

· 特约来稿 ·

DOI:10.3969/j.issn.1674-6732.2021.01.001

土壤污染物源解析技术研究进展

刘宏波^{1,2}, 瞿明凯^{1*}, 张健琳¹, 康俊锋², 赵永存¹, 黄标¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 简述了土壤污染物源解析技术的发展历程及土壤污染物的主要类型与来源。指出, 定性源识别技术主要包括特征比值法、多元统计法、空间分析法等; 定量源解析技术主要包括源清单法、扩散模型法、化学质量平衡模型法、正定矩阵因子分解法、UNMIX 模型法、同位素法等。重点总结了这些技术方法的原理及其在应用上的优势与局限。从解析对象、解析方法和软件开发角度, 提出了土壤污染物源解析技术的未来发展方向。

关键词: 土壤污染物; 定性源识别; 定量源解析; 扩散模型; 受体模型

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-6732(2021)01-0001-06

Research Progress in Source Apportionment of Soil Pollutants

LIU Hong-bo^{1,2}, QU Ming-kai^{1*}, ZHANG Jian-lin¹, KANG Jun-feng², ZHAO Yong-cun¹, HUANG Biao¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China; 2. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: This paper briefly introduced the development process of the source apportionment techniques for soil pollutants and their main types and sources. This study pointed out that qualitative source identification techniques mainly include diagnostic ratios (DRs), multivariate statistical methods, spatial analysis methods, and so on. While quantitative source apportionment techniques mainly include source emission inventory method, diffusion model, chemical mass balance (CMB), positive matrix factorization (PMF), UNMIX model, stable isotopic technique, and so on. Moreover, the principle of the above methods and their advantages and disadvantages in the application were summarized. The future development direction of the source apportionment techniques for soil pollutants was proposed from the perspective of apportionment objects, apportionment methods, and software development.

Key words: Soil pollutants; Qualitative source identification; Quantitative source apportionment; Diffusion model; Receptor model

0 前言

近年来中国经济快速发展, 与此同时一系列环境问题也随之而来。土壤污染因其具有长期性、隐蔽性和不可逆性等特点, 治理难度较大。据《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国土壤环境状况总体上不容乐观, 全国土壤监测点位超标率为 16.1%, 有机污染与无机污染并重^[1]。《土壤污染防治行动计划》提出, 土壤环境保护和治理工作应

贯彻“谁污染, 谁治理”的原则, 明确治理与修复主体^[2]。因此, 精确解析土壤污染物的来源对于确定污染责任主体或制定适合的污染减排措施至关重要。目前, 常用的土壤污染物溯源方法主要为定性源识别与定量源解析。源识别是指定性判断主要污染物来源的方法, 如因子分析法、主成分分析法; 源解析是指定量计算各污染源贡献的方法, 如化学质量平衡法、同位素示踪法^[3]。20 世纪 60 年

收稿日期: 2020-12-31; 修订日期: 2021-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41771249); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1800104); 中国科学院青年创新促进会资助项目(2018348)

作者简介: 刘宏波(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为资源环境与地理信息。

* 通讯作者: 瞿明凯 E-mail: qumingkai@issas.ac.cn

代,美国科学家在大气颗粒物研究中首次使用源排放清单技术,提出通过模拟污染过程建立扩散模型,达到溯源目的。20 世纪 70 年代,美国、日本等国家将注意力转移到受体模型研究中。受体模型是指对受到污染源影响的局部环境介质(即受体)使用一系列手段进行追踪溯源的模型^[4]。现基于已有研究成果,梳理常用土壤污染物源解析技术,探讨其优势与局限性,并提出土壤污染物源解析技术的发展方向。

