

土壤污染物源解析方法及其应用研究进展^①

张长波^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 吴龙华^{1,2}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 本文介绍了污染物源解析的方法体系, 重点对化学质量平衡法、多元统计模型、混合方法、分子标志物与同位素技术等受体模型研究方法的原理与应用进展加以总结, 论述了化学质量平衡法和多元统计模型的优缺点、适用范围及应用现状; 指出以这两种方法为基础形成的混合方法可避免前者选择排放源种类时的主观性, 同时又可检验后者在鉴别过程中是否遗漏其他未知源, 从而能够发挥最大的优势; 最后对源解析方法的发展趋势及土壤学应用加以展望。

关键词: 源解析; 受体模型; 化学质量平衡法; 多元统计模型

中图分类号: X53

土壤是地球上各种人为的和自然的污染物的汇, 世界上大部分的污染物最终滞留在土壤中^[1]。近年来, 我国土壤污染问题日益突出, 土壤环境面临着由持久性有机污染物、重金属、农药等污染物所带来的前所未有的压力^[2]。控制和消除土壤污染源是防止污染的根本措施^[3-4]。因此, 了解土壤污染物来源是切实有效地控制土壤污染, 保障环境安全和农业可持续发展的重要前提, 而用于判定污染物来源的源解析方法也就越来越受到研究者的关注。

1 污染物源解析简介

研究者对污染物来源的认识存在两个层次: 一种只定性判断出主要的污染物来源类型, 称之为源识别 (source identification); 另一种不仅判断出主要的污染源类型, 还要定量计算各类排放源的贡献大小, 称之为源解析 (source apportionment)^[5]。很多研究人员把两者统称为源解析。

源解析方法最早是从大气颗粒物研究发展起来的, 所用数学模型可以分为两种。一种是以污染源为研究对象的扩散模型 (diffusion model); 另一种是以污染区域为研究对象的受体模型 (receptor model)^[6-7]。扩散模型根据各个污染源的排放量、研究区域与排放源的水平与垂直距离、污染物的理化性质, 以及风速风向、湍流等环境因素来计算各个源对研究区域的影响程度。源排放清单是扩散模型必需的输入数据。

Budiansky^[8]指出扩散模型输入数据的不准确性是其预测误差的主要来源, 而由于排放源清单存在很大的不准确性, 模型的预测效果不能使人信服。

美国、日本等国家从 20 世纪 70 年代起开始由排放源转移到受体, 进行大气颗粒物的源解析。受体模型着眼于研究排放源对受体的贡献。所谓受体是指受到排放源影响的局部环境介质。受体模型就是通过测量排放源和受体样品的物理、化学性质, 定性识别对受体有贡献的污染源并定量计算各污染源的分担率。受体模型不依赖于排放源的排放条件、气象、地形等数据, 不追踪污染物的迁移过程, 避开了扩散模型遇到的困难, 因此得到了更广泛的应用^[6,9-11]。

近年来, 土壤污染物的来源逐渐受到研究者的关注, 研究内容也在不断扩展^[5,12-15]。无论是扩散模型还是受体模型都要用到源成分谱 (source profile) 这个概念。源成分谱是指某源排放物中各种元素 (或化合物) 的含量。

2 受体模型的研究方法

受体模型的基础是质量守恒原理。如果各源排放物之间没有相互反应, 传输过程中没有引起某种物质的消除和形成, 则受体中元素 (或化合物) 含量是各源贡献的线性相加。

2.1 化学质量平衡法 (chemical mass balances, CMB)

CMB 是应用最为广泛的受体模型。美国环保总署

^①基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB4108010)、中国科学院知识创新项目(KZCX3-SW-429, CXTD-Z2005-4) 共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 张长波 (1979—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染物源解析及土壤环境质量研究。E-mail: cbzhang@issas.ac.cn

