

魏迎辉, 李国琛, 王颜红, 等. PMF模型的影响因素考察——以某铅锌矿周边农田土壤重金属源解析为例[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2549–2559.

WEI Ying-hui, LI Guo-chen, WANG Yan-hong, et al. Investigating factors influencing the PMF model: A case study of source apportionment of heavy metals in farmland soils near a lead-zinc ore[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2549–2559.

PMF模型的影响因素考察 ——以某铅锌矿周边农田土壤重金属源解析为例

魏迎辉^{1,2}, 李国琛^{1*}, 王颜红^{1,3*}, 张琪^{1,2}, 李波¹, 王世成^{1,3}, 崔杰华¹, 张红¹, 周强¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 辽宁省农产品环境及质量安全控制工程技术研究中心, 沈阳 110016)

摘要: 正定矩阵因子分解模型(PMF)可用于污染源未知情况下的土壤中重金属来源解析,但对数据样本敏感,结果波动大。为探究PMF模型对土壤重金属源解析的适用性,本研究以湖南省水口山铅锌矿周边农田土壤为研究对象,考察成分谱元素种类和异常值剔除两个因素对PMF模型解析结果的影响。根据成分谱中有无地壳元素和是否剔除异常值,建立4种数据样本,对PMF模型结果进行比较分析。结果表明:根据散点图剔除2个异常样本后未改变分类结果,仅改变各源贡献率;引入6种地壳元素后PMF模型的源轮廓(源数量和贡献元素)均发生变化。在成分谱中增加地壳元素后,源解析结果受异常值影响小,结果更稳定且容易解释。因此,应将地壳元素引入成分谱并对数据进行预处理,可较好地保证源解析结果的稳定性和可信度。结合文献和该地区实际情况对模型结果进行解读,最终确定5个来源:Pb、Zn、Cd和Sb主要来自铅锌矿的采选及冶炼等工业活动源(26.81%),As和Hg主要来自污水灌溉和农药化肥施用等农业活动源(14.68%),Cr、Ni、Co和Mo主要来自土壤母质源(24.41%),Mn和Fe主要来自铁矿石开采和交通运输源(16.39%),Al和Ca主要来自矿石风化源(17.72%)。

关键词: 重金属;源解析;受体模型;地壳元素;异常值

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)11-2549-11 doi:10.11654/jaes.2018-0492

Investigating factors influencing the PMF model: A case study of source apportionment of heavy metals in farmland soils near a lead-zinc ore

WEI Ying-hui^{1,2}, LI Guo-chen^{1*}, WANG Yan-hong^{1,3*}, ZHANG Qi^{1,2}, LI Bo¹, WANG Shi-cheng^{1,3}, CUI Jie-hua¹, ZHANG Hong¹, ZHOU Qiang¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Liaoning Province Engineering Research Center for Agro-products Environment and Quality Control Technology, Shenyang 110016, China)

Abstract: Positive matrix factorization (PMF) is widely used to apportion the sources of heavy metals in soils even when the sources of the pollution are unknown. However, PMF is sensitive to the data of receptor samples; thus, the results may vary significantly. To evaluate the availability of PMF in classifying heavy metal sources in soil, this study investigated two factors: The composition of elements and anomalous

收稿日期:2018-04-13 录用日期:2018-07-20

作者简介:魏迎辉(1993—),女,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为环境质量与食品安全。E-mail:852552903@qq.com

*通信作者:王颜红 E-mail:wangyh@iae.ac.cn;李国琛 E-mail:ligc@iae.ac.cn

基金项目: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);沈阳市科技局科技创新平台建设计划项目(17-194-1-00)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2016YFD0800303); The National Agricultural Product Quality Safety Risk Assessment of China (GJFP201601306); Science and Technology Creativity Platform Construction Program of Science and Technology Bureau of Shenyang (17-194-1-00)

data—using soil samples collected from Shuikoushan lead—zinc ore farmland in Hunan Province. By changing the composition of the elements (whether crustal elements were added or not) and the composition of samples (whether the anomalous data were removed or not), four datasets were produced and used to compare the differences in the results. When two samples were removed from the dataset based on the detection of anomalies, the source profiles did not change but the contribution rates of each source to each element varied significantly. After six species of crustal elements of the samples were added to the statistical analysis, both the source profiles and contribution rates changed. The anomalous data had a much smaller influence, and the results of PMF were more stable and easy to explain when the crustal elements were included. Therefore, this study suggested that crustal elements, in addition to the eight species of heavy metals, should be determined for soil samples. Based on the documents and investigations on site, five sources were identified: Pb, Zn, Cd, and Sb came mainly from industrial activities, such as lead—zinc ore beneficiation and smelting (contribution rate of 26.81%); As and Hg were mainly from agricultural activities, such as sewage irrigation and chemical fertilizer application (14.68%); Cr, Ni, Co, and Mo were found mainly in soil parent material (24.41%); Mn and Fe came mainly from iron ore mining and transportation (16.39%); and Al and Ca were mainly from the weathering of ore (17.72%).

Keywords: heavy metals; source apportionment; receptor model; crustal elements; anomalous data

土壤重金属污染不仅直接改变土壤理化性状、降低土壤生物活性、阻碍养分有效供应,从而降低农产品品质,更重要的是通过食物链数十倍富集^[1-2],严重威胁人类健康^[3-4]。2016年国家印发《土壤污染防治行动计划》,加大土壤防治力度。寻找并阻断污染源能从根本上治理土壤污染防治^[5]。土壤重金属可分为自然源和人为源:自然源主要为成土母质,人为源主要有大气沉降、农业活动、交通污染以及工矿业活动等^[6-7]。土壤重金属往往受多个污染源共同作用,且来源不明,各污染源贡献高低无法量化表征。基于同位素比值的溯源,要求必须采集端源物质并测定其同位素比值^[8],因而并不适用于污染源未知的情况。未知污染源解析主要有两个步骤:源分类和贡献率计算^[9-10]。主成分分析(Principal component analysis, PCA)和因子分析(Factor analysis, FA)只能对污染源进行分类,无法直接给出完整的源贡献率^[11]。正定矩阵因子分析法(Positive matrix factorization, PMF)和UNMIX受体模型不仅可以给出污染源个数、每个污染源贡献的元素,还可以给出各污染源对某种元素的贡献率^[11-12]。

