

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 Ya-li, WENG Li-ping, MA Jie, 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.

近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展

陈雅丽¹, 翁莉萍^{1*}, 马杰¹, 武晓娟¹, 李永涛^{1,2}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所/农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津 300191; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要:基于不同源解析方法中所采用的数据类型的差异性,归纳总结了常用于土壤中重金属来源解析的源排放清单法以及不同受体模型,结果表明:现阶段我国土壤中的重金属源解析研究仍主要以定性的传统多元统计方法为主,且不同源解析方法得到的源解析结果基本一致,能够相互印证、互相支持。现阶段,我国土壤中的主要重金属污染元素为Cd,同时也普遍存在Cu、Zn、Pb、Hg的污染。其中,Cd、Cu、Zn主要来自于施肥等农业活动,部分地区还来源于工业活动,甚至以其为主;Hg则主要来源于工业活动及其产生的大气沉降,局部地区叠加高Hg农药的贡献;Pb的来源则比较复杂多样;As、Cr、Ni则主要受土壤母质控制。总体看来,源排放清单法具有适用于不同尺度的优势,应加强源排放量数据和重金属土壤淋滤量数据的收集,以便计算重金属浓度在土壤中的动态变化;先进的统计学方法在土壤重金属源解析中的应用研究应进一步开展,以便探讨这些方法的应用前景。将上述多种源解析方法联用并加强污染源贡献的定量研究仍是未来开展土壤重金属源解析工作的方向。此外,大气沉降作为很多重金属的重要来源,应加强对不同区域大气沉降中重金属初始来源的解析研究,为进一步从源头控制土壤重金属污染提供理论支持。

关键词:土壤;重金属源解析;源排放清单法;受体模型

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)10-2219-20 doi:10.11654/jaes.2018-1449

Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils

CHEN Ya-li¹, WENG Li-ping^{1*}, MA Jie¹, WU Xiao-juan¹, LI Yong-tao^{1,2}

(1. Agro-Environmental Protection Institute/Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Based on the different types of data used in methods for source identification of heavy metals in soils, the source emission inventory method and various receptor models were summarized, and literature survey indicated that traditional multivariate statistical methods are widely used for source identification and that the results obtained from different methods are mostly comparable. The results indicated that Cd is the primary heavy metal contaminant in soil, whereas Cu, Zn, Pb, and Hg contamination also occurred. In general, the main anthropogenic pollution sources of Cd, Cu, and Zn in soils are agricultural activities such as fertilization, whereas industrial activities contribute a large proportion in certain areas; Hg mainly comes from industrial activities via atmospheric deposition for instance, whereas pesticides rich in Hg are an important source in some areas. The sources of Pb are more diverse and complicated. As, Cr, and Ni are mainly controlled by soil parent materials. In general, the emission inventory method can be applied in studies at different scales, and thus collection

收稿日期:2018-11-20 录用日期:2019-04-23

作者简介:陈雅丽(1986—),女,湖北宜昌人,博士,从事重金属环境行为研究。E-mail:chenyali@caas.cn

*通信作者:翁莉萍 E-mail:wengliping@caas.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800304);国家自然科学基金项目(41701355)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0800304); The National Natural Science Foundation of China(41701355)

of source emission data and heavy metal leaching data in soils should be strengthened to calculate the dynamic changes in heavy metal concentrations in soils. Advanced statistical methods for source identification of heavy metals in soils should be further studied to explore their prospects in future applications. Combination of multiple methods and a strengthened quantitative study for source identification of heavy metals in soils will be conducted in future work. In addition, atmospheric deposition has been identified as an important source for many heavy metals; thus, identification of the initial sources of heavy metals in atmospheric deposition at different regions will facilitate control of heavy metal pollution in soil at its origin.

Keywords: soil; heavy metal source identification; source emission inventory method; receptor model

随着人口的增长和经济的发展,我国土壤环境问题日益凸显,其中,重金属是农田土壤的主要污染物。全国土壤污染调查显示,我国耕地土壤重金属点位超标率为19.4%,其中镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)、铅(Pb)、铬(Cr)、锌(Zn)、镍(Ni)8种重金属元素均有不同程度的超标,以Cd污染程度最重,超标率为7.0%^[1]。了解土壤重金属的污染来源,从而制定和采取相应的源头消减与阻控措施,是保护农田土壤质量和农产品安全的根本措施。但是由于土壤中的重金属来源复杂,重金属在土壤中的迁移和累积过程受到多种因素的影响,无论是来源组成还是土壤特性都有很强的空间变异性,因此,面对多污染来源的污染土壤,如何准确地辨析出特定研究区域内主要的重金属污染来源是有效治理土壤重金属污染的关键。

土壤中重金属来源一般分为自然来源和人为来源。自然来源以土壤母质为主,人为来源又可以根据人类活动类型分为工业源(如采矿、冶炼、燃煤、交通等)、生活源(交通、废水、生活垃圾、燃煤等)以及农业源(肥料、农药、灌溉水等)。上述不同来源的重金属又以不同的途径进入土壤,包括岩石风化形成的土壤母质、大气沉降、灌溉和径流、固废堆置和施用肥料与农药(图1)。目前,土壤重金属源解析的研究既包括土壤中重金属主要来源的定性判断,即源识别(Source identification),也包括各类污染源贡献的定量计算,即源解析(Source apportionment),通常将二

者统称为源解析^[2]。对土壤重金属来源解析最理想的结果是定量给出每一种来源对土壤中累积的重金属含量的贡献,并指出其进入土壤的途径。

土壤污染源解析方法是基于大气污染源解析方法发展而来^[2-3]。大气污染源解析的研究方法体系可以概括为污染源排放清单法、扩散模型法和受体模型法^[4]。由于我国重金属排放源数据有限,加之重金属由排放源到土壤的迁移转化过程复杂且难以准确描述其在土壤中的长期累积过程,以污染物为研究对象的受体模型法在土壤重金属的来源解析研究方面得到了广泛应用,而从来源出发的污染源排放清单法和从过程出发的扩散模型法在土壤重金属源解析研究中应用的相对较少。

针对土壤中重金属源解析的研究,张长波等^[2]和于瑞莲等^[5]总结了不同源解析方法的优缺点及其在土壤重金属污染溯源上的应用情况。但是这两篇综述均发表在大概十年前,而近十年是我国土壤重金属污染研究的高峰期,在这一阶段,许多新的研究进展尚未得以总结。近期,李娇等^[6]总结了近十年用于查明我国土壤中各类污染源贡献大小的受体模型及其应用实例,但该综述提及的研究以有机污染物为主。同时,上述研究主要侧重于对源解析方法的归纳总结,未尝试对解析出的土壤可能的重金属污染来源进行汇总,而基于文献调研来反映不同地区污染来源的结果,能够弥补单一研究的局限,给出较大范围的土壤重金属污染来源的变异特征,从而提供从源头上控制土壤重金属污染的决策基础。

因此,为了摸清土壤中重金属污染源解析的研究方法现状及结论,本文分别以“soil、heavy metal、source identification、source apportionment”作为英文关键词,以“土壤、重金属、源解析”作为中文关键词,通过数据库 ScienceDirect、Wiley、SpringerLink、ACS、CNKI、维普搜集并统计了近十年(2008—2018年)的112篇主要研究成果(其中有89篇涉及农田土壤),旨在总结常用的土壤重金属污染源解析方法以及对不

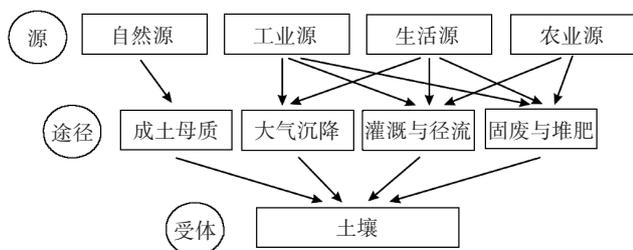


图1 土壤中重金属的来源与累积途径

Figure 1 Sources and accumulation pathways of heavy metals in soils

同地区土壤重金属污染来源进行汇总,给出目前我国土壤中重金属的污染现状和可能的污染来源,为评定土壤质量提供有用信息,也为管理部门制定相关防控措施提供一定的依据。上述112篇文献均从源识别或源解析的层面对我国土壤中的重金属进行了溯源研究,且涉及的省份涵盖了我国绝大部分地区(图2),包括东北地区(黑龙江、吉林、辽宁)、华北地区(内蒙古、北京、天津、河北、山西)、华东地区(山东、江苏、安徽、上海、浙江、福建)、华中地区(河南、湖北、湖南)、华南地区(广西、广东)、西北地区(陕西、甘肃、新疆)和西南地区(四川、重庆、贵州、云南),其中以华东地区研究文献最多。虽然本文可能未检索出近十年间所有的土壤重金属源解析文献,且目前源解析研究所覆盖的研究区域和部分地区的研究程度仍有限(如西南、西北地区),但作者认为所收集的文献基本能代表近十年我国土壤重金属源解析研究的主要成果,这对了解我国土壤重金属的污染现状和可能的污染来源具有一定的参考价值。

1 土壤重金属污染源解析研究方法

如前所述,污染源解析技术是针对污染物的来源进行定性(源识别)或定量(源解析)判断的方法。源排放清单法需要对污染源的排放量、排放因子等进行

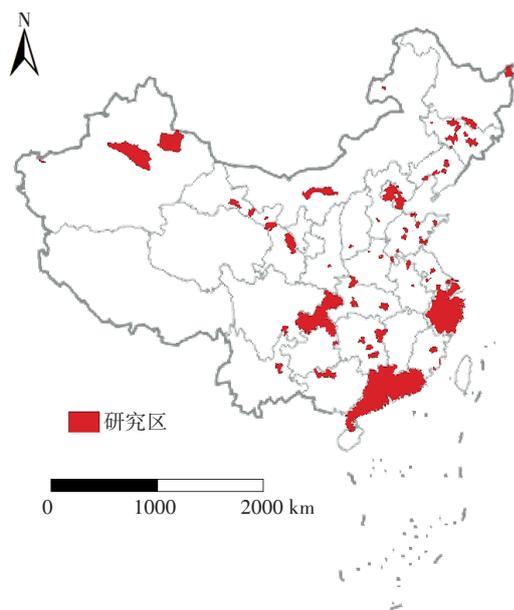


图2 近十年文献中我国土壤重金属污染源解析研究所涉及的研究区域图

Figure 2 Map of study areas for source identification of heavy metals in soils in literatures in recent ten years

