

广东省环境科学学会团体标准

《耕地土壤重金属污染溯源技术指南》

编制说明

标准编制工作组

2026 年

目 录

一、项目背景	1
二、标准制修订的必要性	4
三、国内外相关分析方法研究	6
四、标准制修订的基本原则和技术路线	19
五、标准主要技术内容和依据	20
附件一 总结性报告	38
附件二 修改说明	40
附 录 A.....	41
附 录 B.....	42
附 录 C.....	43
参 考 文 献.....	0

一、项目背景

1.1 任务来源

土壤是经济社会可持续发展的物质基础，关系人民群众身体健康，关系美丽中国建设。近年来，我国高度重视土壤环境保护工作。2016年，国务院发布《土壤污染防治行动计划》（简称“土十条”），明确提出要“开展土壤污染调查，掌握土壤环境质量状况”及“实施污染源管控”。2019年，《中华人民共和国土壤污染防治法》正式实施，从法律层面确立了土壤污染风险管控和修复制度，其中第二十五条明确指出：“土壤污染状况普查、详查和监测、现场检查表明有土壤污染风险的农用地地块，地方人民政府农业农村、林业草原主管部门应当会同生态环境、自然资源主管部门进行土壤污染原因调查”。

随着我国工业化、城镇化的快速推进，耕地土壤重金属污染问题日益凸显。与点源污染不同，耕地土壤重金属污染具有隐蔽性、累积性、滞后性和难修复性等特点。目前，全国土壤污染状况详查工作已基本完成，查明了耕地土壤污染的面积和分布，但“污染来源不清”已成为制约精准治污和风险管控的瓶颈问题。广东省人民政府高度重视土壤中重金属污染来源的管控工作。为配合贯彻《广东省土壤污染防治行动计划实施方案》，规范耕地土壤重金属污染溯源技术方法，提高溯源结果的科学性和准确性，特制定本标准。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

广东省生态环境监测中心成立标准编制工作小组，由从事多年化学分析经验的技术研发人员与土壤环境质量监测技术人员共同承担本工作，共同制定《耕地土壤重金属污染溯源技术指南》。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制工作组依据标准制修订工作管理的相关规定，系统检索、查询并收集了国内外相关标准及文献资料。本文共查阅参考文献 12 篇，其中外文 SCI 期刊文献 11 篇、国内中文核心期刊文献 1 篇，并参考 PMF 源解析模型应用指南与技术报告 1 项。外文文献主要发表于《Environmental Science & Technology》、《Journal of Hazardous Materials》《Chemical Geology》、《Journal of Environmental Management》、《Chemosphere》及《Scientific Reports》等环境科学与地球化学领域权威期刊，聚焦 PMF 受体模型在土壤重金属源解析中的应用与优化、铅、镉、锌等稳定同位素指纹示踪技术、MC-ICP-MS 高精度同位素比值测定及化学分离纯化流程等核心方法；中文文献则系统综述了 Pb、Cd、Zn、Hg 多同位素体系在重金属污染源识别中的研究进展与技术路线。上述文献资料为本标准中污染溯源技术框架的构建、同位素分析方法的规范化以及质量控制指标的设定提供了坚实的科学依据。

1.2.3 确定标准制订技术路线，制订原则

广东省生态环境监测中心从 2013 年开始已在韶关、广州等地开展土壤重金属污染精准溯源示范工作。本标准是结合多年工作经验提炼而成，目的是制定耕地土壤中铅（Pb）、镉（Cd）、汞（Hg）、锌（Zn）、铜（Cu）、

铬（Cr）、锑（Sb）等重金属污染的溯源技术方法。

主要内容和路线包括：信息调查、污染成因初步研判、溯源分析、报告编制，主要工作内容及衔接关系见图 1。

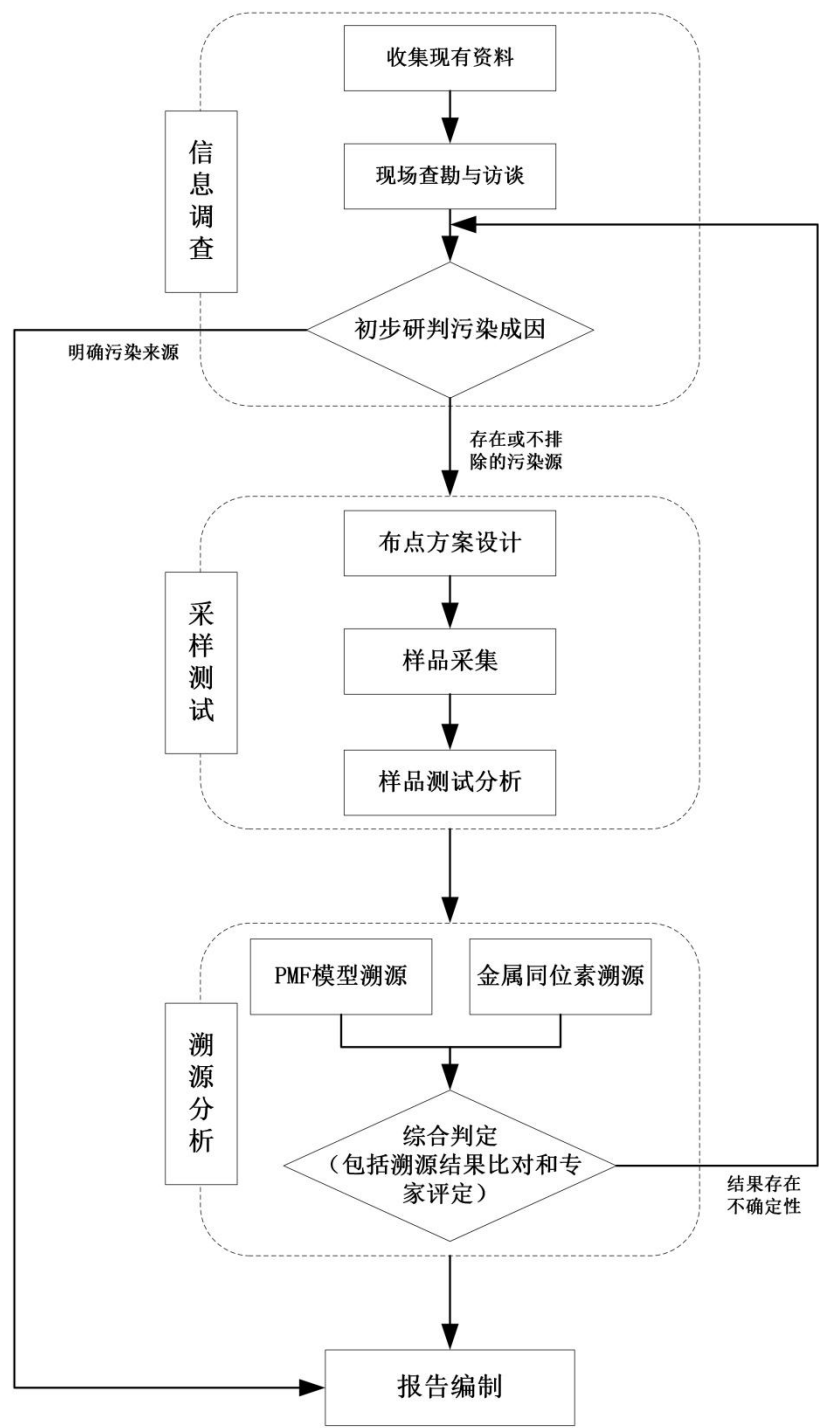


图 1 耕地土壤重金属污染溯源总体技术路线图

1.2.4 编写标准文本和编制说明初稿

2024 年 3 月至 2026 年 3 月，标准编制工作小组汇整前期研究成果，编写标准草案及编制说明。

1.2.5 立项评审

2025 年 11 月，标准编制工作组编写《耕地土壤重金属污染溯源技术指南（讨论稿）》的标准文本及编制说明，并于 2025 年 11 月 25 日参加学会组织的立项评审会，会上 5 名专家对标准文本（讨论稿）及编制说明进行了立项评审论证，一致同意通过立项评审。

1.2.6 专家咨询会

2026 年 4 月 17 日，标准编制工作组参加由学会组织的专家咨询会，汇报了标准编制进展情况。专家组审阅了《耕地土壤重金属污染溯源技术指南（讨论稿）》文本及编制说明，经质询与答辩后，出具了标准咨询意见。