PMF是由Paatero在1994年首次提出,被美国环保署认可用于大气污染源解析^[13]。PMF运算原理是基于最小二乘法进行迭代运算,目标是解决所测量的物质浓度和来源之间的化学质量平衡(CMB)^[14-15]。近年来,PMF模型被国内学者应用于土壤重金属污染源解析^[16],与PMF用于大气颗粒物源解析经过广泛论证不同^[17],PMF模型用于土壤重金属源解析尚未进行系统评价。与大气样本往往采自同一观测点的不同时间不同,土壤样本通常采自同一时间的不同点位。田莉^[18]在利用PMF模型进行土壤重金属源解析时,提

出应考虑样本量个数对PMF模型源解析结果的影响。支裕优^[19]在应用PMF模型对浙江长兴煤山盆地土壤重金属进行污染源解析时,首次提出源解析结果受异常值影响。此外成分谱的元素和数量也能影响源解析结果^[20-21]。总之,数据处理(成分谱、异常值检验、数据替换、不确定度加权)和样本特征(样本量大小、含量高低、是否存在零含量)均可对模型结果产生扰动。本研究拟考察成分谱和异常值两个因素的影响。

水口山铅锌矿是我国重要的铅锌生产基地之一,大规模矿产开采及冶炼活动已有100多年的历史,导致其周边土壤被严重污染,现已形成以开采、冶炼为主,其他污染为辅的综合污染区^[22]。本研究以水口山铅锌矿周边农田土壤为例,探究异常值剔除和地壳元素引入对PMF模型源解析结果的影响,结合元素浓度空间分布图,初步确定重金属的污染来源,为今后应用PMF模型对土壤重金属污染源解析的数据处理和成分选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

水口山铅锌矿研究区位于湖南省常宁县水口山区,沿湘江南岸东西向分布,地处东经112.606 421°,北纬26.588 913°。气候属于亚热带季风性湿润气候,四季分明,雨量充沛,春秋天气多变,各年度降水量、气温、日照等气象要素变化无常。以黄壤土为主,主要的作物类型有水稻、蔬菜等。

1.2 样品采集与分析方法

2016年9月,从水口山铅锌矿矿区核心位置出发,由近及远采集土壤,在矿区周边农田分布较多的西南方向(东经112.576 508°~112.606 421°,北纬

26.553 302°~26.597 315°)呈放射状布设采样点,整个研究区采样点尽量覆盖周边的农田区。共布设44个采样点,采集0~20 cm的表层土壤,并使用GPS记录下各采样点的地理位置。采样点分布如图1所示。

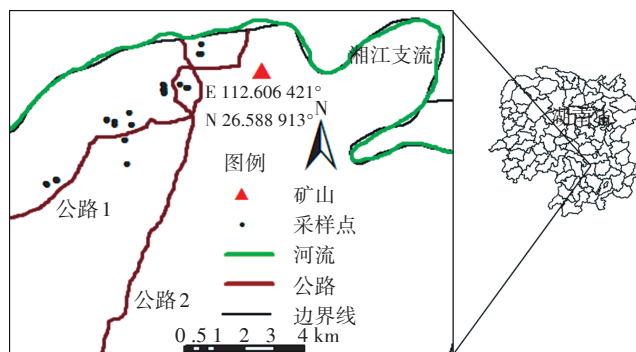


图1 研究区农田土壤采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites in study area farmland soil

土壤样品经风干后,四分法取样,过100目筛,放入聚乙烯自封袋中备用。使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品中Al、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、K、

Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Sb、Tl、V、Zn 17种元素含量,Ca含量用原子吸收分光光度计(AAS)测定,As和Hg含量用原子荧光光度计(AFS)测定。每个样品设定3个平行,做试剂空白,采用国家标准土壤样品GSS-14和GSS-16进行质量控制。

1.3 数据分析方法

元素浓度数据分析和空间图采用Excel 2010和Origin 8.0,相关分析及双样本T检验采用SPSS 18.0,PMF模型采用EPA PMF 5.0。

2 结果与讨论

2.1 元素相关分析

相关性分析是土壤重金属污染来源分析的简单方法之一,相关系数越高,说明同源可能性越大^[23-27]。相关分析显示(表1),Cu、Zn、Pb、Cd、As、Hg和Sb两两之间,Cu、Cr、Mo、Co、Ni、Tl和V两两之间,Al、Mg、K、Na和Ca两两之间,Mn和Fe之间均呈显著正相关($P<0.05$),Pearson相关系数大于0.30。其中,Zn、Pb和Cd两两之间,Co、Ni和Mo两两之间,Mg和Ca之间

表1 土壤组分相关性

Table 1 Correlation of soil components

元素 Element	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As	Hg	Mo	Mn	Co	V	Sb	Tl	Al	Fe	K	Mg	Na	Ca
Cu	1	0.306*	0.621**	0.409**	0.413**	0.482**	0.465**	0.461**	0.552**	0.744**	0.493**	0.413**	0.717**	0.378*	0.048	0.206	0.038	-0.147	0.042	0.048
Zn		1	0.808**	0.822**	-0.196	-0.183	0.663**	0.602**	-0.005	0.083	-0.152	-0.139	0.733**	-0.040	-0.128	-0.113	-0.064	-0.273	-0.230	0.041
Pb			1	0.847**	-0.041	0.100	0.607**	0.632**	0.396**	0.357*	0.171	-0.002	0.790**	0.206	-0.012	-0.007	0.095	-0.188	-0.048	0.240
Cd				1	0.040	0.041	0.499**	0.750**	0.277	0.205	0.060	0.034	0.842**	0.233	0.100	0.104	0.095	-0.230	-0.181	0.071
Cr					1	0.650**	-0.066	-0.030	0.639**	0.369*	0.763**	0.649**	0.185	0.440*	0.351*	0.305*	0.321*	0.322*	0.301*	0.315*
Ni						1	-0.044	-0.024	0.898**	0.625**	0.848**	0.634**	0.229	0.506**	0.304*	0.225	0.420*	0.272	0.307*	-0.071
As							1	0.690**	0.272	0.196	0.006	-0.065	0.717**	0.257	-0.187	-0.045	-0.140	-0.281	-0.098	0.119
Hg								1	0.235	0.167	0.022	-0.026	0.771**	0.284	-0.102	-0.019	-0.281	-0.346*	-0.235	0.021
Mo									1	0.379*	0.794**	0.541**	0.266	0.498*	0.283	0.227	0.437*	0.393*	0.320*	0.265
Mn										1	0.317*	0.307*	0.259	0.320*	0.163	0.637**	0.229	-0.081	0.091	0.297
Co											1	0.614**	0.261	0.472**	0.212	0.218	0.387*	0.238	0.311*	0.251
V												1	0.207	0.532**	0.224	0.366*	0.295	0.164	0.297	-0.043
Sb													1	-0.006	0.018	0.058	0.080	-0.271	-0.104	0.285
Tl														1	0.236	0.156	0.254	-0.333*	-0.378*	0.257
Al															1	0.375*	0.531**	0.620**	0.600**	0.593**
Fe																1	0.279	0.311*	0.309	0.294
K																	1	0.322*	0.302*	0.343*
Mg																		1	0.773**	0.829**
Na																			1	0.686**
Ca																				1