统计来建立污染源清单数据库;受体模型则避开各污染源组成信息,也不需要明确排放因子的传输过程,可直接测定受体环境,因此受体模型法是当前污染源解析研究中最主要、也最常用的技术手段^[4,6]。近年来,还逐渐涌现出新的先进统计学算法用于定量区分土壤中重金属的自然来源与人为来源贡献,如条件推断树、有限混合分布模型、随机森林等^[7-9]。

在土壤重金属源识别层面,常用的源解析方法有受体模型中的因子分析法(FA)、主成分分析法(PCA)、聚类分析法(Cluser analysis, CA)、富集因子法(Enrichment factor, EF)、空间分析法等;在源解析层面,常用的源解析方法有源排放清单法(Emission inventory method)、受体模型中的化学质量平衡法(Chemical mass balance, CMB)、混合方法(Hybrid approach)、正定矩阵因子分解法(Positive matrix factorization, PMF)、UNMIX模型、同位素比值法以及先进统计学算法中的条件推断树(Conditional inference tree)、有限混合分布模型(Finite mixture distribution model, FMDM)、随机森林(Random forest)等(表1)。

1.1 基于污染源重金属投入通量的解析方法——排放清单法

源排放清单法通过调查和统计各污染源的状况,然后根据不同污染源的活动水平和排放因子模型,建立污染源清单数据库,从而对不同污染源的排放量进行评估,确定主要污染源^[4]。因此在土壤重金属源解析中,该方法需要提前获得不同潜在污染源(如大气沉降、畜禽粪便、化肥、有机肥、灌溉水等)投入到土壤中的重金属含量信息,以此计算各污染源的贡献率。虽然该方法能最为直接地反映不同来源的投入情况,但采集全面可靠的数据存在困难,需要耗费大量的时间和精力,同时,不同来源的重金属在土壤中的累积能力也有差异,因此采用此方法的研究也相对有限,在我们收集到的文献中占1.2%(表1)。例如,前人汇总了我国农田中的重金属输入输出清单并分析了因地理、气候、社会经济因素、工农业生产等造成的不同地区间重金属输入输出清单的差异性,指出大气沉降是全国范围内重金属输入农田的主要途径^[10];此外,针对浙江和湖南地区进行的农田中重金属输入输出清单的研究指出,浙江地区农田土壤中重金属的主要输入途径为大气沉降和畜禽粪便,主要输出途径为作物收割和淋滤^[11],且湖南监测区域内Cd污染的主要来源也是大气沉降,其次为养殖废水,其输出途径主

要为水稻籽粒和地表排水^[12]。

1.2 基于污染源和土壤重金属元素组成的解析方法——化学质量平衡模型

化学质量平衡模型是目前国内外应用最广泛的受体模型,也是美国环境保护署推荐使用的模型^[6]。该模型的假设前提是:各污染源排放物的化学组成须相对稳定,且存在明显的差异性;各污染源排放物之间不发生反应,且在输送过程中不发生变化;污染源的元素组成与土壤中的元素组成呈线性拟合^[13]。化学质量平衡模型基于质量守恒定律,即土壤样品中某污染元素的浓度等于各污染源中该污染元素的含量与各污染源对土壤的贡献值乘积的线性和,并利用有效方差最小二乘法进行求解^[4]。该方法可以定量评价各污染源的贡献率,但需要经常监测研究区的源以及受体样品,列出排放清单,不断更新研究区的排放源成分谱^[4]。利用化学质量平衡模型进行的土壤重金属源解析研究主要采用元素比值法和同位素比值法。

1.2.1 元素比值法

元素比值法根据不同来源中两种以上重金属元素之间或者重金属元素与其他元素之间含量比例的差异进行土壤中重金属的来源解析,即如果某污染源和受体中某些元素的浓度比值相近,则认为该污染源对受体的贡献率较大^[14]。元素比值法适用于多元素的污染源解析,原理简单易懂,且检测费用低;该方法需要较大的样本量,同时必须明确污染源中两种以上元素的浓度比值,且不同污染源元素浓度比值间需要存在较大差异^[4]。如Liu等^[15]利用重金属元素与Al之间的比值对太湖沉积物中不同时期重金属的来源变化和污染历史进行了研究,指出Pb、Cu、Zn等元素的人为污染始于20世纪70年代中末期,而As的污染始于20世纪80年代中期。

1.2.2 同位素比值法

同位素比值法基于同位素的质量守恒原理,利用不同污染源中某重金属元素不同同位素比值具有差异性的特点,通过测定受体样品中相应同位素的组成来对污染物的来源及贡献程度进行定量区分^[16]。由于金属同位素受后期地质地球化学作用影响小且该方法精确度高、需要的样品量少、具有较高的辨别能力,目前已有Pb、Cd、Cu、Zn、Hg的同位素被用于土壤中重金属的溯源研究,作为追踪人为重金属污染的重要鉴别指标,并取得了一些成果^[17-21]。其中Pb同位素比值法是目前研究最多也是最成熟的方法。例如,Chen等^[22]利用Pb同位素对江苏宜兴市太湖西部农田

表层土壤中的Pb进行了污染源解析,指出大气沉降对研究区农田土壤中Pb的贡献率为57%~93%,而灌溉水和肥料的贡献率均在0~10%;李霞等^[23]利用Cd和Hg同位素解析出天津某郊区农田土壤中Cd的污染源主要是工业废弃物(46%)和灌溉水(29%),而Hg的污染源以大气降尘(37%)、有机肥(25%)及灌溉水(22%)为主。由此可见,同位素比值法能较准确区分不同污染源的贡献值,但只能针对特定的重金属(如Pb、Cd、Cu、Zn、Hg)进行溯源,且也需要收集各个排放源样品的相关同位素特征值,该方法样品处理与分析复杂、昂贵,不适于大量样品的分析。

1.3 基于土壤重金属等元素组成的解析方法——多元统计模型

1.3.1 传统多元统计方法

传统的多元统计方法是目前土壤重金属污染源解析研究中的常用方法。这类方法通过识别具有相似分布特征的重金属来定性判定某些重金属的来源,即假设来自于同一污染源的重金属之间具有相关性。传统多元统计方法不需要提前对污染源进行调查分析,但是其筛选出的公共因子与污染源之间的关系常具有一定的主观性且难以区分出相似的污染源;此外,该方法需要大量的样品且需借助统计分析软件,对于污染源数目较多的体系其计算比较繁琐^[14]。

相关性分析是用于统计分析不同变量之间是否具有某种共同变化关系的方法。不同重金属元素间的相关性可用于反映这些元素的来源及迁移途径,如果元素间没有相关性,则表明这些元素并不是受单一因素的影响。Pearson相关系数是土壤重金属源解析中常用的相关性分析方法。

聚类分析法(CA)是根据不同重金属元素间的相似程度找出两种或两种以上能够衡量不同元素间相似程度的变量,然后以这些变量为分类依据,对元素间的相关程度进行分类,采用聚类树状图形象地反映元素之间的远近关系。

因子分析法(FA)可以将一系列具有复杂关系的变量归结为少数几个综合因子,该方法将土壤中各元素的浓度值看作是各种污染源贡献的线性组合,然后根据受体样品(n)各化学成分(i)之间的相关关系,从 $n \times i$ 个数据集中归纳出公因子(又称主因子),然后由此计算出各个因子载荷,结合因子载荷情况和污染源的的特征元素定性推断出各因子可能代表的污染源类型^[2,14]。

主成分分析法(PCA)与FA既存在联系,又不完

全相同。它是将初始因子载荷矩阵通过正交旋转变换进行“降维”,再根据各变量载荷情况结合源特征元素来识别主因子,获得其主因子得分^[13]。这种传统的PCA法不能定量解析污染源的贡献,改进后的主成分分析/绝对主成分得分(PCA/APCS)受体模型在PCA的基础上,得到归一化的重金属浓度的因子分数APCS,再用重金属浓度数据对APCS做多元线性回归得到相应的回归系数,该回归系数可将APCS转化为每个污染源对每个样本的浓度贡献^[24-25]。改进后的PCA/APCS不需要事先了解污染源的个数及其特点,不但可以定量确定每个变量对每个源的载荷,还可以定量确定污染源对其重金属的平均贡献量和在每个采样点的贡献量。如瞿明凯等^[24]利用PCA/APCS模型研究了武汉市东湖高新技术开发区内表层土壤中Cd源的贡献量,按大小依次为电子工业源(67%)、土壤母质(16%)、其他源(9%)和城市大气沉降源(主要为汽车尾气,8%)。

1.3.2 混合方法

如前所述,PCA和FA等传统多元统计方法只能定性推测潜在的污染来源,若将PCA、FA归纳得出的主成分因子对土壤中重金属的含量进行多元线性回归(MLR),即PCA/MLR和FA/MLR,便可估算主要污染源对土壤中重金属含量的贡献率^[2]。而APCS/MLR则是在PCA/MLR的基础上,根据主成分得分求得APCS,继而进行多元线性回归^[26-27]。PCA/MLR、FA/MLR以及APCS/MLR作为应用最广的混合方法,最早用于追溯大气颗粒物中金属元素的污染来源,近年来也被成功用于土壤中重金属元素的源解析^[28-31]。如Yang等^[32]通过PCA得出工农业以及交通是2010—2014年湖北武汉青山区某菜地中重金属的主要来源,MLR则定量解析出工农业贡献了82.5%,其余的17.5%则来源于交通。

