

水环境中污染物的源解析方法及其应用

胡 成^{1,2}, 王 彤^{1,2}, 苏 丹^{1,2}, 唐大元^{1,2}, 刘兰岚^{1,2}, 张利红^{1,3}

(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. 辽宁大学环境学院 辽宁 沈阳 110036)

摘要 :介绍了水环境污染源解析的方法 ,重点对化学质量平衡法、多元方法、混合方法和其他一些常用研究方法的原理和应用进行了综述 ,并论述了水环境源解析方法的优缺点。指出 ,由于缺乏污染源完整成分谱、历史数据不完整、仪器设备以及研究方法的缺点 ,影响了水环境源解析的研究深度。展望我国对水环境源解析研究的发展趋势。

关键词 :水环境 ;源解析 ;化学质量平衡法 ;多元统计法 ;述评

中图分类号 :X131.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2010)01-0057-06

Methods for source apportionment of contaminants and their application in aquatic environment

HU Cheng^{1,2}, WANG Tong^{1,2}, SU Dan^{1,2}, TANG Da-yuan^{1,2}, LIU Lan-lan^{1,2}, ZHANG Li-hong^{1,3}

(1. Liaoning Academy of Environmental Science, Shenyang 110031, China; 2. Liaoning Province Key Laboratory of Basin Pollution Control, Shenyang 110031, China; 3. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract :Methods for source apportionment in aquatic environments are introduced. The theoretical principles and the applicable conditions of the chemical mass balance, multivariate analysis, hybrid approaches, and other methods are reviewed. Advantages and disadvantages of the different methods are described. Research on source apportionment in aquatic environments was influenced by the shortage of source profiles, lack of historical data, and weakness of instruments and study methods. The development trends of source apportionment in aquatic environments research in China were predicted according to present study status.

Key words :aquatic environment; source apportionment; chemical mass balance method; multivariate statistical model; review

污染源解析(source apportionment)最早起源于大气污染物研究,近年来才逐渐应用到水环境及土壤等研究领域。受体模型就是通过检测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,被视为现阶段源解析工具中最有价值的模型。目前,水环境中污染源解析的研究中,受体模型主要包括定性和定量两类。定性方法直接利用污染物的化学性质或某些化学参数来辨析污染源,如比值法等;定量方法则利用数学分析手段进行源解析,如化学质量平衡法,多

元统计法、混合方法等,其中化学质量平衡法、多元统计法的研究历史较长,方法相对成熟。随着研究的深入,近年来不断有人提出一些新的解析方法。由于污染物自身性质和各地区环境条件差异的影响,使这些定量方法在实际应用中表现出不同程度的局限性。因此,水环境中污染源解析是当前污染源解析领域的难点之一。

笔者对现有的水环境中污染源解析研究综合评述,通过对各种方法和应用的分析,提出当前水环境中污染物研究方法存在的问题与发展趋势,为准

确识别主要污染源及其空间分布规律,以及分析各污染源对水环境中污染物的分担率提供技术支持。

1 水环境污染源解析方法及其应用

1.1 化学质量平衡法

化学质量平衡法(chemical mass balances ,CMB)是应用最为广泛的受体模型,是由 Miller 等和 Winchester 等独立提出来的^[1]。美国环保局(US EPA)推荐使用 CMB 模型,并开发出了相应的应用软件包^[2]。化学质量平衡模型假设在受体所测得污染物的量是各类污染源对其贡献量的线性加和,其基本方程式是:

$$C_{(n \times l)} = A_{(n \times m)} \times S_{(m \times l)} + E_{(n \times l)}$$

式中: $C_{(n \times l)}$ 为 $n \times l$ 受体成分谱浓度向量; $A_{(n \times m)}$ 为 $n \times m$ 源成分谱浓度矩阵; $S_{(m \times l)}$ 为 $m \times l$ 源贡献因子向量; $E_{(n \times l)}$ 为 $n \times l$ 误差向量。