注:**.在0.01水平(双侧)上显著相关;*.在0.05水平(双侧)上显著相关。

Note:**. Significantly related at the level of 0.01(bilateral);*. Significantly related at the level of 0.05(bilateral).

呈极显著相关($P < 0.01$),且 Pearson 相关系数在 0.80 以上,表明元素间同源性很强。

2.2 不同因素处理

2.2.1 散点图剔除异常值

散点图是一种常用的离群值检验方法,以一种元素(通常选择含量高的)为 x 值,其余元素依次为 y 值,绘制散点图。在本研究中,离群值即被认定为疑似异常值。结合所有散点图异常点的样本编号,确定异常样本的数量并予以剔除。本研究土壤采自铅锌矿周边农田,因此以含量高的 Zn 作横坐标,其余 19 种元素分别为纵坐标,散点图有 3 种不同分布,离群值有 2 个:SK016-T1-002 和 SK016-T2-014,选择有代表性的元素散点图见图 2,方框圈出的点为异常值。图

2a、图 2c 和图 2e 中除 SK016-T1-002 和 SK016-T2-014 号点外,其余样本点均匀分布在一条线周围,说明 As、Cd 和 Hg 3 种元素与 Zn 可能来自于同一污染源;图 2b 中除 SK016-T1-002 号点外,其余样本点分别位于两条线周围,说明 Ca 与 Zn 可能来自不同的污染源;图 2d 和图 2f 中除 SK016-T1-002 号点外,少部分样本点单独在一起,说明它们可能有其他来源。对离散严重的 SK016-T1-002 和 SK016-T2-014 号点进行考察,确认其距离矿区较近,推测这两个土壤样本混入矿石粉成分较高,因此将其剔除。

2.2.2 地壳元素引入

土壤没有被外来污染源污染时,其元素含量由成土母质中元素含量以及成土过程中元素的一系列物

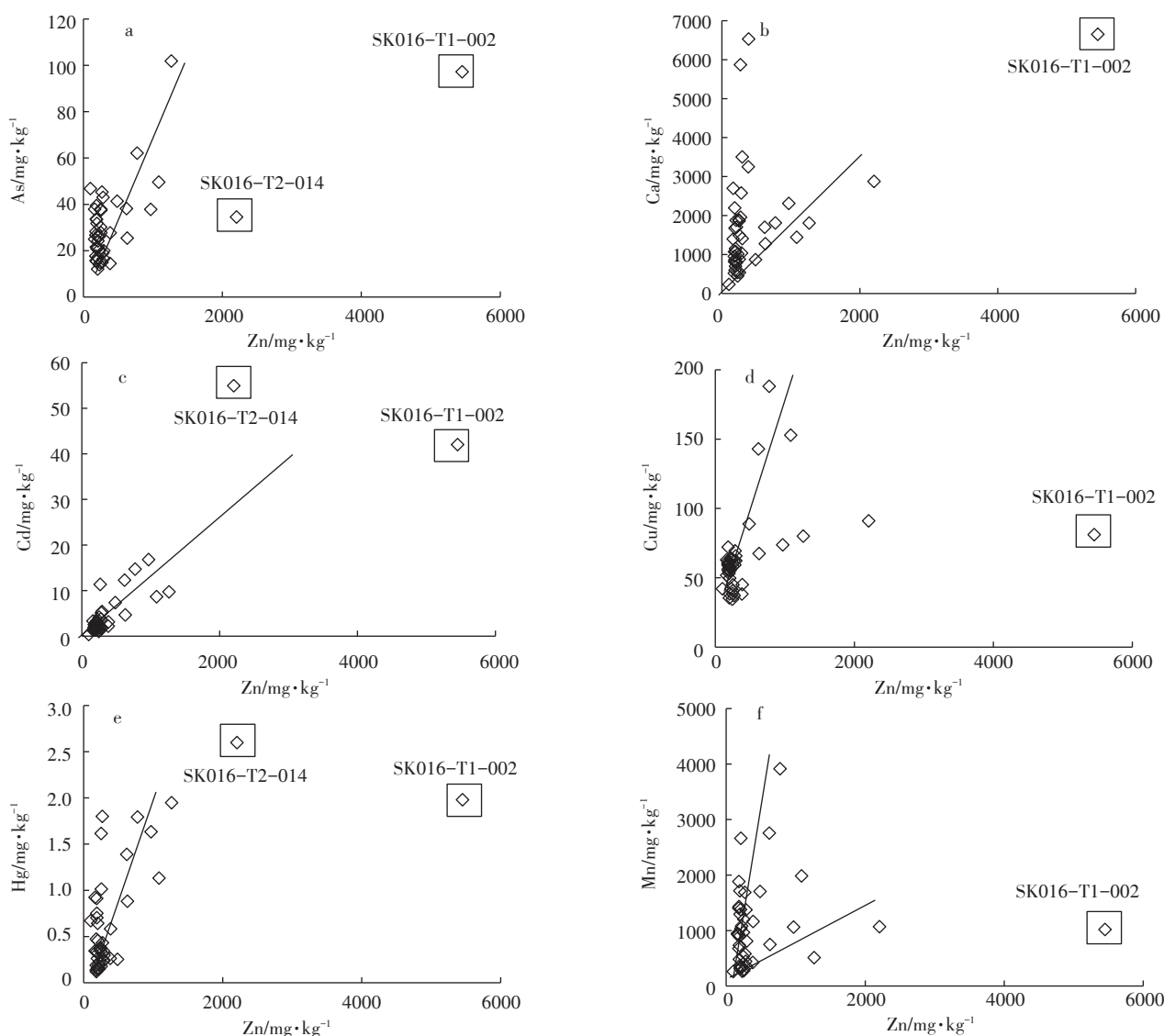


图2 主要元素浓度数据散点图

Figure 2 Scatter plot of the concentration data of main elements

理化学变化(风化、淋溶等)共同决定^[28]。外来源的输入使土壤中的成分含量发生不同程度的扰动。因此,在成分谱中引入相对稳定且含量高的地壳元素,可以增加对污染源的判断精度,一定程度上能够方便对自然源与人为源的区分。本研究选择Al、Ca、Fe、K、Mg和Na共6种金属类地壳元素。