此外,PCA、FA等还可与化学质量平衡模型中的同位素比值法结合,利用多元统计分析得到污染源的类型和数目,同位素比值法则用来定量污染源的贡献率并对多元分析的结果进行检验。如Luo等^[31]选取厦门市6个公园表层土壤作为研究对象,综合运用PCA、APCS/MLR和Pb同位素方法,指出表层土壤中Pb的主要人为来源为燃煤,且其中Pb的贡献率为土壤母质(49%)、燃煤(45%) \gg 交通排放(6%);孙境蔚等^[33]利用FA分析出泉州市某林地垂直剖面土壤中Sr、Ni、Fe、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn的主要来源为交通源、自然源和农业生产活动,Pb同位素则进一步得出土壤

母质对Pb的贡献率为85.14%,汽车尾气尘的贡献率为14.86%。

1.3.3 正定矩阵因子分解法

正定矩阵因子分解法(PMF)是由芬兰科学家Paatero和Tapper在FA的基础上发展起来的,也是美国环境保护局推荐的源解析方法之一。该方法不依赖于污染源的化学成分谱分析,而是将多个(土壤)样品、多种重金属元素的数据集当做是一个矩阵,然后将矩阵分解为源的贡献率矩阵和源成分谱矩阵,通过非负约束因子分析,利用最小二乘法迭代计算,使目标函数最小化,以解决所测量的重金属浓度和污染源之间的化学质量平衡(CMB)^[3,34-35]。魏迎辉等^[35]以湖南水口山铅锌矿周边农田土壤为例,探究了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,最终确定: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%)。

1.3.4 UNMIX模型

UNMIX是美国环境保护部开发的源解析模型,是一种基于PCA的多元受体模型;它通过自主建模曲线分辨技术的转换方式来确保源解析结果的可靠性^[36]。该模型的假设前提是:未知污染源对受体的源贡献是各个源组分的线性组合;污染源中各个组分对受体点的贡献均是正值;样品中有一些源贡献很少或是没有贡献,故可利用被选择污染源在该受体点的数据,进而估算源的数目、组成和贡献率等^[37]。其计算公式的表现形式与PMF法相似。艾建超等^[37]利用该方法解析出松花江上游夹皮沟地区表层土壤的4个金属源:采矿选矿、公路交通、居民垃圾堆放等人类活动的贡献率为39.31%,土壤母质、施用化肥、燃煤等综合作用的贡献率为23.93%,铁矿石开采和运输的贡献率为22.89%,岩石风化和生物作用等自然作用的贡献率为13.87%,并利用空间分析法验证了UNMIX模型解析的结果,且与研究区内的土地利用和人类活动基本吻合。

1.4 基于土壤重金属元素组成和其他变量的解析方法——先进统计学算法

近年来,随着其他学科和技术的发展,新的方法不断应用于土壤重金属源解析的研究,如基于概率和统计分析的随机模型、基于非监督分类技术的有限混合分布模型、基于机器学习和数据挖掘数学方法的条件推断树等。这类算法也属于受体模型的范畴,计算

速度较快,在处理大量数据时具有优势,可以更好地解释传统统计学方法不能解释的复杂空间关系^[38]。例如,Hu等^[8]利用条件推断树和有限混合分布模型对珠三角地区的土壤重金属污染进行源解析,有效地克服了区域尺度下土壤背景及人为贡献的空间变异性带来的不确定性,并对天然来源和人为来源的贡献进行定量解析,成功识别了珠三角地区影响表层土壤中重金属含量的主要因素和作用机制。同时,Zhong等^[9]也将上述算法用于识别广西西北部表层土壤中重金属的来源及明确自然源和人为源对表层土壤中累积的重金属的贡献。宋志廷等^[7]则利用随机森林构建了天津武清地区表层土壤重金属源-汇量化关系。

1.4.1 条件推断树

条件推断树通过条件推断框架中二元递归分裂来划分并预测自变量和重金属浓度之间的回归关系^[39]。该方法根据统计检验来确定自变量和分裂点的选择,即先假设所有自变量与因变量均独立,再对它们进行卡方独立检验,检验 P 值小于阈值的自变量加入模型,相关性最强的自变量作为第一次分裂的自变量;自变量选择好后,用置换检验来选择分裂点,当显著性检验发现自变量对重金属含量不再显著影响时,分裂即会自动停止,避免出现过拟合^[8]。土壤重金属源解析中,影响土壤中重金属含量的因素即为自变量,如土壤类型、土地利用类型、人口密度、土壤有机质、道路交通状况等;土壤中重金属含量的分布概率即是上述自变量的条件分布函数。

1.4.2 有限混合分布模型

有限混合分布模型用于获得背景区域和污染区域中土壤重金属浓度混合观测值的概率密度函数,它是将一个群体的概率分布模型分解为若干个子群体的概率分布模型^[8]。建立该模型的前提是要确定子群体的数目、权重及其概率密度函数的选择和参数设定,并且该模型假设所观测的土壤重金属含量数据可随机地从由多个子群体概率密度函数代表的混合分布模型中产生^[8]。

1.4.3 随机森林

随机森林可以被看作是一个包含了多个条件推断树的分类器,是由Breiman基于统计学理论开发的一种数据挖掘方法,它的提出是基于决策树分类器的融合算法^[40]。该算法利用bootstrap重抽样方法从原始样本中抽取多个样本,对每个bootstrap样本构建决策树,然后将所有决策树预测平均值作为最终预测结果^[7]。随机森林在不显著提高运算量的前提下提高

了预测精度,可用于估算各环境变量的重要性系数,从而进一步识别影响重金属含量的主要因素。

1.5 基于土壤重金属元素组成和空间关系的解析方法——空间分析法

空间分析法基于地理信息系统,利用地统计结果和采样点之间的空间关系,从有限样本对土壤重金属含量的空间分布进行数字制图,从而预测未采样点的数据;该方法不仅可以使预测的误差方差达到最小值,同时也减少了调研采样的工作量^[24]。当研究区受到明显的人为影响时,土壤中某些重金属异常高值的分布通常会与工业、城镇、农业等的分布出现较好的相关性。因此,重金属在空间上的变异尺度可作为判断各重金属来源的重要依据:自然因素作用造成的空间变异尺度较大,而人为的贡献主要体现在中小空间的尺度上^[41]。该方法涉及的插值法有反距离加权插值法(IDW)、克里格插值法(Kriging)、自然邻点插值法(Natural Neighbor)等,在空间分析过程中需要根据实际情况合理选择和运用插值法,其中以克里格插值法最为常见。空间分析法常与传统的多元统计方法、PCA/APCS等源解析方法联用,尤其是在污染源未知的情况下,可直观获得污染源对重金属贡献率的空间分布。如陈丹青等^[25]先利用相关性分析和PCA/APCS定量解析了广州市内表层土壤中污染较重的Cd和Hg的来源,然后利用空间分析法阐明了Cd和Hg来源贡献率的空间分布特征,指出Cd主要来源于土壤母质(46.1%)和交通排放(42.8%),其中42.3%的点位Cd以自然源为主并主要分布在研究区域南部,57.7%的点位Cd以交通源为主并主要分布在研究区域中部及北部,而Hg主要来源于工业活动(45.4%)和交通排放(36.1%),其中43.8%的点位Hg以工业源为主且主要分布在研究区域的西南部地区,42.8%的点位Hg以交通源为主且主要分布在中部和北部区域。

1.6 不同土壤重金属源解析方法的比较

为给土壤重金属源解析研究中源解析方法的选择提供参考,本研究系统汇总了目前常用的源解析方法的优缺点、适用范围及其在土壤重金属源解析中的应用情况(表1)。总体来看,传统多元统计方法中的相关性分析是基础,可以完善和支持PCA、FA或CA的分析结果;PCA和FA能有效地识别重金属来源,CA则能进一步对不同来源的参数和变量进行分类组合,是PCA和FA的有力补充^[27]。由于上述方法只能对污染源进行分类,无法直接给出各污染源的贡献率,因此常配合空间分析方法、PMF、UNMIX受体模

型、同位素比值法等定量解析出污染源的贡献率。对于不同源解析方法在112篇文献中的使用率,本研究采用各源解析方法的使用次数(若同一研究采用多种源解析方法,各源解析方法分别计数)除以所有方法的计数总和来计算。从表1可以看出,目前的研究主要以定性的土壤重金属源解析结果为主^[3],且传统的

多元统计方法(如PCA、相关分析、CA、FA)是目前最常用的定性源解析方法,占64.4%,其次为空间分析法,占10.7%;而涉及定量计算重金属污染来源贡献率的研究还十分有限,仅占17.9%,其中源清单法占总研究的1.2%,同位素比值法占3.6%,定量的多元统计方法占10.2%,先进统计模型算法占2.8%。另外还

表1 不同的土壤重金属源解析方法比较

Table 1 Comparison of different source identification methods for heavy metals in soils