CMB 模型已应用于水体、沉积物等介质的研究,主要集中在沉积物中污染物的源解析,主要包括多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)等有机污染物。国外学者在沉积物中 PAHs 的源解析作了大量的工作,CMB 模型成功应用于 Lake Calumet^[3]、密西西比河流域 Pepin 湖^[4]、Black River^[5]、威斯康星河格林湾^[6]以及美国 Ashtabula 河流^[7]等水体沉积物中 PAHs 源解析。国内学者在这方面也作了一些研究,如应用 CMB 模型对黄海近岸表层沉积物^[8]、黄河兰州段表层沉积物^[9]及黄河口及莱州湾沉积物^[10]中 PAHs 的来源进行了解析,并取得了较好的结果。

CMB 模型也被应用于沉积物中 PCBs 的源解析,有研究用 CMB 模型对 Heusatonic 河、休伦湖和波罗的海 3 个区域的沉积物中多氯联苯二噁英(PCDDs)和多氯联苯呋喃(PCDFs)的来源进行了分析^[11]。

在水体源解析的具体应用有,黄国兰等^[12]将 CMB 模型应用于水体污染源解析,认为利用其预测简单水体内污染物的来源和各污染源的贡献度大体可行。为了确定密尔沃基地区合流制排水系统溢流中污染物的来源,Soonthornnonda 等^[13]采用 CMB 模型对 2000~2006 年发生的溢流事件进行了解析。

通过 CMB 模型的实际应用,发现这种方法在具有很多优点的同时也存在一些不足。优点体现在:① 对一个受体样品的分析就可以得到结果,可以避免大量的样品采集所带来的时间和资金等方面的压力;② 能够检测出是否遗漏了某重要污染源,并可以对其他方法的适用性进行检验。

当然,CMB 模型也有它的局限性,主要体现在:① 同一类排放源排放成分是有差别的,同一排放源在不同时间排放物质也不同,而 CMB 模型没有加以

区别;② 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;③ 不能得到每一个污染源对受体中每一种污染物的贡献率,只能得到每一个污染源对受体中污染物总体的综合贡献率。

1.2 多元方法

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(主要包括主成分分析)、多元线性回归法等。

因子分析法(factor analysis,FA)是把一些具有复杂关系的变量归结为少数几个综合因子的一种多变量统计分析方法。假如有 n 个样品,每个样品共有 p 个变量($x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$),这样就构成了 1 个 $n \times p$ 阶的数据矩阵:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$

经过降维处理, p 个变量可以综合成 m 个新指标 $z_1, z_2, z_3, \dots, z_m$,则 x_i 可由 z_m 线性表示出,即:

$$X = LZ + \varepsilon$$

其中:

原变量矩阵 $X = (x_1, x_2, \dots, x_p)^T$

$$\text{因子载荷矩阵 } L = \begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1m} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ l_{p1} & l_{p2} & \dots & l_{pm} \end{bmatrix}$$

公共因子矩阵 $Z = (z_1, z_2, \dots, z_m)$

特殊因子矩阵 $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p)^T$

那么, Z 就称为新综合指标的向量集合,据此就可以进行相关的分析。 L 为原变量在新变量上的载荷值(即原变量与新变量的相关程度)。FA 法的目的就是根据所测数据,总结出最少数目的公因子,计算出模型中各个因子的载荷。

FA 法使用简单,不需要研究地区优先源的监测数据,在缺乏污染源成分谱的情况下仍可解析,并可广泛使用统计软件处理数据。其不足之处在于需要输入大量数据,对受体样品数量要求较高,一般超过 50 个,而且不能得到各类源的绝对贡献值^[14]。Rauret 等^[15]首次把 FA 用于水环境中污染物的源解析。因子分析曾被用于美国威斯康星州密尔沃基市密执安湖沉积物中 PAHs 的源解析^[16-17]。应用因子分析法对土耳其西部机地斯河流域土壤和沉积物中 4 种放射性核(238eU, 232eTh, 40K, 226Ra)和 2 种元

