

台州市典型电子垃圾拆解场地周边农田土壤重金属污染特征和来源解析

郑宇娜, 刘鹏, 刘金河, 周长瑞, 王琪, 冯美云, 刘冠宏, 朱旭东, 林匡飞

引用本文:

郑宇娜, 刘鹏, 刘金河, 周长瑞, 王琪, 冯美云, 刘冠宏, 朱旭东, 林匡飞. 台州市典型电子垃圾拆解场地周边农田土壤重金属污染特征和来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1442–1451.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1395>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于田块尺度的农田土壤重金属污染评价及来源解析

穆德苗, 陈艳秋, 胡涛, 林大松, 杨正兰, 孙约兵

农业环境科学学报. 2022, 41(6): 1271–1283 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0984>

四川省江安县某硫铁矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价

李志涛, 王夏晖, 何俊, 季国华, 何军, 朱文会

农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1272–1279 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1076>

准东煤田周边农田土壤重金属污染生态风险评估与来源分析

李乔, 王淑芬, 曹有智, 王卫, 洪成林

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1537–1543 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1639>

贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析

曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 滕浪, 吴康, 谢挺, 何腾兵

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 102–113 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0665>

汉江上游水体表层沉积物重金属污染特征评价

宋凤敏, 岳晓丽, 刘智峰, 葛红光, 李琛, 赵佐平

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1576–1584 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0143>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郑宇娜, 刘鹏, 刘金河, 等. 台州市典型电子垃圾拆解场地周边农田土壤重金属污染特征和来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1442–1451.

ZHENG Y N, LIU P, LIU J H, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soils around the e-waste dismantling sites in Taizhou City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1442–1451.



开放科学 OSID

台州市典型电子垃圾拆解场地周边农田土壤重金属污染特征和来源解析

郑宇娜, 刘鹏, 刘金河, 周长瑞, 王琪, 冯美云, 刘冠宏, 朱旭东, 林匡飞*

(华东理工大学资源与环境工程学院, 化学工程环境风险评估与控制国家环境保护重点实验室, 上海 200237)

摘要:为分析台州市电子垃圾拆解场地周边农田土壤中重金属污染特征和来源贡献,在2021年3月采集研究区230个表层(0~20 cm)农田土壤,测定了样品中9种重金属(Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg和Pb)元素含量。通过污染负荷指数(PLI)和潜在生态风险指数(RI)分析重金属的生态风险,并利用地统计、多变量统计和正定矩阵(PMF)模型相结合的方法探究该区域土壤重金属来源。结果表明:研究区域周边农田土壤中Cd的污染水平最高,中位数超过了其农用地土壤污染风险筛选值,超标率达到了75.65%。另外,Cr和Cu的超标率也较高,分别为27.39%和42.61%。综合污染负荷指数显示,16.96%和7.39%的样本分别属于中度污染和严重污染,而在潜在风险指数中,55.22%的样本属于中等风险,34.78%的样本属于重度以上风险。地统计、多变量统计和PMF模型综合结果表明,该区域土壤中9种重金属的来源可归为4类:Cr、Co和Ni主要来源于自然源;As主要来源于农业源;Zn、Cu、Cd和Pb主要来源于金属冶炼源,集中分布在电子垃圾拆解历史遗留场地周边的农田土壤中;Hg主要来源于燃煤和工业源。

关键词:农田土壤;电子垃圾;重金属;空间分布;源解析;风险评价

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)07-1442-10 doi:10.11654/jaes.2021-1395

Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soils around the e-waste dismantling sites in Taizhou City, China

ZHENG Yuna, LIU Peng, LIU Jinhe, ZHOU Changrui, WANG Qi, FENG Meiyun, LIU Guanhong, ZHU Xudong, LIN Kuangfei*

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to analyze the pollution characteristics and source contributions of heavy metals in farmland soils around the e-waste dismantling sites in Taizhou City, 230 surface (0~20 cm) farmland soils in the study area were collected in March 2021. The contents of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, and Pb) in these soils were determined. The ecological risks of the heavy metals were analyzed using the pollution load index (PLI) and potential ecological risk index (RI). Moreover, the sources of the soil heavy metals in this area were analyzed using the combination of geostatistics, multivariate statistics and PMF modelling. The results showed that the Cd pollution levels of farmland soils around the study area were the highest, the median exceeded the risk screening values for soil contamination of agricultural land, and the exceeding standard rate reached 75.65%. In addition, the exceeding standard rates of Cr and Cu were relatively high, 27.39% and 42.61% respectively. The comprehensive pollution load index indicated that 16.96% and 7.39% of the

收稿日期:2021-12-01 录用日期:2022-03-04

作者简介:郑宇娜(1998—),女,江西抚州人,硕士研究生,从事土壤污染调查和修复研究。E-mail:ynazheng@163.com

*通信作者:林匡飞 E-mail:kflin@ecust.edu.cn

基金项目:国家科技重大专项(2019YFC1803701)

Project supported: The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2019YFC1803701)

samples constituted moderate or serious pollution, respectively. Nevertheless, the potential risk indices (55.22% and 34.78%) of the samples were considered moderate and above severe risk, respectively. The comprehensive results of geostatistics, multivariate statistics and PMF modelling showed that the sources of nine heavy metals in these soil samples could be divided into four categories: Co, Cr, and Ni mainly come from natural sources; As mainly comes from agricultural sources; Zn, Cu, Cd, and Pb mainly come from metal smelting sources, concentrating in the farmland soils around historical e-waste dismantling sites; and Hg mainly comes from coal and industrial sources.

