

土壤重金属来源解析方法指南

编制说明

目 录

目 录.....	I
1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 方法指南制定的必要性分析.....	2
3 国内外 PMF 计算相关进展.....	3
3.1 PMF 模型的发展及应用.....	3
3.2 国内外相关标准方法.....	5
4 制定方法指南的基本原则与技术路线.....	6
4.1 基本原则.....	6
4.2 技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	7
5.1 适用范围.....	7
5.2 规范性引用文件.....	8
5.3 术语和定义.....	9
5.4 模型原理和计算流程.....	9
5.5 数据准备.....	11
5.6 基础计算.....	12
5.7 旋转计算.....	15
5.8 重金属源贡献计算.....	15
5.9 结果合理性判断.....	16
6 典型 PMF 模型软件操作步骤.....	16
6.1 基本情况.....	16
6.2 EPA PMF 5.0 计算步骤.....	17
7 实际应用检验.....	28
7.1 应用过程.....	28
7.2 应用结果.....	28
8 参考文献.....	29

1 项目背景

1.1 任务来源

为全面贯彻《中共中央国务院关于加快推进生态文明建设的意见》，落实《土壤污染防治行动计划》，推进我国土壤重金属污染来源解析工作的进程，以便更有效地开展重金属污染溯源工作，依托山东省重点科研项目《矿区土壤生态修复与大宗固废高值利用关键技术及工程示范》中的《矿区土壤有机物重金属复合污染控制技术》课题，由山东大学起草编制了《土壤重金属来源解析方法指南》（以下简称“指南”）。

1.2 工作过程

(1) 方法调研

2018年编制单位开始进行广泛的调研工作，以了解当前土壤重金属来源解析方法的研究现状和应用情况。通过查阅相关文献和与领域内的专家进行交流，编制单位对各种方法的优缺点有了全面的了解。同时还参观了一些先进的实验室和研究机构，亲身体验他们的工作流程和技术设备，以为后续的工作提供了重要的参考和借鉴。

(2) 标准研制

在充分了解现有方法的基础上，2019年编制单位成立了一个专门的工作组，由各个领域的专家组成，目标是制定一套科学、可行的土壤重金属来源解析方法标准。经过反复的修改和完善，最终形成了一份初步的标准草案。

(3) 应用验证

在标准草案完成后，编制单位开始了对该指南的应用验证工作。编制单位选择了一些有代表性的土壤样本进行分析测试，并严格按照标准中的要求进行操作。通过对实验结果的统计和分析，评估了该指南的准确性和可行性。同时，编制单位还与相关部门和企业进行了合作，将该指南应用于实际案例中，进一步验证其实用性和可靠性。

(4) 立项

在应用验证工作取得初步成果后，编制单位在 2022 年向相关部门正式申请立项，并将该指南提交给专家组进行评审。专家组对该指南提出了一些宝贵的修改意见和建议。根据专家们的意见，编制单位对方法指南进行了进一步的修改和完善，确保其科学性和可操作性。

(5) 修改完善

在前期工作的基础上，编制单位对方法指南的初稿进行了全面的修改和完善，同时还增加了一些实例和案例分析，以便读者更好地理解和应用该方法指南。经过多次的修改和审校，最终形成了一份完整的《土壤重金属来源解析方法指南》。

2 方法指南制定的必要性分析

环境土壤重金属元素来源解析工作是环境土壤重金属污染防治的基础和前提。目前全球范围内的土壤污染问题日益严重，对人类健康和生态环境造成了巨大威胁。尤其是重金属污染物，由于其难以降解和生物富集的特点，对土壤生态系统和农作物产生了长期的危害。因此，为了从源头控制土壤污染，对污染来源进行准确分析是至关重要的。只有了解污染源的性质、分布和迁移路径，才能采取有效的措施来防止和治理土壤污染。

目前的源解析工作任务繁重且复杂，但可靠性和科学性仍有待提升。由于缺乏统一的方法和标准，不同研究者在源解析过程中可能存在差异，导致结果的可比性和可信度不高。此外，源解析工作涉及到多个学科领域的知识和技术，需要综合运用各种方法和技术手段。因此，有必要进一步规范源解析的方法和流程，提高其科学性和可行性。

