第 14 卷 第 20 期 2014 年 7 月
1671—1815(2014)20-0144-08

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 14 No. 20 Jul. 2014
ⓒ 2014 Sci. Tech. Engrg.

环境科学

# 基于分式析因设计(分辨度Ⅳ)的沉积物中镉与多种污染物竞争吸附规律

马端超[1] 高子亭[2] 程冰川[3] 赵文晋[1]* 王 檬[3] 李 鱼[3]

(吉林大学环境与资源学院[1],实验室与设备管理处[2],长春 130012;
华北电力大学资源与环境研究院[3],北京 102206)

**摘 要** 为揭示重金属(铅、锌、铜、镍、镉)与农药(阿特拉津、马拉硫磷、扑草净、晶体乐果、甲霜灵)在沉积物中共存时的复合污染规律,以镉为目标污染物,采用由 BP 神经网络模型预测的部分折叠实验及区组辅助的分辨度为Ⅳ的 210-5 分式析因设计,研究上述污染物因子的浓度主效应以及其二阶交互效应对目标污染物在沉积物上吸附的影响。研究发现,对分辨度为Ⅳ的 210-5 分式析因设计追加低水平部分折叠实验设计,可有效区分与目标污染物镉有关的二阶交互效应别名;其中,对镉在沉积物上的吸附有显著促进作用的主效应因子依次为:镉、镍;二阶交互效应依次为:镉×晶体乐果、镉×阿特拉津、铜×镉、镉×镍、马拉硫磷×晶体乐果、锌×铅、铜×铅。具有抑制影响的主效应因子依次为:铅、马拉硫磷;二阶交互效应依次为:锌×马拉硫磷、阿特拉津×马拉硫磷、镍×马拉硫磷、镉×马拉硫磷、铅×镉、镉×扑草净、铜×锌、铅×阿特拉津、锌×镉。镉的浓度主效应对镉在沉积物上的吸附的协同作用贡献率达到 23.60%,而马拉硫磷的浓度主效应及其参与的二阶交互效应对镉吸附能力的拮抗作用贡献率达到 22.67%。此外,与追加低水平部分折叠实验设计前相比较,对目标污染物在沉积物上吸附影响的协同作用贡献率由 66.44% 降低到 57.49%,而拮抗作用贡献率由 33.56% 增加到 42.51%,说明无别名结构的污染物二阶交互效应对目标污染物的复合污染不容忽视。

**关键词** 镉 重金属 农药 沉积物 复合污染 分式析因设计

**中图法分类号** X132; **文献标志码** A

由人类生产活动产生的重金属和农药被大量排放到环境中并积累,不但会对大气、水及土壤造成污染,还将危害动植物及人类健康[1,2]。上述两类污染物除了自身对环境的污染,还会通过它们之间的交互作用改变彼此环境行为和生态毒性,从而进一步污染环境,形成复合污染。进入到自然环境中的污染物随着环境的不断变化而在某一环境介质内部或不同环境介质间进行迁移转化,复合污染效应的存在又会使污染物的迁移转化途径及生物效应发生转变[3],导致农药与重金属等污染物间的复合污染成为长期被关注的重点问题之一。

表层沉积物能从水环境中富集多种重金属、农药等污染物,是水环境中众多污染物质的源和汇[4]。因此重金属和农药在水-沉积物环境中的吸附行为成为了国内外学者的重点研究问题,包括对不同地域沉积物上农药和重金属含量研究、沉积物吸附污染物的机理分析[5—8]、复合污染情况下沉积物对污染物的吸附机理分析[9—11]等。

重金属镉是人体不需要的元素,被认为是高毒性金属,它主要由人类活动产生,进入到自然界[12]。镉具有残留时间长,能蓄积,隐藏性和不可逆性等特点,可以通过食物链进人人体,危害人类健康[13]。镉被美国毒物管理委员会(ATSDR)列为第 6 位危害人体健康的有毒物质,国际抗癌联盟(UICC)1987 年将镉定为Ⅱ级致癌物,1993 年被修订为Ⅰ级致癌物[14]。镉能溶于水体中或富集于沉积物,从而成为各种水生食物链的污染源。世界卫生组织(WHO)确定镉为优先研究的食品污染物,联合国环境规划署提出 12 种具有全球性意义的危险化学物质,镉被列为首位,有关镉的研究受到了广泛关注[15]。

由于自然界中污染物种类繁多,其间的复合污染机理异常复杂,为了有效探究多个因子或多种实验因素间的交互作用,通常采用析因设计、正交设计、中心复合设计等方法[16]。王檬等曾运用分辨度Ⅲ的分式析因设计研究锌与多种污染物在沉积物上的复合污染规律,并通过完全折叠实验及区组设计辅助解决了主效应与二阶交互效应之间的别名结构,但无法对存在别名结构的二阶交互效应做出很好的区分[17]。为进一步消除二阶交互效应之间的别名结构,本文拟在已有的分辨度Ⅳ分式析因设计

2014 年 2 月 28 日收到 国家自然科学基金(50879025)资助

第一作者简介:马端超(1989—),男,汉族,硕士研究生。研究方向:环境规划与管理。E-mail:madc331@gmail.com。

*通信作者简介:赵文晋(1973—),男,汉族,博士,教授。研究方向:环境评价与规划。E-mail:zhaowj@jlu.edu.cn。

基础上,通过 BP 神经网络模型模拟部分折叠实验,结合区组化的方法研究铜、锌、铅、镉、镍重金属和阿特拉津、马拉硫磷、扑草净、晶体乐果、甲霜灵农药共存时对目标污染物镉在沉积物上吸附规律的影响,为全面揭示重金属和农药间的复合污染机理提供理论支持。