Keywords: farmland soil; e-waste; heavy metal; spatial distribution; source apportionment; risk assessment

土壤重金属污染已成为全球关注的问题。重金属通过人类活动(主要是工业活动和农业活动)进入土壤环境,对生态环境造成潜在威胁^[1]。我国是农业大国,重金属污染会改变农田耕地质量和生态系统功能,从而影响作物生长发育,对粮食安全存在潜在风险。此外,这些重金属会通过食物链进入人体^[2],严重威胁人体健康^[3-5]。因此,有必要对农田土壤重金属污染展开研究,特别是工业活动区周边农田土壤,明确农田土壤中重金属污染水平和风险,识别土壤中重金属的来源。

近年来,土壤重金属源解析问题受到国内外学者的广泛关注。对于定性识别重金属来源,大量研究运用地统计和多变量统计结合的方法^[6-7]。地统计分析将重金属空间分布可视化,揭示了重金属的污染特征^[8]。多变量统计(相关性分析、主成分分析)是区分自然来源和人为来源的有效工具^[7,9-10]。其中主成分分析(PCA)是通过方差最大正交旋转,将众多具有一定相关性的原始变量进行线性变换,提取出数目较少且彼此间互不相关的重要变量,使用较少的有代表性的因子来解释众多变量的主要信息,并推测有关污染源的信息^[11]。对于定量识别重金属来源,常用的受体模型包括 UNMIX 模型、正定矩阵(PMF)模型和化学质量平衡方法(CMB)^[12-15]。PMF 模型利用变量的权重系数来确定污染组分的误差,通过最小二乘法迭代运算计算出主要污染源及其贡献率,因其不需要获得源成分特征的优势而被广泛应用于大气颗粒物、土壤和沉积物中重金属的源解析^[16]。但其存在源谱相似,难以界定污染源类型的情况,而 PCA 可以清晰地识别出主次成分顺序,但不具备污染源间的实际贡献比率意义。因此,为确保结果的准确性,通常需要两种或以上的手段进行源解析并得出相似结论,彼此佐证^[17]。

研究区域是一个典型的电子垃圾拆解区,1990年以来该区域聚集了数千个家庭作坊式拆解点和一个集中式拆解园区。与大型拆解园区相比,家庭作坊

式拆解活动对土壤重金属污染更大,不规范的电子垃圾拆解会导致重金属释放到环境中,产生严重的生态环境问题^[18],因此有必要对整个区域农田土壤进行重金属调查。以往大多数研究集中在电子垃圾拆解场地及周边农田土壤的重金属污染水平上,在探究土壤中重金属污染来源时通常只采用一种源解析手段,导致源解析中定性或定量分析的可靠性降低。鉴于此,本研究以区域重点关注的农田土壤为对象,采用地理统计分析、PCA、PMF模型和污染评价相结合的方法,分析该区域农田土壤中9种重金属(Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg和Pb)的污染水平和生态风险,以提供更可靠的重金属来源及其对重金属积累的相应贡献,为当地农田土壤污染源管理和生态环境健康提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区域位于台州市内(121°18'~121°24'E、28°27'~28°32'N),该市主要以大力发展机械制造、金属制品、鞋服箱包和汽摩配件为主。同时作为电子垃圾拆解的典型代表区域,在《电子废物污染环境防治管理办法》^[19]出台前,研究区存在高强度的集中园区拆解和大量家庭作坊式拆解,图1中A地块是电子垃圾集中式拆解园区,B、C地块是家庭作坊式拆解村。历史拆解活动中的露天焚烧、直接酸洗和废水随意排放等落后拆解工艺导致了该区域土壤环境中的重金属污染。

1.2 采样和分析方法

2021年3月共采集了230个表层(0~20 cm)农田土壤样品,具体位置信息见图1。土壤样本是在综合考虑工业、农业用地分布的基础上,根据研究区域内耕地条件、农业面积大小、工业分布和灌溉用水等因素,采用系统布点法进行科学布点。所有样本均来自农田土壤,采用五点法进行取样,每个土壤样品约1 kg,采样过程中,使用全球定位系统记录各样点的经

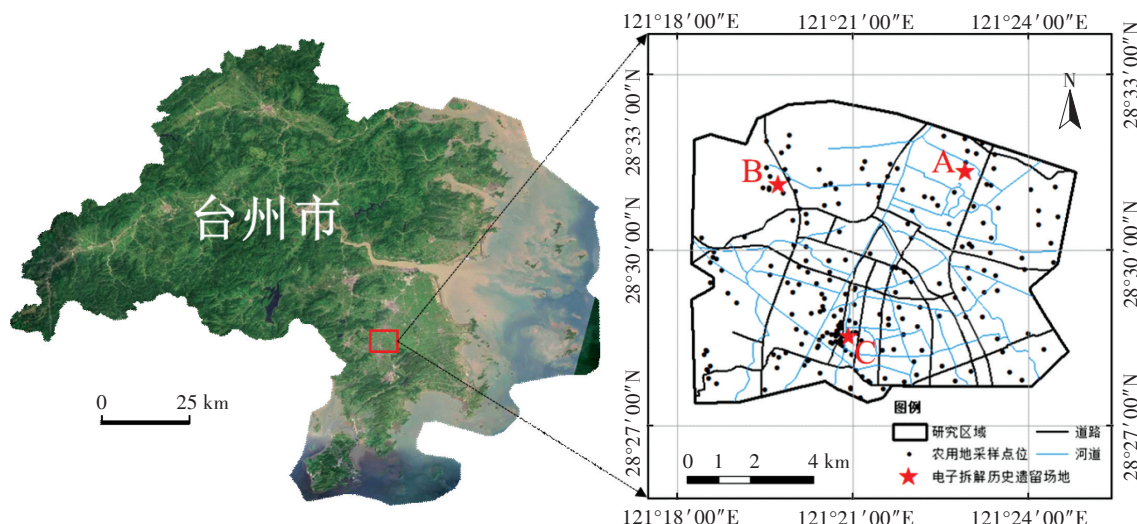


图1 研究区域和土壤采样点分布图

Figure 1 Distribution map of study area and soil sampling points

度和纬度。土壤样品经过自然风干、研磨和过筛后,用于测定重金属含量。

重金属含量测定:土壤样品使用HCl-HNO₃-HF (V:V:V=1:3:1)的微波消解方法进行消解(CEM,火星-X500,美国),通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd和Pb的含量(PerkinElmer, NexION 2000, 美国),通过原子荧光光谱法(AFS)测定As和Hg的含量。实验所用试剂均为优级纯,实验用水均为超纯水。对于质量保证和质量控制(QA/QC)程序,采用土壤标准物质(GSS-15)、空白样品和重复样品进行准确度和精密度控制。结果表明,各重金属元素测定结果的相对标准偏差(RSD)小于5%,回收率在±10%以内。

