

水环境污染源解析研究进展

苏丹^{1, 2*}, 唐大元^{1, 2}, 刘兰岚^{1, 2}, 王鑫^{3, 4, 5}

1. 辽宁省环境科学研究院, 辽宁 沈阳 110031; 2. 辽宁省流域污染控制重点实验室, 辽宁 沈阳 110031; 3. 中科院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016; 4. 沈阳大学沈阳环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110044; 5. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 流域河流水污染问题日益严重, 水环境污染源解析的研究与应用对防治水污染具有重要意义。综合国内外水环境污染源解析研究与应用的进展, 综述了应用于水环境不同类型污染源解析的主要理论方法和应用模型; 论述了多元统计模型和化学质量平衡法的优缺点、适用范围及应用现状; 最后对源解析方法的发展趋势及在水环境中的应用加以展望, 指出过去的研究主要是水环境中持久性污染源解析方法, 以后应加强对水环境中非持久性污染源解析的研究, 在水环境污染源解析技术方面, 应加强对各类污染源成分谱等基础性研究。

关键词: 水环境; 源解析; 污染; 多元统计模型; 化学质量平衡模型

中图分类号: X501

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0749-07

近年来, 我国流域河流污染问题日益突出, 河流面临着有机污染物、重金属、农药等污染物所带来的巨大压力。控制和消除河流污染源是防止污染的根本措施。因此, 了解水环境污染来源是切实有效地控制河流污染, 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。

国内外关于大气污染源解析的研究很多^[1-3], 而关于水环境污染源解析的研究较少, 针对水环境不同类型污染源解析的研究更是少有报道。流域河流污染源解析就是识别流域河流污染物及其来源的因果对应关系, 以提出减少和控制流域河流污染物输入的途径和措施, 是流域水安全管理研究的重要内容之一。本文综述了应用于水环境污染源解析的主要理论方法和应用模型, 并提出了针对水环境中不同类型污染物的污染源解析方法, 本文研究成果对流域河流污染源解析有指导意义, 并可为流域河流水污染控制与综合管理提供科学依据。

1 流域河流污染源解析方法和模型

水环境中污染物的源解析, 应用的方法和模型主要有主成分分析/因子分析法 (Principal Component Analysis, PCA/Factor Analysis, FA)、化学质量平衡模型 (Chemical-mass-balance, CMB)、成分和比值分析法等方法。

1.1 多元统计模型

多元统计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, 主要包括主成分分析及因子

分析法。

FA 和 PCA 既有联系又不完全相同, 都可以用于污染物的来源解析^[4-6]。因子分析/主成分分析都是从相关矩阵或协方差矩阵出发, 对高维变量系统进行最佳的综合与简化, 其基本方程式是:

$$D = C \times R$$

$(m \times r) \quad (m \times n) \quad (n \times r)$

D 是由 m 个样品中对 r 个变量观测结果组成的矩阵; C 是因子载荷矩阵, 表示源成分谱; R 是因子得分矩阵, 表示污染源的贡献率。在源解析中应用这两种方法, 还需要以下几个假定: (1) 污染源成分谱在从源到受体这段距离没有显著变化; (2) 单个污染物通量的变化与浓度成比例; (3) 在给定时段污染物总通量是所有已知源通量的总和; (4) 源成分谱和贡献率都线性无关; (5) 所有采样点均主要受几个相同源的影响^[7-8]。

诊断解析结果的手段有决定系数 (coefficient of determination, COD)、方差累计贡献 (cumulative percent variance) 和 Exner 方程。解析结果中包含的因子数量越多, 单个污染物的 COD 越接近于 1, 方差累计贡献越接近于 100%, Exner 方程值越小。一般只要选取方差累计贡献大于 85% 的因子组合就可以了。