2.2.3 异常值剔除和地壳元素引入对PMF模型源解析结果的影响

PMF模型根据元素浓度和元素不确定度计算信噪比(S/N)^[29]。初步将元素数据载入后信噪比(S/N)都大于2,定义为“strong”。运行模型后,多次调试元素的“strong”、“weak”以及因子个数,以实现元素实测/模拟浓度拟合系数大于0.5,Q值与理论Q值的差值小于10%。

本研究主要考察异常值和地壳元素两个因素,共建立4个样本集:样本集A,未剔除异常值且未引入地壳元素(表2);样本集B,剔除异常值但并未引入地壳元素(表3);样本集C,未剔除异常值但引入地壳元素(表4);样本集D,剔除异常值并引入地壳元素(表5)。

结果显示,异常值剔除和地壳元素引入使源解析

结果发生了改变。样本集A解析出4个污染源,源1对Zn、Pb、Cd和Hg有重要贡献,源2对Hg有重要贡献,源3对Cr、Co和V有重要贡献,源4对Mn和Mo有重要贡献。样本集B解析出4个污染源,源1对Zn、Pb、Cd和Hg有重要贡献,源2对Hg有重要贡献,源3对Cr、Co和V有重要贡献,源4对Mn、Ni和Mo有重要贡献。样本集C解析出5个污染源,源1对Zn、Pb、Cd、Sb和Hg有重要贡献,源2对Hg和As有重要贡献,源3对Cr、Co、Mo和Ni有重要贡献,源4对Mn和Fe有重要贡献,源5对Al、Ca和Mg有重要贡献。样本集D解析出5个污染源,源1对Zn、Pb、Cd和Sb有重要贡献,源2对Hg和As有重要贡献,源3对Cr、Co、Mo和Ni有重要贡献,源4对Mn和Fe有重要贡献,源5对Al、Ca和Mg有重要贡献。

A与B相比、C与D相比,异常值剔除前后,污染源成分谱相同,解析出污染源的数量一致,但各污染源的总贡献率发生变化。Norris等^[30]运用PMF模型进行大气颗粒物污染源解析时发现,源解析结果容易受异常值的影响,为了使源解析结果合理反映大气颗粒物的普遍污染来源,必须对异常值进行剔除。在运用

表2 PMF模型解析出A样本集各元素源贡献率
Table 2 Source contribution rate of elements of the A sample set by PMF

元素 Element	源贡献率Source contribution rate/%				元素 Element	源贡献率Source contribution rate/%			
	源1 Source 1	源2 Source 2	源3 Source 3	源4 Source 4		源1 Source 1	源2 Source 2	源3 Source 3	源4 Source 4
Cu	39.43	24.18	18.61	17.78	As	33.68	34.67	11.09	20.56
Zn	59.11	16.36	10.98	13.55	Hg	42.74	42.12	9.69	5.45
Pb	57.92	8.89	2.31	30.88	Mn	20.41	4.09	11.41	64.09
Cd	60.68	19.83	8.22	11.27	Co	0.12	23.07	50.56	26.25
Cr	3.07	36.39	46.18	14.36	V	8.23	30.04	48.71	13.02
Mo	5.05	16.49	26.84	51.62	Sb	45.74	10.35	27.28	16.63
Ni	15.24	17.99	36.52	30.25	总贡献率	30.11	21.88	23.72	24.29

表3 PMF模型解析出B样本集各元素源贡献率
Table 3 Source contribution rate of elements of the B sample set by PMF

元素 Element	源贡献率Source contribution rate/%				元素 Element	源贡献率Source contribution rate/%			
	源1 Source 1	源2 Source 2	源3 Source 3	源4 Source 4		源1 Source 1	源2 Source 2	源3 Source 3	源4 Source 4
Cu	32.99	34.88	21.36	10.77	As	37.95	43.05	7.81	11.19
Zn	51.16	18.33	13.01	17.50	Hg	32.97	48.87	13.45	4.71
Pb	53.18	5.47	13.12	28.23	Mn	20.88	12.04	13.04	54.05
Cd	55.78	16.16	10.84	17.21	Co	5.74	23.16	57.91	13.19
Cr	3.94	31.81	50.70	13.55	V	4.55	32.33	56.07	7.05
Mo	0.17	29.90	12.20	57.73	Sb	44.45	12.41	25.36	17.78
Ni	3.28	3.83	37.68	55.20	总贡献率	26.69	24.02	25.58	23.71

表 4 PMF 模型解析出 C 样本集各元素源贡献率

Table 4 Source contribution rate of elements of the C sample set by PMF

元素 Element	源贡献率 Source contribution rate/%					元素 Element	源贡献率 Source contribution rate/%				
	源 1 Source 1	源 2 Source 2	源 3 Source 3	源 4 Source 4	源 5 Source 5		源 1 Source 1	源 2 Source 2	源 3 Source 3	源 4 Source 4	源 5 Source 5
Cu	38.75	12.63	30.78	8.29	9.55	Al	4.49	6.76	22.06	11.61	55.08
Zn	58.99	12.74	4.42	13.44	10.41	Mn	10.50	11.23	14.32	42.42	21.53
Pb	71.67	8.39	3.68	4.88	11.38	Fe	16.31	1.44	17.14	62.42	2.69
Cd	64.63	8.48	2.00	8.16	16.73	Ca	8.69	6.62	15.10	5.63	63.96
Cr	14.23	17.35	48.21	14.32	5.89	Hg	40.78	51.79	2.18	0.22	5.03
Ni	10.58	6.07	54.11	27.76	1.48	As	29.47	46.82	11.54	12.09	0.08
Co	18.01	5.34	50.47	14.02	12.16	K	14.02	5.61	30.14	21.78	28.45
Mo	24.14	2.56	48.64	24.30	0.36	Mg	11.32	0.21	14.31	13.23	60.93
Sb	45.41	19.71	20.85	10.97	3.06	总贡献率	28.35	13.16	22.94	17.38	18.16