此外，《土壤重金属来源解析方法指南》的制定可以为相关管理部门提供支撑，帮助他们建立起科学、高效的管理体系。通过规范化的管理流程和方法，可以更好地监测、评估和控制土壤污染，保护生态环境和人类健康。该指南还可以为决策者提供科学依据，促进土壤环境保护政策的制定和实施。

3 国内外 PMF 计算相关进展

3.1 PMF 模型的发展及应用

世界范围内关于土壤重金属来源解析的方法研究始于 20 世纪 70 年代,目前已发展出多种方法,而其中主要实际应用于土壤重金属源解析工作的方法包括 PMF、PCA、UNMIX 等,其中 PMF 和 UNMIX 是美国 EPA 推荐用于源解析的受体模型,应用比较广泛。在我国的土壤重金属源解析工作中,应用最为广泛的是 PMF 模型。

PMF (Positive Matrix Factorization) 模型即正定矩阵因子分解法,它是在因子分析的基础上发展起来的。1985 年, Thurston 和 Spengler^[1]首次提出绝对因子 (APCS) 的概念,将 PCA 模型与多元线性回归相结合而形成 PCA/MLR 模型,能够定量计算出源类对受体的贡献值。该模型通过 PCA 得到因子载荷和得分矩阵定性判断和分析污染源的数量和类型,然后根据 APCS 使用多元线性回归计算源贡献值。PCA/MLR 模型自提出以后得到了广泛的应用^[2-4]。然而,在应用过程中经常会遇到估算的源成分谱和贡献值出现负值、计算过程中无法估算不确定度问题,会产生有歧义的结果的问题。针对这些问题,在因子分析的基础上, Paatero 和 Tapper^[5]于 1994 年发表论文首先提出 PMF 模型的原理,接着于 1997 年提出 PMF 模型基于最小二乘法的运算方法^[6]。此后, Paatero 和 Hopke 不断对 PMF 模型进行改进,使得 PMF 模型在国内外大量研究中得以应用^[7,8]。PMF 模型可实现对因子谱和源贡献矩阵加以非负处理,并且在输入受体数据过程中加入受体浓度的标准偏差对受体数据进行不确定度估计,使得计算的结果更加可靠。

PMF 模型不需要输入详细的源成分谱,基于大量的受体观测值,根据因子的标识组分提取出不同源类的因子,识别出源类并解析各源类的贡献值。PMF 模型和其他源未知受体模型 (UNMIX、PCA) 的特点见下表所示。

表 1 PMF、UNMIX、PCA 的比较

模型名称	优势	局限性
正定因子矩阵模型 (PMF)	添加不确定性数据对数据进行逐点分析;不需要详细的源成分谱信息,可较好处理缺失及不精确	没有直观的因字数显示;需要设置多个因字数进行多次运算以获得目标矩阵 Q 的最小值

模型名称	优势	局限性
UNMIX 模型	<p>的数据；对因子分解矩阵进行非负约束，使得到的源成分谱和源贡献率不会出现负值，结果更加合理</p> <p>源贡献结果均为正值；直接对样本浓度数据进行计算，无需对数据进行复杂的转换；可以直观显示解析结果的好坏</p>	<p>需要数据质量较高（高于检出限）；缺失值较少（$\leq 75\%$）的数据；需要的样本数据量较大</p>
主成分分析法 (PCA)	<p>来源的定性识别结果相对可靠，操作简单</p>	<p>识别源数量有限，并非直接针对数据本身，而是针对数据产生的偏差进行分析；无法给出定量的源贡献</p>

与其它模型相比，PMF 具有不需要输入源成分谱数据，计算出的因子成分谱和源贡献为非负值，用数据标准偏差来对模型计算进行优化、可处理缺失数据和误差大的数据等特点。PMF 模型软件主要有两种类型，包括 DOS 版本 PMF 模型软件和图形界面 PMF 模型软件。Paatero 开发的个人 DOS 版本 PMF 软件主要包括 PMF2（二维因子分析模型）和 PMF3（三维因子分析模型），它没有可视化的图形界面和结果的分析图表，操作方法不易掌握，但其运行速度较快，所以在科学研究中应用较为广泛。图形界面 PMF 模型软件操作相对简单而且直观，更适合于业务化应用。

