

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.01.021

郝芮, 杨金玲, 张甘霖, 等. 法庭物证不同附着物上土壤的取样方法及源指示研究. 土壤, 2024, 56(1): 163–172.

法庭物证不同附着物上土壤的取样方法及源指示研究^①

郝芮^{1,2}, 杨金玲^{1,2*}, 张甘霖^{1,2,3}, 赵玉国^{1,2}, 何跃⁴, 许哲^{1,2}

(1 土壤与农业可持续发展重点实验室(中国科学院), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 4 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 土壤由于其广泛性和易于附着性等特点, 在法庭物证溯源比对方面发挥着一定作用。为明确不同附着物取样方法对土壤性质的影响以及附着物上土壤的源指示作用, 本研究选择在城市-城郊进行路线模拟, 采集不同路段、不同环境条件下的原土, 并对每个采样点进行纤维类(手套)、金属类(铁锹)和橡胶类(鞋底)附着土壤模拟。对不同附着物分别采用了干刷和水洗/滴洗两种方法进行取样, 使用便携式 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定土壤样品。结果表明, 取样方法对纤维类和橡胶类附着土壤样品的元素含量无显著影响, 但干刷法操作更方便快捷; 金属类附着土壤的滴洗法优于干刷法。依据土壤元素含量和主成分分析, 纤维类和金属类附着的土壤可以与其来源具有较好匹配效果; 由于鞋子(橡胶类)经过较长的路线后, 鞋底附着的土壤反映经过路线的综合信息, 其更多情况下鞋底样品与最后经过的土壤源更相近, 主成分分析结合欧氏距离对鞋底土壤源指示起到一定作用。因此, 纤维类、金属类和橡胶类附着物可为未知土壤样品来源推断提供依据, 对于土壤源指示有一定帮助, 但实际应用中需要采用多种分析方法结合环境信息进行综合判断。本次模拟试验可为不同附着物取样方法得到的土壤样品的比对和源指示提供依据。

关键词: 土壤; 法庭物证; 附着物; X 射线荧光光谱; 主成分分析

中图分类号: S151.9 文献标志码: A

Study on Soil Sampling Methods from Different Attachments and Source Indication in Forensic Evidence

HAO Rui^{1,2}, YANG Jinling^{1,2*}, ZHANG Ganlin^{1,2,3}, ZHAO Yuguo^{1,2}, HE Yue⁴, XU Zhe^{1,2}

(1 Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4 Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: Soil plays an important role in traceability and comparison in forensic evidence due to its characteristics of extensiveness and easy adhesion. To clarify the role of sampling methods for different attachments on soil characteristics and source indication of soil, a simulation experiment was conducted for long route chosen in urban-suburbs. The original soils were collected in different road sections and under different environmental conditions. At the same time, soils attached fiber (gloves), metal (spades) and rubber (shoe soles) were simulated at each sampling point. Two methods of dry brushing and water washing/drip washing were used for sampling attached soils on different attachments. The X-ray fluorescence spectrometer (XRF) was used to analyze the element concentrations in soil samples. The results showed that the sampling methods had no significant effect on the elemental contents of soil samples attached to fiber and rubber. However, dry brushing method was more convenient and faster for operation than water washing. The drip washing was better than dry brushing for metal-attached soils. Based on soil element contents and principal component analysis, soils attached to fiber and metal had a better matching result with its source. After a longer route, soils attached to the sole reflected the combined information of the route passed, and sole samples were more similar to the last soil source passed more often. The principal component analysis combined with the Euclidean distance played a role in the indication of soil attached shoes and their sources. Therefore, the attachments of fiber, metal and rubber can provide a

①基金项目: 中国科学院重点部署项目(KGFZD-135-19-10-1)资助。

* 通讯作者(jlyang@issas.ac.cn)

作者简介: 郝芮(1999—), 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事土壤资源与环境研究。E-mail: haorui@issas.ac.cn

basis for inferring the sources of unknown soils and are helpful for soil source indication. However, proper selection and execution should be based on a variety of analytical methods combined with environmental information for comprehensive judgment. This simulation experiment can provide a basis for comparison and source indication of soil samples obtained from different attachments with proper sampling methods.

Key words: Soil; Forensic evidence; Attachment; XRF; Principal component analysis (PCA)

土壤是地球的皮肤,人们随时随地会接触到土壤。正是由于土壤与人们的生活密切相关,因此土壤也成为法庭物证之一^[1-2]。土壤具有广泛性、稳定性、隐蔽性等特点,因而具有良好的证据价值^[3-4],尤其是一些刑事案件,犯罪嫌疑人往往选择人员活动较少的荒野,在犯罪过程中不可避免地衣物和鞋子上会附着或多或少的泥土。不同成土母质和环境下形成的土壤千差万别,利用不同土壤自身的物理、化学和生物学特性可以对其进行鉴别,判断土壤的来源^[5],为案件溯源提供依据^[6]。

作为法庭物证的土壤经常是附着在一定的物体上。目前,国内外利用附着物上土壤进行刑侦调查的研究已开展众多^[7-9],也有研究人员使用不同取样方法对实际案例中附着物上土壤进行分析^[10-12],为帮助推断罪犯的职业、作案工具、作案地点以及串并案件提供了重要依据^[13-16]。已有附着物土壤的取样方法通常为干刷法,也有部分研究使用水洗法,然而不同附着物的取样方法是否对土壤样品的测定结果有影响或者何种取样方法为最优,至今尚不清楚;另外,附着物上附着的土壤样品量往往较少,其对来源土壤的指示性如何也尚未见相关研究报道。

为此,本研究采用路线模拟的方法,获得常见纤维、金属、橡胶类附着物样品。分别使用干刷、水洗/滴洗方法对不同附着物上土样进行分离,使用 X 射线荧光光谱法(XRF)进行测定,探究不同附着物的取样方法对物证土壤样品测定结果的影响。同时,通过对比附着物上土壤样品与相应来源地点土壤性质,探讨附着物样品对经过路线土壤的指示作用,为未来法庭土壤物证提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究模拟路线位于江苏省南京市的玄武区和江宁区。玄武区地貌属宁镇扬山地,以河流湖泊、低山、丘陵为主;江宁区地貌区域为宁镇丘陵山地的一部分,结构复杂,按地貌形态分类,大体可分为低山、丘陵、岗地和平原。江宁区麒麟街道当前处于城市新园区建设期,有较多的工厂园区,其周围有一些小山

丘,如狮子山、凳子山等,植被以乔木为主,附近区域还有小型湖泊存在。这些都是犯罪行为可能涉及的场所,因此在这 3 个典型区域(工厂周边、山体、湖边)进行采样具有一定的模拟意义。