1.2.7 形成征求意见稿

2026 年 5 月，标准编制工作组依据标准咨询意见，对《耕地土壤重金属污染溯源技术指南（讨论稿）》文本及编制说明进行修改完善，形成征求意见稿。

二、标准制修订的必要性

2.1 落实国家土壤污染防治战略的迫切需求

当前，我国土壤污染防治工作已从“全面摸底”阶段转入“精准治污”阶段。只有查清污染来源，才能切断污染途径，防止污染加重，实现从“被动治理”向“主动预防”的根本转变。《中华人民共和国土壤污染防治法》第二十五条明确规定，对有土壤污染风险的农用地地块，应当进行土壤污染原因调查。本指南的编制是落实国家生态文明建设、保障国家粮食安全和农产品质量安全的重要举措，将为精准治污提供关键技术支撑。

2.2 规范溯源技术流程，解决“无标可依”问题

目前，国内关于土壤重金属溯源的研究多集中于学术层面，技术手段多样但缺乏统一规范。在实际工作中，不同技术单位采用的方法（如多元统计、同位素示踪、空间分析等）差异较大，导致溯源结论的可比性差，甚至出现同一地块不同机构溯源结论不一致的现象，给行政管理和污染责任认定带来困难。本指南的编制旨在统一技术路线、采样规范、分析方法和结果判定标准，为行政管理和司法举证提供可靠的技术支撑，填补该领域技术标准的空白。

2.3 提升溯源效率，降低治理成本

耕地土壤污染成因复杂，可能涉及大气沉降、灌溉水、化肥农药、工业排放等多种来源。若无科学指南指导，盲目开展调查不仅耗时耗力，且难以锁定关键污染源，造成有限的财政资金浪费。本指南通过构建“定性识别—定量解析—综合校核”的分级溯源技术体系，指导技术人员根据污染程度和预算选择适宜的技术组合，避免过度使用高成本技术（如同位素分析），在保障准确性的前提下实现效率和成本的优化平衡，显著提高调查效率和

资金使用效益。

2.4 保障人体健康与生态安全

随着我国工业化、城镇化的快速推进，耕地土壤重金属污染问题日益凸显。重金属通过“土壤—作物”系统进入食物链，最终威胁人体健康。准确的污染源解析是实施农用地分类管理（如安全利用、严格管控、治理修复）和风险管控的前提。本指南的实施将有助于精准识别高风险污染源，及时采取源头阻断措施，有效降低农产品重金属超标风险，切实保障公众健康和农产品质量安全。

三、国内外相关分析方法研究

土壤污染物源解析方法是基于大气污染物源解析方法发展而来。目前主要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。由于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积累过程，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。

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

土壤重金属污染溯源是实施精准风险管控与修复决策的科学基础。随着工业化与农业集约化推进，土壤重金属来源呈现多源叠加、空间异质性强、次生迁移复杂等特征。溯源方法经历了从单一理化判别到多技术耦合集成的演进：早期研究主要依赖特征元素与多元统计分析方法进行定性识

别 (Facchinelli et al., 2001) ; 20 世纪 90 年代, 受体模型 (CMB、PMF、UNMIX) 与多元统计方法 (PCA、FA) 逐步成熟, 实现了源贡献的半定量解析 (Watson, 1984; Paatero, 1997) ; 21 世纪初, 稳定同位素示踪技术因高精度“指纹”识别能力被确立为溯源核心手段 (Komárek et al., 2008) ; 21 世纪以来, 机器学习算法与地统计学方法的引入, 推动溯源研究向“非线性建模-空间可视化-不确定性量化”方向发展 (Breiman, 2001; Goovaerts, 1997) 。国际研究较早建立标准化方法体系 (如美国 EPA 受体模型技术指南) , 当前前沿正从“单一方法定性识别”转向“多模型集成定量解析”, 强调算法稳健性、空间耦合机制与可解释性提升。

根据方法学原理与技术特征, 现有土壤重金属溯源方法可分为四大类: 化学质量平衡模型 (基于质量守恒与示踪技术)、多元统计模型 (基于降维与因子分解)、智能统计学算法 (基于机器学习与概率模型)、空间分析法 (基于地统计学插值) 。

3.1.1 化学质量平衡模型

化学质量平衡模型 (Chemical Mass Balance, CMB) 基于质量守恒原理, 假设受体点重金属浓度为各污染源贡献的线性叠加, 通过建立已知源成分谱与受体浓度的线性方程组求解各源贡献率 (Watson, 1984) 。该模型物理意义明确、计算过程透明, 但严格依赖三大前提: 源成分谱稳定且已知、污染物在迁移过程中元素守恒、各污染源之间线性独立。在土壤介质中, 重金属易受淋溶、吸附、氧化还原等次生过程影响, 源谱时变性显著, 加之土壤非均质性强, 导致 CMB 多适用于污染源单一明确、次生迁移转化弱的表层土壤或沉积物快速筛查; 在复杂场地中, 常被无需完整源谱的受

体模型（如 PMF）所替代。

（1）同位素法

同位素法利用不同污染源的同位素组成差异实现高精度溯源。Pb、Sr 等放射性/地质成因同位素因母体衰变历史与原始源区差异形成稳定“指纹”，Cd、Zn 等非传统稳定同位素则叠加了成矿-冶炼工艺特征与表生地球化学分馏效应。对 Pb 等元素而言， $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等比值可有效区分燃煤排放、金属冶炼、含铅汽油历史遗留及地质背景，被国际学界视为高精度溯源的标杆手段（Komárek et al., 2008）。该方法优势在于抗干扰能力强、可追溯百年尺度污染历史；局限在于仪器成本高昂（MC-ICP-MS）、前处理复杂，且对 Cd、Zn 等易分馏元素，其同位素信号可能受土壤 pH、Eh 及微生物活动干扰，需结合地球化学过程进行校正。

（2）特征因子法

特征因子法通过识别具有源指示意义的重金属元素组合比值（如 Cu/Zn、Pb/Cd、Cr/Ni 等）或特征性化合物，实现污染来源的快速判别。该方法基于不同工业工艺及排放源在元素组成与富集特征上的差异，具有操作简便、成本较低等优点，适用于区域尺度的人为污染快速筛查与污染源初步识别（Alloway, 2013）。其有效性通常依赖于以下前提：不同污染源之间具有较明显的元素指纹差异，元素在环境迁移过程中保持相对保守性，以及区域地球化学背景差异较小或能够被合理扣除。然而，在复杂土壤环境中，选择性吸附/解吸、氧化还原反应以及风化淋溶等次生地球化学过程可能导致元素迁移分异，从而引起特征比值偏移。因此，该方法通常作为污染源解析的初步筛查手段，实际应用中常需结合多元统计分析或受体模

型进行交叉验证，以提高源解析结果的可靠性与稳健性。

3.1.2 多元统计模型

多元统计方法通过降维、聚类、相关性检验等手段，从监测数据中提取潜在污染信息，是土壤重金属源解析的基础性技术。

(1) 相关性分析

Pearson 或 Spearman 相关性分析用于揭示元素间的浓度关联特征。经验表明，当元素浓度数据的 Pearson 或 Spearman 相关系数较高（如 $|r| > 0.7$ ）时，通常提示元素间存在显著的线性或单调关联，可能指示同源输入或相似的地球化学迁移行为（Davis, 2002; Reimann et al., 2002）。结合元素在环境介质中的地球化学性质（Reimann & de Caritat, 1998）进行综合判读，可进一步提高源解析的可靠性。例如，Cu-Zn、Pb-Cd 等元素对在冶炼、交通或电池制造等人为排放中常呈显著正相关，而典型地壳背景元素（Al、Fe、Ti）与人为输入元素相关性较弱。该方法的优势在于计算简便、可快速识别潜在污染组合；局限在于仅能反映线性或单调关联，无法区分直接因果与间接共变，对异常值与数据分布形态敏感，且未考虑空间自相关与多源混合效应。因此，实际应用中多将其作为变量筛选工具，后续常与主成分分析（PCA）或受体模型耦合，以提升源解析的稳健性与可解析性。

(2) 聚类分析法

聚类分析（Cluster Analysis, CA）通过计算样本或变量间的距离度量，将相似性高的对象归为一类，实现污染源分组或空间分区。层次聚类（Hierarchical Clustering）可通过树状图直观展示聚类过程与层次结构，K-

means 聚类则需预设类别数，并常借助轮廓系数（Silhouette Coefficient）等指标评估聚类质量以辅助确定最优分组。在土壤重金属研究中，CA 广泛用于变量聚类（识别具有相似来源或地球化学行为的金属组合）与样本聚类（划分污染特征相似的空间单元）。聚类结果受距离度量方法、数据标准化方式及算法选择影响，需结合统计量客观确定最佳聚类数。