1.3 空间插值方法

空间插值常用于将离散点的测量数据转换为连续的数据曲面,以便探究空间现象的分布模式。反距离权重法(IDW)基于相近相似的原理,即在同一个区域内,两个测量点距离越近,则测定参数越相似,反之,距离越远则相似性越小。以插值点与样本点间的距离为权重进行加权平均,离插值点越近的样本点赋予的权重越大。其公式为:

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i \times Z(x_i) \quad (1)$$

式中: $Z^*(x_0)$ 为 x_0 点处的预测值; N 为用于插值的周围样点的个数; $Z(x_i)$ 为样点 x_i 处的实测值; λ_i 为第 i 个样点对预测点的权重,其计算公式为:

$$\lambda_i = \frac{d_0 - p}{\sum_{i=1}^N d_{i0} - p}, \sum_{i=1}^N \lambda_i = 1 \quad (2)$$

式中: d_{i0} 为预测点 x_0 与各样点间的距离; p 为距离的幂,即随样点与预测点距离的增加,样点对预测点权重的影响按指数规律减少;权重的总和为1^[20]。

1.4 污染评估

1.4.1 污染因子和污染负荷指数

污染因子(CF)利用重金属元素的实测值与标准值进行对比,用于评估单个重金属的污染水平。污染负荷指数(PLI)则反映了重金属综合污染情况^[21]。本研究采用当地元素背景值作为评价标准。污染因子和污染负荷指数结果均分为4个等级:<1、1~2、2~3、≥3,分别表示无污染、低污染、中度污染和严重污染。计算公式为:

$$CF_i = c_i/c_n \quad (3)$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n} \quad (4)$$

式中: CF_i 为土壤中重金属 i 的单因子污染指数; c_i 为重金属 i 的实测值,mg·kg⁻¹; c_n 为重金属 i 的标准值,mg·kg⁻¹; PLI 为土壤重金属污染负荷指数。

1.4.2 潜在生态风险指数

潜在生态风险指数(RI)用于评估土壤中重金属的污染程度及其潜在生态风险^[22],该方法不仅考虑土壤重金属含量,而且将重金属的生态效应、环境效应及毒理学联系在一起^[23]。计算公式为:

$$C_r^i = C_i^s/C_n^i \quad (5)$$

$$E_{tr}^i = T_r^i \times C_r^i \quad (6)$$

$$RI = \sum_{i=1}^m E_i^r \quad (7)$$

式中: C_i^r 为重金属 i 的污染指数; C_i 为重金属 i 的实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_n 为重金属 i 的参比值, 本研究选择当地背景值作为参比值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; E_i^r 为 r 样点重金属 i 的单项潜在生态风险指数; T_i^r 为重金属 i 的毒性系数, 本研究中 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 的毒性系数分别为 2、5、5、5、1、10、30、40 和 5^[24]; RI 为重金属的综合潜在生态风险指数。

E_i^r 的结果分级为 5 类: <40、40~80、80~160、160~320、≥320, 分别代表低风险、中风险、相当高风险、非常高风险和极高风险。 RI 分级标准根据金属元素有所调整^[25], 分级为 4 类: $RI \leq 120$, 轻微风险; $120 < RI \leq 240$, 中等风险; $240 < RI \leq 480$, 重度风险; $RI > 480$, 极大风险。

1.5 来源解析

PMF (EPA PMF 版本 5.0) 是一种多变量受体模型^[26], 可以定性识别受体的污染源类型和定量识别各污染源贡献率^[27-29]。其将原始样本数据的矩阵分解成两个矩阵, 包括因子贡献 (G) 和因子配置文件 (F)。模型公式为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p (G_{ik} + F_{kj}) + E_{ij} \quad (8)$$

式中: X_{ij} 为重金属 j 在土壤样品 i 中的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; p 为污染源因素的数量; G_{ik} 为源因子 k 对土壤样本 i 的贡献; F_{kj} 为重金属 j 在源因子 k 中的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; E_{ij} 为每个样品的残差值。

为了获得最佳 G 值和 F 值, PMF 模型必须最大限度地减少 Q , 以获得最低 Q 值。 Q 定义如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{E_{ij}}{U_{ij}} \right) \quad (9)$$

式中: m 为研究的重金属的数量; n 为土壤样本的数量; U_{ij} 为土壤样品 i 中重金属 j 的不确定性。当元素含量大于相应的方法检出限 (MDL) 时, 不确定性计算公式为:

$$U_{ij} = \sqrt{(\sigma \times X_{ij})^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (10)$$

式中: σ 为测量误差; MDL 为方法检出限, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

否则, 不确定性计算公式为:

$$U_{ij} = \frac{5}{6} \times MDL \quad (11)$$

1.6 数据处理

使用 Excel 2010 对重金属含量数据进行分析处理, 计算出各重金属元素的平均值、中位数、最小值、最大值和变异系数等描述性结果以及重金属的 PLI 和 RI 。使用 ArcGIS 10.2.2 结合每个样点绘制研究区域样点分布图, 并进行了空间优化无偏插值研究, 通过地统计学插值图探究重金属含量空间分布和生态风险情况。使用 SPSS 软件对重金属含量进行 Spearman 相关性分析和 PCA, 结合美国环境保护署开发的 PMF 模型完成研究区域农田土壤中重金属源解析。