素(Mg和Pb)的来源解析^[18]。

对矩阵方程运用不同的处理方法,会产生不同的因子分析方法,目前主要有:主成分分析法(PCA)、目标试验因子分析法(TTFA)和正矩阵因子分解法(positive matrix factorization,PMF)。主成分分析被成功应用于实际环境保护工作。PCA曾被用于中国澳门海滨PAHs^[19]和密尔沃基市港口沉积物PCB的源解析^[20],其中后者与前期所作的CMB源解析结果取得了良好的一致性。Zhang等^[21]采用PCA等方法对大辽河流域从2003年到2005年水质资料进行了分析,研究了13项参数的时间和空间变化并确定了潜在污染源。根据PCA对珠江河口沉积物中重金属的含量分析后得出,Cu和Zn主要来源于点源污染,而Pb则来源于河口的非点源污染^[22]。通过PCA法对黄柏河下游平湖水域综合评价,表明污染因子主要有5大类,其中营养物污染最为严重,其次是油及有毒物质污染^[23]。

TTFA最先应用于化学分析,在20世纪80年代初由Hwang等^[24]引入环境科学领域,既具有FA对某些源有较高探测能力的特点,又与CMB法具有本质相似性,当排放源的化学成分谱不易测量,或对源了解较少时,可以用TTFA法进行源贡献定量求解。

PMF是比FA模型更佳的方法,原因是PMF的解能够把更多的数据点融入模型中,这种方法计算的结果比FA模型更加有意义和符合实际。PMF法对特拉华河水体中PCB浓度进行解析,通过PMF程序选出可能的污染源为:沉积物的再悬浮、污染场所、废水、合流下水溢流^[25]。使用PCA/MLR和PMF两种受体模型对加拿大安大略湖汉密尔顿港口和环绕的小河悬浮沉积物中PAH和硫杂环分析,两种方法推测碳焦油和碳燃烧对港口有相同的贡献率,PCA/MLR只能把汽车排放源看作为一个总因子,而PMF把汽车排放分为汽油源和柴油源两个因子,总体来说,PMF比PCA/MLR可以更好地进行源解析^[26]。Bzdusek等^[27]运用PMF对希博伊根河沉积物中多氯联苯同聚物的来源进行了分析,确定了两个主要的来源,一个是类似50% Aroclor 1248和50% Aroclor 1254的PCB混合物,另一个是脱氯的混合物。

燃油、冶金、燃煤等排放出的有些物质浓度差别很大。检测受体的某物质浓度,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。这种污染源识别方法叫多元线性回归法(multivariate linear regression,MLR)。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。林秀梅等^[28]应用聚类分析、PFA、多元线性回归等多种统计方法分析渤海表层沉积物中PAHs的来源,其来源呈现石油源和不完全燃烧源的混合特征,其中辽东锦州湾近岸的大部分站点以低环PAHs占优势,体现石油污染源的影响,其他海区多数站点以高环PAHs为主,说明化石燃料的不完全燃烧是其主要来源。

多元方法具有以下优点: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的了解,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该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,可能会忽略恒定且排放强度较大的排放源;②气象学因素的变化影响较大,为了得到准确结果,需要采集足够多数量的样品;③在实际中一般可以鉴别出5~8个因子,如果重要排放源类型大于10,这种方法不能提供较好的结果^[29]。

1.3 混合方法

随着各种单一方法的逐步成熟,混合方法已经成为必然趋势,混合方式也趋于多元化。1982年,USEPA设计了一组数据提供给不同的研究人员,并通过结果对各种受体模型的优劣进行比较。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^[30]。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,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^[31]。FA/CMB已经用于大气^[32-33]、沉积物^[34-35]等环境介质的研究。

FA法作为一种多元统计方法,特点是通过减少变量数目,使问题得以简化,但不能得到各类排放源的绝对贡献值,还需要再进行回归分析,所以该方法需要与其他方法结合使用^[14]。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^[36]首先把FA/MLR用于大气颗粒物的研究,后经过Morandi等^[37]的发展逐渐趋于成熟。APCS/MLR是由Thurston等^[38]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)是应用最多的混合方法,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^[39]和有机污染物^[40]。用 FA/MLR 对土耳其 Dil Deresi 河水体中重金属源解析的结果表明,涂料工业、污水、地质和交通道路径流等 4 种污染源的贡献率达到 83%^[41]。PFA 和多元线性回归分析对北京市通州区河流中的 PAHs 源解析,结果表明,燃煤源、焦炉源、柴油源和汽油燃烧源 PAHs 贡献率均较高^[42]。综合运用 PFA 和多元回归分析方法,发现珠江三角洲水体沉积物中的 PAHs 主要来源于石油排放、煤和木柴等低温燃烧排放、机动车尾气排放和生物成因,其相对贡献率分别为 36%、27%、25% 和 12%^[43]。用 FA/MLR 对塞纳河河口湾的居民和工业区水体来自大气沉降的 PAHs 的来源进行定量化的研究,得出冬天在居民区家庭取暖占 85%,夏天工业区工业排放占 25%^[44]。混合方法是比单一方法更有效的方式, Walker 等^[45]采用复合源识别技术对美国高度工业化伊丽莎河河口区沉积物中的 PAH 的来源进行了研究,认为旧的木材处理设备大规模杂酚油释放是河口湾 PAH 的主要来源。