（3）因子分析法

因子分析（Factor Analysis, FA）通过正交或斜交旋转将原始变量降维为少数不可观测的潜在因子，在环境源解析中，各因子通常可解释为特定污染源，因子载荷反映元素与源的关联强度（Thurston & Spengler, 1985）。FA 可定性识别源类别（如高载荷于 Pb、Zn 的因子常解释为交通或工业排放，高载荷于 Cu、As 的因子可能指示农业或冶炼输入），并计算各因子方差贡献率作为源贡献的相对指标。局限在于因子数目多依赖经验判据（如特征值>1、碎石图拐点或平行检验），旋转方式的选择直接影响因子结构与环境解释的合理性，且 FA 仅能提供相对贡献比例，难以直接输出各污染源的绝对质量贡献率。

（4）富集因子法

富集因子法（Enrichment Factor, EF）以地壳中保守元素（Al、Ti、Sc 等）为参比，计算目标金属相对于自然背景的富集程度（Sutherland, 2000）。计算方法见公式（1）：

$$ER_n = \frac{\left(\frac{C_n}{C_{ref}}\right)_{sample}}{\left(\frac{C_n}{C_{ref}}\right)_{background}} \quad (1)$$

依据 Sutherland (2000) 的常用判据, EF 值解释标准通常为:

$EF < 2$ 轻微富集, 表明无污染或污染极微;

$2 \leq EF < 5$ 中等富集, 提示存在中等程度污染;

$5 \leq EF < 20$ 显著富集, 提示存在明显的污染信号;

$20 \leq EF < 40$ 极高富集, 表明存在非常强烈的污染信号;

$EF \geq 40$ 极端富集, 表明存在极端污染信号。

该方法广泛应用于区分自然风化与人为排放、评估污染基线水平; 其局限在于背景值选取高度依赖区域地球化学本底且存在空间异质性, 参比元素在强还原或强淋溶环境中可能迁移活化 (如 Fe 的氧化还原敏感性), 且未校正沉积物粒度与矿物组成差异带来的天然富集效应。实际应用中建议结合当地背景值调查或粒度标准化以提升判别可靠性。

(5) 主成分分析法

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 通过正交变换将原始相关变量转化为少数几个互不相关的主成分, 按方差贡献率递减排列 (Jolliffe, 2002)。PCA 可降维提取潜在污染源、识别异常样本, 并结合主成分得分与 GIS 实现污染空间可视化。经验上, 主成分载荷绝对值 > 0.7 (或 > 0.75 , 具体阈值需结合样本量与学科惯例确定) 常视为元素与该成分强相关。PCA 与 FA 的核心区别在于: PCA 基于数据方差最大化, 为描述性降维方法, 保留全部成分时可无误差重构原始数据; FA 基于潜在变量模型, 为解释性统计框架, 观测值由公因子与特异性误差共同构成, 无法完全重构。PCA 的局限包括对异常值敏感、仅捕捉线性协变关系, 且主成分仅为数学构造, 其环境地学意义需结合领域知识主观赋予。实际应用中常与聚

类分析或受体模型耦合，以增强源解析的物理可解释性。

（6）正定矩阵因子分解法

正定矩阵因子分解（Positive Matrix Factorization, PMF）由 Paatero 与 Tapper（1994）提出，美国 EPA 开发为标准化软件，是当前土壤重金属定量源解析的主流方法（Paatero, 1997; U.S. EPA, 2014）。PMF 将数据矩阵 X 分解为源贡献矩阵 G 与源成分谱矩阵 F 的乘积加残差 E ，通过最小化加权目标函数 Q 迭代求解，其中权重为测量不确定性。核心优势在于：不确定性加权机制可有效处理低于检测限数据与异方差测量；非负约束（ $G, F \geq 0$ ）符合浓度与贡献率的物理意义；无需预先输入源成分谱，但因子环境解释仍需结合领域知识；内置 Bootstrap 与 DISP 模块可系统评估解的稳健性与不确定性。该方法可定量输出各污染源的贡献率及其置信区间。其局限性主要体现在：对高度偏态数据分布较为敏感；因子旋转存在多解性，通常需结合 F_{peak} 参数调整旋转策略；在小样本（如 $n < 50$ ）或变量数较少（如 $m < 8$ ）时，结果稳定性易下降。实际应用中，建议辅以残差诊断、源谱合理性检验及多模型交叉验证，以进一步提升解析结果的可靠性。

（7）UNMIX 模型

UNMIX 模型由 Henry（1997）提出，基于凸包几何原理自动识别端元谱，无需预设源类别（Henry, 2003）。UNMIX 假设数据点位于由污染源构成的凸包内，通过边缘检测算法识别凸包顶点作为源成分谱，再经最小二乘求解贡献率。优势在于自动确定源数量、计算速度快、结果可重复，适用于源谱完全未知区域。局限在于要求数据点充分填充特征空间、对测量误差敏感、无法直接处理缺失值，且源数量上限受变量数限制。与 PMF 相

比，UNMIX 更适用于数据质量高、源特征清晰的场景，而 PMF 在不确定性量化方面更具优势

3.1.3 智能统计学算法

(1) 条件推断树

条件推断树（Conditional Inference Tree, CIT）基于统计假设检验而非信息增益进行节点分裂，有效避免传统决策树的变量选择偏倚与过拟合（Hothorn et al., 2006）。算法对每个预测变量与响应变量进行独立性检验，选择显著性最高的变量作为分裂依据，递归直至满足停止准则。在土壤溯源中，CIT 可用于识别污染阈值、分类污染源类型及变量重要性排序。优势在于统计检验保证分裂显著性、可处理混合类型变量、无需剪枝；局限在于对共线性变量敏感、单树稳定性不足、分裂点选择较保守。

(2) 有限混合分布模型

有限混合模型（Finite Mixture Model, FMM）假设观测数据由 K 个潜在子总体（通常对应不同污染源或地球化学背景）的概率分布混合生成，通过期望最大化（EM）算法迭代估计各组分权重、均值与协方差矩阵（McLachlan & Peel, 2000）。混合组分数 K 通常借助贝叶斯信息准则（BIC）或 AIC 客观确定（Schwarz, 1978）。在土壤重金属研究中，FMM 常用于识别自然背景与人为污染的浓度阈值、计算样本归属各潜在组分的后验概率，并辅助识别地球化学异常值。其优势在于具备严密的概率统计框架、可推导参数渐近置信区间，且支持样本的“软分类”（即概率归属）；局限在于 EM 算法易陷入局部最优（需多次随机初始化）、对底层分布假设敏感（重金属浓度常呈右偏分布，通常需对数变换以满足正态性假设），且

在高维变量下协方差矩阵估计易不稳定（实际应用中多采用对角/绑定协方差结构或先行 PCA 降维）。建议结合 Bootstrap 重抽样验证参数稳健性，并与 PMF 等定量受体模型交叉印证。

（3）随机森林

随机森林（Random Forest, RF）通过 Bootstrap 抽样与特征随机分裂构建多棵决策树，集成输出结果（Breiman, 2001）。在土壤重金属溯源中，RF 可构建“土地利用-地形-距离-浓度”非线性响应面，输出变量重要性排序，并结合 SHAP 值提升模型可解释性（Lundberg & Lee, 2017）。优势在于原生支持高维非线性映射与复杂交互效应；对异常值与测量噪声具有较强鲁棒性；内置袋外（OOB）误差实现无偏性能评估；可通过代理分裂或预处理策略兼容缺失数据。局限在于“黑箱”特性需依赖可视化工具解释、小样本下易受随机种子影响、对空间自相关数据可能高估精度、外推能力有限。近年研究多将 RF 与受体模型耦合，RF 用于特征筛选与非线性校正，PMF 用于定量贡献解析。

3.1.4 空间分析法

克里格插值法

克里格插值法（Kriging）基于区域化变量理论，通过量化空间自相关结构实现未采样点浓度的最优线性无偏预测，是土壤污染空间制图与热点识别的核心方法（Matheron, 1963; Cressie, 1993）。该方法以变异函数为工具，描述属性值相似性随空间距离增加而衰减的规律，并据此为已知采样点分配最优权重，使预测结果在统计意义上既无偏又方差最小（Journel & Huijbregts, 1978）。在土壤重金属溯源研究中，克里格插值法主要用于：①