## 1　数据来源及部分折叠实验设计

### 1.1　分辨度为Ⅳ的分式析因实验设计数据来源

选取铜、锌、铅、镉、镍和阿特拉津、马拉硫磷、扑草净、晶体乐果、甲霜灵共十种污染物作为本文的研究因子,选取镉作为目标污染物因子,研究上述农药和重金属共存时,各因子浓度主效应和交互效应对目标污染物镉在沉积物上吸附的影响,其数据来源选自文献[17]。设计 $2^{10-5}$ 具有最小低阶混杂的分辨度为Ⅳ的分式析因实验,32 个处理为一个单元,并设置平行样,共 64 组处理,实验设计见表 1 的区组 1 部分。

Minitab 软件根据分式析因设计的原理对每个处理中阿特拉津、马拉硫磷、扑草净、晶体乐果、甲霜灵的浓度水平用铜、锌、铅、镉、镍间的恰当交互效应构成并以生成元的形式表示如下:阿特拉津 = 铜 × 锌 × 铅 × 镉,马拉硫磷 = 铜 × 锌 × 铅 × 镍,扑草净 = 铜 × 锌 × 镉 × 镍,晶体乐果 = 铜 × 铅 × 镉 × 镍,甲霜灵 = 锌 × 铅 × 镉 × 镍。

在忽略三阶及以上交互效应的情况下,所选用分辨度为Ⅳ的分式析因设计可以使各因子主效应之间以及主效应和二阶交互效应之间没有别名,别名是指求出的某一个效应估计值由不止一个二阶交互效应所决定。但二阶交互效应间会有别名,二阶交互效应的别名结构如下:铜 × 锌 = 晶体乐果 × 甲霜灵;铜 × 铅 = 扑草净 × 甲霜灵;铜 × 镉 = 马拉硫磷 × 甲霜灵;铜 × 镍 = 阿特拉津 × 甲霜灵;铜 × 阿特拉津 = 镍 × 甲霜灵;铜 × 马拉硫磷 = 镉 × 甲霜灵;铜 × 扑草净 = 铅 × 甲霜灵;铜 × 晶体乐果 = 锌 × 甲霜灵;铜 × 甲霜灵 = 锌 × 晶体乐果 = 铅 × 扑草净 = 镉 × 马拉硫磷 = 镍 × 阿特拉津;锌 × 铅 = 扑草净 × 晶体乐果;锌 × 镉 = 马拉硫磷 × 晶体乐果;锌 × 镍 = 阿特拉津 × 晶体乐果;锌 × 阿特拉津 = 镍 × 晶体乐果;锌 × 马拉硫磷 = 镉 × 晶体乐果;锌 × 扑草净 = 铅 × 晶体乐果;铅 × 镉 = 马拉硫磷 × 扑草净;铅 × 镍 = 阿特拉津 × 扑草净;铅 × 阿特拉津 = 镍 × 扑草净;铅 × 马拉硫磷 = 镉 × 扑草净;镉 × 镍 = 阿特拉津 × 马拉硫磷;镉 × 阿特拉津 = 镍 × 马拉硫磷。

### 1.2　追加因子镉的低水平部分折叠实验设计

尽管分辨度为Ⅳ的分式析因实验保证污染物因子主效应与二阶交互效应不存在别名结构,但二阶交互效应之间仍存在别名结构。为了区分二阶交互效应的别名,通常跟据二阶交互效应所涉及的主效应的显著程度与其他已知信息来对二阶交互效应的别名进行筛选,但这种做法会产生一定风险,尤其是当别名涉及的主效应均比较显著、并且为所关心的目标因子时,对别名的取舍会更加困难。

由于分式析因实验具有序贯性[16],因此在 $2^{10-5}$ 具有最小低阶混杂的分辨度为Ⅳ分式析因实验基础上,可在因子镉上追加部分折叠实验,用来分离与目标污染物镉有关的二阶交互效应别名。折叠设计是一种通过改变原实验因子水平而达到打破主效应和二阶交互效应间的别名联系的方法[16]。本文在分辨率为 IV 的分式析因实验基础上进行单因子折叠设计,即通过加入与原实验中某个因子符号相反的设计,可求得与该因子有关的二阶交互效应的估计量,而且不与其它二阶交互效应产生别名结构。

在所进行的补充实验设计中,对目标污染物因子镉取原设计的相反符号,只保留折叠后的低水平部分实验设计,并与原实验设计组合,这种折叠实验设计称为部分折叠(半折叠)实验设计[16]。通过部分折叠实验设计可以打破所有和目标污染物镉有关的二阶交互效应间的别名联系。此外,为了消除潜在的讨厌因子影响,将原实验设计与追加实验设计分为两个区组进行研究[16],见表 1。分式析因实验设计的区组会与污染物效应产生别名结构,但通过 Minitab 软件分析,与区组产生别名结构的效应都是三阶以上的高阶交互效应,在忽略三阶以上交互效应前提下,不会影响对本文因子效应的分析。

**表 1　沉积物同时吸附十种污染物的 $2^{10-5}$ 部分折叠分式析因实验设计**

**Table 1　The $2^{10-5}$ partially-folded fractional factorial design of ten pollutants adsorbed onto the sediments simultaneously**

| 顺序 | 区组 | 铜 | 锌 | 铅 | 镉 | 镍 | 阿特拉津 | 马拉硫磷 | 扑草净 | 晶体乐果 | 甲霜灵 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | 1 | −1 | −1 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 |
| 5 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 |
| 6 | 1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 |
| 7 | 1 | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | −1 |
| 8 | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | −1 |
| 9 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 |
| 12 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | 1 | −1 |

| 顺序 | 区组 | 铜 | 锌 | 铅 | 镉 | 镍 | 阿特拉津 | 马拉硫磷 | 扑草净 | 晶体乐果 | 甲霜灵 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 14 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 15 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 16 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 17 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 19 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 20 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 21 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 22 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 23 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 24 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 25 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 27 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 29 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 31 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 32 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 33 | 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 34 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 35 | 2 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 36 | 2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 37 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 38 | 2 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 39 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 40 | 2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 41 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 42 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 43 | 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 44 | 2 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 45 | 2 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 46 | 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 47 | 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 48 | 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |

在忽略三阶及以上交互效应前提下，因子镉上追加部分折叠实验设计，原分辨度为Ⅳ的分式析因设计中，有镉参与的二阶交互效应别名联系都被打破，意味着与目标污染物有关的二阶交互效应和与之产生别名结构的二阶交互效应均可以被独立地评估，解决了筛选二阶交互效应别名的问题。经过折叠后可供评估的二阶交互效应如下：铜×锌；铜×铅；铜×镉；铜×镍；铜×阿特拉津；铜×马拉硫磷；铜×扑草净；铜×晶体乐果；铜×甲霜灵；锌×铅；锌×镉；锌×镍；锌×阿特拉津；锌×马拉硫磷；锌×扑草净；铅×镉；铅×镍；铅×阿特拉津；铅×马拉硫磷；镉×镍；镉×阿特拉津；镉×马拉硫磷；镉×扑草净；镉×晶体乐果；镉×甲霜灵；镍×马拉硫磷；阿特拉津×马拉硫磷；马拉硫磷×扑草净；马拉硫磷×晶体乐果；马拉硫磷×甲霜灵。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基于 BP 神经网络模型的追加部分折叠实验预测

#### 2.1.1 BP 神经网络模型的建立及验证

在文献[17]分辨度为Ⅳ的分式析因实验 64 组响应值基础上，运用 BP 神经网络模型对目标污染物镉的低水平部分折叠实验设计响应值进行预测。预测工作采用前向反馈的 3 层 BP 神经网络模型，将按照分辨度为Ⅳ的分式析因实验设计所测得的 64 组沉积物对镉的吸附量响应值[17]随机分为训练集和验证集两组，其中 48 组数据(75%)用于神经网络模型训练，其余 16 组(25%)对模型预测结果进行验证。经多次模拟，最终确定 BP 模型最优化结构为 10-4-1，在满足网络训练可以收敛到所设目标误差的前提下，选取最小目标误差为 0.002。在对数据进行归一化处理后，采用 Levenberg-Marquardt 算法对模型进行训练，经过 6 步训练，模型达到目标误差，训练过程如图 1 所示。

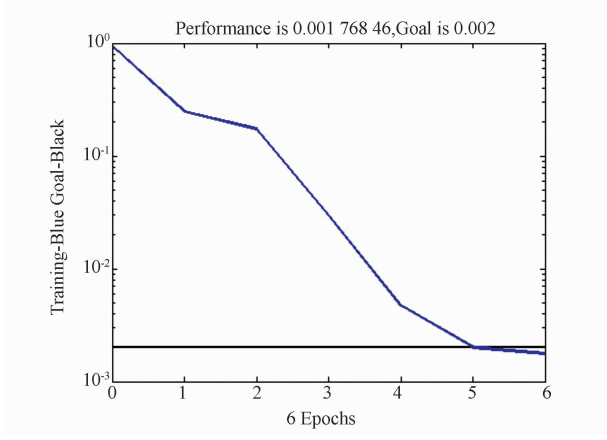



图 1 BP 模型训练过程

Fig. 1 Training process of BP model

训练完毕后，用此模型对验证集的响应值进行预测，并与实测值进行对比，见表 2。

**表 2 验证集镉吸附量实测值与预测值对比**

**Table 2 The measured and predicted values of cadmium adsorption capacity of the validation set**

| 组数 | 实验值/(mg·g$^{-1}$) | 预测值/(mg·g$^{-1}$) | 相对误差/% |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.782 26 | 0.738 86 | 5.55 |
| 2 | 0.867 12 | 0.818 55 | 5.60 |
| 3 | 0.681 4 | 0.681 4 | 0.00 |
| 4 | 2.331 98 | 2.137 5 | 8.34 |
| 5 | 2.010 76 | 1.996 36 | 0.72 |
| 6 | 2.575 64 | 2.547 25 | 1.10 |
| 7 | 1.184 4 | 1.091 0 | 7.89 |
| 8 | 1.807 2 | 1.663 4 | 7.96 |

| 组数 | 实验值/(mg·g$^{-1}$) | 预测值/(mg·g$^{-1}$) | 相对误差/% |
|---|---|---|---|
| 9 | 2.263 49 | 2.215 41 | 2.12 |
| 10 | 1.039 06 | 0.991 55 | 4.57 |
| 11 | 1.117 6 | 1.099 3 | 1.64 |
| 12 | 1.771 94 | 1.784 33 | 0.70 |
| 13 | 0.978 72 | 0.952 56 | 2.67 |
| 14 | 1.308 5 | 1.233 9 | 5.70 |
| 15 | 2.828 6 | 2.828 6 | 0.00 |
| 16 | 2.442 8 | 2.388 7 | 2.21 |