1 土壤污染物源解析对象

土壤污染物会使农作物的生产能力下降,农产品质量受到影响,还可能通过食物链威胁人体健康^[5]。土壤污染物主要分为无机污染物、有机污染物和放射性污染物,其中放射性污染物的来源一般较为固定,易于识别,而无机污染物与有机污染物的来源复杂,识别难度大。经调查发现,目前土壤污染物源解析工作所涉及的无机污染物有 40 多种,其中铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、镍(Ni)等元素最受关注。有机污染物多为多环芳烃(PAHs)及其含氧衍生物^[6-7]。Xu 等^[8]对电子废弃物拆解区土壤中的氯化石蜡进行了污染物来源解析;Wang 等^[9]对农田土壤中的有机阻燃剂进行了污染物来源解析。

土壤污染物的来源种类繁多且复杂,一般可分为自然来源与人为来源。自然来源包括土壤母质、火山爆发、岩石风化等。人为来源包括矿山开采、工业废弃物倾倒、农药化肥施用等。此外,焚烧产生的有害物质,也能通过大气的沉降作用进入土壤并累积^[10]。

2 土壤污染物源解析方法

2.1 定性源识别

定性源识别是通过对污染物的主要特征进行识别,进而判断污染源类型。这类方法操作简单、流程简易。但由于土壤污染物的某些性质具有不稳定性,单一的定性方法得到的结论往往较实际有所偏差,一般用于对污染源类型的初步判断。常用方法有特征比值法、多元统计法、空间分析法等。

2.1.1 特征比值法(DRs)

DRs 利用源污染机理和特征的差异,通过测定土壤中不同污染物的比值,进而实现源识别^[11-12]。

此法一般用于识别土壤中 PAHs 的来源,常见的 PAHs 种类可达 16 种,常见比值类型及可能的污染来源见表 1^[13]。

表 1 常见 PAHs 比值及可能来源^①

比值类型	比值范围	污染源
LMW/HMW	> 1	石油
	< 1	燃烧
Flt/Pyr	> 1	燃烧
	< 1	石油
Phe/Ant	> 15	石油
	< 10	燃烧
Flt/(Flt + Pyr)	< 0.4	石油
	0.4 < Flt/(Flt + Pyr) < 0.5	石油类燃烧
BaA/(BaA + Chry)	> 0.5	生物质和煤的燃烧
	< 0.2	石油
Icdp/(Icdp + Bghip)	0.2 < BaA/(BaA + Chry) < 0.35	石油燃烧
	> 0.35	生物质和煤的燃烧
	< 0.2	石油
	0.2 < Icdp/(Icdp + Bghip) < 0.5	石油燃烧
	> 0.5	生物质和煤的燃烧

①低分子质量 PAHs (LMW), 高分子质量 PAHs (HMW), 荧蒽(Flt), 芘(Pyr), 菲(Phe), 蒽(Ant), 苯并[a]蒽(BaA), 蒽(Chry), 苊并(1, 2, 3-cd)芘(IcdP), 苯并[ghi]芘(BghiP)。

2.1.2 多元统计法

同源污染物在土壤中的分布往往具有某些特征,多元统计法则利用这些特征进行污染物来源的定性识别。该方法不需要提前对研究区内的污染源进行详细调查,减少了工作量。但这类方法在污染源选择时,存在一定的主观性,往往无法有效区分特征相似的污染源。常用的方法包括聚类分析、主成分分析、因子分析等。

聚类分析法(CA)是通过分析两种污染物间的相似程度,得到能反映其间亲疏关系的“距离”,随后加入新物质与之前物质继续比对,重复多次直至所有污染物均完成比对,最后通过“距离”远近识别污染源。一般使用树状图形象地展示污染物间的亲疏关系^[14-15]。

主成分分析法(PCA)是将多种(设数量为 n)有一定相关性的污染物指标,进行线性组合,生成 n 项线性无关的新指标与对应的方差,方差大的指标可能包含污染物的大部分信息。按照方差大小排列新指标,排在前面的指标被称为“主成分”,结合污染源的特征可进行污染物的源识别^[16-17]。主