1.4 其他方法

1.4.1 碳同位素法

放射性 C 同位素方法和稳定 C 同位素方法都是水环境源解析中广泛使用的方法。通过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 同位素在地质作用过程中没有明显的损失,因此,稳定性同位素组成分析在有机污染物源解析中表现出明显的优越性。

稳定碳同位素法指测定单个有机化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 。烃类单分子稳定碳同位素组成直接反映了其来源。Okuda 等^[46]和 Mcrae 等^[47]的研究表明,PAHs 单体化合物的稳定碳同位素组成分析是示踪污染源的一种有效手段。

沉积物中烃类污染的来源如油源、煤源、生物输入源及燃烧源等,可以通过不同单体烃稳定碳同位素特征相互区别,单体烃稳定碳同位素还可以用来初步分析不同污染源的贡献率。具体有以下应用:利用 St John 港沉积物中单体 PAH 同位素特征分析了其污染物来源^[48],运用稳定碳同位素对 Adriatic 沿海环礁湖沉积物中的 PAHs 进行了源解析^[49],将稳定碳同位素与比值法结合使用,对纽约/新泽西海港沉积物中的 PAHs 进行源解析^[50]。随着研究的深入,利

用单体烃的稳定碳同位素特征来确定污染源的类型和不同污染源的贡献率将是今后研究的热点之一。

1.4.2 成分和比值分析

对于某些污染物,可以根据其产生过程的差异性(如 PAHs),可以将其进入环境的途径分类,并且每一种途径都有自己独特的成分和比值,根据比值来判断污染物的来源。比值法是目前 PAHs 源识别的最主要方法,如 Sicre 等^[51]提出当 FluA 与 Pyr 的质量浓度比值大于 1 时,PAHs 主要来源于化石燃料燃烧,而比值小于 1 则指示来源于石油类产品直接输入。Motelay-Massei 等^[44]对塞纳河河口湾的居民和工业区水体来自大气沉降的 PAHs 的来源进行调查,根据比值($\text{FTH}/\text{FTH} + \text{PYR}$ 和 $\text{IcdP}/\text{IcdP} + \text{BghiP}$)可以确认冬季来源家用取暖,在夏季来源于工业活动。许多研究表明,比值法是一种有效判断 PAHs 来源的方法,但该方法只能对污染源的类型初步判断,一般与其他方法结合应用,而不单独使用。

1.4.3 逸度模型

逸度(f)是表征物质脱离某一相倾向性的热力学量。1979 年首次把这一概念引入有机化学品在多介质环境的分布与预测模型的研究^[52]。该模型在源解析中的应用,即在一个真实的环境中求出化学品在各环境单元的 f 值,根据质量平衡原理和稳态条件,求解各环境单元对受体污染物的贡献率。Mackay^[53]首次将逸度稳态模型应用于加拿大魁北克省拉克圣路易斯湖源解析。Warren 等^[54]以 QWASI 模型为基础,根据环境条件和污染排放的复杂性,建立一系列多段逸度模型,模拟有机污染物在水环境的归趋,并将模型应用于印度 Rihand 水库中林丹和苯并 a 芘的行为研究。利用 III 级逸度模型模拟加拿大安大略南部地区苯和氯苯的环境归趋,并建立多途径暴露模型,估计人体对污染物的暴露^[55]。

