

doi: 10.12097/gbc.2022.05.052

地下水污染源解析方法研究进展

冉泽宇^{1,2,3,4}, 贾永锋^{1,3}, 姜永海^{1,3}, 史浙明², 尚长健^{1,3}, 臧永歌^{1,3}, 陈帆^{1,2,3}, 廉新颖^{1,3*}
RAN Zeyu^{1,2,3,4}, JIA Yongfeng^{1,3}, JIANG Yonghai^{1,3}, SHI Zheming², SHANG Changjian^{1,3},
ZANG Yongge^{1,3}, CHEN Fan^{1,2,3}, LIAN Xinying^{1,3*}

1. 中国环境科学研究院/环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;

3. 中国环境科学研究院/国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012;

4. 中国核电工程有限公司, 北京 100840

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences/Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Beijing 100012, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences/Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Beijing 100012, China;

4. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840, China

摘要: 地下水污染具有隐蔽性, 污染过程缓慢且难以治理, 近年来中国高度重视地下水环境保护工作, 作为支撑“以防为主”保护理念的地下水污染源解析技术研究已成为地下水污染防治领域的研究热点。介绍了国内外地下水污染源解析方面的主要技术方法, 包括同位素法、荧光光谱法、地质统计学法、主成分分析法、正定矩阵因子分析模型、自组织映射技术 6 种常用方法的基本原理及在地下水污染识别领域的应用和研究动态, 总结了这些方法的优缺点与适用性, 并就上述方法在地下水污染研究中的应用前景和发展趋势进行了展望。

关键词: 地下水污染; 源解析; 同位素法; 正定矩阵因子分析模型; 自组织映射技术

中图分类号: P641; X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2024)01-0153-10

Ran Z Y, Jia Y F, Jiang Y H, Shi Z M, Shang C J, Zang Y G, Chen F, Lian X Y. Research progress of groundwater pollution source analysis methods. *Geological Bulletin of China*, 2024, 43(1): 153-162

Abstract: Groundwater pollution is concealed, and the pollution process is slow and difficult to manage. In recent years, China has attached great importance to the protection of groundwater environment. The research on groundwater pollution source analysis technology, which supports the protection concept of 'prevention first', has become a research hotspot in the field of groundwater pollution prevention and control. This paper introduces the main technical methods of groundwater pollution source analysis at home and abroad, including isotope method, fluorescence spectroscopy, geological statistics, principal component analysis, positive matrix factorization, self-organizing mapping technology, the basic principles of these six common methods and their application and research dynamics in the field of groundwater pollution identification, summarizes the advantages and disadvantages and applicability of the methods, and looks forward to the application prospects and development trends of the above methods in the research of groundwater pollution.

Key words: groundwater pollution; source analysis; isotope method; positive matrix factorization; self-organizing mapping technology

收稿日期: 2022-05-24; 修订日期: 2023-04-02

资助项目: 国家重点研发计划项目《基于大数据的场地土壤与地下水污染识别与风险管控研究》(编号: 2018YFC1800203)

作者简介: 冉泽宇 (1997-), 男, 硕士, 工程师, 从事水文地质相关研究。E-mail: 870697923@qq.com

* 通信作者: 廉新颖 (1984-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事地下水污染防控技术研究。E-mail: lxyxy1984@126.com

地下水污染可对饮用水安全、人体健康和社会可持续发展产生严重影响。2021年12月1日,国务院颁布实施《地下水管理条例》(中华人民共和国国务院令 第748号),表明国家对于地下水污染防治工作高度重视。防控地下水污染,开展源头保护是重中之重。地下水污染具有隐蔽性,因此开展地下水污染溯源和解析显得尤为重要。为了有效识别和解析地下水污染,需要采用科学的方法和技术,结合现场调查和实验分析,确定污染物的来源、性质、分布等信息。传统方法,如水化学离子分析法、同位素法、主成分分析法等已经被广泛应用(闫颖等, 2020; Huang et al., 2021; 马春龙等, 2021),但也存在一定的局限性。近年来,随着科技的进步和新型方法的发展,如模拟优化法、正定矩阵因子分析模型,以及决策树、随机森林、自组织映射技术等人工智能领域的方法,为地下水污染源解析提供了新的思路 and 手段(林斯杰等, 2020; Constantinou et al., 2022; Hamed et al., 2022; 许明明等, 2022)。

本文重点介绍目前较成熟的同位素法、荧光光谱法、主成分分析法、地质统计学法,以及新发展的正定矩阵因子分析模型和自组织映射技术在地下水污染源解析中的应用,阐述这些方法在地下水污染源解析中的原理、适用性、优缺点等,探讨不同方法间的联合应用和发展前景,为地下水污染源解析工作提供参考。

1 源解析方法综述

1.1 同位素法

同位素是具有相同原子序数的同一化学元素的2种或多种原子之一,不同环境水体由于成因不同而具有不同特征的同位素组成。通过分析不同环境中水体同位素的“痕迹”,可以判断其形成和转移,进而判断地下水污染程度、污染物来源等(杨琰等, 2004; 张应华等, 2006; 李先国等, 2009; 庞凤梅等, 2011; 闫颖等, 2020; 赵然等, 2020)。在地下水污染源解析研究中,硝酸盐、硫酸盐、金属等同位素方法多年来已被国内外学者多次应用。

硝酸盐同位素是一类很常用的同位素法。硝酸盐是地下水中常见的污染物,而不同来源的硝酸盐在化学形式上很难区分。氮氧同位素技术是识别具有不同同位素组成的硝酸盐污染的直接手段(杨琰等, 2004),它可以根据不同来源的同位素特征值进