1.2 试验设计

本次模拟试验于 2022 年 6 月 28 日进行,当天天气状况为中雨转多云,气温介于 26~32℃。采样时段正在下雨,土壤较为湿润,使得各种模拟工具能够粘附较多土壤。从南京市玄武区北京东路 73 号驾车前往江宁区麒麟凳子山,具体路线为:北京东路-龙蟠中路-中山东路-沪宁高速南京连接线-启迪大街-东麒路-天泉路(图 1)。

途中共设置 10 个采样点(JN1~JN10),样点分布见图 1,具体位置信息见表 1。样点 JN1 位于总统府附近汉府街路面;样点 JN2 位于中山东路御道街小区门口;样点 JN3 位于麒麟街道泉水路的一处农田。在农田附近 2.3 km 处某一工厂外设置一个采样区,在此区域根据与工厂的距离远近设置 2 个采样点,样点 JN4 位于距离工厂较远处约 50 m,样点 JN5 位于距离工厂大门口 5 m 处;在距离工厂约 6 km 的小湖旁设置一个采样区,在此区域根据与湖边的距离远近设置 2 个采样点,样点 JN6 位于距离湖较近约 5 m 处,样点 JN7 位于距离湖较远约 10 m 处;最后在凳子山进行采样,由高到低依次为样点 JN8、JN9、JN10,穿着胶底鞋在这些采样点进行鞋底及手套模拟并进行原土采集。JN1~JN3 路段是开车经过并短暂下车采样,JN4~JN10 这些采样点全部是步行经过。

参与模拟的实验人员乘车到达计划地点后,在样点 JN4~JN10 的每个样点进行手套(纤维附着物)的模拟取样,每个样点模拟 2 副手套;同时使用另外 2 副手套模拟在 JN4~JN10 每个样点都与土壤接触的附着物,记为 JN0,共 16 副手套。

为了探索鞋底对经过路线的指示作用,鞋底(橡胶附着物)的模拟采用不同的路线组合。出发前,所有参与模拟试验的 7 位人员均换上一双橡胶底的新鞋子。不同的人对应不同的路线走完,在返程前脱下,置于密封袋中保存,以此获取鞋底(橡胶附着物)的模拟样品。7 双鞋子经过的地点具体见表 2,标记为 X1、

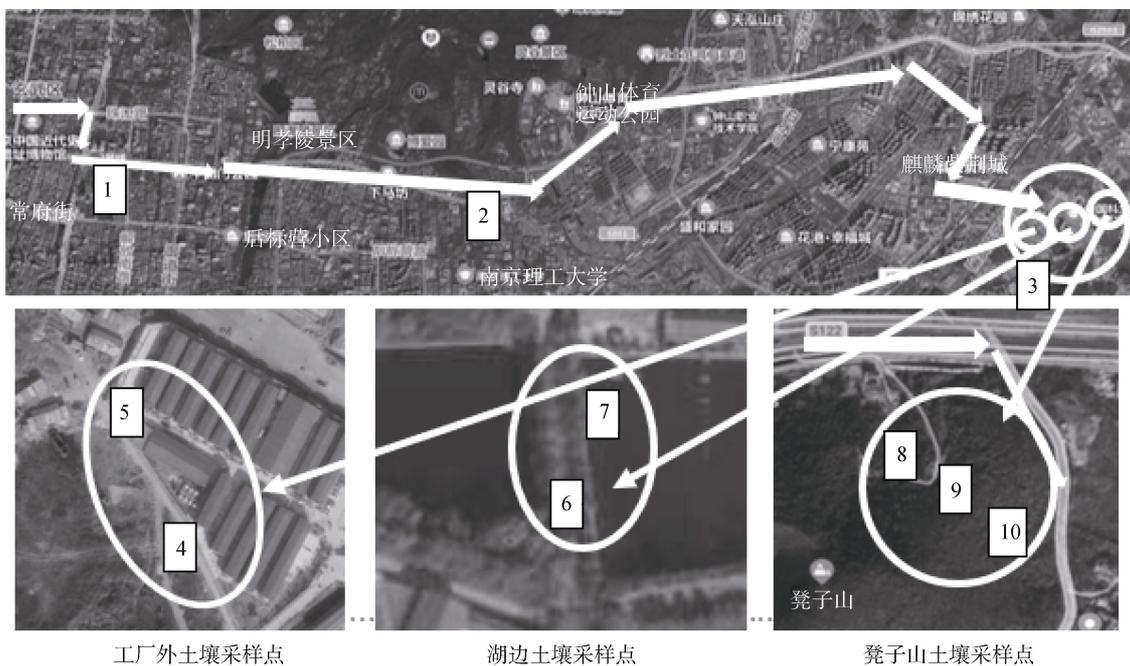


图 1 模拟路线及采样点位图
Fig. 1 Simulated route and sampling sites

表 1 试验样品信息
Table 1 Information of experimental samples

样品编号	样点位置	坐标
JN1	汉府街花坛外柏油马路	32°2'38.71"N, 118°47'50.26"E
JN2	御道街小区门口柏油马路	32°2'29.4"N, 118°48'38.51"E
JN3	农田田埂边	32°1'17.32"N, 118°55'3.23"E
JN4	离工厂 50 m 处	32°1'51.57"N, 118°55'48.72"E
JN5	离工厂大门口 5 m 处	32°1'49.42"N, 118°55'48.56"E
JN6	湖边, 离湖 5 m 处	32°3'0.01"N, 118°56'18.3"E
JN7	湖边, 离湖 10 m 处	32°3'0.46"N, 118°56'18.32"E
JN8	凳子山靠近山顶处	32°3'18"N, 118°58'4.69"E
JN9	凳子山山腰处	32°3'18.18"N, 118°58'4.62"E
JN10	凳子山下部	32°3'18.042"N, 118°58'5.17"E

表 2 鞋底经过样点
Table 2 Sampling points of shoe sole

鞋底编号	经过地点
X1、X2、X3	JN1 ~ JN10
X4	JN1 ~ JN7
X5	(JN1 ~ JN3)+(JN6 ~ JN10)
X6	JN1 ~ JN5
X7	(JN1 ~ JN3)+(JN8 ~ JN10)

X2 和 X3 的 3 双鞋子经过所有采样点; 标记为 X4 的鞋子未经过凳子山; 标记为 X5 的鞋子未经过工厂附近; 标记为 X6 的鞋子未经过湖边和凳子山; 标记为 X7 的鞋子未经过工厂和湖边。

JN3 ~ JN10 的每个样点进行铁锹(金属附着物)

的模拟取样。铁锹为新购买的, 不锈钢材质。每个样点模拟 2 把铁锹, 同时使用另外 2 把铁锹模拟在样点 JN3 ~ JN10 每个样点都与土壤接触, 共 18 把铁锹。