与以浓度为基础的源解析模型相比,逸度模型的优点主要为:①逸度模型只需要污染物的理化性质及环境参数,模型计算与求解比较简单,且适用于由任意多个环境介质构成的环境系统;②逸度模型以热力学原理为基础,许多参数可以直接由热力学计算获得,减少了实验测定工作;③利用逸度模型中的各种动力学和平衡参数可以比较各种迁移、转化和降解过程的速率,确定污染物在环境系统的主要变化过程,并合理解释模型的输出^[56]。但模型的前提假设决定了该模型不能应用于非均相和非线性环境系统,它的应用将会使模型输出的不可靠性增大。利用该模型中各种动力学和平衡参数,可以比较各种迁移、转化和降解过程的速率,确定污染物在环境

系统的主要变化过程,并合理解释模型的输出,但该方法目前应用较少,随着研究的深入会在未来得到较多应用。

2 述评及展望

由于污染源完整成分谱的缺乏、历史数据的不完整、仪器设备以及研究方法的缺点,影响了水环境源解析的研究深度。上述受体模型只能给出受体贡献较大的几类排放源,而不能给出具体排放源对受体的贡献大小,缺乏对水体污染防治工作的实际指导意义。而扩散模型有可能成为解决这个问题的重要途径,因此如何把扩散模型与受体模型有机结合用于水环境源解析是未来研究的重要课题。目前,水环境的源解析都集中于沉积物,只能反映过去某一时段对受体有贡献的污染源,而对环境决策有重要影响的是当前对受体有贡献的污染源,因而更为简单和容易实施的实时源解析方法还有待进一步研究。GIS技术与源解析方法的结合是源解析研究的发展方向,通过它们的结合,可使源解析结果空间化,反映出污染源在空间的变化规律。随着分析技术的发展,扫描核探针、扫描电镜、质子微探针等技术在大气污染源解析得到了很好的应用,此外遗传算法、投影寻踪回归和粗集理论等数学方法也不断应用于该领域的研究,然而这些方法在水环境介质中能否加以应用以及如何应用,都有待于大量研究实践来验证。

虽然我国在水环境污染源解析方面作了一些工作,但与外国相比研究还比较薄弱。尤其是水环境介质污染源解析的研究起步较晚,许多方面需要借鉴大气颗粒物的研究经验,这给水环境工作研究者带来了困难,同时也带来了机遇和挑战。

参考文献:

[1] GLESER L J. Some thoughts on chemical mass balance models [J]. Chemometr Intel Lab, 1997, 37 :15-22.

[2] Desert Research Institute(DRI). CMB 8 user 's manual :EPA 's office of air quality planning & standards(OAQPs) [R]. Washington DC : United States Environmental Protection Agency ,Research Triange Park 2001.

[3] LI A ,JANG J K ,SCHEFF P A. Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet ,Chicag[J]. Environ Sci Technol 2003 ,37(13) :2958 -2965.

[4] 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.

[5] GU S H ,ANDREW C K ,ERIK R ,et al. Source apportionment

of PAHs in dated sediments from the Black River ,Ohio[J]. Water Res 2003 ,37 :2149-2161.

[6] SU M C ,CHRISTENSEN E R ,KARLS J F. Determination of PAH sources in dated sediments from Green Bay ,Wisconsin by a chemical mass balance model[J]. Environ Pollut ,1998 ,98 :411-419.

[7] CHRISTENSEN E R ,ZHANG X. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan determined from sedimentary record[J]. Environ Sci Technol ,1993 ,27(1) :139-146.

[8] 薛荔栋 ,郎印海 ,刘爱霞 ,等. 黄海近岸表层沉积物中多环芳烃来源解析[J]. 生态环境 ,2008 ,17(4) :1369-1375.

[9] 郭炜峰. 黄河兰州段沉积物多环芳烃源解析研究[D]. 天津 :南开大学 ,2005.

[10] 刘宗峰. 黄河口及莱州湾表层沉积物中多环芳烃来源解析研究[D]. 青岛 :中国海洋大学 ,2008.

[11] SU M C ,CHRISTENSEN E R. Apportionment of sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by a chemical mass balance mode[J]. Water Res ,1997 ,31(12) :2935-2948.