成分分析法的优势在于:(1)线性组合的过程,会生成互不相关的新指标,有效避免指标间共线性对结果的影响;(2)在保留绝大部分信息的情况下,使用少数指标替代多数原始指标进行解析,减少了后续工作的计算量。但此法在面对污染源过多的情况时,可能会丢失对一些污染源的解读,造成解析结果的偏差。

因子分析法(FA)是主成分分析法的扩展。因子分析的一般过程是:首先依照相关性,对原始变量进行分组(设数量为 m),得到 m 个公共因子与 m 个特殊因子;若存在实际意义不明显的公共因子,则对其进行因子旋转,保证得到具有实际意义的公因子;最后计算因子得分,依据分数选择用于源解析的新因子^[3,18]。因子分析的优势在于:(1)可将一系列具有复杂关系的高维变量转化为少数几个公因子;(2)各个公因子都具有现实意义。但其使用具有一定的要求:(1)样本量需要足够大,一般要求样本为公因子的数倍;(2)若原始变量彼此独立,则无法使用FA。

2.1.3 空间分析法

空间分析法是根据区域采样点间的空间自相关性,利用地统计插值等方法,对研究区域内的污染物分布状况进行空间分布预测,进而推断可能的污染源。自然源与人为源对污染物的影响差异,往往会在污染物的空间分布上有所体现。以重金属为例,自然因素对其在土壤中的分布影响一般具有连续性,重金属含量的异常变化往往与工农业等人为源的出现密切相关^[19]。此方法的优势在于:(1)通过少量采样就可获取有价值的信息,有效节约了成本;(2)可通过空间分布预测对污染状况有宏观了解,是其他源解析方法的良好补充。但目前技术上有一定的局限性:(1)区域调查时,采样往往具有一定的主观性;(2)插值模拟结果具有一定的平滑效应,往往无法反映局部变化。

传统的地统计插值方法有克里金插值、反距离加权插值、序贯高斯模拟等,这些插值方法可在ArcGIS等软件上完成。王劲峰和徐成东^[20]开发的地理探测器,在探测空间分异性和解释其背后的驱动因子方面也有独特优势,逐渐被研究者们采用。研究者们常将空间分析法与其他源解析方法联合使用,有效提高了源解析结果的精度。如瞿明凯等^[21]利用APCS-MLR模型与空间分析法相结合,有效解析了土壤中Cd的潜在来源。Fei等^[22]

运用PMF与地理探测器模型,有效解析了土壤中重金属的来源。

2.2 定量源解析

定量源解析不仅要识别污染源的类型,还要通过数学模型计算污染源对受体所做的贡献,便于清晰、直观地展现污染源信息。常用方法有源清单法、扩散模型法、化学质量平衡模型法、正定矩阵因子分解法、UNMIX模型法、同位素法等。

2.2.1 源清单法与扩散模型法

源清单法是通过调查和记录,获取各类污染源的排放因子与排放水平,估算污染源的排放量,在一定区域内对主要排放源的贡献进行定量解析。该方法过程简单、结果清晰,但存在污染源排放水平难以精准记录、排放因子不确定性大等问题。扩散模型法是依据污染源排放强度,结合研究区的地理位置、气候等影响因素,模拟污染物传播的过程及过程中的转化,进而量化污染源的贡献^[23-24]。扩散模型法不仅能有效区分本地与外来的污染排放源,并且适用于不同的范围尺度,但由于不同的污染物在土壤中积累扩散的能力有差异,难以确定污染源与土壤受体间的关系,故此模型在土壤污染源解析上的应用较为少见。

2.2.2 化学质量平衡模型法(CMB)

在污染源已知的情况下,使用CMB需先假设3个前提:(1)污染物的化学成分保持相对稳定,且成分间具有显著差异;(2)污染物之间不发生化学反应;(3)污染源成分谱均为线性无关的,且采样误差符合正态分布^[25-26]。在满足上述前提的情况下,基于质量守恒定律,污染物中某化学组分的浓度和污染源贡献率的乘积之和,即为土壤受体中该化学组分的浓度。计算公式如下:

$$Y_i = \sum_{j=1}^q f_j x_{ij} + a_i \quad (1)$$

式中: Y_i ——受体中第 i 种污染物的浓度; x_{ij} ——污染源 j 中第 i 种污染物的浓度; f_j ——污染源 j 对受体的贡献率; a_i ——误差; q ——污染源个数。