沿途每个采样点均采集原状土壤样品, 采用五点采样法, 先除去表面树枝、落叶等比较大的杂物, 再使用不锈钢铁锹采集表层 0 ~ 2 cm 的土壤样品, 装入自封袋中带回实验室作为原始对照土样。本次模拟共采集 10 个原始土壤样品、16 副模拟手套、7 双模拟鞋子以及 18 把模拟铁锹。

1.3 样品前处理

将采集的每个样点的原土(用于比对的取样点大量土壤样品)在阴凉通风处晾干。样点 JN1 ~ JN2 为城区路面收集的, 量相对较少, 全部过 10 目尼龙筛,

取 5 g 用玛瑙研钵研磨过 100 目的尼龙筛; 样点 JN3 ~ JN10 采集的量较大, 用四分法均匀取样, 其中的 50 g 用木棍擗碎, 过 10 目尼龙筛; 取 20 g 用玛瑙研钵研磨过 100 目的尼龙筛。

1.4 附着物上土壤的取样方法

1.4.1 纤维附着土壤的取样 纤维(手套)附着土壤的取样方法采用干刷和水洗两种方法。

干刷法: 随机选取同一样点模拟的其中一副手套, 用牛角勺对左右两只手套上的附着土壤分别进行刮取, 共 16 只, 剥离下来的土壤用玻璃表面皿承接, 置于 50 °C 烘箱中烘干 2 h, 此步骤得到的为手套干刷法样品, 左右手套作为重复取样和测定, 结果分析采用二者的平均值, 记为 Y1JN0、Y1JN4 ~ Y1JN10。

水洗法: 选取同一样点模拟的另外一副手套, 将左右两只手套分别放入烧杯中, 共 16 只, 加入适量去离子水, 在超声机上振荡 20 min, 去除手套, 将烧杯中混有土壤的溶液倒入离心管中, 然后以 4 000 r/min 的转速离心 4 min, 去除上清液, 将底部的沉积物倒入表面皿中。在 50 °C 烘箱中烘干 4 h, 视土样湿度可适当增加烘干时间, 直至 2 次烘干之间的重量恒定不变, 此步骤得到的为手套水洗法样品, 左右手套作为重复取样和测定, 结果分析采用二者的平均值, 记为 Y2JN0、Y2JN4 ~ Y2JN10。

1.4.2 金属附着土壤取样 金属(铁锹)附着土壤的取样方法采用干刷和滴洗两种方法。

干刷法: 从模拟得到的共 18 把铁锹中, 随机选择同一采样点的其中一把铁锹, 使用牛角勺刮取其正反面的附着土壤, 使得铁锹附着的土壤样品与铁锹分离。分离下来的土壤样品, 用玻璃表面皿承接, 共 9 个样品。在 50 °C 烘箱中烘干 2 h, 此步骤得到的为铁锹干刷法样品, 记为 T1JN0、T1JN3 ~ T1JN10。

滴洗法: 选取同一样点模拟的另外一把铁锹, 使用塑料滴管, 吸取去离子水, 少量滴在粘附有土壤的铁锹上, 用牛角勺轻轻摩擦, 继续一边滴水, 一边用牛角勺促进粘附的土壤样品与铁锹分离。洗脱下来的带有样品的水滴直接用玻璃表面皿收集, 在 50 °C 烘箱中烘干 4 h, 视土样湿度再适当增加烘干时间, 直至 2 次烘干之间的重量恒定不变, 此步骤得到的为铁锹滴洗法样品, 记为 T2JN0、T2JN3 ~ T2JN10。

1.4.3 橡胶附着土壤取样 橡胶(鞋底)附着土壤的取样方法采用干刷和滴洗两种方法。

干刷法: 取模拟得到的每双鞋子中的随机一只, 用牛角勺刮取鞋底面及凸起构造缝隙间的土壤, 使得鞋底附着的土壤样品与鞋底分离。分离下来的土壤样

品, 用玻璃表面皿承接, 在 50 °C 烘箱中烘干 2 h, 得到的为鞋底干刷法土壤样品, 记为 X1-1 ~ X1-7。

滴洗法: 取另外一只鞋子, 采用塑料滴管, 吸取去离子水, 滴一滴去离子水在粘附有土壤的鞋底上, 用牛角勺轻轻摩擦, 继续一边滴水, 一边用牛角勺促进粘附的土壤样品与鞋底分离。洗脱下来的带有土壤样品的水滴直接用玻璃表面皿收集。重复以上操作, 直至附着物上的样品全部洗掉。此过程需要少量用水, 多次清洗, 以便于用最少的水, 将附着物上的样品尽量洗净, 整个操作过程中, 一个样品使用的水量未超过 10 mL。在 50 °C 烘箱中烘干 4 h, 视土样湿度可适当增加烘干时间, 直至 2 次烘干之间的重量恒定不变, 得到的为鞋底滴洗法土壤样品, 记为 X2-1 ~ X2-7。

鞋底分层取样法: 为了探索鞋底样品能否指示经过路线, 当鞋子经过不同的模拟样点, 而且粘附土壤较多时, 根据厚度采用分层取样法。本研究对 2 只鞋子分 3 层取样, 距离鞋底最近的为底面, 记为 d, 距离鞋底最远的为表面, 记为 b, 中间层记为 z。

1.5 样品测定方法

X 射线荧光光谱分析法需要的样品量少(最低需要 0.10 g), 具有无损、快速、可进行无标样分析等特点^[17-18], 节约时间和费用^[19], 可获得土壤矿质元素全量。因此, X 射线荧光光谱分析法是适合样品量少的物证测定的优先测定方法。

2 结果与讨论

2.1 关键数据提取

使用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定土壤样品可得到 46 种元素的含量数据, 若对其全部进行处理统计, 数据过于冗余复杂且工作量较大。因此, 本研究从中选取可以体现土壤自然特性的主要矿物元素和受人为影响的重金属元素进行分析。

土壤是由矿物质组成的, 主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃, 常见的主要矿质元素为 K、Na、Ca、Mg、Fe。Ti 是土壤中一种不易迁移的元素, 主要来源于成土母质^[20], 可代表土壤的母质特性。本研究区包括城区、工厂、湖边和小山, 城市土壤经常会受重金属元素 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni、Mn^[21]等的影响, 有研究表明南京市大气沉降中重金属元素有 Cu、Zn、Pb 的富集^[22]。由此选择了代表该区域母质和环境因素的 SiO₂、Al₂O₃、K、Ca、Fe、Ti、Cu、Zn、Pb 这 9 种元素进行分析。