行地下水污染源解析。Torres et al.(2020)使用同位素示踪剂结合贝叶斯同位素混合模型,对墨西哥蒙特雷河谷的地下水硝酸盐和硫酸盐污染进行跟踪,判断其污染的不同来源和转化过程,研究结果表明,蒙特雷河谷地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染来源主要为城市污水渗漏。Huang et al.(2021)利用多元同位素($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 、 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 、 $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ 、 $\delta^{13}\text{C-DIC}$)研究了Piedmont地区的山前冲积扇地下水硝酸盐污染,得出粪便/污水是补给区非承压和承压地下水中硝酸盐的主要来源,证明了使用多种同位素技术阐明硝酸盐来源及其在地下环境中迁移途径的可行性。根据国内外研究总结的硝酸盐氮氧同位素值域见表1(吴娜娜等, 2017)。由于氮氧双同位素法无法考虑空间变异、反硝化过程中的同位素分馏和混合物可能存在的多个来源等问题,近年来通常使用贝叶斯同位素混合模型(Stable Isotope Analysis in R, 简称SIAR)。将多元同位素与SIAR模型相结合,可以消除硝化、反硝化或挥发过程中可能存在的不确定性,从而定量分析硝酸盐的污染来源及其转化过程(Torres et al., 2021)。

硫酸盐同位素由于指示能力较好,经常与氮氧同位素一起应用,图1为地下水中不同来源的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 和 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 典型值,两者结合应用可以对受硝酸盐和硫酸盐混杂污染的场地起到更好的指示作用。Li et al.(2006)研究四川盆地地下水、雨水和

表1 不同污染源硝酸盐氮氧同位素值域范围
(据吴娜娜等, 2017)

Table 1 The range of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate from various pollution sources

| 污染源 | $\delta^{15}\text{N}$ 典型值域范围/‰ | 均值/‰ |
|-----------------------|--------------------------------|-------|
| 大气 NO_3^- 沉降 | -7.7 ~ +5.8 | -0.4 |
| 大气 NH_4^+ 沉降 | -11.1 ~ +2.3 | -4.3 |
| 粪肥 | +5.9 ~ +22.0 | +12.7 |
| 污水 | +4.6 ~ +18.4 | +11.4 |
| 土壤氮 | -3.5 ~ +9.0 | +2.2 |
| NO_3^- 化肥 | -2.7 ~ +2.3 | 0 |
| NH_4^+ 化肥 | -2.0 ~ +4.0 | +0.3 |
| 污染源 | $\delta^{18}\text{O}$ 典型值域范围/‰ | 均值/‰ |
| 大气沉降作用 | +25.0 ~ +75.0 | +54.2 |
| 硝态氮肥 | +18.0 ~ +25.7 | +21.7 |
| 土壤微生物硝化作用 | +3.5 ~ +16.8 | +10.6 |

煤中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$, 得到了地下水硫酸盐的主要来源为雨水、人类农业活动等。铬、铅、硼等稳定同位素也在工业生产、矿山污染等重金属相关的地下水污染源解析中存在一定应用(Cheng et al., 2010; 郝红等, 2013; Nisi et al., 2016; Kanagaraj et al., 2018)。此外, Voltaggio et al. (2015) 使用氢、氧、锶、铀、镭等放射性同位素调查污染井中高盐度的来源, 并考虑了镭同位素在地下水研究中的 2 种作用, 包括作为示踪剂分析水岩相互作用及用 ^{228}Ra 与 ^{226}Ra 的比率评估地下水在浅水区的停留时间。

有机单体同位素分析(Compound-specific Isotope Analysis, 简称 CSIA), 是分子有机地球化学和同位素地球化学互相渗透交叉的产物, 可诊断有机污染来源(Schmidt et al., 2004; 刘国卿等, 2004)。CSIA 技术可以连续测定气相色谱流出的每一个生物标志化合物碳、氢稳定同位素的组成, 可成为污染源识别与过程示踪的有力工具。随着科技的发展, 该技术可以进行氮、氧、氯、氢等单体稳定同位素的检测, 也可被广泛应用于多环芳烃、氯代烃、农药残留物、农用化学品等有机污染物的检测研究中。此外, 它已经在一些典型的污染场地中成功识别出有机污染物的来源(Glaser, 2005; 张琳等, 2009; 王晓红等, 2013; 左海英, 2015)。

综上所述, 同位素法由于涵盖元素广、分析结果精确、可参考经验数值多等原因, 在地下水污染源解析中有着十分广泛的应用。在农业化肥污染、生活

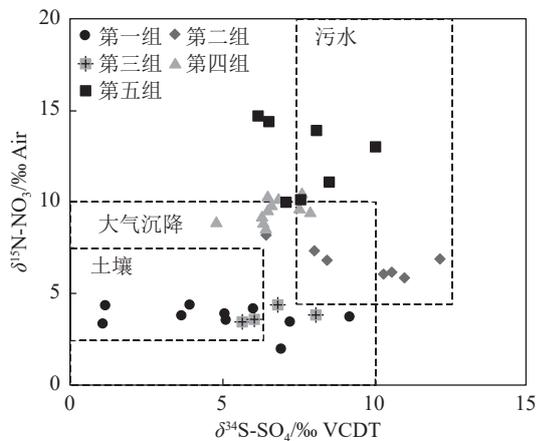


图 1 不同硝酸盐和硫酸盐来源的 $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 和 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 范围 (据 Torres et al., 2020 修改)

Fig. 1 Range of $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ from different sources of nitrates and sulfates

污水、工业污染等人为源污染造成的地下水污染中, 硝酸盐同位素法和硫酸盐同位素法都是比较常用且精确的定量解析方法, 但实际应用时存在同位素比值重叠的问题(王会霞等, 2021), 而且相比于一些多元统计学方法, 需要耗费更多的成本和时间, 为了解决这一问题, 在硝酸盐转化过程中几乎不发生同位素分馏的硼同位素可以与硝酸盐、硫酸盐同位素联合使用(Frank et al., 2012)。铅和铬同位素在实际环境中通常受外界影响变化较小, 因此在环境同位素示踪中得到广泛应用, 但目前应用在地下水污染源解析的案例较少。CSIA 技术可以对有机物进行地下水污染溯源, 但是存在检出限较低的局限, 使用 GC-C-IRMS 测量时要求提供的化合物中至少含有 1 nmol 的碳和 8 nmol 的氢才能满足气相分离要求的分辨率并得到较好的峰形, 因此低浓度的有机污染限制其在地下水污染溯源中的应用; 同时由于并未确定有机单体同位素的标准物质, 也导致了该技术在地下水有机污染源解析方面不够成熟(张琳等, 2009)。为了使 CSIA 技术在地下水污染源解析中的应用性更高, 需要深入了解不同环境中有机物同位素的分馏效应, 尝试 CSIA 应用于 C、H、N、O 等元素以外的更多种类元素上的可行性, 并且进一步对 CSIA 所用仪器的灵敏度、浓缩效率等制约条件进行改进。