生成连续浓度分布表面，直观识别高值聚集区与空间异质性格局；② 与受体模型（如 PMF）或机器学习模型（如随机森林）的源解析结果进行空间叠加，构建"浓度-来源-空间格局"耦合分析框架；③ 利用预测方差场评估空间不确定性，指导后续加密采样或风险管控优先区划定(Goovaerts, 1997)。常用变体包括：普通克里格（适用于均值平稳的区域）、泛克里格（引入确定性趋势项处理非平稳场）、协同克里格（融合土壤 pH、有机质等辅助变量提升预测精度）及指示克里格（用于超标概率或风险等级制图）。该方法的局限在于：对采样点空间分布密度与变异函数参数估计较为敏感；在强非平稳区域需结合外部漂移或趋势面校正；大样本条件下计算效率受限，通常需采用局部搜索策略；对高度偏态的浓度数据需预先进行对数或 Box-Cox 变换以满足正态性假设。当前数字土壤制图领域的前沿趋势是将克里格与机器学习方法深度融合，例如以随机森林或梯度提升树拟合环境协变量与目标变量的非线性关系，再以克里格对残差进行空间校正，从而兼顾复杂环境过程建模与空间自相关结构的显式表达(Wadoux et al., 2020)。

3.1.5 多技术耦合与协同解析趋势

尽管单一分析技术在污染源解析与空间预测中发挥了重要作用，但其固有局限在复杂环境体系中日益凸显：受体模型（如 PMF、UNMIX）依赖线性混合假设且缺乏空间显式表达，难以刻画污染物的非均匀扩散与地形约束；机器学习算法（如 RF、XGBoost）虽擅长拟合高维非线性关系，但输出多为统计映射，难以满足环境管理对质量守恒与物理可解释性的要求；地统计方法（如克里格）对空间平稳性与采样密度高度敏感，且传统框架难以融合多源环境协变量；多元统计方法则易受变量共线性与成分数据闭

合效应干扰，表 1 中给出了几种源解析方法的比较。面对土壤-水-气界面源汇过程的多维异质性与动态非线性特征，国际前沿研究正加速从“单一方法独立应用”向“多技术耦合集成”范式转变。当前主流策略通常以统计或机器学习进行关键驱动因子筛选与非线性背景趋势拟合，以受体模型施加质量守恒约束并量化源贡献率，再借助地统计学或空间贝叶斯框架实现不确定性传播与高分辨率制图。大量实证与综述研究（Hopke, 2016; Wadoux et al., 2020; Zhang et al., 2022）表明，跨方法协同不仅能有效补偿单一模型的结构偏差，还可显著提升源解析的稳健性、空间分辨率与环境决策支持价值。因此，构建“数据驱动-机理约束-空间显式”的融合分析框架，已成为当前环境地球化学与污染溯源领域的共识性发展方向。

表 1 不同的溯源方法各有其优点和局限性对比

模型（方法）		优点	局限性
化学质量平衡模型（CMB）	同位素法	精确度高、样品量少、量化贡献	源无差异时无法解析
	特征因子法	检测费用低	不确定性大、鉴别因子数有限
多元统计模型	相关性分析	可识别多个污染源、源成分谱数据需求低	不能精确定义污染源、不能定量解析污染源、鉴别因子数有限
	聚类分析法(CA)		
	因子分析法(FA)		
	富集因子法(EF)		
	主成分分析法(PCA)	不需要测量源成分谱	不能精确定义污染源
	正定矩阵因子分解法(PMF)		
智能统计学算法	UNMIX 模型	克服了模型给出负值源贡献的缺点	难以识别有相似贡献的源
	条件推断树	可以解释土壤中重金属含量与其他变量之间的关系	无法判断源解析结果对数据空间变异性的解释程度
	有限混合分布模型	有效避免变量选择的倾向性	不能精确定义污染源
空间分析法	随机森林	精度高	受源数据质量的影响大
	克里格插值法	能反映出污染源在空间的变化规律	不能定量解析污染源、数据量大

3.2 国内相关分析方法研究

生态环境部组织编制了《农用地土壤重金属污染溯源指南》（环办土壤函〔2024〕442号），以受污染耕地集中的县级行政区为重点，开展耕地土壤重金属污染成因排查，重点通过走访调查的方式水力搬运型和大气沉降型污染等进行溯源分析。农业农村部发布了《耕地土壤环境质量类别划分技术指南》等4项行业标准，构建了“风险评估-类别划分-治理修复-效果评估-跟踪监测”全链条技术标准体系。此外，HJ 25.1-2019《建设用地土壤污染状况调查技术导则》主要针对建设用地，不完全适用于耕地污染溯源。

山东省环境保护产业协会于2024年发布了T/SDEPI 044—2024《土壤重金属来源解析 正定矩阵因子分解法方法指南》团体标准，规定了PMF模型的原理、数据准备与计算、结果合理性判断等内容，适用于农业用地和建设用地土壤重金属来源解析。其他省份如安徽省发布了《涉重金属废弃矿山土壤污染状况调查技术规范》（DB34/T 5266-2025），河南省发布了《农用地土壤污染状况调查技术规范》（DB41/T 1948—2020），海南省发布了《土壤环境背景值》（DB46/T 687-2025）地方标准。

综上所述，尽管国家和地方层面已开展了一系列溯源相关的标准制定工作，但现有标准体系仍存在以下不足：一是缺乏专门针对耕地土壤重金属多方法联用溯源的综合技术指南，现有标准多为单项技术规范或针对特定介质的调查规范；二是溯源技术路线分散，缺乏统一的技术框架和分级溯源体系，导致不同技术单位之间结论可比性差；三是同位素测试方法标准虽有发布，但尚未形成从采样、前处理、分析测试到结果解析的完整技术链条。因此，编制涵盖“定性识别—定量解析—综合校核”多方法联用的

耕地土壤重金属污染溯源技术指南，对于统一技术路线、规范工作流程、提升溯源结果的可比性和可靠性具有重要意义。

四、标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准编制过程中遵循以下原则：

4.1.1 符合性

标准内容符合《中华人民共和国土壤污染防治法》《广东省土壤污染防治行动计划实施方案》等国家和行业有关法律、法规、方针、政策的要求，与现行相关标准协调一致。

4.1.2 适用性

本标准针对耕地土壤重金属污染特点，充分考虑广东省耕地分布广、污染源复杂（工农业复合、点面源并存）的实际情况，适用于不同污染特征、不同经济条件下的耕地土壤重金属污染溯源工作。

4.1.3 先进性

本标准在充分查阅国内外相关文献资料和研究成果的基础上，吸收并融合了正定矩阵因子分解模型（PMF）、同位素示踪、空间分析等国内外先进技术和方法。结合我国国情，创新性地提出“由简入繁、分级溯源”的多方法联用技术体系，实现定性识别与定量解析相结合、低成本普适技术与高精度精准技术相衔接。

4.1.4 目的性

本标准的制定旨在规范耕地土壤重金属污染溯源技术流程，推动溯源工作从学术研究向业务化应用转化，使耕地土壤重金属污染溯源工作规范化、标准化，为精准识别污染来源、科学制定管控措施、有效改善土壤环境质量提供技术支撑。

4.1.5 协调性

本标准在术语、技术方法、质量控制等方面与现行国家、行业及地方相关标准保持协调一致，避免冲突和重复。

4.2 标准的适用范围

本文件规定了广东省耕地土壤重金属污染溯源的工作原则、工作流程、信息调查、布点采样与测试分析、溯源分析及报告编制等技术要求。

本文件适用于广东省行政区域内耕地土壤重金属污染溯源工作。其他类型农用地土壤重金属污染溯源可参照执行。

本文件涉及的耕地土壤重金属污染溯源目标元素包括：镉（Cd）、汞（Hg）、砷（As）、铅（Pb）、铬（Cr）、铜（Cu）、锌（Zn）、镍（Ni）、锑（Sb）、铊（Tl）等。

五、标准主要技术内容和依据

5.1 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本方法体系；凡是未注明日期的引用文件，其最新版

本（包括所有的修改单）适用于本方法体系。

GB/T 36197 土壤质量 土壤采样技术指南

GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南

GB 15618 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 25.1 建设用地土壤污染状况调查技术导则