2.2 不同取样方法测定结果比对

2.2.1 纤维制品附着土壤的不同取样方法结果比对

干刷法得到手套附着的土壤 SiO₂ 和 Al₂O₃ 平均含量分别为 501.7 和 90.6 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 22.2、66.1 和 56.5 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.080、0.163 和 0.046 g/kg(表 3)。水洗法得到手套附着的土壤 SiO₂ 和 Al₂O₃ 平均含量分别为 571.5 和 85.5

g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 23.1、71.6 和 59.1 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.086、0.243 和 0.047 g/kg(表 3)。通过对这两种取样方法的 9 种土壤元素 XRF 数据进行配对 t 检验, 差异显著性均大于 0.05(表 3), 表明不同取样方法得到的手套土壤样品 XRF 测定的元素含量之间没有显著差异。干刷和水洗取样方法对纤维类附着物上的土壤全量不会造成显著影响。

表 3 不同取样方法手套附着土样主要元素含量统计
Table 3 Content statistics of main elements in soils attached to gloves by different sampling methods

元素种类	干刷法				水洗法				配对 t 检验显著性	JN4 ~ JN10 原土			
	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)		最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)
SiO ₂	634.9	358.0	501.7	82.6	660.2	433.3	571.5	80.1	0.054	553.9	356.8	475.0	59.4
Al ₂ O ₃	128.7	66.4	90.6	21.0	132.2	37.8	85.5	32.7	0.642	126.0	61.3	78.8	23.6
K	30.9	17.2	22.2	4.5	31.4	17.8	23.1	5.2	0.689	26.3	13.8	19.8	4.3
Ca	116.6	33.0	66.1	34.5	129.5	22.6	71.6	45.9	0.859	103.1	22.9	66.9	32.8
Fe	83.7	37.2	56.5	15.3	93.4	37.7	59.1	19.1	0.676	82.4	31.5	50.9	18.0
Ti	4.305	3.881	4.098	0.167	5.014	3.506	4.331	0.490	0.137	4.855	3.541	4.238	0.439
Cu	0.124	0.047	0.080	0.079	0.159	0.050	0.086	0.040	0.334	0.126	0.041	0.072	0.032
Zn	0.222	0.106	0.163	0.041	0.524	0.142	0.243	0.136	0.117	0.210	0.075	0.157	0.042
Pb	0.065	0.034	0.046	0.012	0.075	0.031	0.047	0.016	0.524	0.063	0.024	0.043	0.015

注：由于手套附着土壤模拟点位为 JN4 ~ JN10，所以这里原土的统计数据点位为 JN4 ~ JN10，不同于表 6 为 JN1 ~ JN10 的统计数据。

干刷法、水洗法与原土的各种元素的统计数据对比发现，干刷法与原土数据更为接近。水洗法获得样品的 Ca 含量范围为 22.6 ~ 129.5 g/kg，与原土差异较大。可见，水洗法可能会影响水溶性离子测定结果的稳定性。虽然干刷和水洗对于纤维类附着物的土壤取样测定结果没有显著差异，但从数据的稳定性来看，干刷法优于水洗法。从取样的操作步骤来看，干刷法

比水洗法也更为简单方便。因此，对于纤维类附着物的土壤取样优先推荐干刷法。

2.2.2 金属制品附着土壤的不同取样方法结果比对

干刷法得到铁锹附着的土壤 SiO₂ 和 Al₂O₃ 平均含量分别为 421.7 和 72.7 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 18.8、49.7 和 46.1 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.049、0.127 和 0.037 g/kg(表 4)。滴洗法得

表 4 不同取样方法铁锹附着土样主要元素含量统计
Table 4 Content statistics of main elements in soils attached to spades by different sampling methods

元素种类	干刷法				滴洗法				配对 t 检验显著性	JN3 ~ JN10 原土			
	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)		最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)
SiO ₂	493.1	339.1	421.7	55.4	658.9	343.8	479.2	96.3	0.025*	553.9	356.8	476.4	55.1
Al ₂ O ₃	92.3	61.7	72.7	9.6	129.1	59.8	87.3	24.4	0.100	126.0	61.3	76.7	22.7
K	21.9	15.4	18.8	2.2	31.9	16.3	22.1	5.6	0.070	26.3	13.8	19.5	4.1
Ca	77.5	20.7	49.7	24.4	131.0	11.8	65.2	38.7	0.166	103.1	22.0	61.3	34.3
Fe	56.9	37.5	46.1	7.3	79.4	30.0	55.9	16.6	0.118	82.4	31.5	49.4	17.2
Ti	5.202	4.031	4.482	0.407	5.141	3.754	4.421	0.414	0.668	4.855	3.541	4.238	0.439
Cu	0.070	0.035	0.049	0.012	0.090	0.018	0.055	0.024	0.455	0.126	0.041	0.071	0.030
Zn	0.167	0.078	0.127	0.031	0.251	0.065	0.147	0.059	0.236	0.210	0.075	0.148	0.047
Pb	0.053	0.023	0.037	0.011	0.066	0.024	0.047	0.015	0.023	0.063	0.024	0.042	0.014

注：由于铁锹附着土壤模拟点位为 JN3 ~ JN10，所以这里原土的统计数据点位为 JN3 ~ JN10，不同于表 6 为 JN1 ~ JN10 的统计数据。*表示同一元素两种取样方法间差异达 P<0.05 显著水平，下表同。

到铁锹附着的土壤 SiO_2 和 Al_2O_3 平均含量分别为 479.2 和 87.3 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 22.1、65.2 和 55.9 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.055、0.147 和 0.047 g/kg(表 4)。对这两种取样方法的 9 种土壤元素 XRF 数据进行配对 t 检验, 干刷和滴洗法测定的 SiO_2 含量差异显著, 其他元素不存在差异显著性。滴洗法测定的 SiO_2 含量与原土相比差值为 2.8 g/kg, 干刷法测定的 SiO_2 含量与原土相比差值为 54.7 g/kg。因此, 金属制品附着土样干刷和滴洗 2 种方法的个别元素测定结果会出现差异, 与原土比对表明, 滴洗法效果更好。

2.2.3 橡胶制品附着土壤的不同取样方法结果比对
干刷法得到鞋底附着的土壤 SiO_2 和 Al_2O_3 平均含量分别为 409.4 和 66.1 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量

分别为 18.1、83.7 和 37.8 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.042、0.090 和 0.031 g/kg(表 5)。滴洗法得到鞋底附着的土壤 SiO_2 和 Al_2O_3 平均含量分别为 425.0 和 70.6 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 18.6、83.7 和 38.3 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.044、0.095 和 0.030 g/kg。对这两种取样方法的 9 种土壤元素 XRF 数据进行配对 t 检验, 干刷和滴洗法测定的 Al_2O_3 含量差异显著, 其他元素不存在差异显著性(表 5)。从表 5 可以看出, 两种取样方法测定的 Al_2O_3 最大值、最小值和平均值含量绝对差异为 3.0 ~ 4.5 g/kg, 相对差异为 3.4% ~ 6.6%。因此, 这两种取样方法测定结果差异不大, 但二者出现显著性差异的主要原因是数据变异性很小, 这也进一步说明两种方法带来的操作误差均较小。