最后根据实测的污染源成分谱, 通过参数 $\log Q^2$ 来确定由因子分析/主成分分析得到的几个主要因子究竟是哪种类型的源。

$$\log Q^2 = \sum_{i=1}^m \log Q^2(C_{ijp} / C_{ijm})$$

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项河流主题(2008ZX07208-001-01)

作者简介: 苏丹 (1980 年生), 女, 工程师, 博士, 主要从事流域水环境污染综合管理方面研究。E-mail: sudan1980@126.com

*通讯作者, E-mail: sudan1980@126.com

收稿日期: 2009-02-18

C_{ijp} 是模型的预测值, C_{ijm} 是实测值。 $\log Q^2$ 是 j 源 m 个污染物预测值与实测值的自然对数差的平方和, 该值越小, 说明预测污染源类型与实测污染源类型越接近。

PCA 与 FA 的主要区别是: PCA 所提取的因子个数 g = 变量个数 r , 由 r 个因子(主成分)对 r 个变量的总方差作以说明, 而 FA 提取的公因子个数 $g <$ 变量个数 r , 而且这 g 个不同因子对同一个变量所提供的变量总方差作以说明。

1.2 化学质量平衡模型

化学质量平衡模型是 Miller 等和 Winchester 等独立提出来的^[9], 在污染源解析上的应用已经有 30 多年历史并且被美国环保局规定为源解析的标准方法。CMB 法的基础是质量守恒, 即污染源的组分与采样点污染物的组分呈线性组合。设通过采样分析测得受体的污染物浓度为 D (mg/L), 若其中由污染源 i 所排放污染物各组分的含量分别为 X_{ij} (mg/L) (即污染源 i 的“成分谱”, 在水体中 X_{ij} 为一变量), 则受体中源自污染源 i 的污染物所占的比例(即污染源 i 的贡献度) g_i (%) 应满足:

$$D \times g_i = \sum_{j=1}^n X_{ij} \quad g_i = \sum_{j=1}^n g_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n),$$

m 为污染源个数, n 为污染物种类。

根据选择测定的组分可建立 n 个方程, 只要 $n \geq m$, 联立方程组原则上可求出 g_i ^[10-13]。关键在于确定污染源的“成分谱”。大气颗粒物源解析中先假定污染物的形态、组成不随扩散过程变化, 但水体中某一污染源的成分谱较复杂时, 各污染物的扩散趋势是不同的, 仅依据源成分谱是无法确定其对受体的贡献度的。水体表层中污染物的迁移要受排放浓度、沉降速度、降解速度、颗粒物对其吸附作用等因素的影响^[14]。采用去离子水、控制光强、可降低污染物迁移、转化作用(即不产生新的污染组分), 其他因素仅影响扩散系数的大小。总之, 可认为单位时间受体污染物浓度只与排放浓度和采样点与污染源的距離有关。扩散经验方程可表示如下:

$$Y = C_0 \times \exp(-b \times x)$$

Y : 污染物在受体中的浓度, C_0 : 排放点(污染源)所对应的污染物浓度理论值, b : 该污染物的经验扩散系数, x : 受体与污染源之间的距离。

如污染物间不发生相互作用, 一定时间段内同一污染源排放的各种污染物的扩散是稳定且互不干扰的, 比较其各组分间的扩散方程, 各污染物扩散方程之比可用于表示“成分谱”的变化, 再由实测污染物浓度便可算出贡献度。

应用该模型需要满足以下条件: (1) 源成分谱在从源到受体这一段距离保持基本不变; (2) 化学物质之间不发生反应; (3) 对受体有明显贡献的源均被纳入模型; (4) 不同源的成分谱线性无关; (5) 测量误差是随机误差且符合正态分布^[15]。