(USEPA) 推荐使用 CMB 模型, 并开发出了相应的应用软件包^[16]。

2.1.1 化学质量平衡法的原理 设采样分析测得受体中物质 i 的浓度为 d_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 该区域排放物质 i 的源有 p 种, 若已知某排放源 j 所排放污染物中物质 i 的含量为 x_{ij} ($\mu\text{g}/\text{mg}$), 则源 j 对受体的贡献值 g_j (mg/m^3) 应满足:

$$d_i = \sum_{j=1}^p x_{ij} g_j \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

源 j 的贡献率 η 为: $\eta = g_j / \sum_{j=1}^p g_j$

Gordon^[10]在等式中引入了校正因子, 以校正污染物由排放源到受体发生的变化。

测定 n 种物质就可建立 n 个方程, 只要测定项目数量大于或等于排放源数目, 就可解出一组 g_j , 即各排放源的贡献值。CMB 方程的解法有多种, 目前发展最成熟的解法是有有效方差加权最小二乘法 (CMB-EV)^[7]。

2.1.2 化学质量平衡模型的模拟效果检验 检验目的是验证排放源贡献值的有效性以及方程拟合的好坏程度。方法主要包括源贡献值拟合优度检验、不定性/相似性组检验、元素浓度计算值拟合优度检验等。通常用所得的 g_j 和排放源各组分浓度计算出预测浓度, 得到预测浓度与观测浓度的比值, 评价模型的模拟效果。结果越接近 1, 说明计算值与测量值拟合得越好^[17-18]。

如果某非挥发性物质的模拟效果很差, 可能是由于含有这种物质的重要排放源未被考虑, 或排放源成分谱存在错误^[7]。

2.1.3 化学质量平衡法的优缺点 CMB 模型的缺点主要体现在以下几点: ①同一类排放源排放的成分是有差别的, 同一排放源在不同的时间排放物质也不同, 而 CMB 模型没有加以区别; ②CMB 模型假设从排放源到受体之间, 排放的物质组成没有发生变化, 而实际上某些物质并不满足该条件; ③排放源的选择上存在主观性和经验性。

尽管有上述缺点, 这种方法也有其他方法无法比拟的优点: ①从一个受体样品的分析项目出发就可以得到结果, 可以避免大量的样品采集所带来的资金等方面的压力; ②能够检测出是否遗漏了某重要源, 可以检验其他方法的适用性。

2.1.4 其他相关技术 梁金友和王文兴^[19]发展了 Rahn 等的“元素示踪技术”, 克服了人工选择示踪元素系列的经验性, 运用数值分类手段建立了一种迭代的

(iterative)、分裂的 (divisive)、不加权的 (non-weighting)、非交迭的 (non-overlapping) 运算程序, 建立了 IDNN 模式, 实现了数值分类与 CMB 模型的结合。其后有研究者应用这种方法对沉积物中的重金属进行来源解析, 取得了很好的效果^[20]。

2.1.5 化学质量平衡的应用 CMB 模型已应用于水体^[21-23]、沉积物^[24-25]等介质的研究。污染物种类主要集中在多环芳烃 (PAHs)、多氯联苯 (PCBs) 等有机污染物。Li 等^[25]通过文献搜集了 28 种源成分谱并对其进行了修正, 运用 USEPA 开发的软件包 CMB 8.2 对 9 种模型进行了 422 次运行, 对 Lake Calumet 沉积物中 PAHs 的来源进行了解析。这一研究为 CMB 模型在土壤污染源解析上的应用提供了宝贵的经验。

2.2 多元统计模型 (multivariate statistics)

多元方法的基本思路是利用观测信息中物质间的相互关系来产生源成分谱或产生暗示重要排放源类型的因子, 主要包括因子分析法及其相关技术、多元线性回归法等。

2.2.1 因子分析法 (factor analysis, FA) 及主成分分析 (principal component analysis, PCA) 因子分析能把具有复杂关系的变量归结为数量较少的几个综合因子。在污染物来源研究中, 通常采集大量 (设为 N 个) 样品, 从每一样品中分析出若干种 (设为 M) 化学成分的浓度, 这样就构成了一个包含 $N \times M$ 个数据的集合。由于同一环境样品的组成成分并不相互独立, 来自于同一类源的那些成分间存在较强的相关性, 因此可以用 P 个因子 ($P < M$) 来描述原来的样品集合^[7, 26]。