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属含量特征

研究区域农田土壤中重金属含量分析结果见表 1。对研究区域内土壤重金属含量数据进行 Kolmogorov-Smirnov (K-S) 正态分布检验, 结果表明研究区域内土壤重金属含量数据呈偏态分布。因此, 本研究采用中位数描述各重金属平均水平, Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg 和 Pb 的中位数分别为 100.37、14.38、42.58、44.88、129.50、7.81、0.43、0.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 45.26

表 1 研究区土壤重金属含量描述性统计 ($n=230$)

Table 1 Descriptive statistics of soil heavy metals content in the study area ($n=230$)

项目 Item	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	115.20	14.43	43.39	95.48	161.15	8.97	0.68	0.19	57.23
中位数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	100.37	14.38	42.58	44.88	129.50	7.81	0.43	0.12	45.26
标准差/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	59.95	5.43	17.07	162.96	126.02	3.93	0.81	0.28	42.39
最小值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	18.52	2.87	7.95	15.87	41.03	1.46	0.05	n.d.	18.79
最大值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	478.45	48.20	107.80	1 378.95	1 208.12	23.55	6.18	2.89	400.89
变异系数/%	52.04	37.59	39.34	170.66	78.20	43.83	119.39	145.34	74.07
背景值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	55.40	10.60	22.90	26.60	95.30	6.22	0.17	0.09	36.20
标准值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	150.00	—	70.00	50.00	200.00	40.00	0.30	1.80	90.00
超标率/%	27.39	—	6.52	42.61	17.39	0	75.65	0.43	9.57

注: 背景值参考《浙江省土壤地球化学背景值》^[30], 标准值参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618—2018)。

Note: The background value reference to *The background value of soil geochemistry in Zhejiang Province*^[30], the standard value reference to the *Standard for soil environmental quality and soil pollution risk control of agricultural land (Trial)* (GB 15618—2018).

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均超出了当地背景值。与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)相比,除了Cd的中位数高于相应风险筛选值外,其他重金属中位数均低于相应风险筛选值,表明该区域Cd在农田土壤中明显累积,应受到密切关注。另外,本研究中Cr、Cu和Cd的超标率较高,分别为27.39%、42.61%和75.65%,Ni、Zn、Hg和Pb的超标率分别为6.52%、17.39%、0.43%和9.57%,As所有样点均未超标。各重金属含量的变异系数差异很大,范围在37.59%~170.66%之间,其中Cu、Cd和Hg的变异系数超过了100%,远高于其他重金属元素,表明人为活动对该区域土壤中Cu、Cd和Hg的累积影响较强。

2.2 重金属空间分布特征

本研究采用反距离权重法对重金属含量进行空间插值,以探究该区域农田土壤中9种重金属的分布特征和污染源。图2表明,Pb、Zn、Cu和Cd含量的空间分布特征相似,4种重金属高含量污染主要集中在研究区域A、B、C地块处,呈现出中心浓度高,且向周围扩散的趋势,其他区域污染水平基本一致。历史上A、B、C 3个地块存在高密度的电子垃圾拆解活动,拆解车间和Pb、Zn、Cu、Cd含量高值区的中心位置吻合。有研究表明Pb、Zn、Cu和Cd是电子垃圾拆解过

程中常见的重金属污染物^[18],这些重金属元素随着拆解过程被释放出来,并通过地表径流、沉降等方式进入周边农田^[31-32]。因此,研究区域Pb、Zn、Cu和Cd的污染可能与电子垃圾拆解活动密切相关。Co、Cr和Ni含量的空间分布模式相近,整个污染面分布均匀且连续,污染主要集中在研究区域的南部地区。Co、Cr、Ni含量的空间分布模式和Pb、Zn、Cu、Cd含量的空间分布模式相反,前者污染源较分散,污染面积较广,在研究区域南部含量较高,后者污染源集中,在研究区域北部含量较高,不同的重金属含量空间分布特征表明其来源不同。研究区域内As污染水平较低,大部分样点的As含量远低于农用地标准中As的筛选值(表1)。As的高值区主要分布在研究区域东南部,该研究区域规划的农用地多以旱田为主。Hg的污染源较集中,高值区主要分布在研究区域中心偏北一带,附近聚集了该区域主要的工业园区,表明该区域Hg在农田土壤中的累积可能与工业活动相关。

2.3 污染评价

PLI用于评估某样点整体重金属污染情况。本研究区域内平均PLI值为1.77,93.91%的土壤样品PLI值大于1(图3),说明该区域农田土壤受到了重金属的污染。其中,低污染及以下程度的土壤样品占总