判断解析结果可靠性的参数包括如下 5 个: (1) X^2 值, 即受体各化学组分浓度实测值与测量值差值平方和与分析不确定度的比值, 理想情况下, $X^2 = 0$; $X^2 < 2$ 时, 解析结果可以接受; $X^2 > 4$ 时, 说明至少有一种组分的解析结果不可以接受。(2) R^2 , 即受体各化学组分计算值的变化值与测量值的比值, 越接近 1 说明解析结果越可靠; (3) 百分比, 即受体化学组分的计算总值与测量总值的比值, 越接近于 1 说明解析结果越可靠; (4) 标准误差; (5) t 检验值^[16]。

1.3 成分和比值法

根据污染物产生途径的差异, 可以将其进入环境的途径进行分类, 根据每一种途径独特的成分和比值进行污染源解析。该法在流域水环境 PAHs 定性源解析中应用较多。不同燃烧源的 PAHs 都有各自的特征化合物, 几种常见污染源的的特征化合物如表 1 所示。

表 1 不同 PAHs 来源的特征化合物^[17-19]

来源	特征化合物
煤	PHE, ANT, FLA, BbF, BkF, PYR
柴油燃烧	IcdP
天然气	BaA
汽油燃烧	ACY
焦炉	ACE, FLO

根据 PAHs 产生过程的差异性, 可将其进入环境的途径分为三种: (1) 自然途径; (2) 来自石油; (3) 燃烧生成。每一种途径所产生的 PAHs 都有其独特的成分和比值。

自然途径的 PAHs 中二萜嵌苯(perylene)和 1,7-二甲基菲(又称海松烯)占较大比例^[20-21]。与石油有关的因未经过高温热解, 故主要是烷基化 PAHs 和低分子量 PAHs 为主, 对应指标是 MP/P(甲基菲与总菲的比值, 0.5~1)和 H/L(高分子量 PAHs 与低分子量 PAHs 的比值^[22])。燃烧生成的 PAHs 以烷基化 PAHs (MP/P=2~6)和高分子量 PAHs 占比例较大, 可将低分子量(LMW, 2-3 环) PAHs 与高分子量(HMW, 5-6 环) PAHs 的相对丰度作为考察 PAHs 来源的指标^[23]; 由于 PAHs 的异构体具有相似的热力学和动力学特征, 并且同一个源的异构体经历同一种迁移过程, 它们的比值(BaA/ChR,

BaP/BeP, InP/BghiP, BbF/BkF) 可以作为燃烧生成源的特征值; 另外, 有研究者还提出如下 3 个判断因子来确定燃烧生成源, $C_{16}H_{10}/C_{18}H_{12}$ (荧蒽 + 芘/苯并[a]蒽 + 屈) 为 2.5 左右、 $C_{14}H_{10}/C_{20}H_{12}$ (菲 + 蒽/苯并荧蒽 + 苯并芘) 为 0.5 左右和荧蒽/芘为 1 左右^[24]。

比值法是目前 PAHs 源识别的最主要方法, 最常用的主要有如下三种比值: 如 FluA/(FluA+Pyr) 比值小于 0.4 则意味着石油产品污染来源, 大于 0.5 则主要是木柴和煤燃烧来源, 位于 0.4 与 0.5 之间则意味着石油及其精炼产品的燃烧来源; In/ (In + BP) 之比小于 0.2 表明主要是油类产品排放污染, 大有 0.5 则主要是木柴和煤燃烧污染, 在此间为石化燃料燃烧污染、Sicre 等提出当 FluA/Pyr 的质量浓度比值大于 1 时, PAHs 主要来源化石燃料燃烧, 而比值小于 1 则来源石油类产品直接输入, 采用三种不同的比值法对海水中 PAHs 的来源进行解析, 发现可以得出基本相同的结论。

1.4 其他技术

随着其他学科的发展, 新的方法也不断应用于

源解析领域的研究。而且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。遗传算法 (genetic algorithms, GA) 可以用于 CMB 方程组的求解; 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。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。运用数值分类手段建立的一种迭代 (Iterative)、分裂的 (disvisive)、不加权的 (nonweighting)、非交迭 (nonverlapping) 的运算程式, 即 IDNN 模型。该模型从实测原始数据中提取可近似作为纯源样品和相应的性状, 通过分析这些近似纯源样品及与之关系密切的其它特征样品的亲样参数和成分特征可鉴别或识别源的类型, 运用 CMB 模型求解受体样品的定量来源。