1.2 荧光光谱法

荧光光谱法是利用光谱学原理分析物质结构特征和化学成分的方法, 经常被用于海洋、河流、地下水等水体污染检测(Chen et al., 2003; Zhang et al., 2021)。常用的光谱法有三维荧光光谱法、同步荧光光谱法、时间荧光光谱法等。其中, 三维荧光光谱法的原理是物质所含荧光基团被激发波长照射时产生发射波, 通过获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息, 将不同激发波长和发射波长下的荧光强度以三维投影图的形式展示, 可直观准确地描述不同荧光物质的组成。由于不同水体的荧光光谱在荧光峰位置、强度、个数等方面存在差异, 因此研究不同水体的荧光指纹特征可以达到污染溯源的目的(陈宇男, 2017; 智国铮, 2021)。

已有研究表明, 不同污染来源的水体中含有的荧光类溶解性有机物存在差异, 包括印染、造纸、炼油、生活污水等污染源(智国铮, 2021)。图 2 展示了水体中各种 DOM 荧光区域划分(Chen et al., 2003),

不同类型的荧光物质可以作为地下水污染的来源依据。周圆等(2020)发现,印染类型水体中主要存在酪氨酸类和色氨酸类的蛋白质荧光峰;Zhang et al.(2021)利用 DOM 荧光的特性,使用荧光光谱法结合多元统计学,发现畜牧业污染可以提高地下水的 DOC 含量、微生物来源的 DOM、芳香度、荧光强度和类色氨酸成分的比例,但会降低类腐殖酸成分的比例和 DOM 的分子量。因此,类色氨酸荧光可以作为畜牧业污染地下水的示踪剂。赵丽等(2020)采用三维荧光光谱及紫外可见光谱技术,对豫北某城市生活垃圾填埋场内监测井的水样进行了“三氮”、溶解性有机质等含量特征的测定及源解析。何小松等(2014)的研究表明,结合光谱技术与多元统计分析可以识别受垃圾渗滤液污染的地下水点位。彭莉等(2018)结合现代光谱技术及多元统计分析方法,研究了常规水质检测手段难以识别的微污染填埋场地下水有机物组成、分布等特征。

三维荧光光谱法有灵敏度高、选择性好、测试迅速、消耗化学药剂少、仪器操作简单等优点,但仅能够识别人为来源有机质类污染组分的影响,在应用情景上存在局限性(智国铮,2021)。同时,由于三维荧光光谱特征受到 pH 值、温度、金属离子等因素的影响,使用单一少量的荧光图谱对污染特征进行解析也存在不确定性,因此需要完善污染源水质荧光指纹数据库。

1.3 地质统计学法

地质统计学是空间统计学的一个分支,可用来描述空间模式并提供未采样位置的属性值估计。通

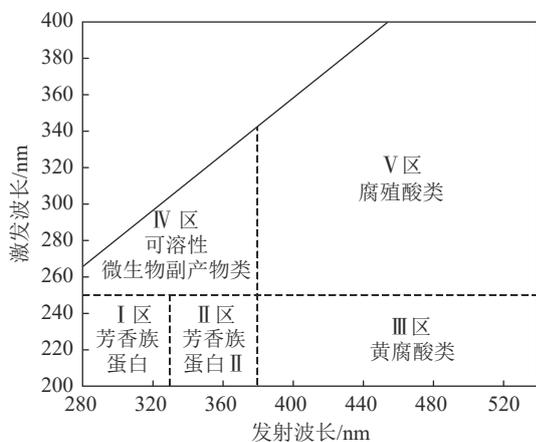


图2 水体中各种 DOM 划分(据 Chen et al.,2003 修改)

Fig. 2 Various divisions of DOM in water

过地质统计学提供的综合框架可以组合不同类型的数据集以构建空间不确定性的局部模型(Constantinos et al.,2022),图3为应用地质统计学解决地下水盐渍化问题时的3个主题领域。克里格方法是一种常用的地质统计学技术,它基于无偏最优估计理论(侯景儒,1997),通过估计待求污染源排放历史的函数,得到反问题的解,进而追溯污染源。该方法也可以通过数值实验来分析观测点布设位置、污染物浓度观测误差、水动力弥散参数、地下水流速等影响溯源效果的因素。图3为地质统计学主要涉及的领域。

地质统计学法经常被用于地下水盐碱化的研究,在地下水污染源解析方面应用有限。通过地质统计空间插值方法可以构建水文地质或其他参数(TDS、硝酸盐等)的空间分布图,从而进行污染源解析的研究。张凯等(2020)以广西某乡镇潜层地下水为研究对象,将地质统计学法和多元统计分析法相结合,分析了污染因子的空间分布和来源,识别出该研究区地下水中硫酸盐和氯化物的污染来源为岩石中硫酸盐与含氟矿物的溶解及工业园区的排水下渗。龙玉桥等(2017)将地质统计学法应用于追溯一维均质含水层中污染源的排放过程,利用数值实验分析了污染物浓度观测误差、水动力弥散参数等条件对地质统计学的溯源效果影响。Nazzal et al.(2015)将地质统计学方法中的变差函数分析与主成分分析法结合,将污染源分为2个因子——水岩相互作用和人为影响,并判断影响地下水质量的因素在不同位置如何变化。

地质统计学法常与各类多元统计法相结合,以降低大型数据集的维度从而识别变量。地质统计学

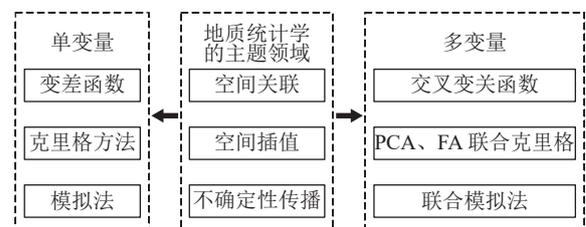


图3 应用地质统计学的3个主题领域解决涉及单变量和多变量数据集的地下水盐渍化问题

(据 Constantinos et al.,2022 修改)