表 5 不同取样方法鞋底附着土样主要元素含量统计
Table 5 Content statistics of main elements in soils attached to soles by different sampling methods

元素种类	干刷法				滴洗法				配对 t 检验 显著性
	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	
SiO_2	489.2	357.3	409.4	46.3	519.4	366.1	425.0	54.2	0.075
Al_2O_3	86.2	52.2	66.1	11.6	89.2	55.5	70.6	12.3	0.017*
K	23.7	13.0	18.1	4.1	23.4	13.4	18.6	3.9	0.189
Ca	122.6	59.5	83.7	22.1	122.0	43.4	83.7	28.7	0.996
Fe	44.9	31.5	37.8	4.7	45.8	32.6	38.3	4.6	0.567
Ti	4.164	3.201	3.836	0.267	4.643	3.114	3.823	0.457	0.925
Cu	0.057	0.024	0.042	0.009	0.064	0.022	0.044	0.014	0.403
Zn	0.109	0.072	0.090	0.012	0.116	0.067	0.095	0.016	0.269
Pb	0.044	0.023	0.031	0.006	0.036	0.022	0.030	0.004	0.323

2.3 原土特性

对 JN1 ~ JN10 这 10 个原土的 XRF 数据进行描述性统计分析, 土壤 SiO_2 和 Al_2O_3 平均含量分别为 471.4 和 72.9 g/kg; K、Ca、Fe 平均含量分别为 18.9、

66.1 和 50.2 g/kg; Cu、Zn、Pb 平均含量分别为 0.080、0.174 和 0.877 g/kg(表 6)。原土样品元素含量的变异系数(CV)介于 0.09 ~ 2.79, 根据变异系数值的分级规律, 当 $\text{CV} < 0.1$ 时, 称为弱变异性, CV 值介于 0.1 ~ 0.3

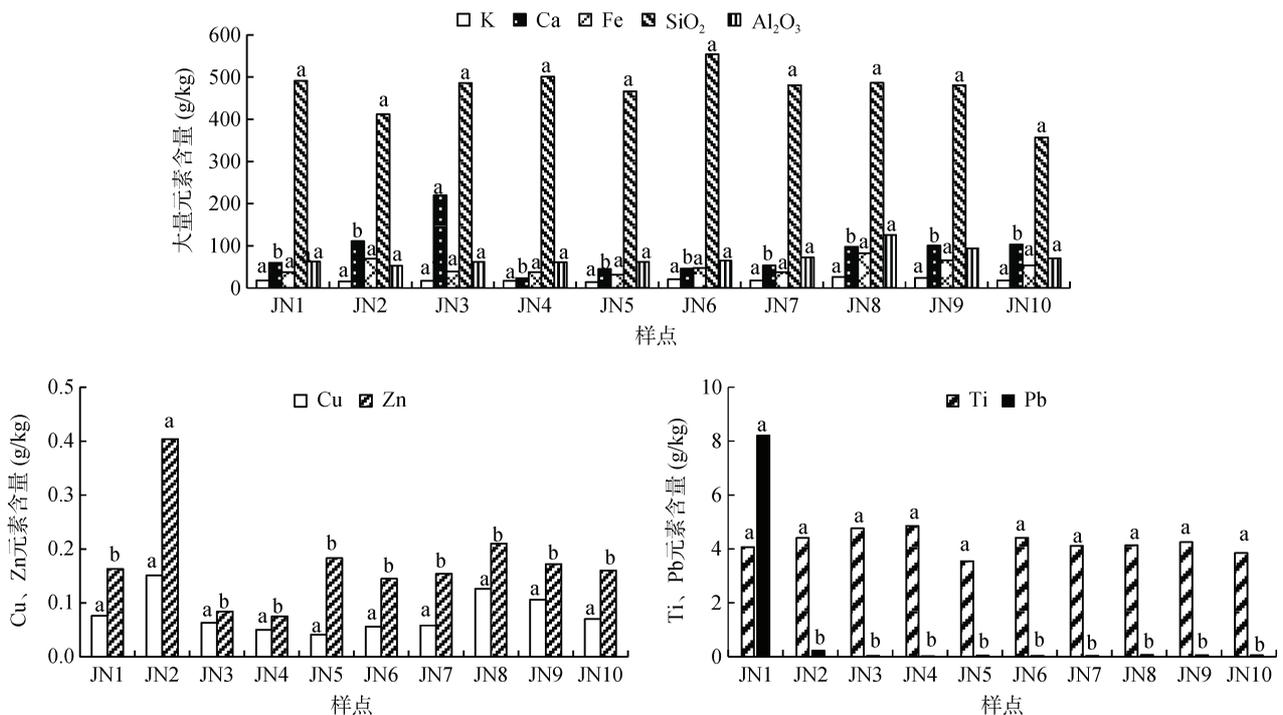
表 6 研究区土壤主要元素含量描述性统计
Table 6 Descriptive statistics of main elements in soils

元素种类	最大值 (g/kg)	最小值 (g/kg)	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	变异系数
SiO_2	553.9	356.8	471.4	53.1	0.11
Al_2O_3	126.0	52.5	72.9	20.5	0.28
K	26.3	13.8	18.9	3.6	0.19
Ca	110.9	22.0	66.1	32.3	0.49
Fe	82.4	31.5	50.2	16.1	0.32
Ti	4.855	3.541	4.238	0.375	0.09
Cu	0.151	0.041	0.080	0.034	0.43
Zn	0.404	0.074	0.174	0.086	0.49
Pb	8.208	0.024	0.877	2.444	2.79

为中等变异性, $CV > 0.3$ 为强变异性^[23]。可以发现, Ti 是弱变异, 这是由于 Ti 不易迁移^[21], 体现的是母质特性。 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K 是中等变异性, SiO_2 、 Al_2O_3 是土壤的“骨骼”, 为矿物的主要成分。Ca、Fe、Cu、Zn、Pb 均是高度变异, 尤其是 Pb 的变异系数最大, 为 2.79, 这说明 10 个原始采样点的重金属元素含量差异较大, 尤其是 Pb。重金属含量在土样之间存在的变异性反映了人为活动的影响, 变异越大, 人为活动干扰越大^[24]。通过不同样点的重金属元素含量差异以及变异系数差异, 认为此次采样可能含有受人为活动干扰的点。