FA 和 PCA 既有联系又不完全相同, 都可用于污染物的来源解析^[27-29]。

2.2.2 多元线性回归法 (multivariate linear regression, MLR) 燃油、冶金、燃煤等排放出的有些物质含量差别很大。这些主要由某一类排放源决定的元素 (物质) 就称为示踪元素 (物质)。测量受体的某物质浓度, 并对各示踪元素的浓度进行多元回归, 回归系数可以用于计算各示踪元素对应排放源对受体中该物质的贡献。

该方法需要知道各类排放源的最佳示踪元素。示踪元素之间必须相互独立, 否则会存在共线性问题, 导致多元线性回归技术不稳定, 但可以通过因子分析 (varimax 旋转) 来实现。

2.2.3 多元统计方法的优缺点 与 CMB 相比, 多元统计方法具有以下优点: ①不用事先假设排放源的数目和类型, 排放源的判定相对比较客观; ②能够解决次生或易变化物质的来源, 能利用除浓度以外的一

些参数;③研究者只需对排放源组成有大致地了解,并不需要准确的源成分谱数据。

这种方法也具有一定的局限性:①方法不是对具体数值进行分析而是对偏差进行处理,如果某重要排放源比较恒定,而其他非重要源具有较大的排放强度变异,可能会忽略排放强度较大的排放源;②气象学因素的变化影响较大,为了得到准确的结果,需要采集足够多数量的样品;③在实际中一般鉴别出 5~8 个因子,如果重要排放源类型>10,这种方法不能提供较好的结果^[6]。

2.2.4 多元统计方法的应用 Rauret^[30]首次把 FA 用于水环境中污染物的源解析^[30]。之后利用 FA 或 PCA 探讨水环境^[23,27-29,31]、沉积物^[32-33]等介质污染物来源的研究报道大量涌现出来。王学松等^[34]对徐州市表层土壤中重金属含量进行了因子分析,鉴别出自然、交通及燃煤等 3 个因子,从而把该地区重金属元素分为“自然因子”类别元素、“交通因子”类别元素、“燃煤因子”类别元素及混合源类别元素等 4 种。

Henry^[35]用实例证明 FA 对每组数据都有无穷组数学上的合理解,因此 FA 只能作为定性分析的手段而不能定量计算,在现有研究中需要重新思考一些研究方法。

多元线性回归的研究报道并不多见^[36-37],还未见到大气环境以外的研究实例。

多元统计可以对 CMB 模型进行补充,以检验是否存在未知源或数据是否存在错误^[7]。多元统计方法的方法之间可以互相结合(如 FA/MLR, PCA/MLR),聚类分析和因子分析也可以相互印证。多元统计方法可以与地统计学和地理信息系统(GIS)相结合,可以为某区域提供污染物排放源分布图及贡献强度的数据^[15,38]。

2.3 混合方法(hybrid approach)

1982 年,USEPA 设计了一组数据提供给不同的研究人员,并对其结果进行比对来比较各种受体模型的优劣^[39]。结果表明对于排放源数目少的体系,FA、MLR 很成功,而对于排放源数目较多的体系,CMB 具有明显优势。多元分析适宜于鉴别排放源的类型和数目,而 CMB 适用于检验多元分析的结果,将这两种技术共同使用能够取长补短,发挥更好的作用。

多元统计方法与 CMB 的结合主要体现在 FA/CMB 方法的应用上。FA 充当定性分析的角色,客观地鉴别出排放源的数量和类型;CMB 模型进行定量计算,对多元统计方法进行检验。FA/CMB 已经用于大气^[40-41]、沉积物^[42-43]等环境介质的研究,但尚未见用于土壤污染物来源的研究。