Fig. 3 Addressing groundwater salinization issues involving univariate and multivariate datasets through the application of three thematic areas in geostatistics

分析可以在稀疏测量点位的基础上,绘制不同指标的空间分布图及判断成分来源。为了提高该方法的准确性,避免插值可能出现的不确定性,国内外研究者们将重心更多地转向了模拟、优化扩展及引入更多机器学习方法等。

1.4 主成分分析法

主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA)作为一种常用的基于降维思想的多元统计方法,通过充分利用全部数据所包含的信息,以主成分贡献率作为指标权重值,将多变量简化为少数变量,从而使数据的复杂度降低(周广峰等,2011)。由于PCA法只是一种定性聚类的方法,在地下水污染源解析研究中,通常会与其他方法联用,提高方法的准确性或定量解析。Chen et al.(2019)将PCA与修正灰色关联分析(MGRA)结合,对拉林河流域进行污染评估,分析出研究区在雨季和旱季分别存在5个和4个潜在污染源。同时,通过将PCA法与点位实际空间位置结合分析,更进一步得出流域北部地下水质量差的原因是研究区的高度城市化。Rashid et al.(2020)通过使用主成分分析-多元线性回归法(PCA-MLR),判断巴基斯坦北部某地区混合工矿区地下水包含自然源、人为污染、混合源等重要来源。近年来,主成分分析-绝对主成分得分-多元线性回归(PCA-APCS-MLR)作为PCA-MLR方法的改进,在地下水污染源解析研究中被广泛应用。Li et al.(2018)使用PCA-APCS-MLR对典型河边地下水资源区的浅层地下水进行研究,分析了10a的地下水质量变化,发现水-岩相互作用、农业肥料及生活和工业废水是地下水污染演变的原因。此外,PCA法还与模糊综合评价法(FCA)、地理信息系统(GIS)等多种方法结合使用。

PCA法通过各因子中所含组份解释不同污染源的贡献率,只需要污染水质数据便可操作,方法简单,由于其较高的适用性而在地下水污染源解析中广泛应用,经过改进后的PCA-APCS-MLR法也能起到较好的定量解析结果,它可以计算Eh、pH值等非浓度水质指标,但由于不同主成分之间的正交性约束,导致其在划分污染来源时结果可能更分散及杂乱。作为一种传统定性方法,该方法多与其他方法联用,在地下水源解析方面相对于同位素法往往不够精确,但也可以做到一定程度的替代,因此该方法在进一步的发展中,可以寻找更多能与其联用的传

统方法或新型方法,同时也可以原来的基础上做出改进。

1.5 正定矩阵因子分析模型

正定矩阵因子分析模型(Positive Matrix Factorization, PMF)是由Paatero等于1993年开发(Paatero et al.,1994),经美国环保署(USEPA)认可并改进的多变量因子源解析受体模型(Taghvaei et al.,2018)。PMF法基于环境受体样本的化学组分数数据,不依赖于污染源的化学成分谱,利用最小二乘法进行迭代运算,求解出组分浓度和污染源间的化学质量平衡。PMF作为一种受体模型,可以对因子分解矩阵进行非负约束,并且考虑到数据存在的不确定性误差,从而使解析结果更具有实际意义。

PMF法经常被用于水体、沉积物、空气颗粒物等的污染源识别和贡献率计算,在地下水污染定量源解析方面有着一定的应用。孟瑞芳等(2021)利用PMF模型对滹沱河冲洪积扇地下水污染进行定量源解析,通过PMF计算结果并结合当地实际情况,得出污染源主要是生活污水和化肥、工业污染源和地下水超采诱发的水岩交互作用。郭涛等(2017)通过PMF识别结果表明农业源和自然源是影响拉林河流域地下水水质的主要来源,其中受总硬度、TDS、硫酸盐和氯化物4个指标影响的自然源贡献占比约61.5%,被自然因素影响的铁锰及农药化肥过量使用产生的氨氮、硝酸盐所影响的农业混合源占比约38.5%。Hamed et al.(2022)利用PMF方法分析得出中东乌尔米亚湖盆地东部的地下水污染主要有5个来源:第一个来源为钠氯贡献最高的高盐度湖水渗入;第二个来源中钙、镁、重碳酸根等指标贡献最高,为可溶性盐类的浸出,这种浸出源于母岩风化和乌尔米亚湖流域的基肥;第三个来源中氟、铅、铬贡献最高,这是工业与城市污水的结合;第四个来源中铜、镍贡献最高,为研究区固体废物的渗滤液释放;第五个来源中锌、钾贡献率最高,被判断为居民区的车辆燃料等情况造成的污染。PMF判断源的结果为湖水/溶解矿物质/化肥(46%)>固体废弃物渗滤液(29%)>工业-市政废水(18%)>机动车排放量(7%),显示出比PCA-MLR更高的相关性,能够更好地地区分湖水入渗、矿物溶解等自然源中的成分。

PMF法通过使用标准偏差进行数据优化,与PCA-APCA-MLR方法相比,PMF通常具备更高的决定系数 R^2 ,计算得出的污染源贡献率更准确。

PMF 作为近年来才逐步应用于地下水污染源解析的方法,在优缺点和适用性上的研究还不够深入。其中,在 PMF 计算时可以在其自带的 BS-DISP 误差估计上进一步研究,BS-DISP 误差将 BS(Bootstrap)随机误差估计和 DISP(Displacement)的因子分解不确定性估计的优势结合,它能在 DISP 和 BS 诊断效果较好时发生因子交换,从而辨别因子的更多不确定性来源。