实测值与预测值的相关性分析如图 2 所示。

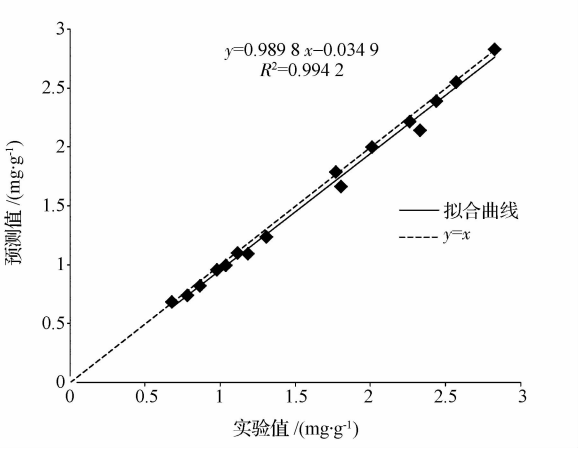



图 2　验证集镉吸附量实验值与预测值的相关性分析

Fig. 2　Relativity between experimental and predicted values in of cadmium adsorption capacity of the validation set

经验证,16 组验证样本的神经网络模型模拟值与实测值相关系数 $R^2$ 为 0.994 2(>0.90),Nash-Suttcliffe 模拟效率系数 NSC 为 0.988 6(>0.90),平均相对偏差为 3.55%,表明神经网络模型模拟结果准确度较高,模型模拟结果可靠。

2.1.2　镉的低水平部分折叠实验响应值预测

由于 BP 神经网络模型训练效果理想,模型预测能力良好,运用此模型预测镉的低水平部分折叠实验响应值,预测数据见表 3。

**表 3　镉的低水平部分折叠实验设计响应值预测**

**Table 3　The predicted results of partial fold-over design**

| 组数 | 镉吸附量预测值/(mg·g$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| | Ⅰ | Ⅱ | 平均值 |
| 1 | 1.251 8 | 1.246 2 | 1.249 0 |
| 2 | 0.880 2 | 0.861 7 | 0.871 0 |
| 3 | 1.636 9 | 1.632 7 | 1.634 8 |
| 4 | 1.430 1 | 1.425 1 | 1.427 6 |
| 5 | 0.308 7 | 0.309 4 | 0.309 1 |
| 6 | 0.540 0 | 0.540 0 | 0.540 0 |
| 7 | 2.022 2 | 2.018 5 | 2.020 4 |
| 8 | 2.332 0 | 2.327 8 | 2.329 9 |
| 9 | 1.016 4 | 1.021 7 | 1.019 1 |
| 10 | 1.895 9 | 1.893 1 | 1.894 5 |
| 11 | 1.144 4 | 1.147 1 | 1.145 8 |
| 12 | 2.350 5 | 2.352 1 | 2.351 3 |
| 13 | 0.736 8 | 0.738 6 | 0.737 7 |
| 14 | 1.092 4 | 1.087 7 | 1.090 1 |
| 15 | 0.721 2 | 0.718 6 | 0.719 9 |
| 16 | 0.769 2 | 0.774 2 | 0.771 7 |

预测值与实测值共同构成了部分折叠实验及区组辅助的分辨度为Ⅳ的 $2^{10-5}$ 分式析因设计的响应值,共 96 组(表 1)。

## 2.2　污染物因子主效应和二阶交互效应对目标污染物镉的影响

2.2.1　固定效应模型的选择及适合性检验

根据文献[17]的分析方法,运用固定效应模型对污染物因子主效应及二阶交互效应进行方差分析。首先利用 Minitab 软件包中的残差分析模块对模型进行适合性检验,由图 3 可知,残差的正态概率图和直方图,没有偏离正态分布的异常点出现,因此满足模型的正态性假设要求;依时间序列的残差图,没有出现正残差或负残差现象,表明模型不存在违反独立性的假定;残差与拟合值的关系图,未发现残差与拟合值有任何明显的模式,因此满足方差的齐性假设,模型是适合的[17]。

2.2.2　模型模拟分析及结论

(1)模型显著影响因子的筛选及分析。

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下,通过各污染物因子浓度主效应和二阶交互效应对镉吸附量的影响进行效应估计和方差分析,筛选出具有显著影响的因子,方差分析见表 4,污染物因子浓度主效应和二阶交互效应估计值见表 5。

**表 4　各污染物因子浓度对镉吸附量影响的主效应及二阶交互效应方差分析**

**Table 4　Analysis of variance of the main effect and the second-order effect of the pollutant facts concentrations affecting cadmium in the sorption of heavy metals and pesticide system**

| 来源 | 自由度 | SeqSS | AdjMS | *F* | *P* |
|---|---|---|---|---|---|
| 主效应 | 10 | 26.626 3 | 2.568 4 | 39.31 | 0.000 |
| 二阶交互效应 | 30 | 12.022 0 | 0.400 7 | 6.13 | 0.000 |
| 残差误差 | 54 | 3.528 0 | 0.065 3 | | |
| 失拟 | 6 | 3.219 0 | 0.536 5 | 83.34 | 0.000 |
| 纯误差 | 48 | 0.309 0 | 0.006 4 | | |
| 合计 | 95 | 45.626 3 | | | |