样点 JN1 原土中 Pb 的含量为 8.208 g/kg, 是其他样点含量的 36 倍 ~ 342 倍(图 2)。该点位于天府街

花坛外的柏油路面, 受车辆等人为活动影响较大, 有明显的 Pb 污染特征。样点 JN2 原土的 Zn 和 Pb 含量分别为 0.404 和 0.224 g/kg, 高于其他样点, 该点位于御道街小区门口的柏油马路上, 受到 Zn 和 Pb 含量轻微污染。样点 JN3 原土的 Ca 含量显著高于其他样点, 是其他样点平均值的 3.09 倍, JN3 位于农田, 受施肥耕作和农作物生长的影响。JN4 ~ JN10 样点的土壤元素含量较为一致。可见, 公路上的点受到不同程度的重金属污染, 农田的部分元素含量也高于自然土壤。JN4 ~ JN10 样点虽然分别位于小湖边、工厂附近以及小山上, 但由于其距离较近, 土壤来源相似, 没有受到重金属的污染, 其元素含量相似。因此, XRF 的元素全量分析可以反映土壤来源的环境信息。



(图中不同字母表示同一元素不同样点间差异达 $P < 0.05$ 显著水平)

图 2 原土元素含量

Fig. 2 Element contents of original soils

主成分分析是将多个指标转化为少量几个综合指标的多元统计方法, 其信息量损失较少^[25], 在相关研究中实现了较好的应用^[26-28], 因此本研究进一步采用主成分分析方法对得到的数据进行分析与判别。通过对 10 个原土样品以及 48 个剥离土壤样品的 XRF 数据进行主成分分析, 共提取到 3 个主成分, 其第一主成分、第二主成分、第三主成分携带的变异信息分别达 48.60%、22.20%、11.64%, 总变异信息为 82.44%(表 7)。第一主成分的主要因子是 Al_2O_3 、K、Fe, 第二主成分的主要因子是 SiO_2 、Ca、Ti, 第三

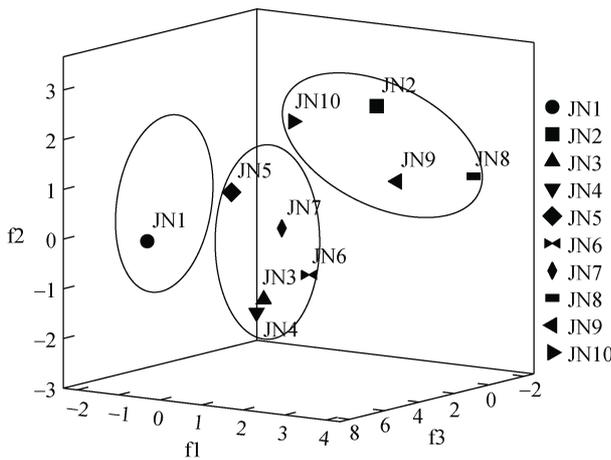
主成分的主要因子是 Pb。可见, 第一二主成分主要是自然土壤的不同特性, 第三主成分是为人为污染元素。因而, 这 3 个主成分能够很好地体现研究区土壤自然和人为的共同作用。

从原土的主成分分析图(图 3)可以看出, 10 个样点分为了 3 组, 第一组 JN1 是位于南京玄武区总统府附近天府街沥青路面。从图 1 可以看出, 这一点处于完全的城市中, 周边均是城市建筑, 受行人、车辆、建筑等城市人为活动影响较大。因此, JN1 在主成分分析图上与其他样点距离很远。第二组含有采样点

表 7 通过主成分分析提取的组分

Table 7 Extracted components by principal component analysis

因子	f1	f2	f3
SiO ₂	0.309	-0.406	0.089
Al ₂ O ₃	0.426	-0.059	-0.126
K	0.424	-0.129	-0.097
Ca	0.086	0.658	-0.061
Fe	0.450	0.123	-0.072
Ti	0.137	0.526	0.013
Cu	0.395	0.236	0.154
Zn	0.398	0.182	0.141
Pb	-0.014	0.010	0.956



(f1、f2、f3 表示 XRF 数据的 3 个主成分，下同)

图 3 原土主成分分析图

Fig. 3 Principal component analysis of original soils

JN3 ~ JN7, 尽管 JN3 位于农田, JN4 ~ JN5 位于工厂外, JN6 ~ JN7 位于湖边, 但从位置上看, 这几个点距离较近(图 1), 而且样点 JN3 除了 Ca 元素含量是其他样点平均含量的 3.09 倍, 其他元素含量差异不大。第三组含有采样点 JN2、JN8 ~ JN10。JN8 ~ JN10 均位于凳子山的不同高度, 因为凳子山高程只有 89 m, 坡度不大, 地形部位没有对土壤产生差异性影响, 3 个点归为一类。但是 JN2 样品取自柏油马路上, 之所以与 JN8 ~ JN10 归为一类, 可能是 JN2 采样点位置紧邻紫金山(图 1), 路面上收集的样品主要来自旁边的紫金山, Zn 和 Pb 的含量受城市环境影响, 稍高于其他点位, 但其他元素含量差异不大。所以主成分分析反映的是样品综合信息。第一组 JN1 主要是受人为因素影响, 第三组 JN2、JN8 ~ JN10 主要是自然因素影响, 第二组 JN3 ~ JN7 是自然和人为因素共同作用。

2.4 不同附着物上土壤的源指示作用

2.4.1 纤维制品上附着土壤的源指示作用 采用干刷

法得到的手套 XRF 数据与原土数据进行对比(图 4), 发现大部分样点的干刷法与对照原土的距离非常接近, 只有 JN6 的手套样品与其采样点距离稍远。因此使用该点水洗法数据进行对比, 发现与对照原土的距离非常接近, 表明指示效果较好, 干刷法样品与对照距离较远可能是由于分离过程导致部分颗粒主要是黏粒的损失^[12]。Y1JN0 为在样点 JN4 ~ JN10 均进行模拟的手套剥离土样, 位于所有点的中间位置(图 4), 可以在一定程度上说明该手套附着土壤作用的区域覆盖了这些样点。

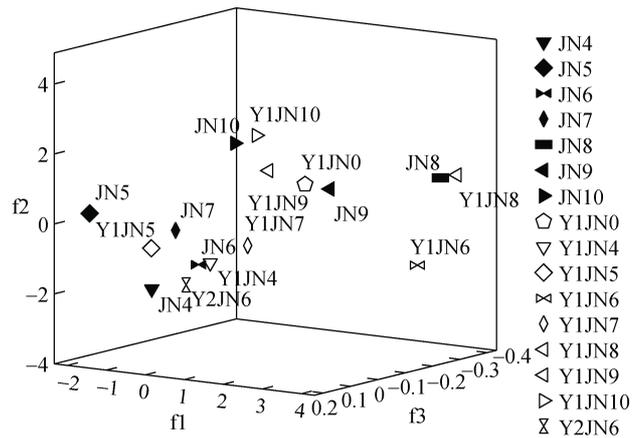


图 4 手套附着土样与原土主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of soils attached to glove and original soils