1.6 自组织映射技术

自组织映射技术(Self-organizing Map, SOM)是通过神经元间的竞争学习将相似的数据映射到相邻位置并保持拓扑结构不变的一种方法(林斯杰等,2020)。1973年 von der Malsburg 在树皮细胞研究中最初提出并使用了 SOM 技术(Malsburg, 1973),Kohonen 于 1981 年将该技术完善,将 SOM 模型发展成更简洁、应用更广泛的机器学习方法(Kohonen, 1982, 1996)。SOM 有很强的聚类能力,在模拟大脑神经系统的生物学基础上,可以对输入的多维样本数据进行自动排序和自动分类,从而将输入的样本以数据特性为特征进行无监督竞争式训练,最后将多维数据降维并聚类。SOM 操作建立在 MATLAB 或 Python 等软件的编程上,所受的限制性

较少。该技术允许数据缺失,无需删除或插值并构建输入和输出之间的关联模式,擅长处理复杂、离散的数据(马春龙等,2021)。

在地下水污染源解析应用上,SOM 技术可以将污染物的种类和浓度与污染场地监测点位有效聚类,在 K 均值、模糊 C 均值等方法的补充下,将聚类结果合理分区,由此进一步判断监测点位间的同源性及污染物间的相关性。如图 4 所示,SOM 法能够将不同污染指标聚类,快速挖掘复杂多维的污染场地监测数据,有效完成关键信息的提取,有助于污染源的追溯。Torres et al.(2020)将 SOM 法和多元同位素与贝叶斯同位素混合模型相结合,确定了墨西哥南下加利福尼亚地下水含水层硝酸盐、硫酸盐的来源。林斯杰等(2020)将 SOM 法与 PCA 法结合对北京市平谷区进行地下水溯源,通过 SOM 法识别了污染物的空间分布,进一步补充解释了 PCA 方法中非公因子的污染指标关联性和来源。Lee(2019)将 SOM 技术和模糊 C 均值结合对韩国首尔某地区地下水污染情况进行聚类分析,得出破损的下水管道污水、地铁隧道、城市中心等是该地区地下水污染主要来源。Mao et al.(2021)等利用 SOM 法对中国东部鄱阳湖流域附近地下水进行调查,将 68 组地下

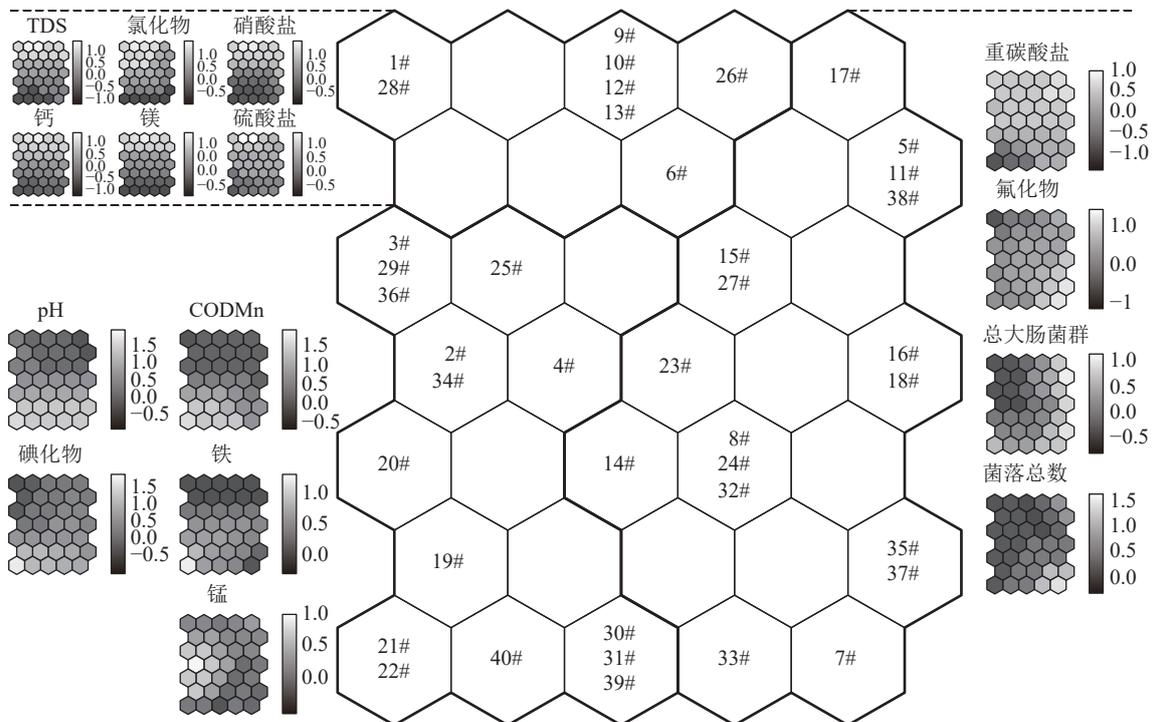


图 4 SOM-K 均值聚类结果和空间特征(SOM 污染物分为 3 类,被聚为一类的污染物在空间分布上与实际地形情况相吻合)

Fig. 4 SOM-K means clustering results and spatial features

水样品划分为 6 个聚类结果, 根据 SOM 结果, 进一步判断得出地下水污染的主要因素包括人为污染、水岩相互作用和氧化还原环境。

SOM 能对各类水化学指标浓度数据、污染物浓度数据、监测点位经纬度坐标等数据进行计算分析, 可以同时适用于区域尺度和场地尺度, 通过聚类特征判断污染指标及污染源间的关联性, 因此在地下水污染源解析领域展现出很高的适用性。该方法在定性分析中展现了较高的优势, 但不具备定量解析的能力, 因此 SOM 法的发展方向是寻找更多能弥补其定量弱势的其他方法与之结合; 同时, 也可以从 SOM 本身的代码角度精进, 从而提升聚类准确性、计算速度等。此外, 将不同时间尺度、空间尺度上的水文地质情况、污染源情况、地表水系情况等要素数据化, 通过 SOM 实现更精准的溯源是未来发展的方向之一。

2 源解析方法对比和分析

地下水污染源解析方法种类繁多, 笔者对上述 6 种方法应用在地下水污染源解析中的原理、数据量、定性/定量、优缺点等方面进行了对比分析, 根据不同的场地情况选择适合的方法。具体对比分析情况见表 2。