CMB在源排放成分信息明确、污染源数目较多的场景中应用广泛,具有如下优点:(1)采样量少,从一个土壤受体面就能得到结论;(2)算法原理直观易懂,应用简单且成熟;(3)可侧面印证是否遗漏了一些来源。但是此模型也存在一定的局限性:(1)在应用前需对研究区进行详尽的污染源成分谱调查,面对新区域需要不断更新污染

源成分谱;(2)污染源的选择往往依靠经验,存在一定的主观性;(3)模型对共线源的解析效果不佳。

2.2.3 正定矩阵因子分解法(PMF)

PMF 是在因子分析的基础上演变而来的多变量因素解析工具^[27]。其基本思路是,首先将多个受体样品的污染元素浓度数据组合为一个原始矩阵(\mathbf{X}),然后将其分解为污染源贡献率矩阵(\mathbf{G})、污染源成分谱矩阵(\mathbf{F})及残差矩阵(\mathbf{E}),一般计算形式为 $\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E}$ 。样品中每个污染元素浓度的计算公式如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^q g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

式中: x_{ij} ——第 i 个样品中第 j 个污染元素的浓度; g_{ik} ——第 k 个污染源对第 i 个样品的贡献率; f_{kj} ——第 k 个污染源中第 j 个污染元素的浓度; e_{ij} ——第 i 个样品中第 j 个污染元素的残差值; q ——污染源个数。

PMF 基于最小二乘法,通过对 \mathbf{X} 进行多次迭代计算,使目标函数 Q 达到最小,从而获得最优的 \mathbf{G} 与 \mathbf{F} 。目标函数 Q 及每个污染元素的不确定度 U 计算公式如下^[28]:

$$\begin{cases} Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \\ U = 5/6 \times \text{MDL}, c \leq \text{MDL} \\ U = \sqrt{(\sigma \times c)^2 + (\text{MDL})^2}, c > \text{MDL} \end{cases} \quad (3)$$

式中: u_{ij} ——第 i 个样品中第 j 个污染元素的不确定度;MDL——方法检出限; c ——污染元素浓度; σ ——相对标准偏差。

目前研究者在土壤有机污染物、重金属源解析中广泛使用 PMF。其优势在于:(1)可以在源未知的情况下使用;(2)在求解的过程中应用非负因子分析方法,能有效避免分解过程中产生负值,使分析结果更具可解释性和现实意义。但其局限性在于缺少可靠的因子数目判定方式,为保证结果的准确,需要反复运行迭代过程来确定最小 Q 值和尽量小的残差值。

2.2.4 UNMIX 模型法

UNMIX 模型法需建立在 3 个前提之上:(1)污染是多种源共同作用的结果,且模型允许存在一些对受体污染贡献很小的源;(2)保证污染源对土壤的贡献率均为正数;(3)污染源贡献率是由各污染源成分的线性组合所构成^[29-30]。其计算公式

如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^q N_{ik}M_{kj} + E \quad (4)$$

式中: X_{ij} ——第 i 个样品的第 j 个污染元素的浓度; M_{kj} ——污染源 k 的第 j 个污染元素所占的比例; N_{ik} ——污染源 k 对第 i 个样品的贡献率; E ——标准偏差; q ——污染源的个数。

目前 UNMIX 模型法在土壤源解析方面应用不多,是一种很有潜力的模型。刘玲玲等^[31]利用 UNMIX 模型法计算出城区公园土壤重金属来源及源贡献率;张军等^[32]使用 UNMIX 模型法将土壤重金属依据污染源分为 3 类,并分别计算了各污染源的贡献率。此模型的优势在于无须事先确定污染源个数及污染源成分谱等信息,并在一定程度上规避负值所带来的影响,分析过程迅速、简便和高效,结果相对准确。但需大量数据支撑运算、对数据质量要求严格等局限性,也限制了其发展。