2.4.2 金属制品上附着土壤的源指示作用 对使用滴

洗法得到的铁锹 XRF 数据与原土数据进行对比(图 5), 发现大部分样点的滴洗法与对照原土的距离较近, 只有 JN5 和 JN7 的铁锹样品与其采样点距离稍远。T2JN0 为在 JN3 ~ JN10 均进行模拟的铁锹滴洗土样, 与 JN8、JN9 和 JN10 位置较近(图 5), 这是

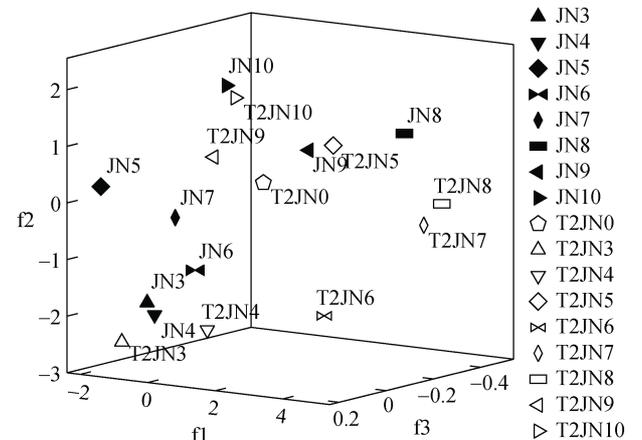


图 5 滴洗法铁锹附着土样与原土主成分分析

Fig. 5 Principal component analysis of soils attached to spade by drip washing and original soils

因为 T2JN0 铁锹接触土壤的顺序从 JN3 到 JN10, JN8、JN9 和 JN10 是最后采集的 3 个点。可见,当金属制品接触了多个土壤样点的时候,可以附带更多最后接触点的信息,这与已有研究结论一致^[11]。因此,金属类附着物对于原土有较好的指示作用,能够保留原土的元素信息。

2.4.3 橡胶制品上附着土壤的源指示 采用鞋子干刷法的数据与原土进行主成分分析。每双鞋子均经过了不同的采样点,因此其不能与每个采样点一一对应(图 6),但是鞋子附着的样品均集中在所有采样点的中间位置,这充分体现了鞋底样品是经过样点信息的综合。采用欧氏距离具体分析每双鞋子与其所经过样点关联性(表 8),欧氏距离越小说明二者越相似。X1~X3 均依次经过了 JN1~JN10,最终落脚点位于 JN10,这 3 个点欧氏距离最近的 2 个点是 JN5 和 JN10;X4 经过了 JN1~JN7,其欧氏距离最近的 2 个样点为 JN5 和 JN7;X5 经过了(JN1~JN3)+(JN6~JN10),其欧氏距离最小的 2 个样点为 JN5 和 JN10;X7 经过了(JN1~JN3)+(JN8~JN10),欧氏距离最小的 2 个样点依然是 JN5 和 JN10。这些鞋子的共同特点是最后经过的样点为 JN10,所以最后经过的对鞋底附着土壤性质的影响较大。当然,鞋底附着土壤在一定程度上受地面湿度的影响,尤其在雨后。这些鞋子附着土壤与样点欧氏距离体现的另一个共同点是它们与样点 5 的距离都很近,X1~X4 鞋子均经过了 JN5,但 X5 和 X7 的鞋子并没有经过 JN5 样点,其主要原因是 JN5 位于所有采样点的中心位置(图 3),而鞋底或多或少粘附着所有经过样点的信息,因此位于中心位置的样点 JN5 与这些鞋子具有较近的欧氏距离。这些鞋底样品与 JN1~JN3 指示性不强,原因

是在样点 JN1~JN3 只是开车经过并短暂下车采样,且样点 JN1、JN2 位于沥青路面,能够粘附到鞋子上的物质较少。

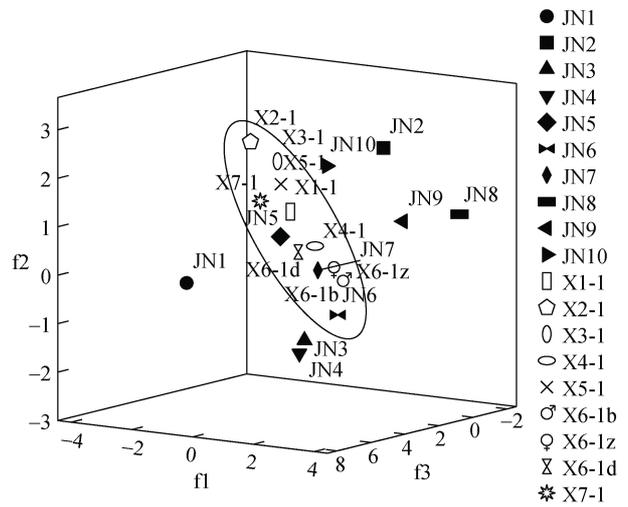


图 6 干刷法鞋底附着土样与原土主成分分析
Fig. 6 Principal component analysis of soils attached to sole by brushing and original soils

X6 鞋子经过了 JN1~JN5 样点,采用了分层取样的方法分成了 3 层,其中 X6-1b 为鞋底剥离得到的厚度约为 1 mm 的表层土壤,理论上更接近时间顺序较后接触的样点;X6-1d 为鞋底剥离得到的最底层土壤,厚度约为 2 mm,即与鞋底距离最近,理论上更接近较早接触的样点;X6-1z 为介于这两者中间的土壤部分,厚度约为 2 mm,理论上应位于这两者之间。但是表 8 中欧氏距离结果表明 X6-1b 和 X6-1z 与 JN6 和 JN7 最为相近,据图 3 分析是由于原土 JN5 与 JN6~JN7 较为相似;X6-1d 与 JN5 的欧氏距离最小,这与事实相符,JN5 为其经过的样点。可见,对于经过

表 8 干刷法鞋底土壤主成分数据欧氏距离检验结果
Table 8 Euclidean distance analysis of principal component data of shoe sole soils by dry brushing method