多元统计方法内部也呈现出相互结合的趋势,其中应用最普遍的是 FA/MLR (PCA/MLR)。用 FA/PCA 选择 P 个相互独立的变量分别代表 P 个源,以 FA/PCA 得分为变量进行回归,求出这几个排放源对受体的贡献值。Kleinman 等^[44]首先把 FA/MLR 用于大气颗粒物的研究,后经过 Morandi 等^[45]的发展逐渐趋于成熟。APCS/MLR 是由 Thurston 等^[46]从 PCA/MLR 发展而来,根据主成分得分求得 APCS (absolute principal component scores),继而进行多元线性回归。FA/MLR (PCA/MLR、APCS/MLR)是应用最广的混合方法,在水环境和沉积物研究上使用已经相当广泛,涉及的污染物包括重金属元素^[28-29,31]和有机污染物^[47]。定量解析土壤污染物的研究也已出现,研究的污染物主要是重金属元素。Simeonov 等^[5]在德国 Maxhütte Unterwellenborn 地区采集了 62 个土壤样品,测定 Cu、Cr、Fe、Mn、Ni、Zn、Pb 等重金属含量,用 PCA 鉴别出 4 个因子,分别代表矿产开采、特殊金属冶炼、水泥生产及钢铁冶炼等 4 类源,用 APCS 计算出这 4 类源对各种重金属的贡献值。Facchinelli 等^[25]用 PCA 对意大利 Piemonte 地区重金属来源进行了定性分析,通过地统计学 Kriging 插值和地理信息系统软件分别对原始数据和主成分得分进行了空间变异分析,从而对多元统计分析结果进行了验证与解释。

2.4 分子标志物及同位素

分子标志物 (molecular markers, MM),是指可用于来源相关关系研究的指标化合物,它们具有确定的化学结构,直接或间接地与母源的变化作用有关^[48-49]。特定组分的比值可以作为污染源识别的线索,这种比值被称为分子标志物参数 (MMI)。MM 已经成为了追踪有机污染物污染源的重要手段^[50-51]。刘瑞民等^[52]利用 6 种 MM 鉴别出天津地区土壤中主要的 PAHs 污染源是煤燃烧源,且在天津绝大部分地区都有分布,其次是石油源和交通污染源,主要分布在中部和滨海地区,在远郊县的边界地区有一定的木柴污染源分布。

放射性 C 同位素方法和稳定 C 同位素方法都是源解析中广泛使用的方法。测定受体样品中有机 C 质的放射性 ¹⁴C 可以用来区分化石燃料来源和木材燃烧的来源。由于有机化合物的稳定 C 同位素在地表地质作用过程中没有明显的损失,不同来源物质的同位素组成特征可以被继承,因此,稳定性同位素组成分析在有机污染物示踪中表现出明显的优越性^[53-54]。苑金鹏等^[55]分析了天津市不同功能区土壤中 PAHs 的稳定 C 同位素组成特征,结果表明该地区化石燃料燃烧产物的干湿沉降是土壤 PAHs 的最主要来源,对某一具体地点而言,土壤 PAHs 以二元混合输入为主;并且

他们用稳定 C 同位素组成的二元复合数值模型对不同来源 PAHs 的相对贡献率进行了估算。

2.5 其他技术

随着其他学科的发展,新的方法也不断应用于该领域的研究。遗传算法 (genetic algorithms, GA) 可以用于 CMB 方程组的求解^[56-57]; 投影寻踪回归 (projection pursuit regression, PPR) 对数据结构或特征无任何条件限制,直接审视数据就可分析建模,并获得因子对模型因变量的权重贡献率^[58]。粗集理论 (rough sets theory, RS) 可以在信息不完全、不准确的情况下找到该问题中的内在规律,通过分析污染源排放的元素组成的差异度与受体样品中元素含量的分类关系,用排放源对于元素含量的有效程度作为标准来衡量排放源的重要性^[59-60]。

随着方法的逐步成熟,混合方法已经成为必然趋势,混合方式也趋于多元化。我国在源解析方面的研究工作起步较晚,直到 20 世纪 80 年代后期才开始进行空气中悬浮颗粒物来源解析的研究,取得了一些宝贵经验,但是在某些方面还存在不足:①适合我国国情的排放源成分谱数据库还没有建立起来。由于污染源具有区域性的特征,即使同一类污染源在不同的条件下产生的成分谱也不尽相同,因此不能照搬国外的数据,需要根据我国特殊的地理、土壤、人文等条件合理分析。②我国研究内容主要体现在大气环境的研究,研究介质较单一。③各种方法相结合的趋势并不明显。