1.5 各方法的比较 (见表 2)

表 2 水环境源解析研究方法比较
Table 2 Comparison of Methods for Source Apportionment in Aquatic Environment

方法名称	优点	局限性	应用
多元统计模型	应用简单且不需要事先对研究区域污染源进行监测, 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; 利用一般的统计软件便可计算; 不用事先假设排放源的数目和类型, 排放源的判定比较客观; 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; 该法的各方法之间可以相互组合 (如 FA/MLR, PCA/MLR), 聚类分析和因子分析也可以相互印证。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 ^[25-26] 。	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, 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 ^[27] 。	PCA 和 FA 都被成功应用于实际环境保护工作。Pauret ^[28] 首次把 FA 用于水环境中污染物的源解析, 之后用 FA 或 PCA 探讨水环境 ^[29-33] 中污染物来源的报道大量涌现出来。PCA 法曾被用于大辽河流域水污染物的源解析 ^[34] , 还曾用于中国澳门海滨 PAHs ^[35] 和密尔沃基市港口沉积物 PCB ^[8] 的源解析。FA 曾被用于芝加哥 Calumet 湖沉积物和威斯康星州密尔沃基市密执安湖沉积物 PAHs ^[36] 的源解析。
CMB 模型	该法原理清楚, 易于接受; 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; 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。	要求各地区要经常监测源样品和受体样品, 列出排放清单, 不断更新本地区排放源成分谱, 工作量大、技术难度高; CMB 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; 排放源的选择上存在主观性和经验性; 在多元体系中, 解析结果与实际情况比较吻合, 但是 CMB 法对排放源物质成分线性独立的要求很难满足; 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。	黄国兰等 ^[37] 曾讨论了 CMB 法可否在水体污染物源解析中应用的问题, 结果表明, 化学平衡法是适用于实验室内水体微环境的污染物源解析的, 利用 CMB 法来预测简单水体内污染物的来源和各污染源的贡献度是可行的。但由于自然水体条件复杂, 例如水温变化, 水体中本底浓度, 颗粒物的吸附作用, 生物降解, 底泥的再释放, 水的湍流和对流等因素都会影响污染物的扩散, 而且这些因素都是无法准确测定的, 对 CMB 法是否适用于环境中的天然水体还需进一步讨论。但在初始水质均匀的静态水体中, 由于各种因素对各污染源中同一污染物的转化、降解的反应动力学是一致的, 污染物的扩散仍为距离的函数, 再把降解产物的浓度-距离关系一并纳入污染源“成分谱”, 将“成分谱”变化模型做扩展后结合 CMB 法是可以较为准确的预测各污染源的贡献度的。可以用于重金属类、有机类污染物的源解析。
成分/比值分析法	—	—	比值法主要用于定性地描述 PAHs 的来源种类。

2 不同类型污染源解析方法

凡对环境质量可以造成影响的物质和能量输入,统称污染源;输入的物质和能量,称为污染物或污染因子。影响地面水环境质量的污染物按污染性质可以分为持久性污染物、非持久性污染物、水体酸碱度(pH值)和热效应四类。本文重点从以PAHs为代表的持久性有机污染物、以重金属类为代表的持久性无机污染物、以氮磷为主的非持久性污染物为主要对象,分别讨论了不同类型污染物的源解析方法。