2.2.5 同位素法

由于同位素在污染物传播过程中一般不发生变化,所以同位素组成特征一般不因迁移过程而改变。同位素法通过测定土壤受体中同位素的组成,基于同位素质量守恒原理构建解析模型,对污染源进行定量解析。利用同位素的溯源方式具有灵敏度高、结论准确可靠等优点。但目前由于技术限制,此方法的样本处理成本较高,且目前能识别的同位素种类有限,较稳定的同位素主要有铅(Pb)、镉(Cd)、锌(Zn)、汞(Hg)、碳(C)等。

基于 Pb 同位素的源解析较为常用,自然环境中主要有 4 种稳定的 Pb 同位素²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb,除了²⁰⁴Pb 是非衰变的产物,其他 3 种均为放射性同位素衰变的产物,进行源解析时常使用²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 与²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比值来构建模型。Cd 同位素在矿物中广泛存在,它有 8 种稳定的同位素¹⁰⁶Cd、¹⁰⁸Cd、¹¹⁰Cd、¹¹¹Cd、¹¹²Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 和¹¹⁶Cd,文献中多采用¹¹⁰Cd 和¹¹⁴Cd 进行研究。Cd 同位素法作为新型示踪技术,有巨大的研究潜质,但是环境中干扰物质多、样品中 Cd 同位素分馏量小等原因也限制了其发展^[33]。Zn 在自然中的同位素主要有⁶⁴Zn、⁶⁶Zn、⁶⁷Zn、⁶⁸Zn 和⁷⁰Zn,构建模型时常使用其他同位素与⁶⁴Zn 的比值。自从 1999 年 Chloé 等^[34]首次实现高精度 Zn 同位素的测定,基于 Zn 同位素的源解析开始进入研究者的视野。稳定存在于自然界的 Hg 同位素主要有¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、

^{201}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{204}Hg 。我国学者冯新斌致力于 Hg 同位素研究,并获得了许多研究成果^[35]。基于 Hg 同位素的源解析有望在不久的将来得到更为广泛的应用。

目前常用的重金属同位素模型为二元模型,在已知两种来源与一个同位素系统的情况下,利用同位素特征计算源贡献率,其计算式如下:

$$\begin{cases} \delta_M = f_A \times \delta_A + f_B \times \delta_B \\ 1 = f_A + f_B \end{cases} \quad (5)$$

式中: δ_M ——样品中同位素的比值; δ_A 、 δ_B ——分别为源 A、B 中同位素的比值; f_A 、 f_B ——源 A、B 的贡献率。

利用稳定 C 同位素($\delta^{13}\text{C}$)与放射性 C 同位素(^{14}C)的源解析,原理与 Pb 同位素法类似。由于不同污染源产生的亚硝酸与铵盐的氮氧组成不同,基于氮氧同位素的源解析研究也具有现实意义^[36]。Zhang 等^[37]成功探索了土壤磷素的来源贡献情况,说明随着科技的进步与方法的创新,土壤污染源解析可利用的元素种类也将不断丰富。

2.2.6 其他方法

传统的因子模型(如 FA、PCA 等)一般在污染源数量较少的工作中表现良好,随着污染源数量的增加会导致误差变大,且定性方法无法定量解析源贡献,而采用联合多元线性回归模型(MLR)进行研究可得到更好的解析效果。MLR 计算公式如下:

$$Y = \sum_{n=1}^p m_n X_n + b \quad (6)$$

式中: Y ——污染物总量; p ——污染源个数; m_n ——标准回归系数; X_n ——第 n 个因子得分; b ——回归常数。

主成分/因子分析 - 多元回归(FA/PCA - MLR)方法的应用也较为广泛,该方法将两类方法结合,先使用 FA/PCA 对受体进行分析,识别主要来源,然后使用 MLR 解析源贡献,得到量化的源解析结果。Thurston 等^[38]于 1985 年将其改进为绝对主成分分数 - 多元线性回归(APCS - MLR)模型,APCS - MLR 又被称为 PCA - APCS 受体模型,其根据 PCA 获得主成分得分(APCS),进而代入 MLR 中运算。