3 研究展望

土壤环境介质污染物源解析的研究起步较晚,很多方面需要借鉴大气颗粒物研究的经验。受体模型只能反推出对某受体贡献较大的几类排放源,而不能求出某一具体排放源对受体的贡献大小,这对土壤污染防治工作是不利的。而扩散模型可能会成为解决这一困难的途径,因此如何找到扩散模型与受体模型的结合点是未来研究的重要课题之一。近几年来,随着分析技术的发展,对气溶胶单颗粒物的研究已成为重要的研究内容,扫描核探针、扫描电镜、质子微探针等技术都取得了很好的应用,对颗粒物的形貌观察及物理化学性质分析为我们提供了更多的信息^[61],然而在土壤及其他相关介质研究中这些技术能否加以应用,前处理过程是否需要特殊的技术与之相匹配,这些都有待于大量的研究实践来验证。

参考文献:

[1] 骆永明,滕应,过园. 土壤修复—新兴的土壤科学分支学科.

土壤, 2005, 37 (3): 230-235

- [2] 赵其国. 发展与创新现代土壤科学. 土壤学报, 2003, 40 (3): 321-327
- [3] 赵其国, 骆永明. 开展我国东南沿海经济快速发展地区资源与环境质量问题研究建议. 土壤, 2000, 32 (4): 169-172, 187
- [4] 赵其国. 解决我国东南沿海经济快速发展地区资源与环境质量问题刻不容缓—关于该区资源与环境质量问题研究的建议. 土壤, 2001, 33 (3): 113-118
- [5] Simeonov V, Einax J, Tsakovski S, Kraft J. Multivariate statistical assessment of polluted soils. Central European Science Journals, 2005, 3 (1): 1-9
- [6] Gordon GE. Receptor models. Environmental Science and Technology, 1980, 14 (7): 792-799
- [7] Henry RC, Lewis CW, Hopke PK. Review of receptor model fundamentals. Atmospheric Environment, 1984, 18(8): 1507-1515
- [8] Budiansky S. Dispersion modeling. Environmental Science and Technology, 1980, 14 (4): 370-373
- [9] Friedlander SK. Chemical element balances and identification of air pollution sources. Environmental Science and Technology, 1973, 7(3): 235-240
- [10] Gordon GE. Receptor models. Environmental Science and Technology, 1988, 22 (10): 1132-1142
- [11] 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. 中国环境科学, 1995, 15 (4): 252-256
- [12] Kalahne R, Amin M, Sobottka J, Sauerbrey R. Methods of multivariate data analysis applied to the investigation of fen soils. Analytica Chimica Acta, 2000, 420 (2): 205-216
- [13] Tariq SR, Shah MH, Shaheen N, Khalique A, Manzoor S, Jaffar M. Multivariate analysis of selected metals in tannery effluents and related soil. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122 (1/2): 17-22
- [14] Fabbri D, Vassura I, Sun CG, Snape CE, McRae C, Fallick AE. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterisation. Marine Chemistry, 2003, 84 (1/2): 123-135
- [15] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. Environmental Pollution, 2001, 114 (3): 313-324
- [16] Desert Research Institute (DRI). CMB8 User's Manual: EPA's Office of Air Quality Planning & Standards (OAQPs). Washington DC: United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 2001
- [17] 王帅杰, 朱坦. 大气颗粒物源解析技术研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3 (8): 8-12
- [18] 朱坦, 白志鹏, 陈威, 谢晓玲. 化学质量平衡受体模型新技术的应用—TEDA 大气颗粒物来源解析实例. 城市环境与城市