表 5 PMF 模型解析出 D 样本集各元素源贡献率

Table 5 Source contribution rate of elements of the D sample set by PMF

元素 Element	源贡献率 Source contribution rate/%					元素 Element	源贡献率 Source contribution rate/%				
	源 1 Source 1	源 2 Source 2	源 3 Source 3	源 4 Source 4	源 5 Source 5		源 1 Source 1	源 2 Source 2	源 3 Source 3	源 4 Source 4	源 5 Source 5
Cu	38.03	13.74	32.34	11.16	4.73	Al	2.13	8.47	25.55	13.84	50.01
Zn	53.65	14.64	5.01	14.69	12.01	Mn	9.23	3.24	9.46	51.21	26.86
Pb	68.44	5.19	5.07	12.88	8.42	Fe	9.27	5.76	16.59	63.57	4.81
Cd	60.24	9.57	3.19	8.15	18.85	Ca	9.42	6.08	17.76	10.53	56.21
Cr	17.03	15.91	48.99	13.33	4.74	Hg	35.49	55.76	4.56	1.03	3.17
Ni	10.92	12.11	51.07	19.42	6.48	As	24.68	48.54	15.45	9.09	2.23
Co	14.21	11.40	52.13	17.38	4.88	K	16.26	5.24	33.09	13.47	31.94
Mo	14.46	8.97	50.69	22.75	4.12	Mg	16.85	1.48	18.62	4.53	58.52
Sb	50.40	21.41	22.32	4.63	1.24	总贡献率	26.81	14.68	24.41	16.39	17.72

PMF 模型进行土壤重金属源解析时,支裕优^[19]首次针对异常值进行研究,他将部分异常高值剔除,结果表明,剔除异常值后,PMF 模型能够给出较为合理的源解析结果。分析其原因主要包括两个方面:其一,异常高值中包含比正常值更多的污染源信息;其二,基于 PMF 模型的求解原理,会优先拟合异常值使目标函数最小,导致污染源的总贡献率趋向异常值。本研究剔除了两个异常样本,其 Ca、Fe、Cd 和 Zn 等元素含量均偏高。异常值剔除后,这几种元素所代表的污染源总贡献率变小,进一步验证了异常值对源解析结果的影响,使整体的源解析结果能够更合理地反映当地的污染源情况。

A 与 C 相比、B 与 D 相比,引入地壳元素前后,污染源成分谱不同,解析出的污染源类型和个数均发生变化。土壤中各个元素都是来源于一个或多个污染源,在进行污染源解析时,需选择不易造成污染的元素

素来反映当地的土壤本底情况。艾建超等^[31]利用 UNMIX 模型对夹皮沟金矿区土壤重金属进行源解析的研究表明,引入 Al、Mg 和 Ca 等元素,源解析结果有利于后期污染源类型的辨识。本研究在此基础上,将土壤中含量极高且相对稳定的地壳元素(Al、Ca、Fe、K、Mg、Na)引入 PMF 模型,由于其几乎不受外来污染的影响,使受土壤本底影响大的元素可以更好地与其他元素进行分离,从而更容易确认各污染源性质。

综上,B 与 A 比较,仅剔除 2 个异常值,未改变分类结果(污染源仍保持 4 个),只改变贡献率;C 与 A 比较,仅引入地壳元素,改变分类结果(污染源由 4 个变成 5 个)。C 与 D 比较,仅剔除 2 个异常值,未改变分类结果(污染源仍保持 5 个),只改变贡献率;B 与 D 比较,仅引入地壳元素,改变分类结果(污染源由 4 个变成 5 个)。证明引入地壳元素改变分类结果,异常值剔除改变贡献率。D 与 A 相比,既剔除了异常值,又

引入地壳元素,贡献率改变,且分类由4个变成5个,并未进一步增加,表明两者的共同作用只是普通的加和,并不是协同作用。

由样本T检验可知(表6):A与B解析出的源1显著性(Sig.)小于0.05,说明剔除异常值对源1有显著影响;而源2、源3和源4的Sig.大于0.05,说明剔除异常值后对解析结果的源2、源3和源4无显著影响。C与D相比,5个污染源的Sig.均大于0.05,说明在剔除异常值后,对解析出的5个污染源均无显著影响。因此,引入地壳元素后(C和D),源解析结果受异常值的影响较小,稳定性更强。由于PMF模型对数据个数要求比较高,需要大量的数据来确保化学成分间的不确定度范围^[17,32]。因此,引入地壳元素后,异常值占总数据量的比例低于引入前所占比例可能是其结果相对稳定的原因之一。