样品编号	欧氏距离									
	JN1	JN2	JN3	JN4	JN5	JN6	JN7	JN8	JN9	JN10
X1-1	4.5	2.6	2.1	2.3	0.4*	1.9	1.1	3.2	2.2	1.1*
X2-1	4.9	3.0	3.3	3.5	1.6*	3.2	2.4	4.1	3.1	1.5*
X3-1	4.6	2.6	2.9	3.1	1.2*	2.7	1.9	3.5	2.5	1.0*
X4-1	4.4	2.6	1.5	1.8	0.6*	1.2	0.4*	2.9	1.8	1.4
X5-1	4.5	2.6	2.5	2.7	0.8*	2.3	1.5	3.4	2.4	1.0*
X6-1b	4.5	2.7	1.2	1.4	1.2	0.6*	0.4*	2.6	1.6	1.9
X6-1z	4.5	2.7	1.3	1.5	1.0	0.8*	0.3*	2.7	1.7	1.7
X6-1d	4.5	3.0	1.4	1.6	0.4*	1.3	0.6*	3.3	2.2	1.6
X7-1	4.6	3.1	2.3	2.5	0.7*	2.3	1.5	3.8	2.8	1.4*

注: *表示欧氏距离最近的 2 个采样点。

多个地点的鞋底分层采样,仅采用矿质元素组成的主成分分析不能很好地体现经过点的顺序信息。这主要与本研究鞋子经过的路线特点有关,路线中的 JN1~JN3 是开车经过,其下车采样与地面接触时间短,而且 JN1~JN2 是沥青路面,与鞋底粘附样品较少,即使分层采样也不能体现其信息;另一方面 JN4~JN7 土壤矿物组成相似。因此,对于鞋底样品的分层采样及其指示作用还需要采用更多的指标进行更深入的研究。

3 结论

法庭物证中不同附着物取样需根据附着物的类型选择最优的取样方法。比较而言,干刷和水洗/滴洗取样方法均适合于纤维类和橡胶类附着土壤样品,但干刷法操作更方便快捷;而滴洗法比干刷法更适合于金属类附着土壤的取样。

土壤元素全量分析在一定程度上可以区分土壤源的环境信息。纤维类和金属类附着的土壤与其来源具有较好的匹配效果。经过较长路线后,橡胶类鞋底附着的土壤较为复杂,XRF 数据结合主成分分析和欧氏距离分析能够在一定程度上指示其经过路线的综合信息。对于经过复杂环境的鞋底附着土壤样品,分层采样难以很好地区分经过路线的顺序,鞋底样品与最后经过点的土壤源更相近,尤其是在地面湿润的情况下。因此,不同附着物附着的土壤对其来源有一定的指示作用,但实际应用中应慎重,需要采用多种分析方法结合环境信息和其他相关指标进行综合判断。

参考文献:

- [1] 于颖超,王元凤. 法庭科学领域中泥土物证的发展综述[J]. 中国司法鉴定, 2018(1): 47-59.
- [2] 王黎. 法庭科学泥土物证检验及数据统计方法研究[D]. 北京: 中国人民公安大学, 2020.
- [3] 董占林. 微量物证在侦查破案过程中的作用[J]. 法制博览, 2017(24): 66-67, 65.
- [4] 严春雷. 土壤物证分析测定及其应用研究[D]. 兰州: 甘肃政法学院, 2012.
- [5] 仵建民, 张玉洁. 刑事犯罪中常见微量物证的发现和采集[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 1999, 5(2): 5-9.
- [6] 吴丹琳, 丁敏菊, 刘贤萍, 等. 土壤物证鉴定中的微观测试与表征技术[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(3): 64-66.
- [7] 蔡力. 一起特大碎尸案泥土光谱检验[J]. 法医学杂志, 1991, 7(1): 40.
- [8] 李继民, 李淑英, 邹宁, 等. 现场微量泥土检验在侦破案件中的应用[J]. 中国刑警学院学报, 2000(4): 32-33.
- [9] 张京堂, 高荣国, 元景会, 等. 对土壤岩石成分进行鉴定破案 2 例[J]. 刑事技术, 2003(1): 55-56.
- [10] Ruffell A, Sandiford A. Maximising trace soil evidence: An improved recovery method developed during investigation of a \$26 million bank robbery[J]. Forensic Science International, 2011, 209(1/2/3): e1-e7.
- [11] Testoni S A, Melo V F, Anne Dawson L, et al. The use of a sequential extraction technique to characterize soil trace evidence recovered from a spade in a murder case in Brazil[J]. Journal of Forensic Sciences, 2020, 65(6): 1921-1934.
- [12] Pirrie D. Testing the efficiency of soil recovery from clothing for analysis by SEM-EDS[J]. Forensic Science International, 2018, 289: 83-91.
- [13] 张森. 小样本数据挖掘在泥土分类的应用[D]. 西安: 西安工业大学, 2021.
- [14] 张欣跃, 赵玉国, 刘峰, 等. 基于可见-近红外光谱与化学属性的土壤来源地判别[J]. 土壤学报, 2019, 56(5): 1060-1071.
- [15] 苏家泮. 微量物证基本问题研究[J]. 云南警官学院学报, 2013(6): 99-101.
- [16] 赵瑞萍, 刘国斌, 梁建中. 试论微量物证在侦查破案中的作用[J]. 刑事技术, 2005(4): 60-62.
- [17] 郭洪玲, 权养科, 陶克明. 法庭科学中泥土物证 XRF 检验数据的分析研判[J]. 中国司法鉴定, 2013(3): 24-28.
- [18] 曾恺依. 论微量物证司法鉴定的物理运用[J]. 法制与社会, 2015(22): 120-121.
- [19] 郭洪玲, 王萍, 朱军, 等. 泥土物证 XRF 元素定量检验数据比对评价方法比较[J]. 刑事技术, 2020, 45(6): 568-574.
- [20] 胡艳燕, 谢德体, 杨剑虹. 紫色土壤风化发育程度与“钛值”关系的研究[J]. 土壤学报, 2009, 46(6): 973-981.
- [21] 刘新, 李一鸣, 金辉, 等. 南京市紫金山土壤中 6 种重金属的污染特征和污染水平评价[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(10): 1058-1062.
- [22] 李山泉, 杨金玲, 阮心玲, 等. 南京市大气沉降中重金属特征及对土壤环境的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 22-29.
- [23] 王天阳, 王国祥. 昆承湖水质参数空间分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1384-1390.
- [24] 戴倩倩, 徐梦洁, 庄舜尧, 等. 基于地理探测器的封丘县农田土壤重金属分布影响因素研究[J]. 土壤, 2022, 54(3): 564-571.
- [25] 王黎, 郭洪玲, 朱军, 等. 统计学方法在微量物证数据处理中的应用[J]. 刑事技术, 2020, 45(2): 125-130.
- [26] 江胜国, 肖蒙, 刘广明, 等. 天津小站稻种植区土壤质量综合评价[J]. 土壤, 2022, 54(2): 371-378.
- [27] 杜昌文, 周健民, 申亚珍. 基于傅里叶变换中红外光声光谱的污渍鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1525-1527.
- [28] 胡琴, 陈为峰, 宋希亮, 等. 开垦年限对黄河三角洲盐碱地土壤质量的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 824-833.