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

HJ 803 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法

HJ 780 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

HJ 491 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

HJ 680 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法

HJ 1315 土壤和沉积物 19 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法

T/SDEPI 044-2024 土壤重金属来源解析正定矩阵因子分解法方法指南

生态环境损害鉴定评估技术指南 金属同位素溯源方法（试行）等
离子体质谱法

5.2 术语及定义

下列定义适用于本标准。

5.2.1

污染源定性识别 qualitative source identification

基于污染特征、空间分布、相关性分析、主成分分析等方法，初步判断潜在污染源类型的过程。

5.2.2

污染源定量解析 quantitative source apportionment

采用受体模型（如 PMF）、同位素混合模型等数学方法，计算各污染源对土壤重金属累积贡献率的过程。

5.2.3

多方法联用 multi-method combination

在污染源解析过程中，结合使用资料分析、空间分析、统计模型、同位素示踪等多种方法，相互验证、补充和校核，以提高解析结果准确性的技术策略。

5.2.4

受体模型 receptor model

基于受体（如土壤）中污染物的化学组成，通过数学方法推断和量化污染源贡献的一类模型，如正定矩阵因子分解法（PMF）。

5.2.5

金属同位素 metal isotope

金属元素的同位素，如汞同位素、镉同位素、铬同位素、铜同位素、锌同位素、铅同位素、锑同位素、铊同位素等。

5.2.6

端元 end-member

具有独特且可辨识的同位素组成特征的污染物来源，如特定的工业污染源、农业活动源、自然地质背景等。

5.3 工作程序

溯源工作程序包括：信息调查、采样测试、溯源分析、报告编制。

a) 信息调查阶段：通过收集现有资料、现场查勘与访谈，初步研判污染成因类型，核实潜在污染源，为后续布点采样与测试分析提供依据。

b) 布点采样与测试分析阶段：根据信息调查结论，制定布点方案，系统采集土壤样品（含背景样品）和潜在污染源样品，开展重金属浓度测试和金属同位素组成测试。

c) 溯源分析阶段：分别利用正定矩阵因子分解模型（PMF）和金属同位素方法进行溯源分析，计算不同污染源的贡献比例，并对两种方法的溯源结果进行对比验证。

d) 报告编制阶段：汇总各阶段工作成果，编制耕地土壤重金属污染溯源分析报告。

5.4 信息调查

5.4.1 资料收集

根据溯源进展分阶段收集，内容包括：自然地理与土地利用资料、水系分布、历史及在产工矿企业清单与排污信息、尾矿库和废渣堆存点分布、区域土壤及农产品重金属监测数据、农业投入品（化肥、有机肥、农用污泥等）来源与施用量、环境污染事故记录与历史遥感影像等。推荐资料清

单见附录 A，可根据实际情况增减。

5.4.2 现场查勘与访谈

重点赴受污染农用地所在乡镇和行政村，现场查勘潜在污染源（废渣堆存点、企业排污口、污水灌溉渠道、道路遗撒等）、农用地环境和水系状况。访谈对象包括乡镇及村干部、熟悉本村历史情况的村民和涉事企业相关人员，了解历史污染活动、灌溉水源变化和农业投入品使用情况，做好记录并留存影像资料。

5.4.3 污染成因类型研判与初步核实

基于收集的资料和现场调查结果，研判污染成因。若历史与当前均不存在人为污染源证据，可结束溯源；否则按表 2 判定污染成因类型，并分类开展初步核实。

表 2 污染成因研判与初步核实情况表

污染成因类型	关键判定条件	初步核实要点
水力输移型 (水输入型)	农用地沿地表水系分布，且： ①周边存在涉重金属废渣（超 GB 15618 筛选值），存在经雨水冲刷进入农用地的可能；或 ②水系底泥重金属超标且不排除外来污染源，存在引用灌溉或洪水淹没历史	排查水系上游及地块周边废渣（原则≥5 km） 系统监测底泥重金属污染 排查周边企业（原则≥1 km）
大气重金属沉降型 (大气输入型)	满足以下之一： ①长时序监测数据显示区域土壤重金属含量呈明显上升趋势 ②周边 5 km（可扩大）范围历史或当前存在排放涉重金属大气污染物的企	排查周边涉气排放企业（原则≥5 km） 分析企业周边土壤重金属变化趋势 必要时开展大气沉降监测

污染成因类型	关键判定条件	初步核实要点
	业(大型有色冶炼企业影响范围可达数十公里)	
交通污染型	农用地位于道路两侧,且历史或当前存在道路运输矿石或废渣	确认当前是否仍有道路遗撒
事故污染型	曾发生溃坝、尾矿库泄漏或交通事故导致含重金属污染物进入农用地	确认风险是否已有效管控
废水污染型	农用地毗邻工矿企业,且存在: ①生产废水、厂区初期雨水、污染地块侧渗废水等直接或间接进入农用地;或 ②矿山酸性废水污染水体因洪水或灌溉进入农用地	排查周边企业及矿山酸性废水排放源 确认废水是否已得到有效整治
农业投入品污染型	历史上存在: ①磷矿渣等工业固废作为肥料施用;或 ②施用的化肥、有机肥、畜禽粪污等重金属含量超相关标准	确认当前农业投入品重金属含量是否仍超标
混合型	同时属于上述 2 种及以上类型	根据具体类型分类核实

注 1: 核实中如确认当前无继续污染风险,可排除该途径;否则列入后续布点采样和溯源分析重点。

注 2: 当受污染农用地周边未发现明显污染线索时,重点研判大气沉降和农业投入品污染的可能性。

5.5 布点采样与测试

5.5.1 布点方案设计

布点方案在信息调查结论的基础上制定,遵循以下原则:

5.5.1.1 采样范围

采样范围包括受污染区(耕地超标地块及周边农用地)、对照区(与受污染区土壤类型相似、无明显污染源影响的区域)和潜在污染源所在区域。对照区和潜在污染源所在区域参照信息调查结论确定。

5.5.1.2 点位布设要求

按照受污染区和潜在污染源的分布，结合重金属污染物迁移途径（水流方向、主导风向、地形坡度等），采用系统随机抽样方式布设采样点。

点位布设符合以下要求：

a) 受污染区土壤样品：在耕地超标地块内及其周边，沿污染物可能迁移方向按网格或断面布设。采样点位数量根据调查区域面积和污染复杂程度确定，原则上不少于 10 个，每个点位应能代表该区域土壤的总体状况。

b) 背景样品：在对照区采集与受污染区相同土壤类型的土壤样品，作为区域自然背景参考。原则上不少于 3 个。

c) 潜在污染源样品：针对信息调查识别出的各类型潜在污染源（如废渣、尾矿、底泥、灌溉水、大气沉降尘、化肥、有机肥等），分别采集代表性样品。每种污染源类型原则上不少于 3 个，对于样品均匀性好的情况可适当减少。

d) 对于面积较大或污染状况复杂的区域，可适当增加采样点位数量，确保数据具有统计学意义。

5.5.1.3 采样深度

土壤样品一般采集表层土壤（0 cm~20 cm），对于可能受深层污染影响的情况（如长期污灌历史），可根据需要增采深层土壤样品（20 cm~60 cm 或至母质层）。背景样品采样深度应与受污染区保持一致。

5.5.2 样品采集与保存

5.5.2.1 土壤样品采集

土壤样品的采集工作参照 GB/T 36197 和 HJ/T 166 执行。

5.5.2.2 潜在污染源样品采集

根据不同污染源类型分别采集：

a) 固体废物（废渣、尾矿、底泥等）：参照 HJ/T 20 执行，多点采集混合样品；

b) 灌溉水：参照 HJ 91.2 和 HJ 493 执行，采集瞬时水样；

c) 大气沉降尘：参照 HJ 194 执行，采用被动沉降或主动采样方式；

d) 农业投入品（化肥、有机肥、畜禽粪污、农用污泥等）：参照相应产品采样标准执行。

5.5.2.3 样品保存与运输

土壤和固体废物样品的保存参照 GB/T 32722 执行，水样保存参照 HJ 493 执行。样品采集后使用密封袋或洁净容器封装，贴附唯一性标签，低温（4℃以下）避光保存，尽快（一般不超过 7 天）送达实验室进行前处理。运输过程中要有完整的样品流转记录。

5.5.3 重金属浓度分析

5.5.3.1 测试指标

根据信息调查结论和溯源需求确定测试重金属元素种类，一般包括：镉（Cd）、汞（Hg）、砷（As）、铅（Pb）、铬（Cr）、铜（Cu）、锌（Zn）、镍（Ni），必要时增加锑（Sb）、铊（Tl）及其他辅助判源元素。