方法 Method	定性/定量 Qualitative/ quantitative	数据类型 Data type	数据量 Data amount	优点 Advantage	局限性 Limitation	采用率* Adoption frequency*/%	
源排放清单法	定量	污染源重金属通量	大	能找出重点污染源及其进入土壤的途径	①排放清单具有不完整、排放因子复杂、分析结果存在不确定性;②难以定量计算土壤母质和各种输入对土壤重金属累积量的贡献	1.2	
受体模型	CMB元素比值法	定量	污染源和土壤等重金属元素组成	大	简单易懂、检测费用低	必须明确污染源中某两种及以上元素的浓度比值	0
	同位素比值法	定量	小	较准确区分不同污染源的贡献值	①只能针对特定的污染物(如Pb、Cd、Hg等)进行溯源;②解析的污染源数量有限(二元或三元模型);③样品预处理花费大	3.6	
多元统计模型	相关分析	定性	土壤重金属元素组成	大	①可以利用常用统计软件进行计算;②能够比较客观地判定出污染源	①鉴别因子数量有限(5~8个);②不针对具体数据,而是对偏差进行处理,易使结果产生偏差	20.6
	CA法						13.0
	FA法						5.1
	PCA法						25.7
混合方法	定量		大	①实现条件简单;②对于参数的分析更加精准,比单一法更有效	源解析结果可能会受数据范围的影响,从而带来结论的不确定性	4.3	
PMF法	定量		大	①克服了其他模型可能给出负值源贡献的缺陷;②可以通过数据标准偏差来进行数据优化;③可处理遗漏以及不精确数据来保证数据的可靠性	没有提供确定合理因子个数的方法,故需反复运行程序获取目标函数Q的最小值和尽量小的残差矩阵e值,以此保证模拟结果与观测结果具有较好的相关性	5.1	
UNMIX模型	定量		大	①克服了其他模型可能给出负值源贡献的缺陷;②直接以受体含量计算,不需要经过数据转换,且模型自带的数据系统可以自动去除不合理数据	①需要大量的数据样本;②模型计算时,要尽量选取缺失值少的组分(缺失值小于2/3的样本)以保证数据的质量,否则对模型结果有一定的影响。	0.8	
先进统计学算法	条件推断树	定量	土壤重金属元素组成及其他变量	大	①可用多个简单模型模拟观测到的复杂数据关系;②定量评估土壤中自然和人为来源的贡献;③可以合理解释土壤中重金属含量与其他变量(如土壤性质、土地利用类型、当地社会经济条件等)之间的关系	①受源数据质量的影响;②无法判断源解析结果对数据空间变异性的解释程度	0.8
	有限混合分布模型	定量		大	①有效避免变量选择的倾向性;②极大降低过拟合的可能性;③定量评估土壤中自然和人为来源的贡献	在大尺度范围内,当土壤母质造成的重金属含量变异性较大时,不能准确解释土壤中重金属含量差异的原因	0.8
	随机森林	定量		大	①高精度;②不必担心过度拟合;③预测变量数目极大超过观测值数,据也同样有效;④可以有效处理缺失数据;⑤能够估计哪个特征在分类中更重要;⑥可以配平分类总体不平衡数据集的误差	①不适合进行方差分析或者假设检验,也不计算P值或回归系数或置信区间;②不能检测单个分类树;③受源数据质量的影响;④模型的形式不明确	1.2
空间分析法	定性	土壤重金属元素含量及其空间关系	大	污染源的解析结果空间化,能反映出污染源在空间的变化规律	难以对污染贡献定量评估,需大面积取样,工作量相对较大	10.7	

注:*基于本研究统计的112篇文献。

Note:*Based on the collected 112 references.

有定性解析的EF法和定量解析的Cubist、MCR-WALS、随机梯度提升、逐步回归模型未纳入到表1中,分别占调查总研究的5.5%和1.6%。

如前所述,各源解析方法都存在一定的局限性,如传统的多元统计方法和空间分析法只能定性识别主要污染物,源排放清单法需要获得不同潜在污染源投入信息,PMF、UNMIX等要求样品数据量大且不能识别有相似贡献的源,同位素比值法必须知道污染源的同位素比值信息等。随着上述方法的逐步成熟,将多种方法联合使用或运用多种模型对同一对象进行源解析来对比分析结果以解决运用单一模型的局限性将成为未来源解析研究的必然趋势。

2 近十年我国土壤中重金属污染主要来源的研究结果

从本文收集到的文献来看,现阶段我国土壤中重金属的溯源工作主要关注某一特定地区,针对全国范围的土壤重金属源解析研究很少。对农田土壤来讲,针对全国范围的研究主要是从重金属输入的角度,通过输入清单法进行调查和计算。前人通过统计数据

发现,1999—2006年,大气沉降和畜禽粪便是重金属进入农田土壤的主要来源,其中大气沉降对我国农田土壤中As、Cr、Hg、Ni和Pb的贡献率为43%~85%;畜禽粪便对Cu、Cd、Zn的贡献率大约为69%、55%和51%;磷肥、污灌等虽不是主要来源,但在部分施用过量地区其贡献也较大^[42]。2006—2015年,大气沉降仍是我国农田土壤中大部分重金属元素(除Cu以外)的主要来源,贡献率占54.8%~94.5%,Cu主要受畜禽粪便影响(63.4%),Zn则同时受控于大气沉降(54.9%)和畜禽粪便(43.8%)^[43]。最新的研究结果也表明,近十年我国农田土壤中的重金属(除Cu外)主要来自于大气沉降的贡献(50%~93%)^[44]。这些研究显示,在全国尺度上,大气沉降和畜禽粪便是目前我国农田土壤中重金属元素的主要输入源,其中以Cd的污染风险最高,需要加以更多的重视。此外,各个地区气候、土壤、人口密度、经济发展、土地利用类型等方面的差异也会造成土壤重金属主要污染来源的变异。从表2可以看到,从定量解析污染源的角度来看,不同研究区之间的主要污染源确实存在差异性。如北京潮河沿岸与顺义区农田土壤中,土壤母质和采矿活动分别

表2 近十年定量源解析方法应用汇总

Table 2 Application of source apportionment in soils in recent ten years

区域 Area	地点 Location	研究对象 Study object	源解析方法 Source apportionment	主要污染源(贡献比例/%) Sources(Contribution/%)	参考文献 References
东北	沈阳细河流域 农田	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni	PMF	工业源(36.5),交通污染源和大气沉降(23.5),农业源(20.8),土壤母质(19.2)	[45]
	拉林河流域	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni等	PMF	土壤母质(38.0),农药和肥料施用(32.6),燃煤和工业排放源(29.4)	[46]
	松花江上游 夹皮沟地区	Cd、Pb、Hg、Cu、Zn、 Cr、Ni等	UNMIX模型	选矿、公路交通及垃圾排放等(39.31),土壤母质、化肥、居民燃煤等综合污染源(23.93),铁矿开采及运输(22.89),岩石风化和生物作用(13.87)	[37]
华北	北京潮河沿岸 农用地	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni等	PCA/MLR、 PMF	PCA/MLR:采矿活动(33),土壤母质(29),交通排放(27),燃煤(11); PMF:采矿活动(35),燃煤(26),土壤母质(22),交通排放(17)	[30]
	北京 顺义区农田	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni等	MCR-WALS	自然源(76.0~78.6),大气沉降(15.5~16.4),化肥和农药(5.9~7.7)	[47]
	天津 某郊区农田	Cd、Hg	Cd和Hg 同位素	Cd:工业废弃物(46),灌溉水(29),大气降尘(9.2),无机肥(7.3),有机肥(4.3), 农药(4.2);Hg:大气降尘(37),有机肥(25),灌溉水(22),无机肥(7.1),工业废 弃物(5.9),农药(3.1)	[23]
	天津 武清区农田	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni	随机森林	源贡献分担率:土壤类型(6~32),粮食单产(8~25),单位耕地面积猪粪平均承 载(7~18),河流距离(5~18),单位耕地鸡粪平均承载(10~19),道路距离(4~ 15),农业人口比例(6~14),单位耕地牛粪平均承载(3~12),单位面积工业产值 承载(5~9),居民地距离(2~6)	[7]
华东	江苏宜兴 太湖西部农田	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr	排放清单法、 Pb同位素	排放清单法:大气沉降(37~85),灌溉水(12~50),肥料(1~14); Pb同位素:大气沉降(57~93),灌溉水(10),肥料(10)	[22]
	江苏湖州 长兴县稻田	Cd、Pb	PMF	Pb:铅电池厂(55.37),农业活动(29.28);Cd:铅电池厂(65.92),农业活动 (21.65),土壤母质(12.43)	[48]
	江苏南京 八卦洲	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr、Ni	PCS/MLR	工业排放(Zn:83,Ni:83,Cr:79,Cu:74,As:72,Pb:54);地化过程(河水侵蚀以 及土壤酸化造成的淋滤)(Hg:59,Cd:58)	[28]
	江苏南京 八卦洲农田	Cd、As、Pb、Hg、Cu、 Zn、Cr	PMF、 Pb同位素	大气沉降(33),施肥(30.8),工业排放(25.4),土壤母质(10.8);大气沉降Pb (PMF:32.1,Pb同位素:33.4)	[49]

续表2 近十年定量源解析方法应用汇总

Continued table 2 Application of source apportionment in soils in recent ten years