2.3 水口山铅锌矿周边农田土壤重金属的污染来源分析

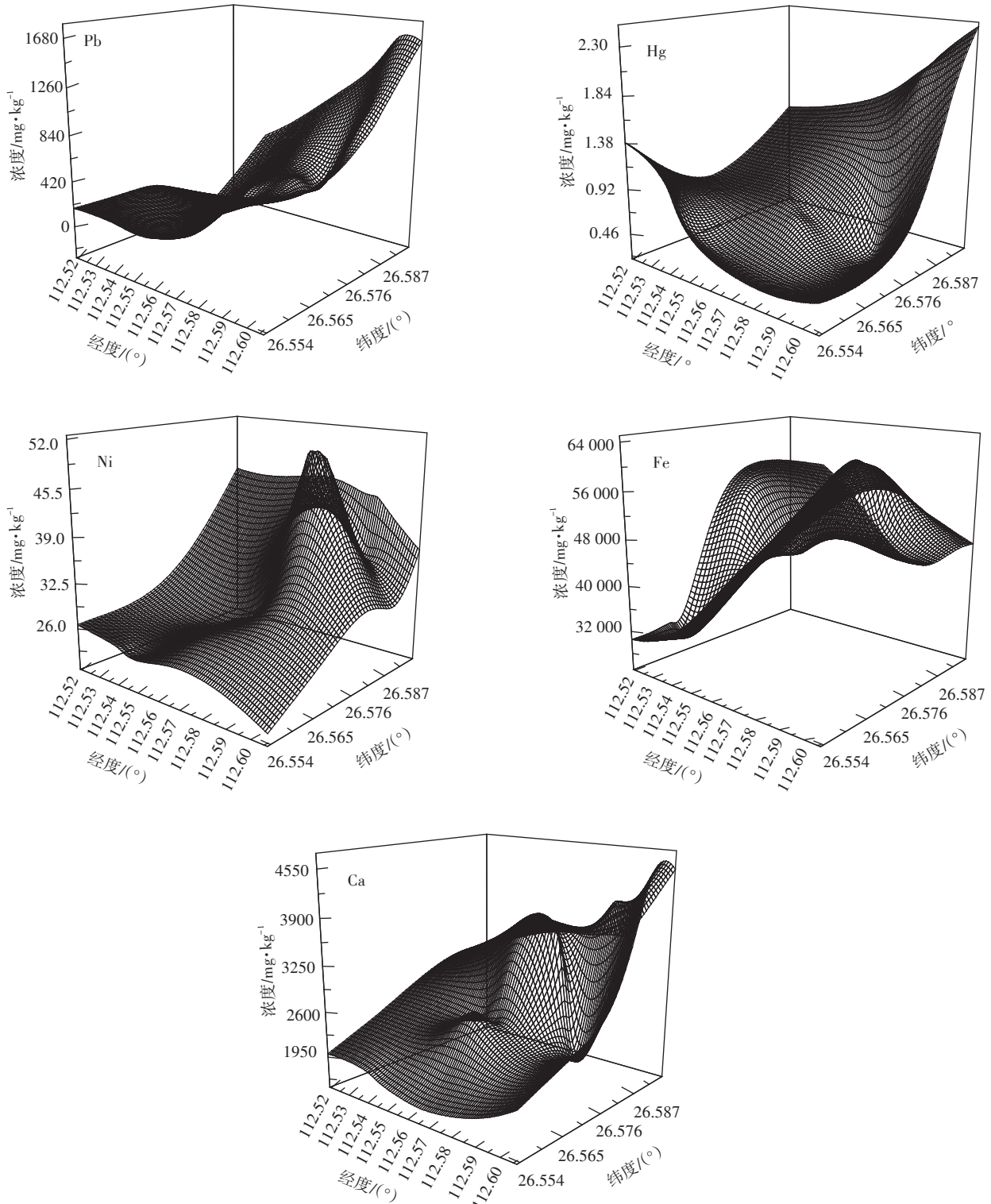
通过对2.2部分的4种不同样本集的分析可知,D样本集的源解析结果最优。结合浓度空间分布图(图3),对D样本集进行污染源分析:因子1对Pb、Zn、Cd和Sb的贡献率高达50%以上,对As和Hg也有较高的贡献率。有研究显示,水口山铅锌矿区的冶炼和开采活动产生的废水、废气、废渣中含有大量的Zn、Pb、Cd、As和Hg等元素,排放后通过各种途径进入土壤,导致土壤污染^[33]。Sb与这几种元素呈显著正相关,具有同源性。并且Pb和Hg的浓度越靠近矿山和冶炼厂越高。因此,推断源1为采选矿及冶炼等工业活动源;因子2对Hg和As的贡献率较高。浓度空间分布

图显示,Hg除矿山附近有高值外,在靠近湘江支流的位置也有高值区。根据前期的实际调查,研究区主要种植水稻和蔬菜,用于灌溉的水大多来自湘江支流,在种植过程中喷洒以杀虫剂为主的农药以及施用各种类型的肥料。农业投入品(化肥、农药等)中含有的Hg、As、Cu、Zn、K等元素会在土壤中残留,仅就磷肥而言,As的含量一般在20~50 mg·kg⁻¹,其不合理施用会使土壤中As含量升高^[14,34-35]。因此,推断源2为污水灌溉和农药化肥施用等农业活动源;因子3对Mo、Co和Ni的贡献率均超过50%。Ni的浓度空间分布图显示,除在公路附近有高值区外整体平缓,且从表7中可以看出,这3种元素的变异系数相比其他元素均偏小,说明3种元素的空间变异程度小,表明其受人为活动影响不明显。同时3种元素的平均值略高于湖南省背景值。因此,推断源3为土壤母质源;因子4对Fe和Mn的贡献率比较高,分别为63.57%和51.21%。从浓度空间分布图可以看出,Fe有两个高值区,主要是因为水口山铅锌矿选矿副产的硫铁矿精矿,有一部分会分别销售于松柏化肥厂和水口山一厂,在运输中铁矿石颠落会导致Fe和伴生组分Mn在道路两旁土壤含量增高^[31,36]。同时因子4对Pb、Ni和Mo也有一定的贡献。在交通运输方面,Pb被作为汽车尾气的指示性元素^[18],机动车所用的润滑油在高温下与空气中的氧气发生氧化反应生成有机酸、醛、酮、醇及其他有机化合物,这些化合物能够腐蚀与其接触的含Ni和Mo油泵^[37],导致其向环境中释放金属元素。并且研究区内交通网较发达,有两条高速公路贯穿。因此,推断源4为铁矿石开采和交通运输源;

表6 成对T检验

Table 6 The factors' paired samples test

源分类 Source profiles	Paired Differences					<i>t</i>	<i>df</i>	Sig.(2-tailed)
	Mean	Std.Deviation	Std. Error Mean	95% Confidence interval of the differences				
				Lower	Upper			
导入前								
源 1	3.414	5.228	1.450	0.255	6.573	2.354	12	0.036
源 2	-2.136	7.495	2.079	-6.665	2.393	-1.028	12	0.324
源 3	-1.858	6.232	1.728	-5.624	1.908	-1.075	12	0.304
源 4	0.581	9.831	2.727	-5.360	6.522	0.213	12	0.835
导入后								
源 1	1.546	3.801	0.922	-0.408	3.500	1.677	16	0.113
源 2	-1.515	3.788	0.919	-3.463	0.432	-1.649	16	0.119
源 3	-0.713	5.268	1.278	-3.422	1.996	-0.558	16	0.585
源 4	0.993	6.300	1.528	-2.246	4.232	0.650	16	0.525
源 5	0.444	4.306	1.044	-1.770	2.658	0.425	16	0.676