5.5.3.2 测试方法

重金属浓度的检测推荐方法见表 3。

表 3 重金属浓度的检测方法汇总

序号	元素	推荐检测方法	方法标准编号
1	镉 (Cd)	石墨炉原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	GB/T 17141 HJ 1315
2	汞 (Hg)	微波消解/原子荧光法 催化热解-冷原子吸收分光光度法	HJ 680 HJ 923
3	砷 (As)	微波消解/原子荧光法 电感耦合等离子体质谱法	HJ 680 HJ 1315
4	铅 (Pb)	石墨炉原子吸收分光光度法 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17141 HJ 491
5	铬 (Cr)	火焰原子吸收分光光度法 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 491 HJ 780
6	铜 (Cu)	火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	GB/T 17138, HJ 491 HJ 803
7	锌 (Zn)	火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	GB/T 17138, HJ 491 HJ 803
8	镍 (Ni)	火焰原子吸收分光光度法 电感耦合等离子体质谱法	GB/T 17139, HJ 491 HJ 803
9	锑 (Sb)	微波消解/原子荧光法 电感耦合等离子体质谱法	HJ 680 HJ 1315
10	钴 (Co)	电感耦合等离子体质谱法	HJ 1315

5.5.3.3 质量保证与质量控制

每批样品（不超过 20 个）至少包含 1 个全程序空白样、1 个平行样和 1 个有证标准物质样品。平行样测定相对偏差小于 20%。标准物质测定值在认定值不确定度范围内。低于方法检出限的数据以"未检出"报出，并注明检出限数值。

5.5.4 金属同位素测试

5.5.4.1 适用条件

金属同位素测试适用于以下情形：

- a) 受污染土壤中存在两种及以上具有稳定同位素的金属元素（Pb、Cd、Zn、Cu、Hg、Cr、Sb、Tl 等），且这些同位素具有可测定的丰度差异；
- b) 可以获得潜在污染源样品的同位素丰度比值信息，或可通过文献资料获取同类型污染源的同位素特征数据；
- c) 不具备同位素测试条件或不满足上述适用条件的，可仅采用 PMF 模型方法进行溯源分析。

5.5.4.2 测试指标

根据受污染土壤中目标重金属元素种类及潜在污染源特征，选择具有源指示意义的金属同位素进行测定。常用金属同位素测试指标包括：

表 4 金属同位素测试指标

金属元素	同位素测试指标	仪器方法
铅（Pb）	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	MC-ICP-MS
镉（Cd）	$\delta^{114}\text{Cd}$ ($^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$)	MC-ICP-MS
锌（Zn）	$\delta^{66}\text{Zn}$ ($^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$)	MC-ICP-MS
铜（Cu）	$\delta^{65}\text{Cu}$ ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$)	MC-ICP-MS
汞（Hg）	$\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$	MC-ICP-MS
铬（Cr）	$\delta^{53}\text{Cr}$ ($^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$)	MC-ICP-MS
锑（Sb）	$\delta^{123}\text{Sb}$ ($^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$)	MC-ICP-MS
铊（Tl）	$\delta^{205}\text{Tl}$ ($^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$)	MC-ICP-MS

5.5.4.3 样品前处理与测定

固体样品经干燥、研磨和过筛后，采用酸消解法或热解法制备成试样；液体样品经 0.45 μm 滤膜过滤后制成试样；废气样品通过酸消解法、热解法等制备成试样。试样采用离子交换柱色谱法、吹扫捕集法等进行分离纯化后，利用多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）进行同位素组成测定。测定过程中采用有证标准物质进行校准和质量控制。样品前处理、测定及全过程质量保证与质量控制具体要求参照相关同位素分析测试标准规范执行。

5.6 溯源分析

溯源分析阶段分别采用正定矩阵因子分解模型（PMF）和金属同位素方法进行溯源分析，两种方法互相验证，综合确定污染来源及其贡献比例。

5.6.1 PMF 模型的溯源分析

5.6.1.1 模型原理

正定矩阵因子分解法（PMF）基于受体模型原理，假设耕地土壤中重金属的含量由多种来源混合而成。模型将受体样品中重金属浓度矩阵（ X ）分解为因子贡献矩阵（ G ）、因子源谱矩阵（ F ）和残差矩阵（ E ），通过最小化目标函数 Q 值进行迭代求解。模型限定 G 和 F 矩阵中的值均为非负值，并通过标识组分将各因子识别为具体的污染源类。

5.6.1.2 数据准备

a) 数据质量要求：用于 PMF 分析的监测数据应采用国家、行业或地方方法标准获得。对于采样、运输、存储、分析失误所造成的离群数据应予以剔除。低于方法检出限的数据以“未检出”报出，并注明检出限。

b) 数据格式要求: PMF 模型需输入两个数据文件-重金属元素质量浓度数据文件和浓度不确定度数据文件。数据格式符合所用模型软件的要求。

c) 不确定度计算: 当重金属浓度 (Conc) \leq 方法检出限 (MDL) 时, 不确定度 $Unc = 5/6 \times MDL$; 当 $Conc > MDL$ 时, $Unc = \sqrt{[(误差系数 \times Conc)^2 + MDL^2]}$ 。误差系数一般取 0.1~0.6, 浓度波动大或接近检出限时取较大值。

d) 样品数量要求: 参与 PMF 计算的土壤样品数量不少于 16 个, 以满足统计学要求。

5.6.1.3 模型计算流程

PMF 模型计算流程包括以下步骤:

a) 数据检验: 通过浓度散点图和时间序列图等检验不同组分之间关系, 剔除异常数据点;

b) 数据计算权重选择: 关键标识组分的计算权重设置为"强" (Strong), 其他组分通常也设置为"强", 测量不确定度较高的组分可设置为"弱" (Weak);

c) 因子个数确定: 基于潜在污染源清单、污染源普查数据、工业布局等信息初步确定因子个数范围, 通过设置不同因子个数进行尝试性计算, 综合 Q 值变化、残差分布和计算结果一致性确定最优因子个数;

d) 基础计算与结果判断: 执行 PMF 模型基础计算, 通过 Q 计算值 (QTrue) 与 Q 理论值 (QTheo) 的接近程度 (85%~115%)、观测值与预测值相关性、残差分析 (残差应在 ± 3 以内) 和误差评估 (推荐 Bootstrap 方法) 判断计算结果的合理性;

e) 识别因子为污染源类: 通过分析因子源谱中标识组分的特征, 将各

因子识别为具体的污染源类。标识组分不突出时,可采用 F 矩阵峰值(F_{peak})旋转计算使标识组分特征更加突出;

f) 源贡献计算:通过模型直接输出或 G 矩阵多元线性回归分析,计算各污染源对土壤重金属浓度的贡献比例。

5.6.1.4 结果合理性判断

PMF 溯源结果需同时满足模型计算要求和实际情况:

a) 模型计算合理性:模型模拟计算出的各组分浓度与实测值接近,主要标识组分残差在 ± 3 以内, Q 计算值与 Q 理论值接近 (85%~115%), Bootstrap 误差评估中因子匹配率不低于 80%;

b) 实际情况合理性:经识别的源谱特征与信息调查掌握的污染源特征一致,源贡献排序与现场掌握的污染源影响强度一致,与其他独立监测结果相互印证。

5.6.2 金属同位素的溯源分析

5.6.2.1 同位素特征信息获取

根据同位素分析检测结果,获取受污染区环境样品、对照区环境样品和潜在污染源样品的同位素特征信息(同位素丰度比值、 δ 值或 Δ 值)。对于无法采集潜在污染源样品的情况,可通过文献资料获取同类端元的同位素特征数据,注明数据来源并评估其适用性。

5.6.2.2 同位素特征信息获取

根据端元数量和同位素类型,选择以下方式绘制二维散点图:

a) 两个端元、 δ 值差异明显时:以元素浓度或浓度倒数为横坐标,同位素 δ 值为纵坐标;

b) 三个及以上端元时：以两种元素浓度比值为横坐标，同位素 δ 值为纵坐标；

c) 铅同位素：以 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为横坐标、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标，或采用其他同位素丰度比值组合；

d) 汞同位素：以质量分馏 δ 值（如 $\delta^{202}\text{Hg}$ ）为横坐标、非质量分馏 Δ 值（如 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ）为纵坐标；

e) 多元同位素体系：以不同元素的同位素 δ 值分别为横、纵坐标。

5.6.2.3 同位素特征信息获取

在二维散点图上标示受损区环境样品和不同端元数据点的分布范围，根据数据点的分布情况和接近程度，判定受损区环境样品中污染物与潜在污染源的同源性：

a) 受损区环境样品数据点在两端元间呈线性（横坐标为浓度倒数）或双曲线（横坐标为元素浓度）趋势时，表明这两个端元均为污染来源；

b) 受损区环境样品数据点呈离散分布，且位于以三个（或多个）端元为顶点的三角形（或多边形）区域内时，表明这些端元均为污染来源；

c) 铅同位素体系中，受损区环境样品在多个端元间呈现线性趋势时，表明这些端元均为污染来源；

d) 不存在上述规律时，表明污染不主要来源于这些端元，需重新审视潜在污染源清单。

5.6.3 污染源贡献率计算

5.6.3.1 PMF 模型贡献率计算

PMF 模型在计算中直接输入重金属元素质量浓度数据，可直接计算得

到各污染源对土壤重金属的源贡献结果（ $\mu\text{g/kg}$ 或 mg/kg ）和贡献分担率（%）。还可将 G 矩阵（源贡献矩阵）与重金属元素质量浓度进行多元线性拟合，进一步细化各污染源的贡献比例。