区域 Area	地点 Location	研究对象 Study object	源解析方法 Source apportionment	主要污染源(贡献比例/%) Sources(Contribution/%)	参考文献 References
	江苏某工业区	Hg	Hg同位素	大气沉降(未给出)	[50]
	江苏常熟某镇	Cd、As、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni等	PMF	自然源(45.4),垃圾焚烧和纺织印染行业(28.3),电镀业及牲畜育种(21.0),交通尾气(5.3)	[50-51]
	厦门市公园	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni等	APCS-MLR、Pb同位素	APCS/MLR:燃煤(54~142),交通(2.1~41),未知源(可能为土壤母质)(0~65.6); Pb同位素:自然源(49),燃煤(45),交通(6)	[31]
	福建泉州林地	Pb	Pb同位素	土壤母质(85.14),汽车尾气尘(14.86)	[33]
	安徽合肥巢湖周围	Cd、As、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni	APCS/MLR	Cd、Cu、Pb、Zn:人类活动(52.2~124.8),Cr和Ni:土壤母质(81.3~113.5),As:人类活动(55.3)和土壤母质(117.6)	[27]
华中	湖南株洲石峰区	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni	PMF	交通排放源(25.9),农业源(24.9),工业源(19.1)	[52]
	湖南水口山铅锌矿周边	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni等	PMF	采选矿及冶炼等工业活动源(26.81),土壤母质源(24.41),矿石风化源(17.72),铁矿石开采和交通运输源(16.39),污水灌溉和农药化肥施用等农业活动源(14.68)	[35]
	湖南水口山铅锌矿区周围	Pb	Pb同位素	冶炼厂烟气粉尘(未列出)	[53]
	湖南长沙醴陵、浏阳市	Cd、As、Pb、Hg、Cr	源排放清单法	大气沉降(51.21~94.74),肥料(3.36~48.20),灌溉水(0.58~12.85)	[12]
	湖南涟源市	Cd、Pb、Hg、Cu、Zn等	PMF	自然源(33.6),大气沉降(26.05),工业活动(23.44),农业活动(16.91)	[54]
	湖北武汉东湖高新技术开发区	Cd	PCA/APCS	电子工业源(67),成土母质源(16),其他源(9),城市大气沉降源(主要为汽车尾气)(8)	[24]
华南	广西西北部	Cd、As、Pb、Hg、Cr	条件推断树、有限混合分布模型	源贡献分担率;与市区距离(3~50),土壤类型(2~41),工业类型(6~30),土地利用类型(3~19),公路类型(0~16),降雨(0~14),公路密度(0~11)	[9]
	广东北部	Cd、Pb	随机森林、随机梯度提升	工业源(Pb:68.1,Cd:32.2),城市来源(Pb:10.1,Cd:20.0),土壤母质(Pb:9.6,Cd:12.4),农业源(Pb:7.4,Cd:11.7),大气来源(Pb:3.1,Cd:10.7),水源(Pb:1.7,Cd:13.0)	[55]
	广州市	Cd、Hg	PCA/APCS	自然源(Cd:46.1,Hg:13.6),交通源(Cd:42.8,Hg:36.1),工业源(Cd:1.1,Hg:45.4),其他源(Cd:10.0,Hg:4.9)	[25]
	珠三角地区	Cd、As、Pb、Hg、Cu、Zn、Cr、Ni	条件推断树、有限混合分布模型	源贡献分担率;土壤类型(8~48),人均GDP(16~42),土地利用类型(0~36),土壤有机质(0~28),人口密度(10~23),公路类型(0~9),公路长度(0~3)	[8]
	广东省	Cd、As、Pb、Hg、Cu、Zn、Cr、Ni	Cubist模型	As:自然源>人为源(工业>农业>交通>人口>其他);Cd:自然源>人为源(工业>农业>交通>其他);Cu:自然源>人为源(工业>农业>交通>其他);Pb:自然源>人为源(工业>农业>其他);Zn:自然源>人为源(工业>农业>人口>其他);Hg:人为源(工业>农业>交通、矿区>人口>建筑)>自然源;Ni:自然源>人为源(工业>农业>交通>其他);Cr:自然源>人为源(农业>工业>交通、人口>其他)	[56]
西北	西安二环路和三环路间	As、Pb、Cu、Cr、Ni等	PMF	工业源(25.26),自然源(25.04),混合源(24.99),交通源(24.71)	[57]
	西安市区	As、Pb、Cu、Ni等	APCS/MLR	自然源(26~77),交通源(3~54),化石燃料燃烧(1~21),其他源(4~16)	[26,57]
	新疆东准噶尔露天煤矿区	As、Pb、Hg、Cu、Zn、Cr	逐步回归模型	源贡献分担率;工业园(9~24),JJM矿区(5~22),WCW矿区(12~25),HSQ矿区(1~17),居民区(5~16),大气降尘(1~22),公路密度(2~36)	[58]
	甘肃河西走廊	Cd、As、Pb、Hg、Cu、Zn、Cr、Ni等	PMF	交通源(Pb:77.48,Zn:32.12),工业源(Cr:48.84,Ni:54.12),农业源(Cu:42.67,Zn:36.07)	[59]
西南	重庆市农田	Cd、As、Pb、Hg、Cu、Zn、Cr、Ni	FA/MLR	工业排放、燃煤及农业活动(Cd:87.5,Zn:87,Ni:73.3,Cu:69.6,Cr:63.9);当地工业和农业活动(Hg:90.3)	[29]
	云南会泽县铅锌矿区	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni等	UNMIX模型	燃煤和肥料施用源(68.26),工业活动(16.32),矿山开采及土壤母质(15.42)	[60]

都与工业及交通源有关,虽然Cr和Ni主要与土壤母质有关,但Cr仍受到工业的影响。

2.2 华北地区

关于华北地区土壤重金属源解析的近期文章共发现了13篇,涉及北京、天津、河北、山西和内蒙古地区的2831个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关性分析、空间分析等,定量源解析方法有PMF、PCA-MLR、同位素比值法等(表3)。总体上,华北地区农田土壤中的主要污染重金属元素是Cd,其次有Cu、Hg、Zn、Pb等。该地区农田土壤中的As、Cr、Ni主要受土壤母质的控制,个别地方的As还有采矿活动和大气沉降的贡献;除此以外,其余重金属元素都受到一定程度的外源污染。Cd、Cu和Zn的污染来源仍以农业活动(肥料、农药、灌溉水)为主,部分地区Cd还受到工业活动的影响。对于Pb的来源,土壤母质、采矿活动、大气沉降、污水灌溉等都有一定程度的贡献。Hg主要受大气沉降和灌溉水控制,局部地区有工业活动的影响。对于工业区周边的非农田土壤来说,重金属的累积明显与工业活动、燃煤、交通排放紧密相关。

2.3 华东地区

华东地区的土壤重金属源解析工作研究程度比较高,收集到的相关文献有40篇,区域主要集中在浙江、江苏和山东,涉及6071个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关分析、CA、空间分析等,定量源解析方法有PMF、同位素比值法及混合方法等(表3)。该地区土壤中的主要污染元素仍为Cd,其次为Cu、Hg等。山东寿光地区的大棚土中,Cd、Cu、Zn、Hg受控于施用肥料和农药等农业活动,As、Pb、Cr、Ni则主要来源于土壤母质,后三者还有工业活动的贡献。而南京地区农田土壤中的Cd则主要来源于土壤母质和肥料等农业投入品这两者的贡献;Cu和Zn的来源一致,以农业投入品(如肥料)为主,其次还有大气沉降(交通、工业活动)的贡献;Hg的来源复杂,受土壤母质、工业排放(如燃煤)、交通、农业(如高Hg农药)等多因素影响;As则主要受控于土壤母质及交通和工业活动引起的大气沉降;Pb来源于大气沉降(交通、工业活动)的贡献;Cr和Ni除了受工业活动的影响,部分地区使用的肥料对Cr也有贡献。总体来看,工业活动的贡献在南京地区相对较高,与定量解析结果基本一致(表2)。对于浙江地区,其土壤中各重金属元素的污染来源基本与南京地区一致,但Cd和Cu以及Pb和As还分

别增加了工业(如铅电池厂、电子废料等)以及农业活动(如肥料施用)的贡献。总体来看,土壤母质,人为污染源中大气沉降(工业和交通)、农业活动以及工业活动是南京和浙江地区农田土壤中Cd、As、Pb、Hg、Cu、Zn的主要污染来源,与安徽、上海、福建地区的污染源类型基本一致。对于华东地区非农业土地利用类型的土壤来说,尤其是工业区附近,除部分元素(如As、Cu、Cr、Ni)主要受控于土壤母质外,主要是工业活动造成了土壤中其他重金属元素的累积。

2.4 华中地区

关于华中地区的土壤源解析文献有16篇,主要集中在湖北、湖南、河南地区,涉及7819个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关分析、空间分析等,定量源解析方法有混合方法、PMF、同位素比值法等(表3)。总体来看,Cd为主要的污染元素,其次有Pb、Cu、Zn等。湖北地区的工业活动是农田土壤中8种重金属元素(尤其是Cd、Cu、Zn)的主要污染来源,同时土壤母质也影响着大部分重金属元素(如Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、Ni)的累积;除此之外,Pb还受到交通的影响,Cd、Cu和Zn还受到农业活动的影响。对湖南来说,其研究区域主要集中在矿区附近,尽管土地利用类型不同,人为污染源中工业活动(冶炼、燃煤)及其产生的大气沉降仍是该地区土壤中重金属累积的主要来源,与定量源解析研究结果一致(表2),而肥料的施用只在部分农田土壤中对Cd、As、Cu、Zn有一定的贡献。

2.5 华南地区

华南地区的土壤源解析文献共收集了11篇,主要针对广东,仅2篇涉及广西,共采集3041个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关分析、CA、空间分析等,定量源解析方法有条件推断树、有限混合分布模型、随机森林等(表3)。该区主要的污染重金属元素为Cd和Hg。广东地区土壤中重金属的主要污染来源与华中地区相似,即工业活动(主要针对Cd、As、Pb、Hg)和土壤母质(主要针对Cu、Zn、Cr、Ni),基本与定量源解析研究结果一致(表2);施用化肥等农业活动(如Cd、As、Cu、Zn等)和交通排放(如Cd、As、Pb、Hg、Zn等)对某些重金属元素也有贡献。

2.6 西北地区

关于西北地区的相关文献共收集了11篇,集中在甘肃、陕西和新疆,涉及1463个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关分析、EF

等,定量源解析方法有PMF及混合方法等(表3)。结果显示,该地区土壤主要的污染元素为Hg、Pb、Cu、Zn,其次为Cd等。农田土壤中的Hg主要来源于工业活动和污灌;Cd、Pb、Cu、Zn主要受到了农业活动(如肥料、农药、污灌等)、工业活动(降尘)以及交通排放的影响;As、Cr、Ni主要受土壤母质控制,局部地区As受工业及污灌的影响。对于城市土壤而言,除了土壤母质的贡献以外,交通排放和工业活动(如燃煤)对Pb、Cu、Zn、Cr的贡献也较大。由此可见,农业活动和工业活动共同影响该地区土壤中的重金属累积。

2.7 西南地区

西南地区的研究程度相对较低,共收集到6篇文献,研究区域分布在四川、云南和贵州省,涉及6071个表层土壤样品,所采用的定性源解析方法主要为PCA、相关分析、CA等,定量源解析方法为混合方法(表3)。总体来看,该地区的主要污染元素为Cd和Hg,其次是Pb、Zn等。工业排放、燃煤与农业活动(肥料和农药)这3种污染源对该地区农田土壤中8种重金属累积的贡献都很大,与针对重庆和云南地区的定量源解析方法得出的结果一致。除此之外,交通排放对As、Pb、Cu和Zn也有一定的贡献。

2.8 全国重金属污染特征与污染来源

由于土壤污染来源繁多、变异性大,因此研究者针对特定研究区域开展土壤源解析工作时常采用多种方法以提高源解析结果的可信度。总体来看,上述研究利用不同源解析方法得到的源解析结果基本一致,能够相互印证、互相支持。