2.1 持久性有机污染物

持久性有机污染物是指人类合成的能持久存在于环境中、通过生物食物链(网)累积、并对人类健康造成有害影响的化学物质。很多持久性有机污染物不仅具有致癌、致畸、致突变性,而且还具有内分泌干扰作用。PAHs是一种重要的致癌有机物,具有低水溶性、高辛醇-水分配系数、高沉积物-水分配系数和较低的蒸汽压,它可以通过大气沉降、城市污水排放以及雨水冲刷作用进入水体^[38],对整个生态系统的健康造成威胁。水体中多环芳烃呈3种状态:吸附于颗粒物、溶解态、乳化态,吸附态占优势并最终归于沉积物。PAHs的理化性质决定了其从源到沉积物(受体)会经历一系列物理化学变化过程,主要是沉积物PAHs向水体释放、光化学反应和生物降解反应^[39]。由于PAHs与沉积物颗粒物之间较强的吸附作用,通常第一种反应被忽略。就后2种反应而言,不仅不同PAHs的反应速率不相同,而且同一种PAHs在不同迁移扩散过程中的反应速率也不相同。BaP比BeP易于降解,蒽比菲易于降解;来自石油的PAHs比燃烧生成的PAHs易于降解;菲在2个受体处(BR4和BR6)的半衰期分别为0.26和0.089年,而BaP则分别是0.7和0.25年;PAHs的气态和溶解态比颗粒物吸附态易于降解^[40]。针对这种情况,研究者通常有3种做法,一是考虑到源与受体距离越近,忽略PAHs的降解;二是在成分谱中剔除易降解且挥发性大的PAHs如蔡^[15];三是在方程中纳入降解因子 α ,即: $C = A \cdot \alpha \cdot S + E \alpha$ 可以通过计算机模拟逼近^[41-42]。

水环境中的PAHs的源解析多集中于沉积物,应用的方法和模型主要有比值法、CMB模型^[43]以及多元统计法^[44]等。比值法多用于定性解析,化学质量平衡法(CMB)要求源的成分谱较全面,而多元统计法则要求输入的数据较多。由于缺乏各污染源较完整的PAHs成分谱,且PAHs易发生化学反应,所以CMB法难以广泛推广,而多元统计不对源成分谱要求低,且不需要考虑PAHs的降解,因而具有推广价值。

近年来,国内外科研工作者对PAHs的源解析虽有一些研究^[44-47],但在水环境PAHs的源解析方面所作的工作还很少,对于地表水,尤其是欧洲和北美的河流、湖泊、海湾等水体中PAHs的来源进行了较为广泛的研究^[48]。目前,国内对于PAHs源解析的研究主要集中于大气、土壤和沉积物^[49],对流域水环境中PAHs源解析的研究较少,杨玉霞等^[50]曾选用比值法对水环境中PAHs进行定性源解析研究,清华大学对金沙江溶解态PAHs作了来源初步探讨^[51],沈琼等^[52]以北京市通州区河流为研究对象,应用比值法定性分析了通州河流PAHs的来源种类,并且应用多元统计方法半定量地探讨了不同来源PAHs对通州河流PAHs总量的贡献。目前,有关水环境中PAHs源解析的研究,还没有建立各类污染源的完整成分谱。另外,PAHs在沉积物中的分配平衡是一个长期的过程,而以沉积物为介质进行的源解析结果,只能告诉我们历史上前一时段内对受体有主要贡献的污染源。在环境保护和管理过程中对决策有重要影响的恰恰应该是当前对受体有主要贡献的污染源。溶解态和乳化态的PAHs比吸附态PAHs更能及时反应当前污染信息,但水体流动性为建立模型造成一定困难。因此实时源解析方法有待进一步研究。