5.6.3.2 金属同位素贡献率计算

基于同位素质量平衡原理，建立 n 个端元（ $n \geq 2$ ）的贡献率统一计算模型：

设受污染区样品有 n 个潜在污染来源（端元），各端元对该样品的贡献率为 f_i （ $i = 1, 2, \dots, n$ ），满足以下基本方程：

$$\sum_{i=1}^n f_i = 1 \quad (\text{质量守恒约束, } f_i \geq 0)$$

$$\sum_{i=1}^n f_i \cdot R_i = R_s \quad (\text{同位素组成守恒})$$

式中： R_s 为受污染区样品的同位素特征值（ δ 值或同位素丰度比值）， R_i 为第 i 个端元的同位素特征值。当利用 m 种同位素（ $m \geq 1$ ）进行联合约束时，第二个方程为 m 维联立方程。

模型求解方法取决于端元数 n 与同位素约束条件数 m 的关系：

a) $n \leq m + 1$ 时，方程组有唯一解或最小二乘解，可直接求解（如 $n=2$ 、 $m=1$ 的经典二元混合模型闭合解： $f_1 = (R_2 - R_s) / (R_2 - R_1)$ ， $f_2 = 1 - f_1$ ）；

b) $n > m + 1$ 时，方程组为欠定系统，采用基于马尔可夫链蒙特卡洛（MCMC）采样的贝叶斯混合模型（如 MixSIAR、SIAR 等）求解各端元贡献率的概率分布，取概率密度最大值为贡献率，以分位数区间表示不确定度。

铅同位素计算时， R_s 、 R_i 以同位素丰度比值（ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 等）代入。汞同位素计算时，可引入非质量分馏 Δ 值（ $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 等）作为

额外的同位素约束维度，提高多源解析能力。

对各端元不同平行样品数据取平均值后代入模型，以各采样点位贡献率的均值作为该端元的最终贡献度。

5.6.4 综合判定

综合判定是在 PMF 模型和金属同位素两种方法溯源结果的基础上，结合信息调查和专家经验进行的最终溯源结论确认。综合判定包括溯源结果比对和专家评定两个环节。

5.6.4.1 溯源结果比对

将 PMF 模型溯源结果与金属同位素溯源结果进行系统比对，比对内容包括：

- a) 污染源类型比对：两种方法识别出的污染源类型是否一致；
- b) 污染源数量比对：两种方法识别出的主要污染源数量是否一致；
- c) 贡献率比对：两种方法计算的各污染源贡献比例偏差是否在可接受范围内。

当 PMF 方法识别的污染源类型与金属同位素方法识别的端元类型基本一致，且各主要污染源贡献率偏差在 $\pm 30\%$ 以内时，判定两种方法溯源结果一致，以两种方法贡献率的均值作为定量溯源结论。当结果不一致时，按照数据质量复核、信息调查复核、补充监测、重新分析的顺序进行处理（参见第 5 章工作流程），直至结果趋于一致。

当仅采用 PMF 单一方法溯源时，通过 Bootstrap 误差评估（因子匹配率不低于 80%）、Q 值检验（Q 计算值/Q 理论值在 85%~115%范围内）和源谱特征现场核查等方式加强结果验证。

5.6.4.2 专家评定

在定量溯源结果的基础上，组织相关领域专家（环境地球化学、土壤学、环境监测、水文地质、行业工艺等）对溯源过程和结论进行综合评定。专家评定重点审查以下方面：

a) 信息调查结论的可靠性：污染成因类型研判依据是否充分，潜在污染源清单是否完整，有无遗漏重要污染源；

b) 数据质量的可信度：采样布点方案是否合理，样品数量和代表性是否满足统计学要求，分析测试质量保证与质量控制数据是否合格；

c) 模型结果的合理性：PMF 因子识别为具体污染源类的地球化学依据是否充分，同位素端元特征值是否具有代表性和区分度；

d) 结论与实际的一致性：溯源结论是否与信息调查掌握的污染源分布、排污历史和污染物迁移路径等事实相符，是否存在与客观证据明显矛盾之处；

e) 不确定度评估：各污染源贡献率的不确定度是否在可接受范围内，溯源结论的置信度是否满足管理决策需求。

专家组根据审查结果，给出"同意溯源结论"、"建议补充完善后确认"或"建议重新溯源"的评定意见。对于"建议补充完善"的情形，明确补充内容和工作要求。

5.6.4.3 综合判定结论

综合判定结论应综合溯源结果比对和专家评定意见形成：

a) 两种方法结果一致且专家评定同意时，确认为最终溯源结论；

b) 两种方法结果一致但专家评定提出质疑时，针对质疑问题补充论证

或补充监测，经专家复评同意后确认；

c) 两种方法结果不一致时，按 8.4.1 处理直至结果一致，再经专家评定确认；

d) 仅采用 PMF 单一方法时，须经专家评定同意后方可确认为最终溯源结论。

最终溯源结论明确列出：主要污染源类型及各污染源贡献比例（含不确定度范围）、溯源结论的置信度等级、主要不确定性来源及尚需进一步查证的问题。

5.7 报告编制

耕地土壤重金属污染溯源工作完成后，编制《耕地土壤重金属污染溯源分析报告》。报告内容涵盖信息调查、布点采样与测试分析、溯源分析全过程，具体要求参见附录 C。

附件一 总结性报告

本指南是一项技术指导性文件，主要针对当前耕地土壤重金属污染治理中普遍存在的“污染来源不清、特征不明、过程不明”等突出问题，指导有关单位规范开展污染溯源工作。指南适用于耕地土壤中铅、镉、汞、锌、铜、铬、锑等典型重金属污染，采用多种方法联合开展来源解析的情形，也可为灌溉水、大气沉降物等其他介质的重金属溯源提供参考。指南明确了从污染成因初步研判、污染状况调查、污染源定性识别、污染源定量解析到综合校核与不确定性分析的全流程技术规范，并给出了不同污染源贡献比例的具体计算方法，为精准治污和风险管控提供了科学依据。

在技术路线上，本指南突破单一方法的局限，提出了多方法联用体系。首先通过资料收集与现场勘察初步研判污染成因；继而开展系统的土壤、农产品及潜在污染源样品采集与测试，掌握重金属含量与空间分布；然后综合运用相关性分析、主成分分析和空间分析等手段进行污染源定性识别；在此基础上联合应用正定矩阵因子分解（PMF）模型与金属同位素示踪技术，实现污染源的定量解析和贡献率计算；最后通过多方法结果比对与不确定性分析，形成科学可靠的溯源结论。该技术体系既包含了低成本的普适性方法，也纳入了高精度的同位素精准示踪技术，实现了定性识别与定量解析相结合、效率与准确性相平衡。

本指南的实施将有效推动土壤环境管理从“被动治理”向“主动预防”转变，为行政管理和司法举证提供统一的技术支撑，显著提升溯源效率和资金使用效益。需要说明的是，指南涉及的同位素分析技术对仪器设备和人

员专业水平要求较高，且分析成本相对昂贵，建议在实际工作中按照分级溯源的思路合理选择技术组合，优先采用定性识别和 PMF 模型等方法，必要时再引入同位素技术进行精准确证。本指南为首次发布，尚有许多不完善之处，建议在各地实践中不断积累案例、跟踪技术发展、广泛收集反馈，适时进行修订完善，逐步形成更加成熟的重金属同位素溯源技术标准体系。

附件二 修改说明

表附 1 意见汇总表

序号	意见	采纳情况	修改情况
1	标准文本前言部分要根据规范写	采纳	前言部分按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》要求补充
2	规范性引用文件按顺序排列	采纳	规范性引用文件按顺序整理
3	缺乏标准制定原则	采纳	标准文本中增加了总则，明确了标准制定原则
4	正文部分不能有悬置段	采纳	对标准全文进行了修改，避免出现悬置段
5	样品布点、采集和测试等需要详细表述	采纳	因溯源涉及的样品类型多，在文本中分别对不同类型的样品采集和测试等通过引用不同的已发布标准来约束
6	文本规定的溯源流程整体较大，不够细	采纳	对标准文本进行了梳理，并明确细化了溯源流程，流程包括：污染成因初步研判、污染状况调查、污染源定性识别、污染源定量解析、综合解析与结果校核、不确定性分析