本研究的统计结果显示,Cd是全国范围内土壤中的主要污染重金属,同时也存在Cu、Zn、Pb、Hg的污染。Niu等^[137]通过分析采自全国31个省、市、自治区的131个农田表层土壤指出,Pb、Cd、Zn、Cu的平均含量明显高于土壤背景值(分别为23.5、0.079、68.0、20.7 mg·kg⁻¹)^[138];此外,Cd的污染指数最高,是最主要的污染重金属元素,主要结论与本文一致。

综合上述近十年我国不同地区土壤中的重金属污染特征及源解析研究,总体来看,土壤中的Cd在东北、华北、华东和西北地区以农业投入为较重要的来源,而在采矿业比较发达的华中、华南和西南地区则受到更多工业活动的影响。Cd在土壤中的背景浓度仅为0.074 mg·kg⁻¹^[138],而通过不同途径投入到土壤中的总量则相对较高,以每年0.004 mg·kg⁻¹的速率增加^[44],导致了土壤中的Cd含量在人为影响下快速上升,翻倍大概仅需要近20年,也因此解释了绝大部分

研究发现人为来源是土壤Cd的主要来源。

土壤中Cu和Zn的全国平均背景值为20.0 mg·kg⁻¹和67.0 mg·kg⁻¹^[138],而外源投入每年带来的增加量为0.281 mg·kg⁻¹和0.967 mg·kg⁻¹^[44],经过大概70年土壤中Cu和Zn的含量即可以翻倍,因此Cu和Zn是继Cd之后具有快速增长风险的重金属元素。与Cd类似,Cu和Zn污染在东北、华北、华东和西北地区主要来源于施肥等农业活动,而在华中、华南和西南地区则受到更多的工业活动的影响,甚至以工业活动为主。

土壤中Hg和Pb的全国平均背景值为0.04 mg·kg⁻¹和24 mg·kg⁻¹^[138],而外源投入每年带来的增加量为0.000 4 mg·kg⁻¹和0.156 mg·kg⁻¹^[44],按此计算,分别经过大概100年和150年土壤中Hg和Pb的含量可以翻倍,可见Hg对外界污染也很敏感。本文汇总的结果显示,Hg主要受工业活动及其产生的大气沉降影响,局部地区受施用高Hg农药影响;Pb一方面来源于交通运输^[139],汽车尾气产生的Pb会随着降尘进入表层土,此外冶炼厂的含Pb灰尘也容易进入土壤。总体来看,Pb的来源比较复杂,受到工业活动、交通和大气沉降等来源的共同影响。

土壤中As、Cr、Ni的全国平均背景值为9.2、54、23 mg·kg⁻¹^[138],而外源投入每年带来的增加为0.027、0.128、0.054 mg·kg⁻¹^[44],按此计算经过大概340、420、430年土壤中As、Cr、Ni的含量可以翻倍,对外界污染相对不敏感,这与汇总的结果相一致。汇总结果显示As、Cr、Ni的人为源贡献较小,主要受土壤母质的控制,少数地区受工业和农业活动的影响。As元素常伴生于硫化物矿中,且各种煤中的As含量在3~45 mg·kg⁻¹之间,故可作为金属冶炼和燃煤的标志元素^[140]。土壤中的Cr和Ni通常高度相关^[139],且土壤母质和点源污染(如小型工厂)均会造成土壤中Ni和Cr的累积,局部地区点源污染的贡献更大^[92]。

3 结论

(1)近十年我国土壤中的主要重金属污染元素为Cd,同时还存在Cu、Zn、Pb、Hg的污染。土壤中Cd、Cu、Zn的主要人为污染源来自于施肥等农业活动,部分地区还来源于工业活动,甚至以工业活动为主;Hg主要来源于工业活动及其产生的大气沉降,局部地区叠加高Hg农药的贡献;Pb的来源比较复杂多样;As、Cr、Ni的人为污染源贡献较小,主要受土壤母质的控制,少数叠加工业和农业活动的贡献。总体

来说,虽然不同的定量源解析方法给出的污染源贡献率存在差异性,但基本能得出较一致的主要污染源信息。

(2)针对土壤环境介质的重金属污染源解析研究工作起步较晚,目前我国所开展的土壤重金属污染源解析仍以定性的源识别为主,采用的源解析方法主要有PCA、相关分析、空间分析等。由于土壤污染问题的复杂性和多变性,单一或者定性的源解析方法不能满足现有对污染源贡献定量解析的要求。因此,对某个区域进行土壤源解析工作时,在考虑当地实际情况的前提下,应发挥不同源解析方法的特长,联合应用多种方法(尤其是定量方法,如清单法与统计分析、混合方法与空间分析法、随机模型与空间分析法、PMF与同位素方法等)是未来土壤重金属污染源解析技术的发展趋势;同时要注重建立区域上不同重金属污染源谱数据库,尽可能通过选择合适的污染谱来提高源解析结果的准确性,减少源解析误差。

(3)输入输出清单法具有原理简单、适用尺度广泛的优点,且可用于计算土壤重金属的动态变化趋势。近几年,利用这一方法,欧洲学者对欧洲及其某些国家的土壤Cd污染来源和未来可能的变化进行了分析和预演^[141-142],其结果对环境保护政策的制定有指导作用。近些年,我国对污染投入和污染状况数据的收集取得了较大进展,为输入输出清单法的应用提供了数据基础。但是,依然要注重建立不同重金属输入输出通量数据的收集、汇总与共享。土壤重金属淋滤数据,由于采集较为困难,目前还非常缺乏。从大尺度来说,大气沉降是许多种重金属的主要来源,因此,需要进一步研究大气沉降中重金属的最初排放来源,从而为减少大气沉降重金属提供科学支撑。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5):10-11.
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National bulletin of soil pollution survey China[J]. *Environmental Protection Industry*, 2014, 36(5):10-11.
- [2] 张长波, 骆永明, 吴龙华. 土壤污染物源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(2):190-195.
ZHANG Chang-bo, LUO Yong-ming, WU Long-hua. Methods for source apportionment of soil pollutants and their advances in application to soil environmental research[J]. *Soils*, 2007, 39(2):190-195.
- [3] 李 娇, 吴 劲, 蒋进元, 等. 近十年土壤污染物源解析研究综述[J]. 土壤通报, 2018, 49(1):232-242.
LI Jiao, WU Jin, JIANG Jin-yuan, et al. Review on source apportionment of soil pollutants in recent ten years[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(1):232-242.
- [4] 张延君, 郑 玫, 蔡 靖, 等. PM_{2.5}源解析方法的比较与评述[J]. 科学通报, 2015, 60(2):109-121.
ZHANG Yan-jun, ZHENG Mei, CAI Jing, et al. Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(2):109-121.
- [5] 于瑞莲, 胡恭任. 土壤中重金属污染源解析研究进展[J]. 有色金属工程, 2008, 60(4):158-165.
YU Rui-lian, HU Gong-ren. Research progress in sources identification of soil heavy metal pollution[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(4):158-165.
- [6] 方 璇, 耿长君, 徐友海, 等. 污染物的源解析技术研究进展[J]. 化工科技, 2007, 15(3):60-64.
FANG Xuan, GENG Chang-jun, XU You-hai, et al. Research progress on source apportionment of pollutants[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2007, 15(3):60-64.
- [7] 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 models to identify sources of soil heavy metals in Wuqing District, Tianjin, China[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(7):2756-2762.
- [8] Hu Y, Cheng H. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8):3752-3760.
- [9] Zhong B Q, Liang T, Wang L Q, et al. Applications of stochastic models and geostatistical analyses to study sources and spatial patterns of soil heavy metals in a metalliferous industrial district of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490:422-434.
- [10] Shi T, Ma J, Wu X, et al. Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164:118-124.
- [11] Shi T, Ma J, Wu F, et al. Mass balance-based inventory of heavy metals inputs to and outputs from agricultural soils in Zhejiang Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649:1269-1280.
- [12] Yi K, Fan W, Chen J, et al. Annual input and output fluxes of heavy metals to paddy fields in four types of contaminated areas in Hunan Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634:67-76.
- [13] 龙红艳, 邓 双, 黄 妍, 等. 大气细颗粒物PM_{2.5}的源解析技术[J]. 能源与环境, 2012, 6:46-49.
LONG Hong-yan, DENG Shuang, HUANG Yan, et al. Source identification of PM_{2.5} atmospheric fine particles[J]. *Energy and Environment*, 2012, 6:46-49.
- [14] 赵多勇, 郭波莉, 魏益民, 等. 重金属污染源解析研究进展[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(4):98-103.
ZHAO Duo-yong, GUO Bo-li, WEI Yi-min, et al. New advances of source identification and apportionment of heavy metal pollution in the environment[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(4):98-103.
- [15] Liu E, Shen J, Zhu Y, et al. Source analysis of heavy metals in surface