[12] 黄国兰 ,萧航 ,陈春江 ,等. 化学质量平衡法在水体污染物源解析中的应用[J]. 环境科学 ,1999(6) :14-17.

[13] SOONTHORNNONDA P , CHRISTENSEN E R. Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater[J]. Water Res 2008 ,42 :1989-1998.

[14] 郭芬 ,张远. 水环境中 PAHs 源解析研究方法比较[J]. 环境监测管理与技术 ,2008 ,20(5) :11-16.

[15] RAURET G ,GALCERAN M T ,RUBIO R ,et al. Factor analysis for assigning sources of ground water pollution[J]. Int J Environ An Chem ,1990 ,38 :389-397.

[16] RACHDAWONG P ,et al. Historical PAH fluxes to Lake Michigan sediments determined by factor analysis[J]. Water Res ,1998 ,32(8) :2422-2430.

[17] CHRISTENSEN E R ,ARORA S. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records : application to Lake Michigan ,USA[J]. Water Res ,2007 ,41 :168-176.

[18] BAKAC M ,KUMRUB M N. Factor analysis applied to distribution of elements in Western Turkey[J]. Appl Radiat Isotopes 2001 ,55 :721-729.

[19] MAI B X ,QI S H ,ZENG Eddy 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]. Environ Sci Technol 2003 ,37(21) :4855-4863.

[20] RACHDAWONG P ,CHRISTENSEN E R. Determination of PCB sources by a principal component method with nonnegative constraints[J]. Environ Sci Technol ,1997 ,31(9) :2686-2691.

[21] ZHANG Y ,GUO F ,MENG W ,et al. Water quality assessment and source identification of Daliao river basin using multivariate statistical methods[J]. Environ Monit Assess ,2009 ,152(1/4) :105-121.

[22] LIU W X ,JIA X D ,SHENG Z G ,et al. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl

- River Estuary[J]. Environ Pollut 2003 ,121 :377-388.
- [23] 张彩香 ,王焰新 ,张兆年 . 因子分析法在黄柏河下水水质评价中的应用[J]. 水资源保护 2005 21(4) :11-14.
- [24] HWANG C ,SEVERIN K G ,HOPKE P K . A comparison of R- and Q-models in target transformation factor analysis for resolving environmental data[J]. Atmos Environ ,1984 ,18 (2) 345-352.
- [25] DU S Y , BELTON T J , RODENBURG L A . Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the tidal Delaware River[J]. Environ Sci Technol ,2008 ,42 :4044-4051.
- [26] SOFOWOTE U , MCCARRY B , MARVIN C . Source apportionment of PAH in Hamilton harbour suspended sediments :comparison of two factor analysis methods[J]. Environ Sci Technol 2008 42 :6007-6014.
- [27] BZDUSEK P A ,LU J H ,CHRISTENSEN E R . PCB congeners and dechlorination in sediments of Sheboygan River , Wisconsin ,determined by matrix factorization[J]. Environ Sci Technol 2006 40 :120-129.
- [28] 林秀梅 ,陈江麟 ,刘文新 ,等 . 多元统计在渤海表层沉积物中 PAHs 源解析上的应用[J]. 海洋环境科学 2007 26 (2) :107-111.
- [29] GORDON G E . Receptor models[J]. Environ Sci Technol , 1980 ,14(7) :792-799.
- [30] CURRIE L A , GERLACH R W , LEWIS C W , et al . Interlaboratory comparison of source apportionment procedures :results for simulated data sets[J]. Atmos Environ , 1984 ,18(8) :1517-1537.
- [31] 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.
- [32] COHEN DD . Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques[J]. Nucl Instrum Meth B ,1998 ,136-138 :14-22.
- [33] HELEN H ,HAKOLA H ,LAURIA T . Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki(60° N ,25° E) using chemical mass balance and the unmix multivariate receptor model[J]. Atmos Environ 2003 37(11) :1413-1424.
- [34] IMAMOGLU I , CHRISTENSEN E R . PCB sources , transformations , and contributions in recent Fox River , Wisconsin sediments determined from receptor modeling[J]. Water Res 2002 36(14) :3449-3462.
- [35] OGURA I ,GAMO M ,MASUNAGA S ,et al . 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[J]. Environ Toxicol Chem 2005 24(2) :277-285.
- [36] KLEINMAN M T ,PASTERNAK K B S ,EISENBUD M ,et al . Identifying and estimating the relative importance of sources of airborne particulates[J]. Environ Sci Technol ,1980 ,14(1) :62-65.
- [37] MORANDI M T ,DAISEY J M ,LLOYD P J . Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particular matter in a complex urban airshed[J]. Atmos Environ ,1987 21(8) :1821-1831.
- [38] THURSTON G D ,SPENGLER J D . A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston[J]. Atmos Environ ,1985 ,19(1) :9-25.
- [39] SINGHA K P ,MALIKA A ,MOHANA D ,et al . Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River(India) :a case study [J]. Water Res 2004 38 :3980-3992.
- [40] SIMEONOV V ,STRATIS J A ,SAMARA C ,et al . Assessment of the surface water quality in Northern Greece[J]. Water Res 2003 37(17) :4119-4124.
- [41] PEKEY H ,KARAKAS D ,BAKOGLU M . Source apportionment of trace metals in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analysis[J]. Mar Pollut Bull ,2004 49 (9/10) :809-818.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] MOTELAY-MASSÉ A ,OLLIVON D ,GARBAN B ,et al . PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin : source identification and apportionment by ratios ,multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy[J]. Chemosphere 2007 67 :312-321.
- [45] WALKER S E ,DICKHUT R M ,CHISHOLM-BRAUSE C ,et al . Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary[J]. Org Geochem ,2005 , 36 :619-632.
- [46] OKUDA T ,KUMATA H ,NARAOKA H ,et al . Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound specific stable carbon isotopic analyses[J]. Org Geochem ,2002 ,33(12) :1737-1745.
- [47] MCRAE C ,LOVE C D ,MURRAY I P ,et al . Potential of gas chromatography isotope ratio mass spectrometry to source polycyclic aromatic hydrocarbon emissions[J]. Anal Commun , 1996 33(10) :331-333.
- [48] MALLEY V P ,TEOFILO A A . Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John 's Harbor ,Newfoundland[J]. Environ Sci Technol , 1996 30 :634-639.
- [49] DANIELE F ,IVANO V ,SUN C G ,et al . Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterization[J]. Mar Chem ,2003 , 84 :123-135.
- [50] YAN B Z ,TEOFILO A A ,RICHARD F B ,et al . Combined application of $\delta^{13}\text{C}$ and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex[J]. Org Geochem 2006 37 :674-687.
- [51] SICRE M A ,MARTY J C ,SALIOT A ,et al . Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol[J]. Int J Environ An Chem ,1987 29(1) :73-94.
- [52] MACKAY D . Finding fugacity feasible[J]. Environ Sci Technol ,1979 ,13 :1218-1223.

(下转第 69 页)

表 4 徐州市历年工业用水节水潜力测算值

万 m³

市(区)县	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	均值
丰县	669.88	23.28	59.47	88.65	544.88	103.00	104.27	198.04	255.92
沛县	1791.79	1473.75	1315.92	1606.88	756.46	231.40	529.07	631.70	1190.99
铜山县	1388.99	1472.02	1094.79	1193.98	1026.61	1018.49	2143.56	1072.04	1487.21
睢宁县	235.09	173.71	495.10	273.62	219.06	71.07	108.15	70.15	235.13
邳州市	4217.30	1313.76	1689.13	657.64	543.87	314.64	511.67	914.15	1451.74
新沂市	785.62	626.59	821.05	509.59	502.24	326.78	229.80	749.27	650.14
贾汪市区	458.07	474.68	540.06	625.85	208.93	612.45	653.14	194.85	538.29
合计	9546.74	5557.80	6015.52	4956.19	3802.04	2677.83	4279.67	3830.20	5809.43

此,徐州市发展工业迫切需要增加水资源投入,工业对水资源的需求压力也越来越大,节水迫在眉睫。

2.4 节水潜力分析

从表 2 可以看出,徐州市工业技术效率平均值为 77.48%,即只需要目前所用水量的 77.48%就应该能达到目前的产出,因此徐州市的总体节水潜力为当前用水量的 22.52%。徐州市各区域工业用水节水潜力见表 4。