2.2 持久性无机污染物

持久性无机污染物主要来自农药、医药、仪表及各类有色金属矿山的废水,如汞、镉、铬、铅、砷等各种重金属离子毒物,它在水中比较稳定,是污染水体的剧毒物质。

重金属污染物进入水体后,有相当一部分被悬浮物吸附,这部分污染物在水流作用下被输送到河口地区时,由于特殊的水动力环境和复杂的化学环境,大量悬浮物在这里絮凝沉降下来,污染物也随之转移到沉积物中。沉积物中重金属含量的高低,一方面与流域的重金属背景值有关,另一方面与工业企业排出的污染物有关。这些污染物在一定条件下重新释放回水中形成二次污染。弄清这些污染物的来源及其贡献率,为河流水环境质量控制提供科学依据,一直是环境界所关注而又未得到很好解决的问题。黄小平^[53]将大气环境研究中的IDNN模型移植到水环境的沉积物污染研究中,并分析了伶仃洋沉积物重金属污染元素的来源及其贡献率。

2.3 非持久性污染物

非持久性污染物主要来自食品工业、化肥、造纸工业、化纤工业排放的废水及生活污水,如氮、磷、碳水化合物、蛋白质、油脂、木质素、纤维素等。金菊良等^[54]提出了用基于加速遗传算法的投影寻踪对应分析方法(Projection Pursuit method and

Correspondence Factor Analysis, PP-CFA),并将该方法应用于流域营养物质(氮、磷)地表径流输入与不同土地利用方式之间的解析和流域河流河水中富营养盐盐分组成及其输入特征的解析,结果表明,PP-CFA的操作比较简单、准确度也更易得到保证,在流域非点源污染源解析中具有一定的应用价值。

3 流域河流污染物源解析技术路线探讨

3.1 受体及污染源的社会调查

通过认真细致的社会调查可以初步明确对受体有贡献的污染源及其污染历史。具体的调查内容随水体不同有相应的变化,内容主要有被调查水体的河段概况:如地理位置、气候特征(平均气温、降水量、蒸发量和主要风向)、流域面积、径流量、含沙量、丰(枯、平)水期等;受体地区的排污状况,如周围有哪些主要排污管道直接进入水体、有哪些排放的污染源,以及这些污染源污染防治历史。

3.2 确定污染源类型并测量成分谱

虽然在理论上任何2个污染源所产生的成分谱都有差异,但是模型及其解析方法决定了我们只能得到某种类型污染源而不是具体的污染源的贡献率。根据社会调查结果以及PAHs的性质,我们可以确定主要污染源的类型并测定其成分谱。

3.3 进行源解析

在将数据纳入受体模型以前,还要根据实际情况进行上文所述的必要修正,然后通过模型运算得出各类污染源对受体的贡献率。

3.4 结果验证

一般有2种途径:一是根据社会调查验证解析结果是否基本符合实际情况;二是将解析结果与其他模型的解析结果作对照,看是否有显著性差异。

4 结束语

我国在水环境源解析方面的研究工作起步较晚,在某些方面还存在不足: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;我国研究内容主要体现在大气环境的研究,研究介质单一;各种方法相结合的趋势并不明显。

由于对流域河流水污染问题的日益重视,国内外对水环境污染源解析的研究都正在加强,发展新的源解析技术、探讨水环境污染物的来源和对水质影响的机理是当前所面临的新课题。源解析模型解法和程序,各类污染源成分谱等基础性研究有待于

进一步加强,同时还应该在原有模型的基础上,进一步优化它,使它能更加真切的反映各种不同类型污染的来源,以便为流域河流污染综合整治的措施研究提供科学依据。

参考文献:

- [1] 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):252-256.
- [2] GORDEN G E. Receptoe models[J]. Environmental Science and Technology, 1980, 14(7): 792-800.
- [3] GORDEN G E. Receptoe models[J]. Environmental Science and Technology, 1988, 22(10): 1132-1142.
- [4] BAKAC M, KUMRU M N. Factor analysis applied to distribution of elements in western Turkey[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2001, 55(5): 721-729.
- [5] PEKEY H, KARAKAS D, BAKOGLU M. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(9/10): 809-818.
- [6] SINGH K P, MALIK A, SINHA S. Water quality assessment and apportionment of pollution source of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques-A case study[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1/2): 355-374.
- [7] PHILIP A B, ERIK R C. Source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago: Application of factor analysis with nonnegative constraints[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(1): 97-103.
- [8] PICHAYA R, ERIK R C. Determination of PCB sources by a principal component method with nonnegative constraints[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(9): 2686-2691.
- [9] LEON J G. Some thoughts on chemical mass balance models[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, 37: 15-22.
- [10] 陈明华,陈静森,李德.上海市大气颗粒物高浓度污染物的源解析[J].上海环境科学,1997,16(10):15-17.
- [11] GLEN E G. Receptor models[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 22(10): 1132-1142.
- [12] 孙韧,朱坦,白志鹏.大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展[J].城市环境和城市生态,1997,10(3):27-31.
- [13] 戴树桂,付学起,朱坦,等.天津市工业与民用燃煤烟尘成分特征的研究[J].环境科学,1987,8(4):18-23.
- [14] 周材敬,金相灿.河流中重金属迁移的数学模型[J].中国环境科学,1985,5(1):25-30.
- [15] AN L, JANG J K, PETER A S. Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(13): 2958-2965.
- [16] KELLEY D W, NATER E A. Source apportionment of lake bed sediments to watersheds in an Upper Mississippi basin using a chemical mass balance method[J]. Catena, 2000, 41(4): 277-292.
- [17] MATT F S, STEVEN J E, PAUL J L. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(1): 5071-5079.
- [18] HARRISON R M, SMITH D J T, LUHANA L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an

- urban location in Birmingham UK[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(3): 825-832.
- [19] SIMO R, COLOM-ALTES M, GRIMALT J O, et al. Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulphate and nitrate over the western Mediterranean[J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25(8): 1463-1471.
- [20] IMMACALADA T, JOSEP M B, JOAN A. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(8): 2495-2503.
- [21] STOUT S A, MAGAR V S, UHLER R M, et al. Characterization of naturally-occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments-Wyckoff/Eagle harbor superfund site[J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2(4): 287-300.
- [22] MOHAMAD P Z, HIDESHIGE T, SHINOBU T, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(9): 1904-1918.
- [23] 杨永亮, 麦碧娴, 潘静, 等. 胶州湾表层沉积物中多环芳烃的分布及来源[J]. *海洋环境科学*, 2003, 22(2): 38-43.
- [24] JANG J K. Temporal and spatial distribution and source identification of organic pollutants in Lake Column[D]. Chicago, University of Illinois, 2001: 201-220.
- [25] FACCHINELLI A, SACCHI E, MALLEN L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313-324.
- [26] 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.
- [27] GORDON G E. Receptor models[J]. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14(7): 792-799.
- [28] PAURET G, GALCERAN M T, RUBIO R, et al. Factor analysis for assigning sources of ground water pollution[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1990, 38(1-4): 389-397.
- [29] XIE Z Q, SUN L G, ZHANG P F, et al. Cheng BB. Preliminary geochemical evidence of groundwater contamination in coral islands of Xisha, South China Sea[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(10): 1848-1856.
- [30] BAKAC M, KUMRU M N. Factor analysis applied to distribution of elements in western Turkey[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 55(5): 721-729.
- [31] PEKEY H, KARAKAS D, BAKOGLU M. Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(9/10): 809-818.
- [32] SINGH K P, MALIK A, SINHA S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques-A case study[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538(1/2): 355-374.
- [33] SIMEONOV V, STRATIS J A, SAMARA C, et al. Assessment of the surface water quality in Northern Greece[J]. *Water Research*, 2003, 37(17): 4119-4124.
- [34] ZHANG Y, GUO F, MENG W, et al. Water quality assessment and source identification of Daliao river basin using multivariate statistical methods[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 152(1/4): 105-121.
- [35] MAI B X, QI S H, ZENG E Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(21): 4855-4863.
- [36] RACHDAWONG P, CHRISTENSEN E R, KARLS J F. Historical PAH fluxes to Lake Michigan sediments determined by factor analysis[J]. *Water Research*, 1998, 32(8): 2422-2430.
- [37] 黄国兰, 萧航, 陈春江, 等. 化学质量平衡法在水体污染源解析中的应用[J]. *环境科学*, 1999, 20(6): 14-17.
- [38] PETER C V M, BARBARA J M, EDWARD T F. Urban sprawl leaves its PAH signature[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(19): 4064-4070.
- [39] 朱先磊. 大气颗粒物上多环芳烃源解析的研究[D]. 天津: 南开大学, 2001: 29-30.
- [40] GUSTAFSON K E, DICKHUT R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(3): 425-461.
- [41] GU S-H, KRALOVEC A, CHRISTENSEN E R, et al. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio[J]. *Water Research*, 2003, 37(9): 2149-2161.
- [42] SU M-C, CHRISTENSEN E R. Apportionment of sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans by a chemical mass balance model[J]. *Water Research*, 1997, 31(12): 2935-2948.
- [43] SEUNG S P, YOUNG J K. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(2): 217-226.
- [44] LIM M C H, AYOKO G A, MORAWSKA L. Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(3): 463-476.
- [45] 李斌, 吴莹, 张经. 北黄海表层沉积物中多环芳烃的分布及其来源[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(5): 429-432.
- [46] FABBRI D, VASSURA I, SUN C G, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterization[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 84(1/2): 123-135.
- [47] GU S H, ANDREW C K, ERIK R C, et al. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio[J]. *Water Research*, 2003, 37(9): 2149-2161.
- [48] CHEN B L, XUAN X D, ZHU L Z, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. *Water Research*, 2000, 38(16): 3558-3568.
- [49] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2006, 1(1): 17-24.
- [50] 杨玉霞, 徐晓琳. 黄河兰州段水环境中多环芳烃来源解析[J]. *地下水*, 2007, 29(1): 20-23.
- [51] HUANG J, ZHANG Z L, YU G. Occurrence of dissolved PAHs in Jinsha River (Panzihua)-upper reaches of the Yangtze River, Southwest China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 10(5): 604-609.