- sediments of Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Science*, 2004, 16(2): 114-120.
- [16] 蒲雅丽, 涂耀仁, 游镇烽, 等. Pb-Zn 同位素在沉积物重金属污染源解析方面的应用: 综述与展望[J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 581-590.
- PU Ya-li, TU Yao-ren, YOU Zhen-feng, et al. Pb-Zn isotopic tracing technique in sediments: Review and prospectives[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 581-590.
- [17] Lu C A, Zhang J F, Jiang H M, et al. Assessment of soil contamination with Cd, Pb and Zn and source identification in the area around the Huludao Zinc Plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/2/3): 743-748.
- [18] Hu W, Wang H, Dong L, 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.
- [19] Chrastný V, Čadková E, Vaněk A, et al. Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source identification in relation to Pb-Zn mining and smelting processes[J]. *Chemical Geology*, 2015, 405: 1-9.
- [20] Wen H, Zhang Y, Cloquet C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 52(3): 147-154.
- [21] Bigalke M, Weyer S, Kobza J, et al. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(23): 6801-6813.
- [22] Chen L, Zhou S, Wu S, et al. Combining emission inventory and isotope ratio analyses for quantitative source apportionment of heavy metals in agricultural soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 140-147.
- [23] 李霞, 张慧鸣, 徐震, 等. 农田 Cd 和 Hg 污染的来源解析与风险评估研究[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.
- [24] 瞿明凯, 李卫东, 张传荣, 等. 基于受体模型和地统计学相结合的土壤镉污染源解析[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(5): 854-860.
- QU Ming-kai, LI Wei-dong, ZHANG Chuan-rong, et al. Source apportionment of soil heavy metal Cd based on the combination of receptor model and geostatistics[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 854-860.
- [25] 陈丹青, 谢志宜, 张雅静, 等. 基于 PCA/APCS 和地统计学的广州市土壤重金属来源解析[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(6): 1014-1022.
- CHEN Dan-qing, XIE Zhi-yi, ZHANG Ya-jing, et al. Source apportionment of soil heavy metals in Guangzhou based on the PCA/APCS model and geostatistics[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(6): 1014-1022.
- [26] 陈秀端, 卢新卫. 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析[J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2513-2521.
- CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei. Source apportionment of soil heavy metals in city residential areas based on the receptor model and geostatistics[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6): 2513-2521.
- [27] 秦先燕, 李运怀, 孙跃, 等. 环巢湖典型农业区土壤重金属来源解析[J]. *地球与环境*, 2017, 45(4): 455-463.
- QIN Xian-yan, LI Yun-huai, SUN Yue, et al. Source apportionment of soil heavy metals in typically agricultural region around Chaohu Lake[J]. *China Earth and Environment*, 2017, 45(4): 455-463.
- [28] Wang C, Yang Z, Zhong C, et al. Temporal-spatial variation and source apportionment of soil heavy metals in the representative river-alluviation depositional system[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 18-26.
- [29] Li S, Jia Z. Heavy metals in soils from a representative rapidly developing megacity (SW China): Levels, source identification and apportionment[J]. *Catena*, 2018, 163: 414-423.
- [30] Li Y, Gao H, Mo L, et al. Quantitative assessment and source apportionment of metal pollution in soil along Chao River[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(19/20/21): 4010-4018.
- [31] 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.
- [32] Yang Y, Christakos G, Guo M, et al. Space-time quantitative source apportionment of soil heavy metal concentration increments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 560-566.
- [33] 孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 应用铅锶同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1566-1575.
- SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, et al. Assessing of heavy metal pollution and tracing sources by Pb & Sr isotope in the soil profile of woodland in Quanzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1566-1575.
- [34] 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.
- [35] 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. Investigation on the factors influencing PMF model: A case 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.
- [36] Henry R C. Current factor analysis receptor models are ill-posed[J]. *Atmospheric Environment*, 1987, 21(8): 1815-1820.
- [37] 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, et al. Source apportionment of soil heavy metals in Jiapigou goldmine based on the UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3530-3536.
- [38] De'ath G, Fabricius K E. Classification and regression trees: A powerful yet simple technique for ecological data analysis[J]. *Ecology*, 2000, 81(11): 3178-3192.
- [39] Hothorn T, Hornik K, Zeileis A. Unbiased recursive partitioning: A conditional inference framework[J]. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 2006, 15(3): 651-674.
- [40] Breiman L. Random forests, machine learning 45[J]. *Journal of Clinical Microbiology*, 2001, 2: 199-228.
- [41] Rodríguez J A, Nanos N, Grau J M, et al. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils[J]. *Chemosphere*, 2008,

- 70(6):1085-1096.
- [42] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8):2524-2530.
- [43] Ni R, Ma Y. Current inventory and changes of the input/output balance of trace elements in farmland across China[J]. *PLoS One*, 2018, 13(6):e0199460.
- [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] 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.
- [46] 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.
- [47] Lu A, Wang J, Qin X, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 425:66-74.
- [48] Xue J L, Zhi Y Y, Yang L P, et al. Positive matrix factorization as source apportionment of soil lead and cadmium around a battery plant (Changxing County, China)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(12):7698-7707.
- [49] Hu W, Wang H, Dong L, 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.
- [50] Zhang Y, Wang M, Huang B, et al. Soil mercury accumulation, spatial distribution and its source identification in an industrial area of the Yangtze Delta, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163:230-237.
- [51] Jiang Y, Chao S, Liu J, et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2016, 168:1658-1668.
- [52] Zhang X, Wei S, Sun Q, et al. Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159:354-362.
- [53] 孙 锐, 舒 帆, 郝 伟, 等. 典型Pb/Zn矿区土壤重金属污染特征与Pb同位素源解析[J]. 环境科学, 2011, 32(4):1146-1153.
SUN Rui, SHU Fan, HAO Wei, et al. Heavy metal contamination and Pb isotopic composition in natural soils around a Pb/Zn mining and smelting area[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4):1146-1153.
- [54] Liang J, Feng C, Zeng G, et al. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surface soils in a typical coal mine city, Li- anyuan, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225:681-690.
- [55] Wang Q, Xie Z Y, Li F B. Using ensemble models to identify and apportion heavy metal pollution sources in agricultural soils on a local scale[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206:227-235.
- [56] 孙 慧, 毕如田, 郭 颖, 等. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2):704-714.
SUN Hui, BI Ru-tian, GUO Ying, et al. Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong Province, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2):704-714.
- [57] 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.
- [58] Sawut R, Tiyip T, Abliz A, et al. Using regression model to identify and evaluate heavy metal pollution sources in an open pit coal mine area, Eastern Junggar, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76:822.
- [59] 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*, 2017, 193:189-197.
- [60] 卢 鑫, 胡文友, 黄 标, 等. 基于UNMIX模型的矿区周边农田土壤重金属源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(3):1421-1429.
LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, et al. Source apportionment of soil heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3):1421-1429.
- [61] Shan Y, Tysklind M, Hao F, et al. Identification of sources of heavy metals in agricultural soils using multivariate analysis and GIS[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4):720-729.
- [62] Sun C, Liu J, Wang Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, northeast China[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(5):517-523.
- [63] 徐林林, 张立中. 吉林北部地区农田土壤重金属分布及来源解析 [J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(6):27-30.
XU Lin-lin, ZHANG Li-zhong. The distribution and source of heavy metal in farmland soil of the north-central area of Jilin Province[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(6):27-30.
- [64] Liu Q, Liu J, Wang Q, et al. Assessment of heavy metal pollution in urban agricultural soils of Jilin City, China[J]. *Human & Ecological Risk Assessment an International Journal*, 2015, 21(7):1869-1883.
- [65] Liu Q, Liu J, Wang Q, et al. Source identification and availability of heavy metals in peri-urban vegetable soils: A case study from China [J]. *Human & Ecological Risk Assessment an International Journal*, 2016, 22(1):1-14.
- [66] Bai L, Zeng X, Li L, et al. Effects of land use on heavy metal accumulation in soils and sources analysis[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2010, 9(11):1650-1658.
- [67] Ke X, Gui S, Huang H, et al. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 175:473-481.
- [68] Chai Y, Guo J, Chai S, et al. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng - Songyuan area, Jilin Province, Northeast China[J]. *Chemosphere*, 2015, 134:67-75.
- [69] Zong Y, Xiao Q, Lu S. Magnetic signature and source identification of

- heavy metal contamination in urban soils of steel industrial city, north-east China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(1):190-203.
- [70] Xiao Q, Zong Y, Lu S. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, northeast China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 120:377-385.
- [71] Sun Y, Zhou Q, Xie X, et al. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1):455-462.
- [72] Zhu Y, Zhang Z, Zhao X, et al. Accumulation and potential sources of heavy metals in the soils of the Hetao irrigation district, Inner Mongolia, China[J]. *Pedosphere*, 2017. doi:10.1016/S1002-0160(17)60306-0
- [73] Chen H, Teng Y, Lu S, et al. Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China [J]. *Chemosphere*, 2016, 144:1002-1011.
- [74] Wang M, Markert B, Chen W, et al. Identification of heavy metal pollutants using multivariate analysis and effects of land uses on their accumulation in urban soils in Beijing, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(10):5889-5897.
- [75] Liu Y, Wang H, Li X, et al. Heavy metal contamination of agricultural soils in Taiyuan, China[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(6):901-909.
- [76] Wang Z, Hong C, Xing Y, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in natural pasture soil around copper-molybdenum mine in northeast China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2018, 154:329-336.
- [77] 李玉梅, 李海鹏, 张连科, 等. 包头某铜厂周边土壤重金属分布特征及来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1321-1328.
LI Yu-mei, LI Hai-peng, ZHANG Lian-ke, et al. Distribution characteristics and source analysis of heavy metals in soil around a copper plant in Baotou, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1321-1328.
- [78] 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.
- [79] 崔邢涛, 栾文楼, 宋泽峰, 等. 石家庄城市土壤重金属空间分布特征及源解析[J]. 中国地质, 2016, 43(2):683-690.
CUI Xing-tao, LUAN Wen-lou, SONG Ze-feng, et al. A study of the spatial distribution and source of heavy metals in urban soil in Shijiazhuang City[J]. *Geology in China*, 2016, 43(2):683-690.
- [80] 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(1):40-47.
- [81] Tian K, Hu W, Zhe X, et al. Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China[J]. *Chemosphere*, 2016, 165:555-563.
- [82] Yang L, Huang B, Hu W, et al. Assessment and source identification of trace metals in the soils of greenhouse vegetable production in eastern China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 97(11):204-209.
- [83] Liu P, Zhao H J, Wang L L, et al. Analysis of heavy metal sources for vegetable soils from Shandong Province, China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2011, 10(1):109-119.
- [84] 李瑞平, 郝英华, 李光德, 等. 泰安市农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10):2012-2017.
LI Rui-ping, HAO Ying-hua, LI Guang-de, et al. Characteristics and sources analysis of soil heavy metal pollution in Taian City, Shandong, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10):2012-2017.
- [85] Duan X, Hu S, Yan H, et al. Relationship between magnetic parameters and heavy element contents of arable soil around a steel company, Nanjing[J]. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(3):411-418.
- [86] 董驷睿, 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.
- [87] 董驷睿, 胡文友, 黄 标, 等. 南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属异常的源解析[J]. 土壤学报, 2014, 51(6):1251-1261.
DONG Lu-rui, HU Wen-you, HUANG Biao, et al. Source of heavy metals in soils of a typical vegetable production system along Yangtze river in Nanjing[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6):1251-1261.
- [88] 黄大伟, 桂和荣. 宿南矿区土壤重金属含量特征及其来源解析[J]. 地球与环境, 2017, 45(5):546-554.
HUANG Da-wei, GUI He-rong. Sources analysis and content characteristics of soil heavy metal in Sunan mining area, China[J]. *Earth and Environment*, 2017, 45(5):546-554.
- [89] Li J, He M, Han W, et al. Analysis and assessment on heavy metal sources in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2):976-981.
- [90] Chen T, Liu X, Zhu M, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1):67-78.
- [91] Chen T, Liu X, Li X, et al. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3):1003-1010.
- [92] Xu X, Zhao Y, Zhao X, et al. Sources of heavy metal pollution in agricultural soils of a rapidly industrializing area in the Yangtze Delta of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108:161-167.
- [93] Wu C F, Zhang L M. Heavy metal concentrations and their possible sources in paddy soils of a modern agricultural zone, southeastern China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 60(1):45-56.
- [94] Zhi Y, Li P, Shi J, et al. Source identification and apportionment of soil cadmium in cropland of Eastern China: A combined approach of models and geographic information system[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2):467-475.
- [95] Li W, Xu B, Song Q, et al. The identification of 'hotspots' of heavy