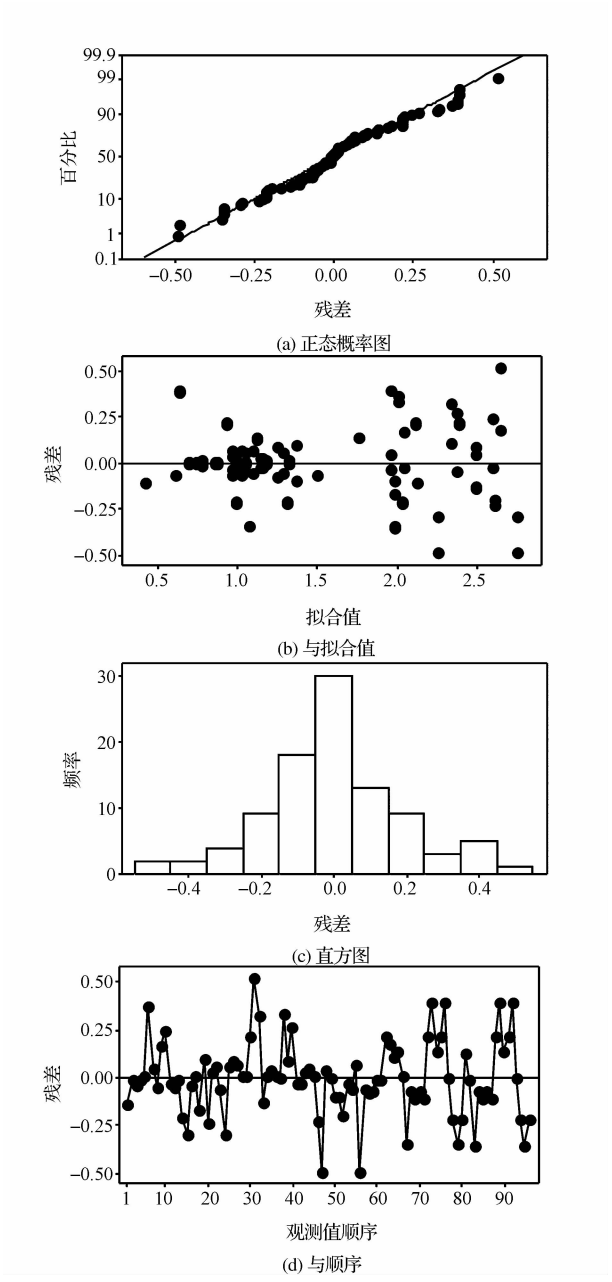



图 3 沉积物同时吸附十种污染物的固定效应模型适合性检验

Fig. 3 The fit test of the model of ten pollutants adsorbed onto the sediments simultaneously

由表 4 的方差分析结果显示,主效应与二阶交互效应的 $P$ 值都比显著性水平 0.05 要低很多,说明本文研究的十种因子浓度主效应和二阶交互效应整体上对镉在沉积物上的吸附具有显著影响。此外,在追加部分折叠实验前,分辨度为Ⅳ的分式析因实验设计中,对响应值有显著影响的二阶交互效应别名需要进行筛选,如表 4 中,显著性水平低于 0.005 的二阶交互效应别名结构——锌 × 马拉硫磷 = 镉 × 晶体乐果、镉 × 阿特拉津 = 镍 × 马拉硫磷、镉 × 镍 = 阿特拉津 × 马拉硫磷、锌 × 镉 = 马拉硫磷 × 晶体乐

**表 5 各污染物因子浓度对镉吸附量影响的主效应及二阶交互效应估计值**

**Table 5 The estimates of the main effect and the second-order effect of the pollutant facts concentrations affecting cadmium in the sorption of heavy metals and pesticide system**

| 项 | 效应 | 系数(已编码) | 系数(未编码) | 系数标准误差 | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 常量 | | 1.759 8 | 0.868 5 | 0.031 95 | 0.000 |
| 区组 | | −0.100 9 | −0.100 9 | 0.031 95 | 0.003 |
| 铜 | 0.066 2 | 0.033 1 | −0.012 2 | 0.031 95 | 0.305 |
| 锌 | 0.105 9 | 0.052 9 | 0.009 1 | 0.031 95 | 0.103 |
| 铅 | −0.244 5 | −0.122 3 | −0.003 3 | 0.031 95 | 0.000 |
| 镉 | 1.207 9 | 0.603 9 | 0.003 9 | 0.031 95 | 0.000 |
| 镍 | 0.136 1 | 0.068 1 | −0.000 3 | 0.031 95 | 0.038 |
| 阿特拉津 | 0.111 2 | 0.055 6 | 0.014 2 | 0.031 95 | 0.088 |
| 马拉硫磷 | −0.163 2 | −0.081 6 | 0.085 4 | 0.031 95 | 0.013 |
| 扑草净 | 0.013 7 | 0.006 8 | −0.011 1 | 0.031 95 | 0.831 |
| 晶体乐果 | 0.052 2 | 0.026 1 | −0.076 8 | 0.031 95 | 0.418 |
| 甲霜灵 | 0.101 8 | 0.050 9 | 0.014 1 | 0.031 95 | 0.117 |
| 铜 × 锌 | −0.160 4 | −0.080 2 | $-3.960\,6\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.005 |
| 铜 × 铅 | 0.139 1 | 0.069 5 | $3.433\,5\times10^{-5}$ | 0.03195 | 0.015 |
| 铜 × 镉 | 0.257 3 | 0.128 6 | $6.352\,7\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.000 |
| 铜 × 镍 | 0.077 2 | 0.038 6 | $1.905\,5\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.169 |
| 铜 × 阿特拉津 | 0.040 4 | 0.020 2 | $5.979\,1\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.469 |
| 铜 × 马拉硫磷 | 0.031 4 | 0.015 7 | $4.653\,5\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.625 |
| 铜 × 扑草净 | 0.079 2 | 0.039 6 | 0.000 1 | 0.027 67 | 0.158 |
| 铜 × 晶体乐果 | −0.053 4 | −0.026 7 | $-7.908\,2\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.339 |
| 铜 × 甲霜灵 | 0.088 0 | 0.044 0 | 0.000 1 | 0.031 95 | 0.174 |
| 锌 × 铅 | 0.146 7 | 0.073 4 | $3.623\,3\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.010 |
| 锌 × 镉 | −0.130 7 | −0.065 4 | $-3.227\,7\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.046 |
| 锌 × 镍 | 0.058 8 | 0.029 4 | $1.451\,6\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.293 |
| 锌 × 阿特拉津 | 0.035 4 | 0.017 7 | $5.250\,9\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.525 |
| 锌 × 马拉硫磷 | −0.308 6 | −0.154 3 | $-4.571\,5\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.000 |
| 锌 × 扑草净 | 0.052 6 | 0.026 3 | $7.797\,8\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.346 |
| 铅 × 镉 | −0.184 2 | −0.092 1 | $-4.547\,9\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.006 |
| 铅 × 镍 | −0.056 1 | −0.028 0 | $-1.385\,0\times10^{-5}$ | 0.027 67 | 0.315 |
| 铅 × 阿特拉津 | −0.133 6 | −0.066 8 | $-1.979\,0\times10^{-4}$ | 0.027 67 | 0.019 |
| 铅 × 马拉硫磷 | 0.108 8 | 0.054 4 | 0.000 2 | 0.031 95 | 0.095 |
| 镉 × 镍 | 0.210 9 | 0.105 4 | $5.206\,4\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.002 |
| 镉 × 阿特拉津 | 0.274 9 | 0.137 5 | 0.000 4 | 0.031 95 | 0.000 |
| 镉 × 马拉硫磷 | −0.206 5 | −0.103 2 | $-3.059\,2\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.002 |
| 镉 × 扑草净 | −0.161 5 | −0.080 8 | $-2.393\,1\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.014 |
| 镉 × 晶体乐果 | 0.372 1 | 0.186 1 | 0.000 6 | 0.031 95 | 0.000 |
| 镉 × 甲霜灵 | −0.066 5 | −0.033 2 | $-9.847\,0\times10^{-5}$ | 0.031 95 | 0.303 |
| 镍 × 马拉硫磷 | −0.219 4 | −0.109 7 | $-3.249\,7\times10^{-4}$ | 0.031 95 | 0.001 |
| 阿特拉津 × 马拉硫磷 | −0.260 8 | −0.130 4 | −0.002 3 | 0.031 95 | 0.000 |
| 马拉硫磷 × 扑草净 | 0.107 3 | 0.053 6 | 0.001 0 | 0.031 95 | 0.099 |
| 马拉硫磷 × 晶体乐果 | 0.197 3 | 0.098 6 | 0.001 8 | 0.031 95 | 0.003 |
| 马拉硫磷 × 甲霜灵 | −0.068 6 | −0.034 3 | $-6.097\,3\times10^{-4}$ | 0.031 95 | 0.288 |