对于几类发展较成熟的方法, 同位素法原理不

复杂, 应用参数较少, 源信息的物理含义清晰, 受体数据的需求量不大。但需事先判断污染物类型的主观限制, 其对较长时期内污染源对受体长期贡献的解析效果较差, 在同位素值域范围不全面的情况下也无法准确识别污染源。三维荧光光谱法有可以检测极低浓度的有机污染物、区分不同种类污染物、操作过程简单易行等优点, 但存在对无机离子的浓度变化无响应, 以及与 PCA-APCS-MLR 和 PMF 等方法相比定量分析能力弱等局限性。地质统计学法在地下水领域相对应用较少, 该方法客观性强, 解析广度大。但在地下水污染源解析方面存在需要受体数据量大, 难以识别复杂污染等问题。PCA 方法简单, 结果易解释, 通过降维思想可以将多变量简化为少量因子, 从而降低数据的复杂性。该方法存在处理环境数据时导致解释变量间的非线性关系错误的问题, 在表示变量间相关性的关系时也不够直观, 但其广泛的适用性能与多种不同方法联用, 弥补了自身存在的劣势, 在地下水定性定量解析中应用较多, 且结果良好。

PMF 和 SOM 是近年在地下水污染源解析领域发展较好的方法, PMF 法具有分解矩阵中元素非负、合理处理遗漏和不精确数据、不需要测量源成分谱等优点。相比传统因子分析方法, 提高了解析结果的精度, 使结果更有实际意义。PMF 计算的污染

表 2 不同地下水污染源解析方法对比

Table 2 Comparison of analysis methods for different groundwater pollution sources

| 技术方法 | 原理 | 数据量 | 定性/定量 | 优点 | 缺点 |
|------------|-------------|-----|-------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 同位素法 | 同位素质量守恒 | 少 | 定量 | 涵盖元素广、物理意义明确、氮硫氧等同位素应用广泛、结果直观 | 需事先判断污染物类型、部分金属同位素和单体同位素技术还不够成熟、需要同位素值域范围、耗费成本和时间较高 |
| 荧光光谱法 | 光谱学原理 | 少 | 定量 | 灵敏度高、选择性好、操作简单 | 局限性较大、对无机离子变化无响应、存在不确定性、定量分析能力相对较弱 |
| 地质统计学法 | 数理方程反演 | 多 | 定量 | 客观性强, 解析广度大 | 需要的受体数据量大, 难以识别复杂污染 |
| 主成分分析法 | 多元统计理论 | 多 | 定性 | 方法简单、结果易解释、适用性高、可分析非浓度水质指标 | 难以处理非线性数据, 常与其他方法联用 |
| 正定矩阵因子分析模型 | 多元统计理论 | 多 | 定量 | 可解释不确定性、无需源成分详细信息、数据处理范围广、结果精度高 | 无法分析非浓度水质指标、处理有协同作用的源时会不够精确 |
| 自组织映射技术 | 机器学习与多元统计理论 | 多 | 定性 | 直观、适合处理大量数据、适用性高 | 无法定量分析, 需要与其他方法联用 |

源贡献率相比其他方法通常更准确,但处理有协同作用的源时精确度不高,并且当污染颗粒物的某一种元素是几种源的标志性元素或某些元素不可获得时,解释污染源类型的主观性较强(周建华等,2020)。该方法存在前期数据处理繁琐、无法计算 Eh 和 pH 等非浓度水质指标的问题,其对使用者的水文地质基础要求也较高,需要严密结合水文地质条件和解析结果才能得到有理有据的分析。SOM 法是建立在机器学习基础上的统计方法,适合处理多维海量数据,降维能力强,结果直观,但该方法计算复杂度较高,结果的准确性一定程度上依赖经验,由于其在定量解析方面存在劣势,通常需要根据污染区域实际情况,将 SOM 方法与 PMF、同位素等定量方法结合,并紧密联系研究区水文地质情况、水化学特征等要素,从而实现地下水污染定性定量源解析。

3 结论与展望

(1)本文介绍了6种常用的地下水污染源解析方法,不同方法存在各自的适用性和优缺点。同位素法原理简单、物理意义明确、应用广泛,但部分同位素技术不成熟应用局限性较大;荧光光谱法灵敏度高、选择性好,可以实现快速识别和准确溯源,但存在不确定性,难以识别无机污染物;地质统计学法基于数理方程反演,计算精度高,但计算效率较低;主成分分析法方法简单、适用性高,但难以处理非线性数据,多与其他方法联用;正定矩阵因子分析模型定量分析结果较好、可解释不确定性,但处理有协同作用的源时可能不够精确;自组织映射技术方法直观、可处理大量数据且适用性强,但缺乏定量分析的能力。

(2)地下水污染来源种类繁多、途径复杂,地下水污染源解析方法众多,单一技术通常难以全面、准确解析地下水污染来源,方法联合应用可提高源解析的准确性,减少不确定性,也可为新方法论提供佐证和依据。方法自身的进一步完善也是未来发展的方向。在同位素的应用方面可以改进测试仪器和现有的分析方法以达到同位素比率测量准确性的提高,也可以扩充更多的元素(V、Sn等)。对于给定元素的同位素分馏范围、分馏后的建模与评估、地下水运动过程中元素的变化也都是可以全面评估并改进的角度。自组织映射技术可以从方法本身的代码构

建进行改进,从而更好地把水文地质情况和污染源情况等因素纳入源解析研究。同时,由于地下水环境的多变性和复杂性,以及样品采集分析过程存在的误差,源解析结果往往会存在不确定性,因此如何根据实际情况将多种方法耦合及优化改进将是地下水污染源解析的研究方向和挑战。

(3)大数据技术是当今时代的发展方向,在地下水污染源解析等环境领域的研究中,为了解决数学方法可能存在的“黑盒”问题,需要将其与机器学习技术等其他学科问题相结合,也需要水文地质学家、环境学家、计算机学者等更多互相密切合作,从多学科综合结合的角度提供不同的发展方向。未来地下水研究信息化、模型的大量应用与深入研究,将使地下水污染源解析更加准确,更好地解决地下水污染识别问题。