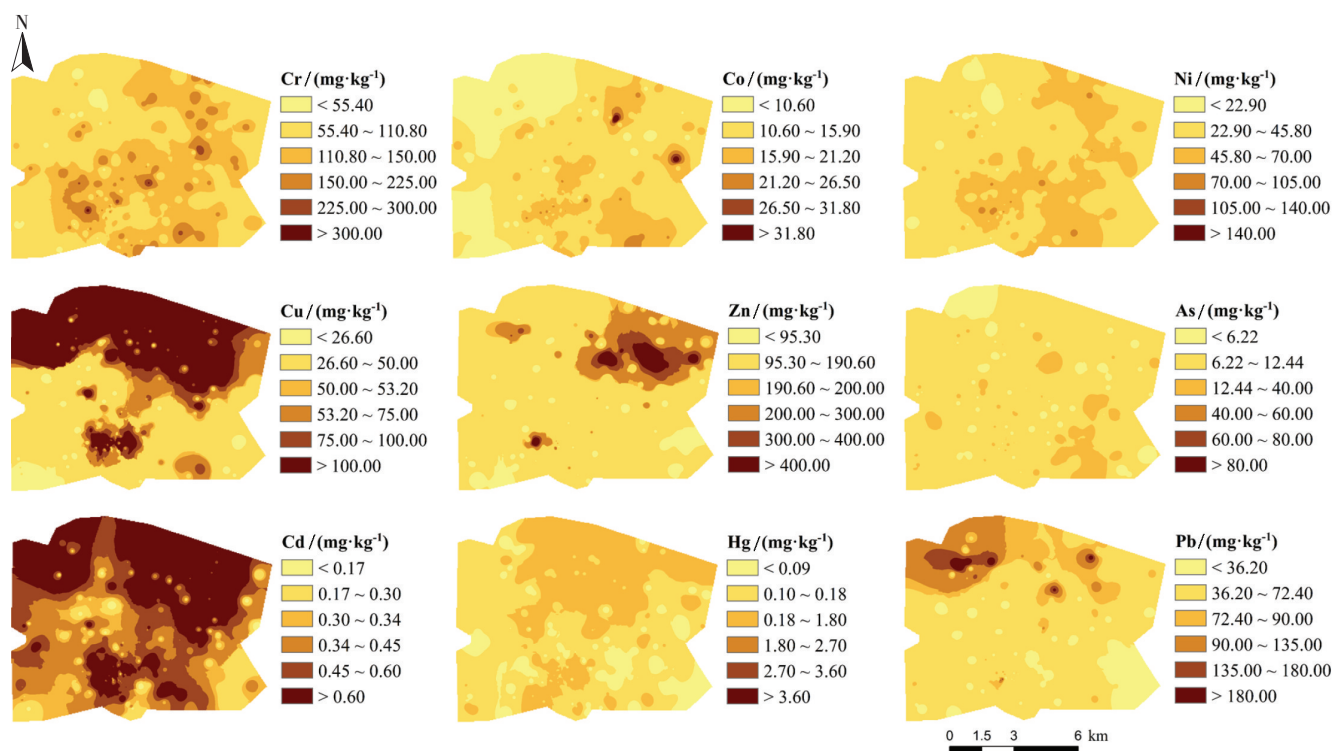


图2 研究区土壤重金属含量空间分布图

Figure 2 Spatial distribution map of soil heavy metals content in the study area

样品数的75.65%,中度污染和严重污染占比分别为16.96%和7.39%。重金属Cu和Cd的污染程度较大(CF_i 分别为3.57和4.07),属于严重污染,其他重金属元素污染水平都处于中度污染及以下。对于 RI ,除重金属Hg和Cd属于较高风险等级外,其他重金属元素均属于轻微等级。根据样本数据中的 RI 值,10.00%的土壤样本属于轻微风险,55.22%的样本属于中等风险,23.48%的样本属于重度风险,11.30%的样本属于极大风险。

研究区域的A地块和B地块的 PLI 均处于中度污染以上, RI 也表明这两个区域存在高生态风险,这可能是由于这两个区域是典型的电子垃圾历史拆解场地,A地块是规划的集中拆解园区,B地块是非正规的家庭作坊式拆解场地,两地块历史上均存在大量的电子垃圾(如变压器、电视机、电路板等)拆解活动^[18,33]。两种评价方法的污染分布特征一致,表明在该研究区域内电子垃圾拆解活动输入的重金属已严重影响了周边农田土壤环境质量,尤其是Cu和Cd。

2.4 重金属源解析

2.4.1 相关性分析

本研究通过Spearman相关性分析探究土壤中不同重金属之间的关联,其中,元素Cr与Co、Cr与Ni、Ni与Co均表现出极显著的正相关关系。另外,元素Cu与Zn、Cu与Cd、Cu与Pb、Zn与Cd、Zn与Pb、Pb与Cd均表现出极显著正相关关系,但Hg和As与其他重金属之间的相关性较小,甚至与一些重金属之间表现出负相关关系(表2)。以上结果表明,Co、Cr和Ni可能有相似的来源,Pb、Zn、Cu和Cd可能有相同的来源,Hg和As可能有其他来源。

2.4.2 主成分分析

PCA能够用较少变量去解释数据集中大部分的变量,本研究数据集中KMO的计算结果为0.602,Bartlett的显著性小于0.001,表明PCA对数据集具有适用性。运用PCA分析9种重金属得到4个主成分(表3),旋转后特征值均大于1,4个组分累计贡献率达到77.62%,说明能够很好概括原数据集的所有信息。

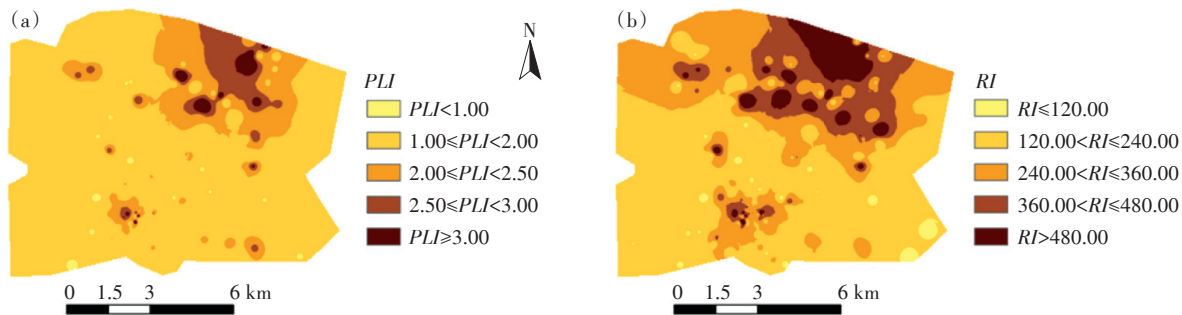


图3 研究区土壤重金属污染负荷指数和潜在生态风险指数

Figure 3 Soil heavy metals pollution load index and potential ecological risk index in the study area