- [52] 沈琼, 王开颜, 张巍, 等. 北京市通州区河流 PAHs 的源解析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 904-909.
- [53] 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[J]. 热带海洋, 1995, 14(1): 1-6.
- [54] 金菊良, 洪天求, 魏一鸣. 流域非点源污染源解析的投影寻踪对应分析方法[J]. 水利学报, 2007, 38(9): 1032-1037.

Reviews on source apportionment of pollutions in water environment

Su Dan^{1,2}, Tang Dayuan^{1,2}, Liu Lanlan^{1,2}, Wang Xin^{3,4,5}

1. Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110031, China; 2. Liaoning Key Laboratory of Basin Pollution Control, Shenyang 110031, China; 3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Shenyang, Shenyang, 110016, China; 4. Shenyang Key Laboratory of Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang Liaoning 110044, China; 5. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: It is of significance for the water pollution control to study source apportionment of pollutants in water environment due to the more and more severe river pollution in watershed. Based on advances in the research and application of source apportionment of pollutants in water environment, theoretical methods and models which can be applied to the source appointment of different kinds of pollutants in water environment are reviewed in this paper. The advantages, shortcomings, applicability, and application status of multivariable statistical and chemical mass balance models are described. The development trend of source apportionment and its application in water environmental research are prospected. In the past, source apportionment studies of pollutants in water environment were mainly focused on persistent organic pollutants, related studies on non-persistent pollutants should be emphasized in the future work. For the technical aspect of source apportionment of pollutants in water environment, more basic studies on components of pollution sources should be conducted.

Key words: water environment; source apportionment; pollutants; multivariable statistical model; chemical mass balance model