附录 A

(资料性附录)

信息调查推荐资料清单

信息调查阶段推荐收集的资料类型及具体内容见表 A.1。

表 A.1

序号	资料类别	具体内容	主要来源
1	自然地理	地形地貌图、气象数据（风向风速、降雨量）、水文水系分布图、土壤类型图	自然资源部门、气象部门
2	土地利用	土地利用现状图、耕地分布图、历史土地利用变化资料、种植结构和灌溉方式	农业农村部门、自然资源部门
3	社会经济	行政区划图、人口分布、主要产业类型和布局	统计部门
4	工矿企业	企业清单（含在产和关停）、行业类型、生产规模、排污许可证信息、废气废水排放数据、运行时段	生态环境部门、企业环境信息公开
5	固废和尾矿	尾矿库分布图、废渣堆存点清单、固废类别和数量、“三防”措施情况	生态环境部门、应急管理部门
6	环境监测	区域土壤环境质量监测数据（长时序）、农产品重金属含量监测数据、大气沉降监测数据、地表水和地下水水质监测数据	生态环境部门、农业农村部门
7	农业投入品	化肥种类和施用量、有机肥来源和施用量、农药使用记录、农用污泥施用记录、灌溉水源和水质	农业农村部门、农户调查
8	历史污染事件	环境污染事故记录、群众投诉举报信息、环保督察反馈问题	生态环境部门
9	遥感影像	历史遥感影像数据（不同年份对比）、无人机航拍影像	自然资源部门、生态环境部门

附录 B

(资料性附录)

PMF 模型计算数据记录表

PMF 模型计算过程中记录的主要参数和结果见表 B.1。

表 B.1

记录项目	记录内容
采样地点	
采样日期和时间	
土壤类型	
样品数量	
重金属元素种类和数量	
数据剔除情况	
不确定度计算方法	
重金属元素计算权重	
基础计算：因子个数	
基础计算：计算次数	
基础计算：Seed 值	
基础计算：Q 理论值/Q 计算值/Q 修正值	
基础计算：是否收敛	
基础计算：误差评估方法及结果	
旋转计算：Fpeak 参数	
旋转计算：旋转后误差评估结果	
源类识别：因子 1	
源类识别：因子 2	
源类识别：因子 3	
源类识别：因子 N...	
各污染源贡献率 (%)	
Bootstrap 匹配率	
备注	

附 录 C

(资料性附录)

溯源分析报告编制要求

C.1 工作背景

阐述溯源工作任务的来源、目标、区域范围及受污染耕地的基本信息，包括地理位置、面积、主要种植作物、超标重金属种类和超标程度等。描述调查区域周围的自然环境特征、环境质量状况和潜在污染源基本情况。

C.2 工作概况

C.2.1 工作目标：明确本次溯源工作的主要目标。

C.2.2 工作依据：列出溯源工作所依据的法律法规、标准规范和技术文件。

C.2.3 工作程序：给出本次溯源工作的技术路线图，明确各阶段的工作流程和衔接关系。

C.3 信息调查结果

详细说明信息调查的方法、过程和主要结论，包括：收集的资料类型和数量、现场查勘的路线和点位、访谈对象和关键信息、污染成因类型的判定依据和结论、潜在污染源核实情况及清单。

C.4 布点采样与测试分析

C.4.1 布点方案：说明采样范围确定依据、点位布设原则和方案、点位数量和各类型分布。

C.4.2 样品采集与测试：描述样品采集、保存、运输和实验室测试的全过程，列出样品信息表。

C.4.3 质量控制：阐述全流程质量保证与质量控制措施及结果（空白样、平

行样、标准物质结果）。

C.4.4 测试结果：以表格形式给出所有样品的重金属浓度测定结果和同位素组成测定结果。

C.5 PMF 溯源分析过程及结论

详细描述 PMF 模型数据准备、参数设置、数据检验和优化过程、模型运行结果。以图表形式展示因子源谱（F 矩阵）和因子贡献（G 矩阵）结果，说明各因子识别为具体污染源类的依据。给出各污染源的贡献率，并评估模型误差。

C.6 金属同位素溯源分析过程及结论

详细描述同位素特征信息提取结果、数据制图方法、污染源同位素特征对比分析过程。以二维散点图等形式展示受损区样品与不同端元的同位素组成对比。给出基于同位素数据的同源性判定结论和各污染源贡献度计算结果。

C.7 两种方法比对与综合判定

对比 PMF 方法和金属同位素方法的溯源结果，说明两种方法识别的污染源类型、数量和贡献率的一致性 or 差异性。按照本文件 8.4 节的综合判定规则，经专家评定后给出最终溯源结论。如两种方法结果不一致，说明处理过程和最终判定依据。

C.8 结论与建议

总结溯源结论，明确主要污染来源及贡献比例，提出耕地土壤重金属污染源头管控和治理修复的对策建议。

C.9 附件

提供溯源相关的图表、数据和文件，包括但不限于：区域地形图、遥感影像图、水文地质图、采样点位分布图、现场照片、调查记录表和访谈记录、样品检测报告、模型输入输出数据文件、参考文献及其他支撑资料。

参 考 文 献

- [1] Jiang HH, Cai LM, Wen HH, et al. Characterizing pollution and source identification of heavy metals in soils using geochemical baseline and PMF approach[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 6460.
- [2] Cao J, Guo J, Shi H, et al. Sources apportionments of heavy metal(loid)s in soils based on positive matrix factorization (PMF) and lead isotope fingerprinting [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 395: 127986.
- [3] Zeng T, Ma L, Li Y, et al. Source apportionment of soil heavy metals with PMF model and Pb isotopes in an intermountain basin of Tianshan Mountains, China[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 19429.
- [4] 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.
- [5] Kuerban M, Maihemuti B, Waili Y, et al. Ecological risk assessment and source identification of heavy metal pollution in vegetable bases of Urumqi, China, using the positive matrix factorization (PMF) method[J]. PLOS ONE, 2020, 15(4): e0230191.
- [6] CAO J H, GUO J, SHI H D, et al. Sources apportionments of heavy metal(loid)s in soils based on positive matrix factorization (PMF) and lead isotope fingerprinting[J]. Journal of Environmental Management, 2025, 395: 127986.

- [7] ANTILA P, PAATERO P, TAPPER U, et al. Application of positive matrix factorization to source apportionment: results of a study of bulk deposition chemistry in Finland[J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(12): 1705-1718.
- [8] Hopke P K. A guide to positive matrix factorization[R]. Potsdam, NY: Clarkson University, Department of Chemistry, 2000.
- [9] 闫颖, 张晓文, 郭波莉. 铅-镉-锌-汞稳定同位素在重金属污染源解析中的研究进展 [J] . 环境化学, 2020, 39 (10) : 2712-2721.
- [10] CHEN J B, LOUVAT P, CAILLARDET J, et al. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2009. 259(3/4) : 120-130.
- [11] WANG L, JIN Y, WEISS D J, et al. Possible application of stable isotope compositions for the identification of metal sources in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124812.
- [12] CLOQUET C, CARIGNAN J, LIBOUREL G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8): 2525-2530.
- [13] Facchinelli, A., et al. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. Environment International, 27(4), 359-367.
- [14] Watson, J.G. (1984). Overview of receptor model principles. Journal of the Air Pollution Control Association, 34(6), 619-623.
- [15] Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative

factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1), 23-35.

[16] Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine Learning*, 45(1), 5-32.

[17] Goovaerts, P. (1997). *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford University Press.

[18] Watson, J.G. (1984). Overview of receptor model principles. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34(6), 619-623.

[19] Komárek, M., et al. (2008). lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environmental Pollution*, 154(3), 331-347.

[20] ALLOWAY B J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*[M]. 3rd ed. Dordrecht: Springer, 2013.

[21] Reimann, C., & Filzmoser, P. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. *Environmental Geology*, 39(9), 1001-1014.

[22] DAVIS J C. *Statistics and data analysis in geology*[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 2002: 112-145.

[23] Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2002). Factor analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, 17(3), 185–206.

[24] Reimann, C., & de Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[25] THURSTON G D, SPENGLER J D. A quantitative assessment of

source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston[J]. Atmospheric Environment , 1985, 19(1): 9-25.

[26] 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.