注:加粗项为显著性水平低于 0.005 的主效应或二阶交互效应。

果,通常做法是根据因子主效应的显著程度,以及对因子的关心程度,经过筛选,只保留一个二阶交互效应,即上面几组别名结构经筛选后,镉×晶体乐果、镉×阿特拉津、镉×镍、锌×镉将予以保留;因为它们都有因子镉参与,因子镉不但主效应显著,还是目标污染物,而经筛选后锌×马拉硫磷、镍×马拉硫磷、阿特拉津×马拉硫磷、马拉硫磷×晶体乐果将被剔除,虽然这些二阶交互效应中也包含了主效应显著的因子如马拉硫磷和镍[17]。未追加部分折叠实验设计的弊端在于,对于一个别名结构,比如锌×马拉硫磷=镉×晶体乐果,并不知道究竟是锌×马拉硫磷的效应显著,还是镉×晶体乐果的效应显著;抑或是两者的共同效应都显著。因为分辨度为Ⅳ的分式析因实验设计不能提供足够多的信息来区分二阶交互效应的别名,而在进行了部分折叠实验补充设计后,可供评估的二阶交互效应自由度为 30,比文献[17]增加了 9 个自由度,与目标污染物镉相关的二阶交互效应别名结构都被打破,分析结果证明原先存在别名结构的二阶交互效应均对镉吸附量有显著影响,应当全部予以保留。

由表 5 可以看出,对镉在沉积物中的吸附有显著促进作用的因子主效应为:镉 = 1.207 89、镍 = 0.136 12,有显著抑制作用的因子主效应为:铅 = −0.244 55、马拉硫磷 = −0.163 25;所有二阶交互效应中,对镉在沉积物中的吸附有显著促进作用的二阶交互效应依次为:镉×晶体乐果 = 0.372 09、镉×阿特拉津 = 0.275 39、铜×镉 = 0.256 00、镉×镍 = 0.211 64、马拉硫磷×晶体乐果 = 0.198 75、锌×铅 = 0.146 37、铜×铅 = 0.138 81,有显著抑制作用的二阶交互效应依次为:锌×马拉硫磷 = −0.308 54、阿特拉津×马拉硫磷 = −0.261 60、镍×马拉硫磷 = −0.219 80、镉×马拉硫磷 = −0.207 30、铅×镉 = −0.184 23、镉×扑草净 = −0.161 32、铜×锌 = −0.160 10、铅×阿特拉津 = −0.133 28、锌×镉 = −0.132 19。

