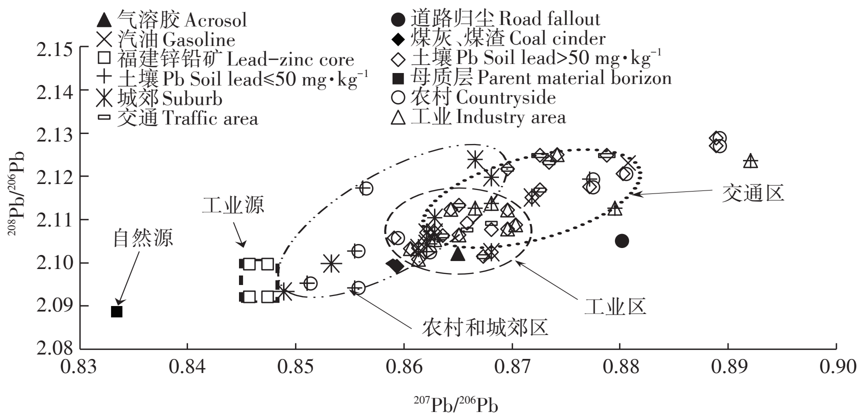
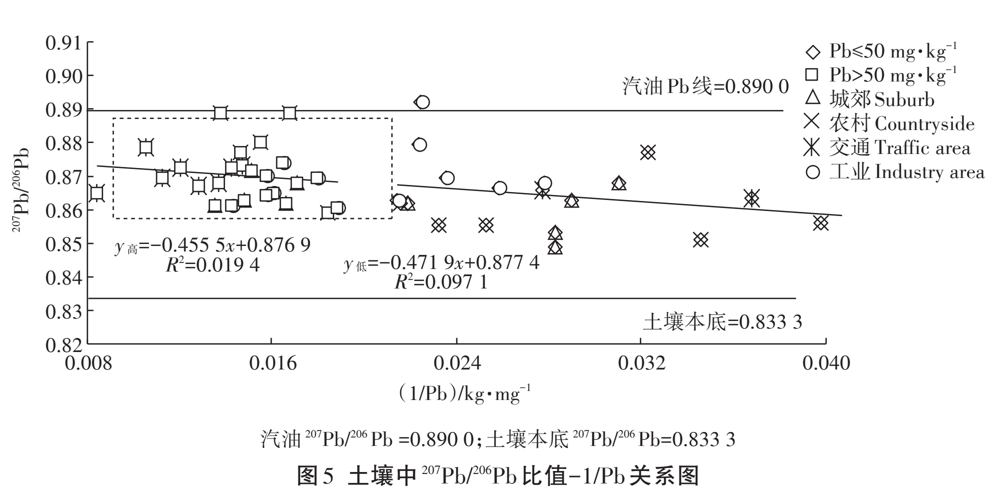


图4 土壤和污染源样品中 $^{207}Pb/^{206}Pb$-$^{208}Pb/^{206}Pb$ 的比值关系

Figure 4 Relationship between $^{207}Pb/^{206}Pb$ and $^{208}Pb/^{206}Pb$ of soil and polluted source samples



汽油 $^{207}Pb/^{206}Pb$=0.890 0;土壤本底 $^{207}Pb/^{206}Pb$=0.833 3

图5 土壤中 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 比值-1/Pb关系图

Figure 5 Relationship between $^{207}Pb/^{206}Pb$ and 1/Pb of soils

着汽车保有量的增加，交通源的影响将越来越显著，九龙江表层土壤Pb同位素的数据也证实了该现象。也就是说，随着汽车大国的到来，中国的农业土壤，特别是交通主要干道边的农业土壤，交通源对其的影响将越来越显著。