参考文献

- Chen R H, Teng Y G, Chen, H Y, et al. 2019. Groundwater pollution and risk assessment based on source apportionment in a typical cold agricultural region in Northeastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 696: 133972.
- Chen W, Westerhoff P, Jerry A, et al. 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 5701-5710.
- Cheng H F, Hu Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review[J]. *Environmental Pollution*, 158(5): 1134-1146.
- Constantinos F, Phaedon K, Evangelos T. 2022. Application of geostatistical methods to groundwater salinization problems: A review[J]. *Journal of Hydrology*, 615: 128566.
- Frank T, Marco S, Heinz J. 2012. Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 403: 2503-2518.
- Glaser B. 2005. Compound-specific stable-isotope ($\delta^{13}\text{C}$) analysis in soil science[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168(5): 633-648.
- Hamed H, Johannesson K H, Gonzalez-pinzon R, et al. 2022. Groundwater geochemistry, quality, and pollution of the largest lake basin in the Middle East: Comparison of PMF and PCA-MLR receptor models and application of the source-oriented HHRA approach[J]. *Chemosphere*, 288: 132489.
- Huang X Y, Zhang D, Zhao Z Q, et al. 2021. Determining hydrogeological and anthropogenic controls on N pollution in groundwater beneath piedmont alluvial fans using multi-isotope data[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 229: 106844.
- Kanagaraj G, Elango L. 2018. Chromium and fluoride contamination in groundwater around leather tanning industries in southern India: implications from stable isotopic ratio $\delta^{53}\text{C}$ - $\delta^{52}\text{Cr}$, geochemical and

- geostatistical modelling[J]. *Chemosphere*, 220: 943–953.
- Kohonen T. 1982. Analysis of a simple self-organizing process[J]. *Biological Cybernetics*, 44(2): 135–140.
- Kohonen T. 1997. Exploration of very large databases by self-organizing maps[C]//Proceedings of international conference on neural networks (icnn'97). IEEE, 1: PL1-PL6.
- Lee K J. 2019. The combined use of self-organizing map technique and fuzzy c-means clustering to evaluate urban groundwater quality in Seoul metropolitan city, South Korea[J]. *Journal of Hydrology*, 569: 685–697.
- Li M, Rui Z, Wang J S, et al. 2018. Apportionment and evolution of pollution sources in a typical riverside groundwater resource area using PCA-APCS-MLR model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 218: 70–83.
- Li X D, Masuda H, Kusakabe M, et al. 2006. Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China[J]. *Geochemical Journal*, 40(4): 309–332.
- Malsburg C. 1973. Self-organization of orientation sensitive cells in the striate cortex[J]. *Kybernetik*, 14: 85–100.
- Mao H R, Wang G C, Rao Z, et al. 2021. Deciphering spatial pattern of groundwater chemistry and nitrogen pollution in Poyang Lake Basin (eastern China) using self-organizing map and multivariate statistics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 329: 129697.
- Nazzal Y, Yousef Z, Faisal K, et al. 2015. The combination of principal component analysis and geostatistics as a technique in assessment of groundwater hydrochemistry in arid environment[J]. *Current Science: A Fortnightly Journal of Research*, 108(6): 1138–1145.
- Nisi B, Raco B, Dotsika E. 2016. Groundwater contamination studies by environmental isotopes: A review[J]. *Threats to the Quality of Groundwater Resources*, 40: 115–150.
- Paatero P, Tapper U. 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 5(2): 111–126.
- Rashid A, Farooqi A, et al. 2020. Geochemical modeling, source apportionment, health risk exposure and control of higher fluoride in groundwater of sub-district Dargai, Pakistan[J]. *Chemosphere*, 243: 125409.
- Schmidt T, Zwank L, Elsner M, et al. 2004. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 378(2): 283.
- Taghvaei S, Sowlat M H, Mousavi A. 2018. Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization(PMF)model[J]. *Science of the Total Environment*, 628/629: 672–686.
- Torres J A, Mora A, Knappett P S K, et al. 2020. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. *Water Research*, 182: 115962.
- Torres J A, Mora A, Mahlknecht J, et al. 2021. Determining nitrate and sulfate pollution sources and transformations in a coastal aquifer impacted by seawater intrusion—A multi-isotopic approach combined with self-organizing maps and a Bayesian mixing model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 417: 126103.
- Voltaggio M, Spadoni M, Sacch: E, et al. 2015. Assessment of groundwater pollution from ash ponds using stable and unstable isotopes around the Koradi and Khaperkheda thermal power plants (Maharashtra, India)[J]. *Science of the Total Environment*, 518/519: 616–625.
- Zhang Y Z, Liu Y D, Zhou A G, et al. 2021. Identification of groundwater pollution from livestock farming using fluorescence spectroscopy coupled with multivariate statistical methods[J]. *Water Research*, 206: 117754.
- 陈宇男. 2017. 基于三维荧光光谱法的有机农药废水快速检测实验研究[D]. 合肥工业大学硕士学位论文.
- 郭涛, 陈海洋, 滕彦国, 等. 2017. 东北典型农产区流域地下水水质评价与污染源识别[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 53(3): 316–322.
- 郝红, 高博, 陆瑾, 等. 2013. 铅同位素示踪技术在水环境中的应用研究综述[C]//中国环境科学学会编. 2013 年水资源生态保护与水污染控制研讨会论文集, 194–200.
- 何小松, 余红, 席北斗, 等. 2014. 填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因[J]. *环境科学*, 35(4): 1399–1406.
- 侯景儒. 1997. 中国地质统计学(空间信息统计学)发展的回顾与前景[J]. *地质与勘探*, (1): 53–58.
- 李先国, 彭学伟, 张庆红. 2009. 单体同位素分析在有机污染物研究中的应用进展[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 39(6): 1251–1256.
- 林斯杰, 齐永强, 杨梦曦, 等. 2020. 基于 PCA-SOM 的北京市平谷区地下水污染溯源[J]. *环境科学研究*, 33(6): 1337–1344.
- 刘国卿, 张干, 彭先芝. 2004. 单体同位素技术在有机环境污染中的研究进展[J]. *地球与环境*, (1): 23–27.
- 龙玉桥, 崔婷婷, 李伟, 等. 2017. 地质统计学法在地下水污染溯源中的应用及参数敏感性分析[J]. *水利学报*, 48(7): 816–824.
- 马春龙, 施小清, 许伟伟, 等. 2021. 基于自组织神经网络的污染场地多监测指标相关性分析[J]. *水文地质工程地质*, 48(3): 191–202.
- 孟瑞芳, 孟舒然. 2021. 基于正定矩阵因子分析模型的滹沱河冲洪积扇地下水污染源解析[J]. *环境污染与防治*, 43(5): 586–591.
- 庞凤梅, 吴文良, 孟凡乔, 等. 2011. 利用氮、氧稳定同位素识别地下水硝酸盐污染源研究进展[J]. *农业环境与发展*, 28(4): 64–69.
- 彭莉, 虞敏达, 何小松, 等. 2018. 垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征[J]. *环境科学*, 39(10): 4556–4564.
- 王会霞, 史浙明, 姜永海, 等. 2021. 地下水污染识别与溯源指示因子研究进展[J]. *环境科学研究*, 34(8): 1886–1898.
- 王晓红, 魏加华, 成志能, 等. 2013. 地下水有机污染源识别技术体系研究与示范[J]. *环境科学*, 34(2): 662–667.
- 吴娜娜, 钱虹, 李亚峰, 等. 2017. 多种同位素追踪水体硝酸盐污染源[J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 29(3): 103–106.
- 许明明, 余成龙, 姜建芳, 等. 2022. 建筑垃圾填埋场周边地下水化学组分来源解析[J]. *地质通报*, 41(12): 2125–2137.
- 闫颖, 张晓文, 郭波莉. 2020. 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*, 39(10): 2712–2721.
- 杨琰, 蔡鹤生, 刘存富, 等. 2004. NO₃中¹⁵N和¹⁸O同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用—以河南林州食管癌高发区研究为例[J]. *中国岩溶*, (3): 40–46.
- 张凯, 郑新辉, 李晓楠, 等. 2020. 我国西南某区域地下水污染评价及其