(2)因子主效应和二阶交互效应对目标污染物影响程度的估算。

将筛选出的有显著影响的因子主效应和二阶交互效应的效应估计值以及其对镉在沉积物上的吸附贡献率列于表 6,贡献率计算方程式[17]如下:

$$C(\text{贡献率}) = [E(\text{因子效应估计值})/(\Sigma E)] \times 100\%。$$

由表 6 可见,在研究十种因子浓度主效应和二阶交互效应整体上对镉在沉积物上的吸附影响中,追加低水平部分折叠实验后,对重金属镉在沉积物上吸附量有显著影响的因子贡献率发生了显著变化:首先,对重金属镉在沉积物上的吸附具有显著协同作用的因子主效应和二阶交互效应贡献率由 66.44% 降低到 57.49%,而具有显著拮抗作用的因子主效应和二阶交互效应贡献率由 33.56% 增加到 42.51%;其次,镉浓度主效应的协同作用贡献率由 29.24% 降低至 23.60%,说明原析因实验设计筛选别名的过程分别高估和低估了因子的协同作用和拮抗作用;二阶交互效应的拮抗作用占总拮抗作用的比例由 73.27% 增加至 81.25%,均为 70% 以上的水平,说明对重金属镉在沉积物上吸附的起显著阻碍作用来自于污染物的二阶交互效应。此外,通过追加低水平部分折叠实验,还可以获得一个重要信息:马拉硫磷的浓度主效应及其参与的二阶交互效应对镉在沉积物上吸附的拮抗作用贡献率由 8.97% 大幅增加至 22.67%,表明原析因实验设计丢失的信息主要集中在马拉硫磷对镉在沉积物上吸附的影响上,由此可以推断环境中马拉硫磷的存在对镉的迁移转化起到了一定的抑制作用。

**表 6　对镉在沉积物上的吸附有显著影响的因子贡献率**

**Table 6　The contribution rates of the facts with a significant impact to cadmium adsorption onto the sediments**

| 因子 | 效应估计值 | 贡献率(追加折叠实验前)[17] | | 贡献率(追加折叠实验后) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 协同作用 | 拮抗作用 | 协同作用 | 拮抗作用 |
| 铅 | −0.244 55 | | 5.92% | | 4.78% |
| 镉 | 1.207 89 | 29.24% | | 23.60% | |
| 镍 | 0.136 12 | 3.30% | | 2.66% | |
| 马拉硫磷 | −0.163 25 | | 3.95% | | 3.19% |
| 铜×锌 | −0.160 10 | | 3.88% | | 3.13% |
| 铜×铅 | 0.138 81 | 3.36% | | 2.71% | |
| 铜×镉 | 0.256 00 | 6.20% | | 5.00% | |
| 锌×铅 | 0.146 37 | 3.54% | | 2.86% | |
| 锌×镉 | −0.132 19 | | 3.20% | | 2.58% |
| **锌×马拉硫磷** | −0.308 54 | — | | 6.03% | |
| 铅×镉 | −0.184 23 | | 4.46% | | 3.60% |
| 铅×阿特拉津 | −0.133 28 | | 3.23% | | 2.60% |
| 镉×镍 | 0.211 64 | 5.12% | | 4.13% | |
| 镉×阿特拉津 | 0.275 39 | 6.67% | | 5.38% | |
| 镉×马拉硫磷 | −0.207 30 | | 5.02% | | 4.05% |
| 镉×扑草净 | −0.161 32 | | 3.91% | | 3.15% |
| 镉×晶体乐果 | 0.372 09 | 9.01% | | 7.27% | |
| **镍×马拉硫磷** | −0.219 80 | — | | 4.29% | |
| **阿特拉津×马拉硫磷** | −0.261 60 | — | | 5.11% | |
| **马拉硫磷×晶体乐果** | 0.198 75 | — | 3.88% | | |
| 总计 | 5.119 22 | 66.44% | 33.56% | 57.49% | 42.51% |

注:加粗项为追加折叠实验后可供评估的二阶交互效应。

## 3 结语

本文采用由 BP 神经网络模型预测的部分折叠实验设计和区组辅助的分辨度Ⅳ分式析因设计,在不大量增加实验设计基础上,有效区分了与目标污染物镉有关的二阶交互效应别名,并解决了污染物因子主效应及二阶交互效应对目标污染物协同作用和拮抗作用高估或低估问题,为深入研究水环境中不同种类污染物间的复合污染提供了帮助。

### 参 考 文 献


1 庄绪亮. 土壤复合污染的联合修复技术研究进展. 生态学报, 2007; 27(11): 4871—4876
Zhuang Xuliang. New approaches for remediation of soils with multiple pollutants. Acta Ecologica Sinica, 2007; 27(11): 4871—4876

2 龙永珍,邹海洋,戴塔根. 长株潭市区近地表灰尘中重金属分布污染研究. 中南大学学报(自然科学版), 2010; 41(4): 1633—1638
Long Yongzhen, Zou Haiyan, Dai Tagen. Heavy metal pollution in dust of Chang-Zhu-Tan city region. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010; 41(4): 1633—1638

3 Dong D, Nelson Y M, Lion L W, *et al.* Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. Water Research, 2000; 34(2): 427—436

4 Li Yu, Wang Ao, Gao Qian, *et al.* New evidence for the importance of Fe Oxides. Chemical Research in Chinese University, 2009; 25(1): 31—36

5 李 鱼,王晓丽,张 正,等. 表层沉积物(生物膜)非残渣态组分的选择性萃取分离及其吸附铜/锌的特性. 高等学校化学学报, 2006; 27(12): 2285—2290
Li Yu, Wang Xiao-li, Zhang Zheng, *et al.* Selective extraction and separation of non-residual components in the surficial sediments (surface coatings) and adsorption characteristics of Cu and Zn. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006; 27(12): 2285—2290

6 Li S, Gao Q, Wang X, *et al.* Using multiple regression adsorption models to estimate Zn and Cu adsorptions onto Fe oxides, Mn oxides, organic materials and their blends in surficial sediments. Fresenius Environmental Bulletin, 2010; 19(8): 1466—1473

7 王 岙. 共存污染物对沉积物及其主要组分吸附阿特拉津的影响研究. 长春: 吉林大学, 2009
Wang Ao. Studies on effects of the coexisted contaminants on the adsorption characteristics of atrazine onto the surficial sediments and their main components. Changchun: Jilin University, 2009