PMF源解析法得到土壤中Pb的污染源主要为交通源，冶炼、燃煤混合源，工业源和农业源，贡献率分别为62.7%、31.2%、4.0%和2.2%，与Pb同位素示踪源解析所得的结果基本一致，表明这两种受体模型均能较好地进行重金属源解析。虽然同位素示踪和PMF统计法的解析过程与方式不同：一种为同位素标记值示踪的化学解析法，另一种为原始矩阵-最优矩阵寻解的统计学解析法；一种需测定污染端源样品中的同位素比值，另一种无需测定原谱但需要较大的采样点位，但殊途同归，二者在重金属源解析中均呈现出各自的优缺点，并且相互佐证，因此可以成为土壤重金属源解析中的多元联合法。

3 结论

（1）流域内土壤中重金属含量在过去20年呈现上升趋势，以Cd增长最甚。空间上，不同功能区组间大部分重金属差异显著，但Cd空间差异不显著，反映出研究区域的高Cd现象是一种普遍的共有现象，与施肥、使用农膜等农业行为有关。

（2）流域土壤重金属综合潜在生态风险指数*RI*介于187~418之间，除了个别站点处于强生态风险外，大部分站点均处在中等生态风险位置，主要贡献因子为Cd。整体而言，不同功能区风险指数*RI*依次为交通>工业>城郊>农村。

（3）PCA、PMF和三端源混合模型Pb同位素示踪法均能较好地解析土壤中重金属，三者分析结果吻合。PMF法得到各种污染源对研究区域土壤的平均贡献率大小依次为工业源（26.3%）>交通源（23.2%）>自然源（22.0%）>农业源（16.2%）>生活垃圾等混合源（12.0%）；Pb同位素示踪法得到交通源、燃煤和工业源对九龙江土壤中重金属Pb的贡献率分别为57%、34%和9%。

参考文献：

[1] Li Z Y, Ma Z W, Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China：Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469：843-853.

[2] Wuana R A, Okieimen F E. Heavy metals in contaminated soils：A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation[J]. *ISRN Ecology*, 2011：1-21. doi：10.5402/2011/402647

[3] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metal input to agricultural soil in England and Wales[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311（1/2/3）：205-219.

[4] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94（2）：99-107.

[5] 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.

[6] Khillare P S, Hasan A, Sarkar S. Accumulation and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in tropical urban soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186（5）：2907-2923.

[7] Hamel S C, Ellickson K M, Lioy P J. The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods：Mass-balance and soil recapture[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, s243-244（3）：273-283.

[8] 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.

[9] Kumar M, Furumai H, Kurisu F, et al. Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soakaway sediment through speciation and isotopic fingerprinting[J]. *Geoderma*, 2013, s211-212（6）：8-17.

[10] Ofelia M B, María T R, Elizabeth H A. Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City[J]. *Chemie der Erde*, 2011, 71：189-195.

[11] Liu X, Wu J, Xu J. Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141（2）：257-264.

[12] 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 等. 基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2016, 37（7）：2756-2762.
SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, et al. Applications of geostatistical analyses and stochastic model to identify sources of soil heavy metals in Wuqing District, Tianjin, China[J]. *Environmental Science*, 2016, 37（7）：2756-2762.

[13] 董騄睿, 胡文友, 黄 标. 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.

[14] 黄金良, 李青生, 洪华生, 等. 九龙江流域土地利用/景观格局-水质的初步关联分析[J]. 环境科学, 2011, 32（1）：64-71.
HUANG Jin-liang, LI Qing-sheng, HONG Hua-sheng, et al. Preliminary study on linking use & landscape pattern and water quality in the Jiulong River watershed[J]. *Environmental Science*, 2011, 32（1）：64-71.

[15] 陈锦芳, 郑金玲, 叶龙翔, 等. ICP-MS测定$PM_{2.5}$中痕量重金属及铅同位素[J]. 分析试验室, 2014, 33（4）：399-403.

CHEN Jin-fang, ZHENG Jin-ling, YE Long-xiang, et al. Determination of trace heavy metals and lead isotopes in $PM_{2.5}$ by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Laboratory*, 2014, 33(4):399-403.

[16] Yuan G L, Sun T H, Han P, et al. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 136:40-47.