然而,传统的受体模型仅建立在变量空间,而非地理空间,往往无法精确解析污染源贡献的局部空间特征。针对区域土壤因子具有较强空间变异

性和一定空间相关性的特点,Qu 等^[39]提出了稳健局部受体模型(即稳健绝对主成分分数/地理加权回归),并将其拓展,有效结合多元辅助信息^[40-41],更精确地解析区域土壤污染物来源。

此外,随着跨学科研究的兴起,其他领域的新型算法也正被用于源解析。如可有效削弱离群值的随机森林模型,黄赫等^[42]利用随机森林模型与多元统计分析,对农田土壤中重金属的来源进行了解析;再如通过二元递归分裂来划分回归曲线,进而削弱过拟合现象的条件推断树模型,Hu 等^[43]应用条件推断树等随机模型,对珠江三角洲地区的土壤污染物进行了来源解析。

3 结语

(1)从解析对象来看:大多数土壤污染源解析方法最开始是针对大气污染来源展开的。相较于大气途径,污染物在土壤中累积程度和传播方式都会有所差别,源解析的结果难免会有所偏差。随着土壤污染物种类的不断增多,纳米颗粒、微塑料、抗生素等新型污染物的来源解析也将受到关注。在今后的工作中,可基于土壤特性进行参数的优化,建立更加适合土壤污染物的源解析体系。随着科技的进步,仪器不断升级,相信在不久的将来,土壤污染溯源工作将愈加简单和高效。

(2)从解析方法来看:面对愈加复杂的土壤污染问题,单一的源解析法可能无法确保得到精准的结果。研究人员在积极探索新技术的同时,可以结合研究区域情况,因地制宜地选择适合的源解析技术,或多种方法联合使用,这样有利于优势互补,得到更为真实、全面、客观的结果。在研究过程中,也要及时补充区域污染源数据库,建立具有我国特色的污染源成分谱体系,以便研究者可以选择更加适宜的污染源成分谱,得到更加精准的结果。

(3)从软件开发角度来看:研究人员依据源解析原理已经设计出许多专业程序软件,基本能够完成源解析工作,例如 PMF、UNMIX 模型法就有专门的运行软件,地理统计过程也可在 ArcGIS 等软件上完成。但这些软件的使用通常需要具备一定的专业背景,软件的集成化和功能丰富度还不够完善。随着国家对土壤环境保护和治理工作的重视程度不断提升,操作更加简便、功能更加全面的软件将会有更为广阔的应用前景。