原点经纬度 112.575°E, 26.553°N

图3 土壤主要污染源代表组分空间分布

Figure 3 Spatial distribution of representative components of main pollutant sources of soils

因子5对Ca和Al的贡献明显,Ca的浓度分布和Pb的浓度分布比较相似,在矿山附近偏高,但其浓度跨度比Pb的跨度要小。矿山周边岩石经过风化与生物作

用,发生一系列物理作用变为细小的颗粒,经过雨水冲刷和搬运后导致各元素在土壤表层迁移并积累^[38-39]。表7中,Ca的含量高于湖南省背景值,Al的

表7 研究区农田土壤金属元素分析统计表
Table 7 Statistical analysis of elements in the study area farmland soils

元素 Element	极小值 Minimum/ mg·kg ⁻¹	极大值 Maximum/ mg·kg ⁻¹	均值 Mean/ mg·kg ⁻¹	标准差 Standard deviation/ mg·kg ⁻¹	变异系数/% Coefficient of variation	湖南省背景值 Background value of Hunan/ mg·kg ⁻¹	均值/背景值 Mean/ Background value
Cu	34.53	1.88×10 ²	64.60	30.16	46.6	27.3	2.36
Zn	1.01×10 ²	5.45×10 ³	4.86×10 ²	8.55×10 ²	175.8	94.4	5.14
Pb	41.98	1.80×10 ³	3.62×10 ²	3.54×10 ²	97.6	29.4	12.32
Cd	0.38	54.95	5.97	10.19	170.8	0.126	47.3
Cr	36.33	125.46	77.57	26.29	33.4	71.4	1.08
Ni	11.63	75.54	37.69	17.39	46.2	31.9	1.18
As	12.08	1.02×10 ²	31.67	18.74	59.2	15.7	2.01
Hg	0.12	2.60	0.68	0.63	91.9	0.116	5.88
Mo	0.50	3.48	1.74	0.81	46.6	1.4	1.24
Mn	26.33	1.45×10 ²	1.05×10 ³	4.61×10 ²	43.9	4.59×10 ²	2.29
Co	4.26	44.40	17.34	9.84	56.7	14.6	1.18
V	83.90	317.04	182.16	50.69	27.8	105.4	1.72
Sb	3.76	40.37	12.05	9.25	76.7	1.87	4.44
Tl	0.40	1.82	1.13	0.52	46.1	0.61	1.86
Al	2.21×10 ⁴	1.68×10 ⁵	8.07×10 ⁴	4.57×10 ⁴	56.6	8.55×10 ⁴	0.94
Fe	1.48×10 ⁴	9.04×10 ⁴	5.02×10 ⁴	2.70×10 ⁴	53.8	3.96×10 ⁴	1.26
K	6.52×10 ³	3.94×10 ⁴	2.24×10 ⁴	1.09×10 ⁴	48.7	1.86×10 ⁴	1.20
Mg	1.44×10 ³	1.08×10 ⁴	4.25×10 ³	2.09×10 ³	49.2	4.00×10 ³	1.06
Na	16.77	1.06×10 ⁴	2.17×10 ³	2.12×10 ³	77.7	1.7×10 ³	1.27
Ca	2.35×10 ²	6.65×10 ³	1.76×10 ³	1.29×10 ³	73.4	1.3×10 ³	1.35

含量接近湖南省背景值。路睿^[40]对水口山铅锌矿的岩石进行研究发现,研究区主要为花岗岩,Al在蚀变过程中含量相对稳定,Ca由于后期大量碳酸盐化蚀变而含量升高。因此,推断源5为岩石风化源。

3 结论

(1)异常值剔除前后,PMF模型解析出的源数量和源成分谱相同,但各污染源对元素的贡献率和总贡献率均发生变化。

(2)地壳元素的引入对PMF模型解析的污染源类型和个数产生影响,使各污染源的性质更容易确认;并且引入地壳元素后,源解析结果受异常值的影响较小,稳定性更强。

(3)选择最优的D样本集源解析结果,结合浓度空间分布图得出5个污染来源:采选矿及冶炼等工业活动源(26.81%)、污水灌溉和农药化肥施用等农业活动源(14.68%)、土壤母质源(24.41%)、铁矿石开采和交通运输源(16.39%)、矿石风化源(17.72%)。

参考文献:

[1] Ruthrof K X, Steel E, Misra S. Transitioning from phosphate mining to

agriculture: Responses to urea and slow release fertilizers for *Sorghum bicolor*[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1–7.
[2] Luo J, Qi S H, Xie X M, et al. Heavy metals in composts of China: Historical changes, regional variation, and potential impact on soil quality [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 3131–3141.
[3] da Rosa Couto R, Favarsani J, Ceretta C A, et al. Health risk assessment and soil and plant heavy metal and bromine contents in field plots after ten years of organic and mineral fertilization[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 153: 142–150.
[4] 朱永官,陈保冬,林爱军,等. 珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(12): 1575–1579.
ZHU Yong-guan, CHEN Bao-dong, LIN Ai-jun, et al. Heavy metal contamination in Pearl River Delta—Status and research priorities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1575–1579.
[5] 李霞,张慧鸣,徐震,等. 农田Cd和Hg污染的来源解析与风险评价研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7): 1314–1320.
LI Xia, ZHANG Hui-ming, XU Zhen, et al. Source apportionment and risk assessment of Cd and Hg pollution in farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1314–1320.
[6] Alloway B J. Heavy metals in soils[M]. Springer Science & Business Media, 1995: 2–4.
[7] Blaser P, Zimmermann S, Luster J, et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and