[17] 张 直, 曹英兰, 蔡 超, 等. 基于GIS的菜园土壤重金属空间分布及其风险评价[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(1):129-133.
ZHANG Zhi, CAO Ying-lan, CAI Chao, et al. Spatial distribution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in vegetable-growing soil based on GIS[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(1):129-133.

[18] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 13(4):70-75.
CHEN Zhen-jin, CHEN Chun-xiu, LIU Yong-qing, et al. Study on soil environmental background values in Fujian Province[J]. *China Environmental Science*, 1991, 13(4):70-75.

[19] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14:975-1001.

[20] 连玉武, 卢昌义, 曾文彬, 等. 九龙江流域土壤-蔬菜系统中重金属的迁移、分布、积累[J]. 厦门大学学报, 1996, 35(6):959-964.
LIAN Yu-wu, LU Chang-yi, ZENG Wen-bin, et al. The distribution, translocation and accumulation of heavy metals from vegetable-soil system in the Jiulong-river Valley[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 1996, 35(6):959-964.

[21] 乔胜英, 李望成, 何 方, 等. 漳州市城市土壤重金属含量特征及控制因素[J]. 地球化学, 2005, 34(6):635-640.
QIAO Sheng-ying, LI Wang-cheng, HE Fang, et al. Characteristics and controlling factors of heavy metal contents in urban soils in Zhangzhou City, Fujian Province[J]. *Geochimica*, 2005, 34(6):635-640.

[22] Williams C H, David D J. The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1973, 11:43-56.

[23] 贾丽敏, 陈秀玲, 吕 敏. 漳州市不同绿地功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(3):7-11.
JIA Li-min, CHEN Xiu-ling, LÜ Min. Heavy metal contamination of soils and its evaluation in different greenbelt regions of Zhangzhou City[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2013, 26(3):7-11.

[24] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Assessing heavy metals contamination in soils undergoing recent 10 years rapid urbanization: A case of Dongang, Eastern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14):10539-10550.

[25] Chen J M, Tan M G, Li Y L, et al. A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:1245-1253.

[26] 董辰寅, 张卫国, 王 冠, 等. 上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别[J]. 环境科学, 2012, 33(3):754-758.
DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, et al. Lead isotope signatures and source identification in urban soil of Baoshan District, Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2012, 33(3):754-758.

[27] 于瑞莲, 胡恭任, 林燕萍, 等. 泉州市不同功能区土壤铅同位素组成及其来源分析[J]. 环境科学学报, 2013, 33(7):1996-2003.
YU Rui-lian, HU Gong-ren, LIN Yan-ping, et al. Lead isotope signatures and source identification in urban soils from different functional areas of Quanzhou City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(7):1996-2003.

[28] 漳州市人民政府. 2013漳州规模工业总产值及增加值增速居全省第二[EB/OL].[2014-02-23]. http://www.fujian.gov.cn/zwgk/zfgzdt/sxdt/zz/201402/t20140223_700372.htm.
Zhangzhou Municipal People's government. Zhangzhou scale industrial gross output value and added value growth rate ranks second in Fujian Province in 2013.[EB/OL].[2014-02-23]. http://www.fujian.gov.cn/zwgk/zfgzdt/sxdt/zz/201402/t20140223_700372.htm.

[29] Walraven N, van Os B J H, Klaver G T, et al. The lead(Pb) isotope signature, behaviour and fate of traffic-related lead pollution in roadside soils in The Netherlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472:888-900.

[30] Cheng H F, Hu Y N. Lead(Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158:1134-1146.

[31] Zhu L M, Tang J W, Lee B. Lead concentrations and isotopes in aerosols from Xiamen, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(11):1946-1955.

[32] 陶志红. 漳州市机动车尾气污染状况与防治[J]. 漳州职业技术学院学报, 2010, 12(1):22-24.
TAO Zhi-hong. Vehicle exhaust pollution and control in the Zhangzhou City[J]. *Journal of Zhangzhou Institute of Technology*, 2010, 12(1):22-24.