- 污染源解析[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 48(5): 64-73.
- 张琳, 张永涛, 刘君, 等. 2009. 有机单体同位素分析技术在地下水污染中的研究现状[J]. 地质科技情报, 28(5): 125-130.
- 张应华, 仵彦卿, 温小虎, 等. 2006. 环境同位素在水循环研究中的应用[J]. 水科学进展, 17(5): 732-747.
- 赵丽, 刘靖宇, 卫杰, 等. 2020. 某城市生活垃圾填埋场地下水“三氮”及溶解性有机质特征研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 39(3): 68-74.
- 赵然, 韩志伟, 申春华, 等. 2020. 典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析[J]. 环境科学, (41): 2664-2670.
- 智国铮. 2021. 三维荧光光谱技术在水环境中的研究与应用进展[J]. 四川环境, 40(5): 257-261.
- 周广峰, 刘欣. 2011. 主成分分析法在水环境质量评价中的应用进展[J]. 环境科学导刊, 30(1): 75-78.
- 周建华, 李晓伟, 陈锋. 2020. 污染源解析技术正定矩阵因子分析法的现状研究[J]. 北华航天工业学院学报, 30(4): 10-12, 25.
- 周圆, 李怀波, 郑凯凯, 等. 2020. 印染工业园区集中废水处理达标难点及 DOM 特征解析[J]. 环境工程学报, (8): 1-10.
- 左海英. 2015. 地下水中典型挥发性有机污染物单体碳氢同位素方法研究及应用[D]. 中国地质大学(北京) 博士学位论文.

《地质通报》第 43 卷第 2-3 期要目预告

- 中国锂资源安全评估与预警研究 郑明贵等
- 新疆库车坳陷西段古近纪高溴岩盐与钾石盐成因联系 王凡等
- 辽宁新房金矿床原生晕地球化学特征及对深部找矿的指示 杜宛鸽等
- 桂西北箭猪坡铅锌锑多金属矿床闪锌矿微量、稀土元素及氢氧同位素特征 何光武等
- 南美锂三角地区锂资源特征及开发环境评价 朱意萍等
- 塞尔维亚蒂莫克铜金矿集区典型矿床地质特征 周小深等
- 华北克拉通东北缘改造：来自吉林辉南地区构造热事件的古地磁记录 金继浩等
- 甘肃北山红石山地区扫子山组构造变形特征及其地质意义 董增产等
- 青海门源 Ms6.9 级地震地表破裂特征与地震危险性讨论 姚生海等
- 四川仪陇—平昌地区长兴组—飞仙关组层序地层及沉积演化 廖鑫羽等
- 扬子陆块北缘大洪山地区莲沱组底部凝灰岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义 宁括步等
- 甘肃北山南部早古生代古亚洲洋俯冲作用：来自明舒井埃达克质侵入体
锆石 U-Pb 年代学及地球化学记录 王红杰等
- 皖南及其邻区燕山期二期花岗岩的地球动力学意义——“皖南高原”的发现及其演化史初探 王存智等
- 四川新龙地区中酸性侵入岩年代学、地球化学及对甘孜—理塘洋演化过程的制约 严松涛等
- 小兴安岭南段翠峦杂岩体的成因及构造环境：地球化学及锆石 Hf 同位素证据 杨元江等
- 松科 2 井早白垩世沙河子组孢粉组合及地质意义 张德军等
- 陕西甘泉中侏罗世恐龙足迹群的发现及其意义 李兴文等
- 近 30 年西北内陆荒漠资源大区土地利用驱动下生态系统碳储量时空变化 付宇佳等
- 甘肃舟曲江顶崖复活滑坡的变形特征与稳定性分析 杨校辉
- 基于“源-汇”理论构建农林交错的县域景观生态修复格局——以鄂伦春旗为例 杜银龙等
- 地质信息产品体系框架研究 郑啸等
- 鲁西龙宝山稀土矿重稀土矿体的发现及其勘查意义 尚振等