- Zn in Swiss forest soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 249 (1):257-280.
- [8] Huang Y, Li T Q, Wu C X, et al. An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299:540-549.
- [9] Davis H T, Aelion C M, McDermott S, et al. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9):2378-2385.
- [10] Simeonov E J, Tsakovski S, Kraft J. Multivariate statistical assessment of polluted soils[J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2005, 3 (1):1-9.
- [11] 史国良. 大气颗粒物来源解析复合受体模型的研究和应用[D]. 天津:南开大学, 2010.
- SHI Guo-liang. Study and application of complex receptor model for atmospheric particulate matter source analysis[D]. Tianjin: Nankai University, 2010.
- [12] Hopke P K. Recent developments in receptor modeling[J]. *Journal of Chemometrics*, 2003, 17(5):255-265.
- [13] 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-hang, 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.
- [14] 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.
- [15] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37 (1):23-35.
- [16] Willis R D, Britt P, Lewis C W. Workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5[C]. U S EPA, 2000.
- [17] Lee S, Liu W, Wang Y, et al. Source apportionment of PM2.5: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (18):4126-4137.
- [18] 田 莉. 复合污染源下农田土壤成分谱及重金属源解析研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2016.
- TIAN Li. Study of composition profiles of soil and sources apportionment of heavy metals in farmland impacted by complex pollution sources[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [19] 支裕优. 浙江长兴煤山盆地土壤重金属来源解析及结果可靠性分析研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- ZHI Yu-you. Source apportionment of soil heavy metals and reliability research of the results in Meishan Basin, Changxing County, Zhejiang Province[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [20] 董騷睿, 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 apportionment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (7):2103-2111.
- [21] 李 娇, 陈海洋, 滕彦国, 等. 拉林河流域土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(19):226-233.
- LI Jiao, CHEN Hai-yang, TENG Yan-guo, et al. Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Lalin River basin[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(19):226-233.
- [22] 李 贵, 童方平, 李振华. 衡山水口山铅锌矿区重金属污染现状的分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2005, 32(7):105-109.
- LI Gui, TONG Fang-ping, LI Zhen-hua. Analysis on pollution of heavy metal in Shuikoushan Pb-Zn mining and smelting area in Hengyang[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2005, 32(7):105-109.
- [23] 柴世伟, 温琐茂, 张云霓, 等. 广州市郊区农业土壤重金属含量特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(6):592-596.
- CHAI Shi-wei, WEN Suo-mao, ZHANG Yun-ni, et al. The heavy metal content character of agriculture soil in Guangzhou suburbs[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(6):592-596.
- [24] Guo G H, Wu F C, Xie F Z, et al. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3):410-418.
- [25] 邹 曦, 郑志伟, 张志永, 等. 三峡水库小江流域消落区土壤重金属时空分布与来源分析[J]. 水生生态学杂志, 2012, 33(4):33-39.
- ZOU Xi, ZHENG Zhi-wei, ZHANG Zhi-yong, et al. Spatial and temporal distribution of heavy metals in soils and its source analysis in the Xiaojiang Area of the Three Gorges Reservoir[J]. *Journal of Hydroecology*, 2012, 33(4):33-39.
- [26] 李晋昌, 张 红, 石 伟. 汾水库周边土壤重金属含量与空间分布[J]. 环境科学, 2013, 34(1):116-120.
- LI Jin-chang, ZHANG Hong, SHI Wei. Concentrations of soil heavy metals and their spatial distribution in the surrounding area of Fenhe Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1):116-120.
- [27] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(3):1139-1146.
- ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng HUANG Xue-min, et al. Soil heavy metal spatial distribution and source analysis around an aluminum plant in Baotou[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3):1139-1146.
- [28] 中国科学院土壤背景值协作组. 北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J]. 土壤学报, 1979, 16(4):319-328.
- Chinese Academy of Sciences Soil Background Value Collaboration Group. Beijing, Nanjing soil in the number of elements of the natural background value[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1979, 16(4):319-328.
- [29] Eberly S. EPA PMF 1.1 user's guide[Z]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency National Exposure Research Laboratory, 2005.
- [30] Norris G, Vedantham R, Wade K, et al. EPA positive matrix factorization(PMF) 3.0 fundamentals & user's guide[Z]. Washington: The National Exposure Research Laboratory, 2008.
- [31] 艾建超, 王 宁, 杨 净. 基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤

- 重金属源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(9):3530-3536.
- AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing. Source apportionment of soil heavy metals in Jiapiyou Goldmine based on the UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9):3530-3536.
- [32] Blanchard C L. Methods for attributing ambient air pollutants to emission sources[J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 1999, 24(1):329-365.
- [33] 徐盛明, 张传福, 赵天从. 水口山含金硫精矿的处理方案浅析[J]. 黄金, 1993, 14(7):24-27.
- XU Sheng-ming, ZHANG Chuan-fu, ZHAO Tian-cong. Analysis on the treatment scheme of gold sulphur concentrate in Shuikou mountain [J]. *Gold*, 1993, 14(7):24-27.
- [34] 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.
- CHEN Huai-man. Behavior and environmental quality of chemical substances in soils[M]. Beijing:Science Press, 2002.
- [35] 王 新, 贾永锋. 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 soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(2):107-110.
- [36] 左恕之. 略论硫铁矿烧渣中金银的可浮性[J]. 有色金属(选矿部分), 1986:8-10.
- ZUO Shu-zhi. A brief discussion on the floatability of gold and silver in pyrite cinder[J]. *Nonferrous Metal(Ore Dressing)*, 1986:8-10.
- [37] de Miguel E, Llamas J F, Chacón E, et al. Origin and patterns of distribution of trace elements in streets dust: Unleaded petrol and urban lead[J]. *Atmos Environ*, 1997, 31(17):2733-2740.
- [38] 路 睿, 徐兆文, 陆建军, 等. 水口山铅锌矿成因探讨[J]. 南京大学学报(自然科学), 2013, 49(6):732-746.
- LU Rui, XU Zhao-wen, LU Zhao-jun, et al. Genesis of the Shuikoushan lead-zinc deposit, Changning City, Hunan Province[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*, 2013, 49(6):732-746.
- [39] 郝立波, 马 力, 赵海滨. 岩石风化成土过程中元素均一化作用及机理:以大兴安岭北部火山岩区为例[J]. 地球化学, 2004, 33(2):131-138.
- HAO Li-bo, MA Li, ZHAO Hai-bin. Element homogenization and mechanism in the process of rock weathering and soil formation: An example of volcanic rock area in northern Greater Khingan Range[J]. *Geochimica*, 2004, 33(2):131-138.
- [40] 路 睿. 湖南省常宁市水口山铅锌矿床地质特征及成因机制探讨[D]. 南京:南京大学, 2013.
- LU Rui. Geologic characteristic and genesis mechanism of the Shuikoushan Pb-Zn deposit in Changning City, Hunan Province[D]. Nanjing:Nanjing University, 2013.