- 生态, 1996, 9 (1): 9-14
- [19] 梁金友, 王文兴. 区域源解析模式的建立. 环境科学学报, 1990, 10 (1): 17-28
- [20] 黄小平. 源解析受体模型在伶仃洋沉积物重金属污染研究中的应用. 热带海洋, 1995, 14 (1): 1-6
- [21] 黄国兰, 萧航, 陈春江, 穆菲, 陈勇生. 化学质量平衡法在水体污染源解析中的应用. 环境科学, 1999, 20 (6): 14-17
- [22] Booty WG, Resler O, McCrimmon C. Mass balance modelling of priority toxic chemicals within the great lakes toxic chemical decision support system: RateCon model results for Lake Ontario and Lake Erie. *Environmental Modelling and Software*, 2005, 20 (6): 671-688
- [23] Xie ZQ, Sun LG, Zhang PF, Zhao SP, Yin XB, Liu XD, Cheng BB. Preliminary geochemical evidence of groundwater contamination in coral islands of Xisha, South China Sea. *Applied Geochemistry*, 2005, 20 (10): 1848-1856
- [24] Kelley DW, Nater EA. Source apportionment of lake bed sediments to watersheds in an Upper Mississippi basin using a chemical mass balance method. *Catena*, 2000, 41 (4): 277-292
- [25] Li A, Jang JK, Scheff PA. Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37 (13): 2958-2965
- [26] 柯昌华, 金文刚, 钟秦, 徐峰. 玉溪市中心城区 TSP 源解析研究. 安全与环境学报, 2003, 3 (5): 40-43
- [27] Bakac M, Kumru MN. Factor analysis applied to distribution of elements in western Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 55(5): 721-729
- [28] Pekey H, Karakas D, Bakoglu M. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49 (9/10): 809-818
- [29] Singh KP, Malik A, Sinha S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques—A case study. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538 (1/2): 355-374
- [30] Rauret G, Galceran MT, Rubio R, Rius FX, Larrechi MS. Factor analysis for assigning sources of ground water pollution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1990, 38: 389-397
- [31] Simeonov V, Stratis JA, Samara C, Zachariadis G, Voutsas D, Anthemidis A, Sofoniou M, Kouimtzi T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Research*, 2003, 37 (17): 4119-4124
- [32] DelValls TA, Forja JM, Gonzalez-Mazo E, Gomez-Parra A, Blasco J. Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17 (4): 181-192
- [33] Kennicutt MC, Wade TL, Presley BJ, Requejo AG, Brooks JM, Denoux GJ. Sediment contaminants in Casco Bay, Maine—inventories, sources, and potential for biological impact. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28 (1): 1-15
- [34] 王学松, 秦勇. 徐州市表层土壤中重金属环境风险测度与源解析. 地球化学, 2006, 35 (1): 88-94
- [35] Henry RC. Current factor analysis receptor models are ill-posed. *Atmospheric Environment*, 1987, 21(8): 1815-1820
- [36] 胡勇. 空气中总悬浮颗粒物来源的研究. 云南环境科学, 1999, 18 (4): 37-38
- [37] Christensen ER, Zhang X. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan determined from sedimentary records. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27 (1): 139-146
- [38] Einax JW, Soldt U. Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils—Merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1999, 46 (1): 79-91
- [39] Currie LA, Gerlach RW, Lewis CW, Balfour WD, Cooper JA, Dattner SL, Cesar RTD, Gordon GE, Heisler SL, Hopke PK. Interlaboratory comparison of source apportionment procedures: Results for simulated data sets. *Atmospheric Environment*, 1984, 18 (8): 1517-1537
- [40] Cohen DD. Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998, 136-138: 14-22
- [41] Hellen H, Hakola H, Laurila T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (11): 1413-1424
- [42] Imamoglu I, Christensen ER. PCB sources, transformations, and contributions in recent Fox River, Wisconsin sediments determined from receptor modeling. *Water Research*, 2002, 36 (14): 3449-3462
- [43] Ogura I, Gamo M, Masunaga S, Nakanishi J. Quantitative identification of sources of dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments by a factor analysis model and a chemical mass balance model combined with Monte Carlo techniques. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (2): 277-285
- [44] Kleinman MT, Pasternack BS, Eisenbud M, Kneip TJ. Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14 (1): 62-65
- [45] Morandi MT, Daisey JM, Liroy PJ. Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended

- particular matter in a complex urban airshed. *Atmospheric Environment*, 1987, 21 (8): 1821-1831
- [46] Thurston GD, Spengler JD. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 1985, 19 (1): 9-25
- [47] Ikonomou MG, Fernandez MP, Knapp W, Sather P. PCBs in Dungeness crab reflect distinct source fingerprints among harbor/industrial sites in British Columbia. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36 (12): 2545-2551
- [48] Simoneit BRT, Sheng G, Chen X, Fu J, Zhang J, Xu Y. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment. Part A: General Topics*, 1991, 25 (10): 2111-2129
- [49] 祁士华, 傅家谟, 盛国英, 闵育顺, 麦碧娴, 成玉. 大气气溶胶物质来源研究进展. *环境污染治理技术与设备*, 1999, 7 (6): 26-31
- [50] Fabbri D, Vassura I, Sun CG, Snape CE, McRae C, Fallick AE. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterisation. *Marine Chemistry*, 2003, 84 (1/2): 123-135
- [51] Walker SE, Dickhut RM, Chisholm-Brause C, Sylva S, Reddy CM. Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary. *Organic Geochemistry*, 2005, 36 (4): 619-632
- [52] 刘瑞民, 王学军, 陶澍, 沈伟然, 秦宝平, 孙韧, 张文具. 天津表层土壤 PAHs 分子标志物参数的空间特征. *中国环境科学*, 2004, 24 (6): 684-687
- [53] Yanik PJ, O'Donnell TH, Macko SA, Qian Y, Kennicutt IIMC. Source apportionment of polychlorinated biphenyls using compound specific isotope analysis. *Organic Geochemistry*, 2003, 34 (2): 239-251
- [54] 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 曾毅强. 用稳定同位素方法探讨大气颗粒物中硫的来源. *中国环境科学*, 1996, 16 (6): 426-429
- [55] 苑金鹏, 钟宁宁, 吴水平. 土壤中多环芳烃的稳定碳同位素特征及其对污染源示踪意义. *环境科学学报*, 2005, 25 (1): 81-85
- [56] 李祚泳, 彭荔红. 基于遗传算法的大气颗粒物的源解析. *环境科学研究*, 2000, 13 (6): 19-21
- [57] 李祚泳, 王珏, 邓新民. 大气颗粒物污染源的遗传算法解析模型. *重庆环境科学*, 2000, 22 (5): 58-60
- [58] 李作泳. 用投影寻踪回归进行大气颗粒物的污染源解析. *中国环境科学*, 1999, 19 (3): 270-272
- [59] 李祚泳, 倪长健, 丁晶. 粗集理论应用于大气颗粒物的源解析. *四川大学学报 (工程科学版)*, 2003, 35 (4): 112-114
- [60] 李祚泳, 彭荔红. 基于粗集理论的大气颗粒物的排放源的重要性评价. *环境科学学报*, 2003, 23 (1): 142-144
- [61] 仇志军, 郭盘林, 王基庆, 陆荣荣, 裘惠源, 李晓林, 朱节清. 基于质子微探针研究的大气气溶胶单颗粒源解析. *环境科学*, 2001, 22 (2): 51-54

Methods for Source Apportionment of Soil Pollutants and Their Advances in Application to Soil Environmental Research

ZHANG Chang-bo^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, WU Long-hua^{1,2}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Methods for source apportionment of soil pollutants are reviewed in this paper. Receptor models such as chemical mass balance (CMB), multivariate statistical models, hybrid approach, molecular markers and isotope techniques are emphasized in not only their principles but also their advances in applications to soil environmental research. Advantages and application limits for CMB and multivariate statistical models are pointed out. Hybrid approaches are widely used because they can avoid the arbitrariness when selecting source types and can decide whether there are other source types or not. The development trends of source apportionment and their applications in soil environmental research are prospected.

Key words: Source apportionment, Receptor models, Chemical mass balance, Multivariate statistical models