[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.
- [2] 国务院. 国务院印发《土壤污染防治行动计划》[J]. 油气田环境保护, 2016, 26(3): 59.
- [3] 张长波, 骆永明, 吴龙华. 土壤污染源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(2): 190-195.
- [4] 戴树桂, 朱坦, 白志鹏. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展[J]. 中国环境科学, 1995, 15(4): 252-257.
- [5] 李娇, 吴劲, 蒋进元, 等. 近十年土壤污染源解析研究综述[J]. 土壤通报, 2018, 49(1): 232-242.
- [6] 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.
- [7] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 558-565.
- [8] XU C, ZHANG Q, GAO L R, et al. Spatial distributions and transport implications of short- and medium-chain chlorinated paraffins in soils and sediments from an e-waste dismantling area in China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 821-828.
- [9] WANG Y, LI Z Y, TAN F, et al. Occurrence and air-soil exchange of organophosphate flame retardants in the air and soil of Dalian, China [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114850.
- [10] CHEN Z L, HUANG T, HUANG X H, et al. Characteristics, sources and environmental implications of atmospheric wet nitrogen and sulfur deposition in Yangtze River Delta[J]. Atmospheric Environment, 2019, 219: 116904.
- [11] 朱媛媛, 田靖, 魏思琪, 等. 天津市土壤多环芳烃污染特征[J]. 源解析和生态风险评价, 2014, 33(2): 248-255.
- [12] 李嘉康, 宋雪英, 崔小维, 等. 土壤中多环芳烃源解析技术研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(5): 223-231.
- [13] 锁玉栋. 崇明岛表层土壤持久性有机污染物分布、来源及风险评价[D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- [14] ZHUANG Z, MU H Y, FU P N, et al. Accumulation of potentially toxic elements in agricultural soil and scenario analysis of cadmium inputs by fertilization: A case study in Quzhou county [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 269: 110797.
- [15] 孙境蔚. 铁观音茶园土壤-茶树体系中金属的迁移特征及来源解析[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- [16] EINAX J W, SOLDT U. Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils—merits and limitations [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 46(1): 79-91.
- [17] 杨子鹏, 肖荣波, 陈玉萍, 等. 华南地区典型燃煤电厂周边土壤重金属分布、风险评估及来源分析[J]. 生态学报, 2020, 40(14): 4823-4835.
- [18] 邱雨. 句容小流域污染物分布特征及其风险评价[D]. 南京: 南京师范大学, 2019.
- [19] 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.
- [20] 王劲峰, 徐成东. 地理探测器: 原理与展望[J]. 地理学报, 2017, 72(1): 116-134.
- [21] 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.
- [22] FEI X F, LOU Z H, XIAO R, et al. Contamination assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soil through the synthesis of PMF and GeogDetector models[J]. Science of the Total Environment, 2020, 747: 141293.
- [23] 段宝玲. 城市污泥重金属源解析及生态风险与健康风险评价[D]. 晋中: 山西农业大学, 2018.
- [24] FU S, GUO M X, LUO J M, et al. Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of South China through measurement and emission inventory[J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140825.
- [25] PAODE R D, SHAHIN U M, SIVADECHATHEP J, et al. Source Apportionment of dry deposited and airborne coarse particles collected in the Chicago area[J]. Aerosol Science & Technology, 1999, 31(6): 473-486.
- [26] 李雯香, 秦培智, 唐晗. 化学质量平衡法在污染源解析中的应用研究[J]. 绿色科技, 2019(14): 201-202, 204.
- [27] PAATERO P, TAPPER U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, 18(2): 183-194.
- [28] 董騷睿, 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.
- [29] HENRY R C. Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2003, 65(2): 179-189.
- [30] 赵红安, 臧亮, 张贵军, 等. 县域尺度土壤重金属污染特征及源解析——以赵县为例[J]. 土壤通报, 2018, 49(3): 710-719.
- [31] 刘玲玲, 安燕飞, 马瑾, 等. 基于 UNMIX 模型的北京城区公园土壤重金属源解析[J]. 环境科学研究, 2020, 33(12): 2856-2863.
- [32] 张军, 董洁, 梁青芳, 等. 宝鸡市区土壤重金属污染影响因子探测及其源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3774-3784.
- [33] 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.
- [34] CHLOÉ N M, PHILIPPE T, FRANCIS A. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 1999, 156(1): 251-273.

(下转第 19 页)