表2 研究区土壤重金属相关性分析($n=230$)

Table 2 Correlation analysis of soil heavy metals in the study area($n=230$)

	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Cr	1	0.896**	0.513**	0.155*	0.219**	-0.062	0.117	-0.259**	0.219**
Ni		1	0.650**	0.266**	0.300**	0.066	0.250**	-0.129	0.198**
Co			1	0.176**	0.281**	0.290**	0.143*	0.004	0.056
Cu				1	0.798**	0.170**	0.780**	0.336**	0.678**
Zn					1	0.271**	0.693**	0.275**	0.681**
As						1	0.156*	0.157*	0.112
Cd							1	0.191**	0.639**
Hg								1	0.221**
Pb									1

注:*表示相关性显著($P<0.05$),**表示相关性极显著($P<0.01$)。
Note:* indicates significant correlation($P<0.05$),** indicates extremely significant correlation($P<0.01$).

PC1的解释方差为26.97%,主要载荷元素为Pb、Zn、Cu和Cd;PC2的解释方差为24.49%,Co、Cr和Ni是主要载荷元素;PC3和PC4的解释方差分别为13.53%和12.63%,分别加载了As和Hg。PCA因子载荷图见图4,这一结果与相关性结果相同,表明不同重金属可能因为存在同一来源而具有相关性。

2.4.3 PMF模型

PMF模型用来识别和量化研究区域土壤中重金属的来源^[26,34],本研究基于EPA PMF 5.0软件,模型输入文件包括研究区9种重金属的含量数据和不确定数据,因子数分别设为3、4、5,系统设置100次,以获得最佳解决方案。最后,通过比较不同因子数下的Q值和 Q_{rob}/Q_{exp} ,发现因子4的Q值最小且稳定,大部分的残差范围是-3~3,9种重金属元素的观测含量和预测含量数据之间的系数在0.60~0.98之间,表明PMF模型有良好的拟合效果,分配得到的因子能够很好解

释原数据集包含的信息。PMF模型分析结果表明该区域土壤重金属有4个主要来源(表3),4个主要来源对每种重金属元素的贡献率如图5所示。

因子1(53.4%)由Cr(64.2%)、Ni(58.8%)和Co(51.4%)描述,与PCA中的PC2对应。多数研究表明,Cr和Ni主要来源于土壤母系材料,Co也多为自然来源^[35-36]。描述性结果(表1)表明土壤Co、Cr和Ni的中位数均未超过农用地筛选值,其中,低污染的重金属元素多与土壤母系材料有关^[37],且这3种元素的变异系数较小,根据3种重金属在该区域土壤中的空间分布(图2),污染分布均未出现明显点源污染,表明这3种元素很有可能是由自然过程决定的^[15]。因此,因子1被认为是自然来源。

因子2(12.6%)中As为主导成分,贡献率加载了75.3%,与PCA中PC3成因相似。结合重金属空间分布,发现As的高热点区分布在该区域的主要农业区。农药和磷肥中含有大量的As,如杀虫剂或除草剂中

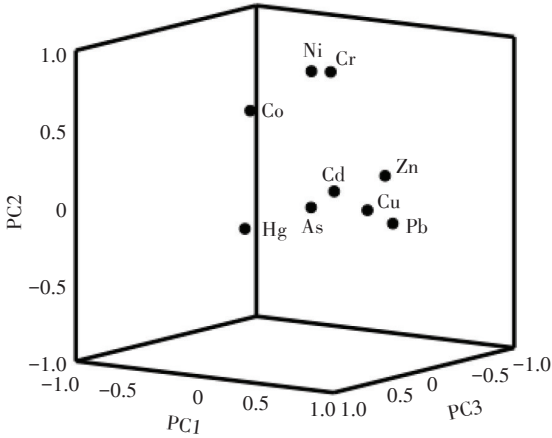


图4 研究区土壤重金属含量因子载荷图

Figure 4 Factor loading diagram of soil heavy metals content in the study area

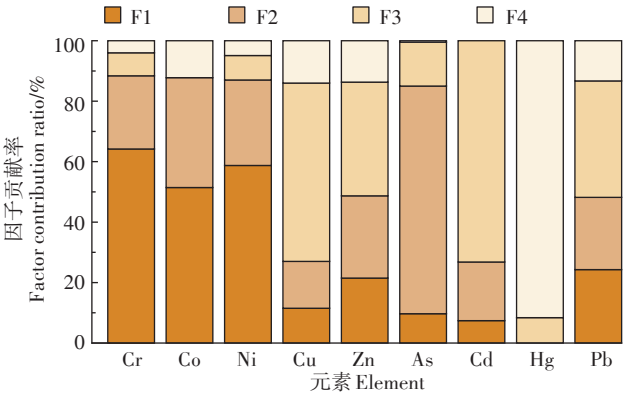


图5 研究区域土壤重金属污染源贡献率

Figure 5 Source contribution ratios of soil heavy metals in the study area

表3 PCA及PMF模型运算因子对重金属贡献结果

Table 3 The contribution ratio of pollution factors to heavy metals by PCA and PMF models

元素 Element	PCA因子载荷PCA factor loading				PMF因子贡献率PMF factor contribution ratio/%			
	PC1	PC2	PC3	PC4	F1	F2	F3	F4
Cr	0.126	0.885	-0.180	-0.259	64.2	24.2	7.6	4.0
Ni	0.177	0.939	-0.009	0.051	58.8	28.2	8.1	4.9
Co	-0.154	0.664	0.415	0.332	51.5	36.3	—	12.2
Cu	0.825	0.045	0.074	0.287	11.5	15.5	59.0	14.0
Zn	0.704	0.223	0.213	-0.103	21.5	27.2	37.6	13.7
As	0.124	-0.050	0.935	-0.021	9.7	75.3	14.5	0.5
Cd	0.624	0.177	-0.066	0.410	7.4	19.4	73.2	—
Hg	0.185	-0.066	0.004	0.881	—	—	8.4	91.6
Pb	0.861	-0.084	-0.044	0.025	24.3	23.9	38.5	13.3