- metal pollution in soil-rice systems at a regional scale in eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472:407-420.
- [96] Xu Q, Zhang M. Source identification and exchangeability of heavy metals accumulated in vegetable soils in the coastal plain of eastern Zhejiang Province, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142:410-416.
- [97] Lü J, Jiao W B, Qiu H Y, et al. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You'xi County southeast China[J]. *Geoderma*, 2018, 310:99-106.
- [98] Lv J, Liu Y, Zhang Z, et al. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju Country (eastern China) using multivariate and geostatistical approach[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2015, 15(1):163-178.
- [99] Fu X W, Wang D G, Ren X H, et al. Spatial distribution patterns and potential sources of heavy metals in soils of a crude oil-polluted region in China[J]. *Pedosphere*, 2014, 24(4):508-515.
- [100] Li Y, Zhang H, Chen X, et al. Distribution of heavy metals in soils of the Yellow River Delta: Concentrations in different soil horizons and source identification[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(6):1158-1168.
- [101] Ma Z, Li T, Qu C, et al. Evaluation and source identification of trace element contamination of soils in the Qixia lead-zinc mining area, Jiangsu, China[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(10):1703-1712.
- [102] Zhao Y, Wang Z, Sun W, et al. Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban-rural transition area in Yangtze River Delta region of China[J]. *Geoderma*, 2010, 156(3):216-227.
- [103] Ran J, Wang D, Wang C, et al. Using portable X-ray fluorescence spectrometry and GIS to assess environmental risk and identify sources of trace metals in soils of peri-urban areas in the Yangtze Delta region, China[J]. *Environmental Science Processes and Impacts*, 2014, 16(8):1870-1877.
- [104] Zhou J, Feng K, Li Y, et al. Factorial Kriging analysis and sources of heavy metals in soils of different land-use types in the Yangtze River Delta of eastern China[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(15):14957-14967.
- [105] Zhang X Y, Lin F F, Wong M T F, et al. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 154:439-449.
- [106] Zhang C B, Wu L H, Luo Y M, et al. Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: Role of pollutant migration and soil physicochemical properties[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(3):470-476.
- [107] Qiu L, Wang K, Long W, et al. A comparative assessment of the influences of human impacts on soil Cd concentrations based on stepwise linear regression, classification and regression tree, and random forest models[J]. *PLoS One*, 2016, 11(3):e0151131.
- [108] Zhou J, Feng K, Pei Z, et al. Multivariate analysis combined with GIS to source identification of heavy metals in soils around an abandoned industrial area, eastern China[J]. *Ecotoxicology*, 2015, 25(2):380-388.
- [109] Lv J, Liu Y, Zhang Z, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi-scale variations in Wulian, eastern China[J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2014, 107(9):140-147.
- [110] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J]. *地理学报*, 2012, 67(7):109-122.
LÜ Jian-shu, ZHANG Zu-lu, LIU Yang, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7):109-122.
- [111] 陈志凡, 范礼东, 陈云增, 等. 城乡交错区农田土壤重金属总量及形态空间分布特征与源分析: 以河南省某市东郊城乡交错区为例[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4):1317-1327.
CHEN Zhi-fan, FAN Li-dong, CHEN Yun-zeng, et al. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in agricultural soils in a Peri-urban area based on IDW interpolation and chemical fractions: A case study in Henan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1317-1327.
- [112] Qu M K, Li W D, Zhang C R, et al. Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(4):437-444.
- [113] 韩培培, 谢俭, 王剑, 等. 丹江口水库新增淹没区农田土壤重金属源解析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(8):2437-2443.
HAN Pei-pe, XIE Jian, WANG Jian, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soil from new submerged area in Danjiangkou Reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(8):2437-2443.
- [114] 叶琛, 李思悦, 张全发. 三峡库区消落区表层土壤重金属污染评价及源解析[J]. *中国生态农业学报*, 2011, 19(1):146-149.
YE Chen, LI Si-yue, ZHANG Quan-fa. Sources and assessment of heavy metal contamination in water-level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2011, 19(1):146-149.
- [115] Fu S, Wei C Y. Multivariate and spatial analysis of heavy metal sources and variations in a large old antimony mine, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(1):106-116.
- [116] Wei C, Wang C, Yang L. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9):1230-1236.
- [117] 刘小诗, 李莲芳, 曾希柏, 等. 典型农业土壤重金属的累积特征与源解析[J]. *核农学报*, 2014, 28(7):1288-1297.
LIU Xiao-shi, LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, et al. Characterization of heavy metal accumulation in typical agriculture soils and its source analysis[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(7):1288-1297.
- [118] Li K, Gu Y, Li M, et al. Spatial analysis, source identification and risk assessment of heavy metals in a coal mining area in Henan, central China[J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2018, 128:148-154.
- [119] 杨添奇, 纪智慧, 成一知, 等. 株洲市清水塘工业区某渠道重金属污染特征[J]. *环境工程*, 2017, 35(增刊):481-487.
YANG Tian-qi, JI Zhi-hui, CHENG Yi-zhi, et al. Pollution characteristic of heavy metals in an channel in Qingshitang industrial dis-

- trict of Zhuzhou[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35 (Suppl) : 481-487.
- [120] 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.
- [121] 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(1): 7-12.
- [122] 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.
- [123] Bai J, Xiao R, Cui B, et al. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 817-824.
- [124] 李勇, 周永章, 窦磊, 等. 基于多元统计和傅立叶和谱分析的土壤重金属的来源解析及其风险评价[J]. *地学前缘*, 2010, 17(4): 253-261.
- LI Yong, ZHOU Yong-zhang, DOU Lei, et al. Source apportionment and risk assessment of heavy metals in soils based on multivariate statistics and Fourier spectral analysis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(4): 253-261.
- [125] Liu G, Wang J, Liu X, et al. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions[J]. *Geofisica Internacional*, 2018, 312: 104-113.
- [126] Chen T, Chang Q, Liu J, et al. Identification of soil heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectral information: A case study in northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 155-164.
- [127] Pan L B, Ma J, Wang X L, et al. Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 248-254.
- [128] Li Y, Gou X, Wang G, et al. Heavy metal contamination and source in arid agricultural soil in central Gansu Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(5): 607-612.
- [129] Bai L Y, Zeng X B, Su S M, et al. Heavy metal accumulation and source analysis in greenhouse soils of Wuwei District, Gansu Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(7): 5359-5369.
- [130] Mamat Z, Yimit H, Ji R Z, et al. Source identification and hazardous risk delineation of heavy metal contamination in Yanqi basin, northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 1098-1111.
- [131] Chen X, Lu X, Yang G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods[J]. *Catena*, 2012, 98: 73-78.
- [132] 努热曼古丽·图尔荪, 古丽戈娜·阿布都热西提, 马承愚, 喀什市土壤重金属的分布特征及其来源解释[J]. *干旱区资源与环境*, 2016, 30(6): 179-183.
- Nuremanguli Tuersun, Guligena Abudourexiti, MA Cheng-yu. Distribution characteristics of soil heavy metal content in Kashi City and its source explanation[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2016, 30(6): 179-183.
- [133] Dong R, Jia Z, Li S. Risk assessment and sources identification of soil heavy metals in a typical county of Chongqing Municipality, southwest China[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2018, 113: 275-281.
- [134] 冯经昆, 钟山, 孙立文, 等. 重庆某垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染分布特征及来源解析[J]. *环境化学*, 2014, 33(6): 969-975.
- FENG Jing-kun, ZHONG Shan, SUN Li-wen, et al. Spatial distribution and source analysis of heavy metal contamination in soil surrounding a municipal solid waste incineration plant in Chongqing[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(6): 969-975.
- [135] 湛天丽, 黄阳, 滕应, 等. 贵州万山汞矿区某农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *土壤通报*, 2017, 48(2): 474-480.
- ZHAN Tian-li, HUANG Yang, TENG Ying, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in farmland soil in Wanshan mining areas, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(2): 474-480.
- [136] Guo G, Wu F, Xie F, 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.
- [137] Niu L, Yang F, Xu C, et al. Status of metal accumulation in farmland soils across China: From distribution to risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 176(5): 55-62.
- [138] Chen J, Wei F, Zheng C, et al. Background concentrations of elements in soils of China[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 57/58(1): 699-712.
- [139] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313-324.
- [140] 于瑞莲, 胡恭任, 袁星, 等. 大气降尘中重金属污染源解析研究进展[J]. *地球与环境*, 2009, 37(1): 73-79.
- YU Rui-lian, HU Gong-ren, YUAN Xing, et al. Development in research on pollution source of heavy metals from atmospheric dust-recognition and analysis[J]. *Earth and Environment*, 2009, 37(1): 73-79.
- [141] Reimann C, Fabian K, Birke M, et al. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 88: 302-312.
- [142] Sterckeman T, Sterckeman L, Guimont S, et al. Cadmium mass balance in French soils under annual crops: Scenarios for the next century[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1440-1452.