8 Li Yu, Li Shanshan, Gao Qian, *et al.* Effect of interaction of non-residual fractions on adsorption of atrazine onto surficial sediments and natural surface coating samples. Canadian Metallurgical Quarterly, 2011; 27(2): 212—216

9 Li Yu, Gao Qian, Wang Xiaoli, *et al.* Synergetic and Antagonistic Effects of Cadmium on Adsorption of Atrazine on Surficial Sediments. Chemical Rsearch in Chinese Universities, 2009; 25(2): 155—160

10 Gao Qian, Wang Ao, Li Yu. Combined effect of co-existing heavy metals and organophosphate pesticide on adsorption of atrazine to river sediments. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011; 28(5): 1200—1206

11 李 鱼,王 檬,高 茜,等. 引入 $Cu^{2+}$ 的沉积物吸附阿特拉津多元回归模型. 深圳大学学报(理工版), 2012; 29(1): 7—11
Li Yu, Wang Meng, Gao Qian, *et al.* Establishment of a multiple regression adsorption model for atrazine adsorption onto the surficial sediments with $Cu^{2+}$ present. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2012; 29(1): 7—11

12 苏 慧,魏树和,周启星,等. 镉污染土壤的植物修复研究进展与展望. 世界科技研究与发展, 2013; 35(3): 315—319
Su Hui, Wei Shuhe, Zhou Qixing, *et al.* Advances in phytoremediation of cadmium contaminated soil. Wold Sci-tech R&D, 2013; 35(3): 315—319

13 张 翠,翟毓秀,宁劲松,等. 镉在水生动物体内的研究概况. 水产科学, 2007; 26(8): 465—470
Zhang Cui, Zhai Yuxiu, Ning Jingsong, *et al.* A review: research on cadmium in aquatic animals. Fisheries Science, 2007; 26(8): 465—470

14 吕文英,汪玉娟,李中阳. 北江沉积物中镉的生物可利用性研究. 环境科学与技术, 2011; 34(1): 56— 58
Lü Wenying, Wang Yujuan, Li Zhongyang. Bioavailability and potential ecological risk of Cd in sediment of Beijiang River. Environmental Science &Technology, 2011; 34(1): 56— 58,113

15 胡锡永,赖子尼,赵元凤,等. 珠江河口重金属镉的含量与分布的季节特征. 中国水产科学, 2011; 18(3): 629—635
Hu Xiyong, Lai Zini, Zhao Yuanfeng, *et al.* Seasonal characteristics of cadmium content and distribution in pearl river estuary. Journal of Fishery Sciences of China, 2011; 18(3): 629—635

16 Montgomery D C. Design and analysis of experiments. 傅珏生,译. 北京: 人民邮电出版社, 2009: 264—272
Montgomery D C. Design and analysis of experiments. Fu Yusheng, ed. Beijing: Post & Telecom Press, 2009: 264—272

17 李 鱼,王 檬,张 琛,等. 基于分式析因的锌与多种污染物竞争吸附规律. 中南大学学报(自然科学版), 2013; 44(5): 2150—2156
Li Yu, Wang Meng, Zhang Chen, *et al.* Law of competitive adsorption of zinc and variety of pollutants based on fractional factorial design. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013; 44(5): 2150—2156

# Characristic of Competitive Adsorption between Cadmium and a Variety of Pollutants Based on Fractional Factorial Design (Resolution IV)

MA Duan-chao[1], Gao Zi-ting[2], CHENG Bing-chuan[3], ZHAO Wen-jin[1*], WANG Meng[3], LI Yu[3]

(College of Environment and Resources, Jilin University[1], Changchun 130012, P. R. China;
Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University[2], Beijing 102206, P. R. China;
Division of Laboratory and Equipment, Jilin University[3], Changchun 130012, P. R. China)

[**Abstract**] In order to reveal the characteristic of composite contamination by heavy metals (copper, zinc, lead, cadmium, nickel) and pesticides (atrazine, malathion, prometryn, dimethoate, metalaxyl) absorbed onto the surficial sediments, a partially fold-over design predicted by BP neural network and block design assisted resolution IV of $2^{10-5}$ fractional factorial design is used to identify the main effects and interactions of these ten pollution factors in levels. The study found that the aliases of second-order interaction effects related to objective pollutant cadmium can be distinguished effectively after the resolution IV of $2^{10-5}$ fractional factorial design was partially-folded. The main effects of factor cadmium and factor nickel, as well as the second-order interaction effects of cadmium × dimethoate, cadmium × atrazine, copper × cadmium, cadmium × nickel, malathion × dimethoate, zinc × lead and copper × lead, have significant synergistic effect ($\alpha = 0.05$) to cadmium adsorption on the sediment; while the main effects of factor lead and factor malathion, as well as the second-order interaction effects of zinc × malathion, atrazine × malathion, nickel × malathion, cadmium × malathion, lead × cadmium, cadmium × prometryn, copper × zinc, lead × atrazine and zinc × cadmium, have significant antagonistic effect to cadmium adsorption on the sediment. The main effect of cadmium in levels has a contribution rate of 23.60% for synergistic effect to cadmium adsorption on the sediment, while the main effect and the second-order interaction effects of malathion in levels have a contribution rate of 22.67% for antagonistic effect to cadmium adsorption on the sediment. Moreover, compared to the original design without low-level partially fold-over, the contribution rate of synergistic effect to the objective pollutant adsorption on the sediment decreases from 66.44% to 57.49%, while the contribution rate of antagonistic effect increases from 33.56% to 42.51%, showing the significance of second-order interaction effects without alias structure in the composite contamination.

[**Key words**] cadmium　heavy metals　pesticide　surficial sediments　composite contamination　fractional factorial design