含无机砷酸钙、砷酸铅、砷酸钠等化合物^[38-40],所以农药和肥料的使用可能将含As的物质引入土壤环境中,导致As在土壤中累积。此外,在畜禽养殖过程中会使用含有As的饲料添加剂,施用含有As的畜禽粪便源有机肥也会导致农用地中As的累积^[41-42]。因此,因子2可视为农业来源。

因子3(23.9%)中高度加载了Cd(73.2%)和Cu(59.0%),中度加载了Pb(38.5%)和Zn(37.6%),其组成成分与PC1相似。研究中发现Pb、Zn、Cu和Cd的变异系数较大,分别是0.74、0.78、1.71和1.19,说明受人为活动的影响较大。Pb、Zn、Cu和Cd是冶炼和金属加工活动排放的金属元素^[8,18,43]。本研究区是我国著名的电子垃圾拆解中心之一,其中A地块是比较正规的集中式金属资源回收园区,其周边农田中同时出现了Zn、Cu和Cd高值区(图2),且空间分布相似。自20世纪90年代以来,由于缺乏政策约束,在B、C地块出现了大量的家庭作坊式电子垃圾回收车间,回收车间分布与Pb、Zn、Cu和Cd的空间高值区基本一致,这表明Pb、Zn、Cu和Cd的来源与电子垃圾拆解活动紧密关联。因此,因子3被认为是金属冶炼来源。

因子4(10.1%)中Hg为主导成分,加载了91.6%。在PCA中PC4也高度加载了Hg,这与PC4的结果一致。描述性分析中Hg的中位数高于背景值,其较大的变异系数表明其受到了较明显的人为因素干扰。Hg与化石燃料燃烧密切相关,化石燃料的燃烧会释放大量的Hg,并通过干湿沉降和地表径流进入到土壤环境中^[9,44]。另外,工业活动中产生的废气含有较高浓度的Hg^[45],本研究中Hg高值区位于城镇交通密集的顺风处,周围存在大量电子机械和灯具制造厂。这表明燃煤废气和工业废气很有可能是该区域土壤Hg的主要来源。因此,因子4被认为是燃煤和工业来源。

对研究区域农田土壤中重金属进行源解析后获得4个因子,运用PMF模型计算各因子总贡献率,分别判定为自然源(53.4%)、农业源(12.6%)、金属冶炼源(23.9%)和燃煤、工业源(10.1%)。其中,农业源、金属冶炼源和燃煤、工业源均由人为活动产生,人为活动和自然释放对研究区域农田土壤中重金属的贡献相近。3种人为活动中,金属冶炼活动对重金属的贡献率最大,其次是农业活动。

3 结论

(1)农田土壤中9种重金属的中位数均超过当地土壤重金属背景值;9种重金属元素中,只有Cd的中

位数超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的筛选值,达到重度污染水平。Cu和Cd的超标率分别为42.61%和75.65%,说明研究区域农田土壤中这两种重金属污染情况较严重。

(2)9种重金属被划分为4类来源:Cr、Ni和Co是自然来源(53.4%);Pb、Zn、Cu和Cd是金属冶炼来源(23.9%);As是农业来源(12.6%);Hg是燃煤和工业活动来源(10.1%)。应充分考虑电子垃圾拆解和其他农业、工业活动输入的重金属对农田土壤的影响,制订合理政策,从源头削减污染。

(3)研究区域A、B地块作为典型的电子垃圾拆解历史遗留场地,均存在高生态风险。表明人类活动对土壤生态环境造成了严重的破坏,尤其是该区域历史上高强度的电子垃圾拆解活动带来的环境危害应当引起高度重视。

参考文献:

- [1] YANG Q, LI Z, LU X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690–700.
- [2] CAI L, XU Z, REN M, et al. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 78(3): 2–8.
- [3] KHARAZI A, LEILI M, KHAZAEI M, et al. Human health risk assessment of heavy metals in agricultural soil and food crops in Hamadan, Iran[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 100: 103890.
- [4] ZHAO D, WANG J Y, TANG N, et al. Coupling bioavailability and stable isotope ratio to discern dietary and non-dietary contribution of metal exposure to residents in mining-impacted areas[J]. *Environment International*, 2018, 120: 563–571.
- [5] OLIVER-WILLIAMS C T, HOWARD A G, NAVAS-ACIEN A, et al. Cadmium body burden, hypertension, and changes in blood pressure over time: Results from a prospective cohort study in American Indians [J]. *Journal of the American Society of Hypertension*, 2018, 12(6): 426–437.
- [6] DAVIS H T, MARJORIE AELION C, 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): 2378–2385.
- [7] 穆莉,王跃华,徐亚平,等. 湖南省某县稻田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 573–582. MU L, WANG Y H, XU Y P, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in paddy soils in a county of Hunan Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 573–582.
- [8] YANG S, HE M, ZHI Y, et al. An integrated analysis on source-exposure risk of heavy metals in agricultural soils near intense electronic waste recycling activities[J]. *Environment International*, 2019, 133:

- 105239.
- [9] WANG Y, DUAN X, WANG L. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution: Case study in Jiangsu Province[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710:134953.
- [10] 吕悦风, 孙华. 浙北某县域耕地土壤重金属空间分异特征、污染评价及来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1):95-102. LÜ Y F, SUN H. Spatial differentiation characteristics, pollution evaluation, and source analysis of heavy metals in farmland soil in a county in northern Zhejiang Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1):95-102.
- [11] 匡芸芬, 胡春华, 吴根林, 等. 结合主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分解法(PMF)的鄱阳湖丰水期表层沉积物重金属源解析[J]. 湖泊科学, 2020, 32(4):964-976. KUANG H F, HU C H, WU G L, et al. Combination of PCA and PMF to apportion the sources of heavy metals in surface sediments from Lake Poyang during the wet season[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(4):964-976.
- [12] HU W Y, WANG H F, DONG L R, et al. Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: An integrated approach[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:650-661.
- [13] GUAN Q, WANG F, XU C, et al. Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: A case study in Hexi Corridor, northwest China[J]. *Chemosphere*, 2018, 193:189-197.
- [14] CAO J J, WANG Q Y, CHOW J C, et al. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 59:559-566.
- [15] CHAI L, WANG Y, WANG X, et al. Pollution characteristics, spatial distributions, and source apportionment of heavy metals in cultivated soil in Lanzhou, China[J]. *Ecological Indicators*, 2021, 125:107507.
- [16] CHAI L, WANG Y, WANG X, et al. Quantitative source apportionment of heavy metals in cultivated soil and associated model uncertainty[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 215:112150.
- [17] 林绍霞, 柳小兰, 张转铃, 等. 贵州草海表层沉积物重金属污染特征与源解析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2):390-399. LIN S X, LIU X L, ZHANG Z L, et al. Heavy metal pollution characteristics and source apportionment in overlying deposits of Caohai Sea, Guizhou Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2):390-399.
- [18] TANG X, SHEN C, SHI D, et al. Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: An emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1):653-660.
- [19] 电子废物污染环境防治管理办法[J]. 林业劳动安全, 2008(1):9-12, 31. Administrative measures for the prevention and control of environmental pollution by electronic waste[J]. *Forestry Labor Safety*, 2008(1):9-12, 31.
- [20] 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 等. 典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价[J]. 环境科学, 2018, 39(10):4684-4693. MA H H, YU T, YANG Z F, et al. Spatial interpolation methods and pollution assessment of heavy metals of soil in typical areas[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10):4684-4693.
- [21] TOMLINSON D L, WILSON J G, HARRIS C R, et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index[J]. *Helgolander Meeresuntersuchungen*, 1980, 33(1):566-575.
- [22] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [23] 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(4):2003-2015. ZHOU Y L, YANG Z B, WANG Q L, et al. Potential ecological risk assessment and source analysis of heavy metals in soil-crop system in Xiong'an New District[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4):2003-2015.
- [24] 林丽钦. 应用毒理学安全评价数据推算重金属毒性系数的探讨[C]//中华环保联合会能源环境专业委员会. 2009 重金属污染监测、风险评价及修复技术高级研讨会, 青岛:2009:60-63. LIN L Q. Discussion on using toxicology safety evaluation data to calculate toxicity coefficient of heavy metal[C]//Energy Resources and Environment Professional Council of All-China Environment Federation. Proceedings of 2009 advanced symposium on heavy metal pollution monitoring, risk assessment and remediation technology, Qingdao:2009:60-63.
- [25] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, 39(12):342-352. LI C F, CAO J F, LÜ J S, et al. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation human health[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12):342-352.
- [26] AMP O O. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide[EB/OL]. (2014-04)[2022-02-24]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1001W74.txt>.
- [27] PEKEY H, DOĞAN G. Application of positive matrix factorisation for the source apportionment of heavy metals in sediments: A comparison with a previous factor analysis study[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 106:233-237.
- [28] VU C T, LIN C, SHERN C C, et al. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan[J]. *Ecological Indicators*, 2017, 82:32-42.
- [29] CHEN X, LU X. Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in topsoil from an area in Xi'an City, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 151:153-160.
- [30] 董岩翔. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京:地质出版社, 2007. DONG Y X. The background value of soil geochemistry in Zhejiang Province[M]. Beijing:Geological Publishing House, 2007.
- [31] YANG S, FENG W, WANG S, et al. Farmland heavy metals can migrate to deep soil at a regional scale: A case study on a wastewater-irrigated area in China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 281:116977.
- [32] GU Y G, LI Q S, FANG J H, et al. Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the pearl river estuary in China using a multivariate geostatistical approach[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 105:7-12.

- [33] 张龙, 王俊霞, 徐峰, 等. 多溴联苯醚在电子拆解区及周边土壤和灰尘中的分布规律和源分析[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1730–1736. ZHANG L, WANG J X, XU F, et al. Distribution and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils and dusts in e-waste recycling and surrounding areas[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1730–1736.
- [34] FEI X, LOU Z, XIAO R, et al. Contamination assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soil through the synthesis of PMF and GeogDetector models[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747(3): 141293.
- [35] GUAN Q, WANG L, LEI W, et al. Analysis of trace elements (heavy metal based) in the surface soils of a desert-loess transitional zone in the south of the Tengger Desert[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(8): 3015–3023.
- [36] LV J, LIU Y, ZHANG Z, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 387–397.
- [37] 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.
- [38] JIAO W, CHEN W, CHANG A C, et al. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168: 44–53.
- [39] LIU H, ZHANG Y, YANG J, et al. Quantitative source apportionment, risk assessment and distribution of heavy metals in agricultural soils from southern Shandong Peninsula of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 767: 144879.
- [40] BHATTACHARYA P, WELCH A H, STOLLENWERK K G, et al. Arsenic in the environment: Biology and chemistry[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 379(2): 109–120.
- [41] LUO L, MA Y, ZHANG S, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2524–2530.
- [42] CAI L, XU Z, BAO P, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, southeast China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 189–195.
- [43] WONG M H, WU S C, DENG W J, et al. Export of toxic chemicals: A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 149(2): 131–140.
- [44] PENG H, CHEN Y, WENG L, et al. Comparisons of heavy metal input inventory in agricultural soils in north and south China: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660: 776–786.
- [45] LIU J, FENG X, YIN R, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River delta, China[J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1): 81–89.

(责任编辑:叶飞)