- [7] 宋茹吉. 我国政府在跨界环境污染管理中的问题及其对策研究[D]. 杭州:浙江大学,2011.
- [8] 李二平,尤宏,刘宝玲,等. 跨界水污染事故危害实时判定方法的建立[J]. 安全与环境学报,2012,12(2):257-260.
- [9] 王芳. 冲突与合作:跨界环境风险治理的难题与对策——以长三角地区为例[J]. 中国地质大学学报(社会科学版),2014,14(5):78-85,156.
- [10] 胡佳. 跨行政区环境治理中的地方政府协作研究[D]. 上海:复旦大学,2011.
- [11] 罗小龙,沈建法,陈雯. 新区域主义视角下的管治尺度构建——以南京都市圈建设为例[J]. 长江流域资源与环境,2009,18(7):603-608.
- [12] 魏向前. 跨域协同治理:破解区域发展碎片化难题的有效路径[J]. 天津行政学院学报,2016,18(2):34-40.
- [13] 郑春宝,马水庆,沈平伟. 浅谈国外流域管理的成功经验及发展趋势[J]. 人民黄河,1999(1):3-5.
- [14] 楚道文. 大气污染区域联合防治制度建构[J]. 政法论丛,2015(5):145-152.
- [15] 魏娜,赵成根. 跨区域大气污染协同治理研究——以京津冀地区为例[J]. 河北学刊,2016,36(1):144-149.
- [16] 李莉. 深化长三角区域大气污染防治联动研究[J]. 科学发展,2016(2):76-85.
- [17] BELDEN R S. Clean Air Act [C]. American Bar Association, 2001.
- [18] 黄燕芬,张志开,杨宜勇. 协同治理视域下黄河流域生态保护和高质量发展——欧洲莱茵河流域治理的经验和启示[J]. 中州学刊,2020(2):18-25.
- [19] KALLIS G, BUTLER D. The EU water framework directive: measures and implications [J]. Water Policy, 2001, 3(2): 125-142.
- [20] 严华东,张可,丰景春. 国际河流联合监测机制及其对我国的启示[J]. 水利水电科技进展,2015,35(3):19-24.
- [21] 叶大风. 协同治理:政策冲突治理模式的新探索[J]. 管理世界,2015(6):172-173.
- [22] 郑海霞. 关于流域生态补偿机制与模式研究[J]. 云南师范大学学报(哲学社会科学版),2010,42(5):54-60.
- [23] 王晓楠. 公众环境风险感知对行为选择的影响路径[J]. 吉首大学学报(社会科学版),2019,40(4):114-123.
- [24] 史越. 绿色信贷视角下钢铁企业环境绩效评价指标研究[D]. 兰州:兰州财经大学,2017.
- [25] 刘桂环,张彦敏,石英华. 建设生态文明背景下完善生态保护补偿机制的建议[J]. 环境保护,2015,43(11):34-38.

.....

(上接第6页)

- [35] 冯新斌,尹润生,俞奔,等. 汞同位素地球化学概述[J]. 地学前缘,2015,22(5):124-135.
- [36] 阎百兴,欧洋,祝惠. 东北黑土区农业面源污染特征及防治对策[J]. 环境与可持续发展,2019,44(2):31-34.
- [37] ZHANG J L, WANG Y, QU M K, et al. Source apportionment of soil nitrogen and phosphorus based on robust residual kriging and auxiliary soil-type map in Jintan County, China[J]. Ecological Indicators, 2020, 119: 106820.
- [38] 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.
- [39] QU M K, WANG Y, HUANG B, et al. Source apportionment of soil heavy metals using robust absolute principal component scores - robust geographically weighted regression (RAPCS - RGWR) receptor model[J]. Science of the Total Environment, 2018, 626: 203-210.
- [40] QU M K, CHEN J, HUANG B, et al. Source apportionment of soil heavy metals using robust spatial receptor model with categorical land-use types and RGWR - corrected in-situ FPXRF data[J]. Environmental Pollution, 2021, 270: 116220.
- [41] QU M K, CHEN J, HUANG B, et al. Enhancing apportionment of the point and diffuse sources of soil heavy metals using robust geostatistics and robust spatial receptor model with categorical soil-type data[J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114964.
- [42] 黄赫,周勇,刘宇杰,等. 基于多源环境变量和随机森林的农用地土壤重金属源解析——以襄阳市襄州区为例[J]. 环境科学学报,2020,40(12):4548-4558.
- [43] HU Y N, CHENG H F. 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.

栏目编辑 王 湜