3 结 语

目前工业用水节水潜力测算方法一般采用工业用水重复利用率、万元工业增加值取水量等为参照标准,指标较单一,估算比较粗,横向可比性较差,有时难以真实地反映用水效率和科学评价合理用水程度。笔者提出基于 SFA 的节水潜力测算方法,考察在产出水平已经确定的情形下,可能的工业最小用水量与实际用水量之比,考虑了技术水平、资源条件、组织程度、管理水平等多个方面的因素,能够更好地反映用水的动态变化特征,更好地刻画出不同单元、不同时间点的节水水平。

笔者应用随机生产前沿生产函数,构建了基于 SFA 的节水潜力测算模型,并以徐州市为例进行了计算分析,指出徐州市增加资本、劳动力、水资源投入提高工业产出是可行的,徐州的工业技术效率呈现上升趋势,总体节水潜力为当前用水量的 22.52%,最后给出了徐州市各区域工业用水节水潜力。

参考文献:

[1] 全国节约用水办公室.全国节水规划纲要及其研究[M]. 南京:河海大学出版社,2003.

[2] 水利部南京水文水资源研究所,中国水利水电科学研究院水资源研究所.21 世纪中国水供求[M].北京:水利电力出版社,1999.

[3] 中华人民共和国水利部.中国水资源公报(2000)[M].北京:中国水利水电出版社,2001.

[4] 中华人民共和国水利部.中国水资源公报(2007)[M].北京:中国水利水电出版社,2008.

[5] 程普云.山西省城镇生活节水潜力分析[J].水利水电科技进展,2004,24(6):41-43.

[6] 宋长虹,高淑红,胡志亮.节水潜力的计算方法与应用[J].黑龙江水利科技,2008,36(1):18.

[7] 朱亮,刘明祥,阮晓红,等.太湖流域节水潜力与措施[J].水资源保护,2007,23(2):77-80.

[8] 朱启荣.中国工业用水效率与节水潜力实证研究[J].工业技术经济,2007,26(9):48-51.

[9] 刘昌明,左建兵.南水北调中线主要城市节水潜力分析与对策[J].南水北调与水利科技,2009,7(1):1-7.

[10] 刘红姝,王宝庆,刘东方,等.汽车生产企业节水潜力研究[J].给水排水,2009,35(8):64-66.

[11] 李永根.运用经济标准分析工业节水潜力[J].河北水利水电技术,2003(6):21-23.

[12] 郑在洲,耿雷华,常本春,徐澎波.工业节水潜力计算方法探讨[J].水利水电技术,2004,35(1):71-74.

[13] 张晓洁,汪家权.城市工业节水效率评价研究[J].安徽建筑工业学院学报:自然科学版,2002,10(1):42-45.

[14] MEEUSEN W, Van Den BROECK J. Efficiency estimation from cobb-douglas production functions with composed error[J]. International Economic Review, 1977, 18(2):435-444.

[15] AIGNER D J, LOVELL C A K, SCHMIDT P. Formulation and estimation of stochastic frontier production functions models[J]. Journal of Econometrics, 1977, 33(1):21-37.

[16] BATTESE G E, CORRA G S. Estimation of a production frontier model: With application to the pastoral zone of Eastern Australia[J]. Australian Journal of Agricultural Economics, 1977, 21(3):169-179.

(收稿日期:2009-10-30 编辑:高渭文)

+++++

(上接第 62 页)

[53] MACKAY D, HICKIE B. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in LacSaint Louis Quebec[J]. Chemosphere, 2000, 41:681-692.

[54] WARREN C S, MACKAY D, BAHADUR N P, et al. A suite of multisegment fugacity models describing the fate of organic contaminants in aquatic systems: application to the Rihand Reservoir, India[J]. Water Res, 2002, 36:4343-4355.

[55] MACLEOD M, MACKAY D. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada[J]. Chemosphere, 1999, 38:1777-1796.

[56] 张丽,戴树桂.多介质环境逸度模型进展[J].环境污染与防治,2005,28(1):97-99.

(收稿日期:2009-05-13 编辑:高渭文)