国外，美国 EPA 开发了图形界面的 EPA PMF 模型软件，并且不断进行修改完善。EPA PMF 5.0 是目前 PMF 开发的最新版本，可在美国 EPA 官网免费下载使用该模型。和早期的 PMF 3.0 相比，EPA PMF 5.0 增加了两种误差估算的方法，并且可以根据使用者对污染源物理特征的理解，加入对因子谱和源贡献矩阵的拉伸限制，使得模型计算的解析结果更加具有物理意义，增强了模型的适用性。

国内，南开大学开发了图形界面的 PMF 模型软件，即 WALSPMF 模型。该模型是在传统 PCA 模型的基础上，结合非负限制迭代算法和加权交互最小二乘算法等运算机理研发的 WALSPMF 模型软件^[9]可在南开大学相关网站上免费下载，需要安装 MATLAB 软件才能使用。与 EPAPMF 模型相比，该模型使用基于 PCA 法解析初始因子，并利用 WALIS 算法，对结果收敛加以限制，得到一个最优的解析结果。WALSPMF 是以 PCA 法为基础，各因子间正交关系较为明显，

避免了多个因子具有相同的特征组分问题，增强了因子的识别特性^[10]。

PMF 模型最初被应用于气态污染物和大气颗粒物来源的相关研究^[11-13]。近年来随着土壤重金属污染问题的日益严峻，越来越多的学者转而将 PMF 应用于土壤重金属的来源解析。Hua 等^[14]利用 PMF 模型对栖霞市苹果园土壤进行源解析，发现自然、开采金矿及化肥农药是研究区土壤重金属的三种主要来源，Cd 主要来源于化肥和农药，Hg 和 As 主要来源于开采金矿，Cr 和 Pb 主要来源于自然界。Sun 等^[15]采用主成分分析和 PMF 模型相结合的方法评价唐山市土壤重金属来源，结果表明，与煤有关的工业活动、污水灌溉、农业化学品投入和车辆排放等人为活动对土壤重金属的贡献率高达 80.2%。吴灿萍等人^[16]采用 PMF 方法对云南某铜选冶厂周边农田土壤重金属污染来源进行解析，发现 As 元素主要为工业活动源，Cu、Zn、Cr、Ni 元素主要为土壤成土母质源、Cd 元素主要为农业活动源、Pb 元素主要为交通源、Hg 元素主要为化石燃料源。吕玉娟^[17]等人以浙东丘陵山地的某铜矿尾矿库周边农田为研究对象，使用 PMF 对八种重金属元素进行来源解析，认为 Cd、Zn、Cu 主要受铜矿尾矿库尾砂和坝下渗水的混合源影响，Hg 可能是以肥料、农药施用等农业活动源为主，Cr、Ni、Pb 和 As 主要受成土母质和交通运输活动混合源的影响。以上文献调研显示，PMF 模型可被用于开展环境土壤中的重金属元素来源解析且已比较成熟。

3.2 国内外相关标准方法

PMF 是美国 EPA 在源解析工作中推荐使用的受体模型之一。美国 EPA 发布了 PMF 指导手册（《A Guide to Positive Matrix Factorization》）和 PMF 5.0 使用手册（《EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide》），其中 PMF5.0 使用手册详细介绍了 PMF 模型的原理、PMF 5.0 的功能、使用及实际应用案例。

欧盟发布的《European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models》，包含 PMF 模型的使用方法。

国内尚没有相关的标准，仅有针对大气污染物的来源解析技术指南（试行），土壤污染物没有相关技术方法。

4 制定方法指南的基本原则与技术路线

4.1 基本原则

科学性原则：所制定的方法指南能够满足源解析工作的特定技术需求，所选择的技术方法要科学合理。

适用性原则：所制定的方法指南要能够在不同地区的源解析工作中使用，在技术上可行，具有可操作性。

规范性原则：所制定的方法指南对关键技术指标进行统一规定，提高源解析结果的可比性。

4.2 技术路线

通过调研国内外 PMF 模型相关标准规范、PMF 相关研究进展、PMF 在源解析工作的应用情况，总结已有的研究成果和实际应用经验，编写《矿区土壤重金属来源解析方法指南》。

选择典型矿区土壤环境进行实际应用研究，查看方法的可操作性和重复性，并提出修改意见。根据应用中反馈的问题，对指南进行修改完善，形成并提交技术指南及编制说明。

具体的技术路线图如下：

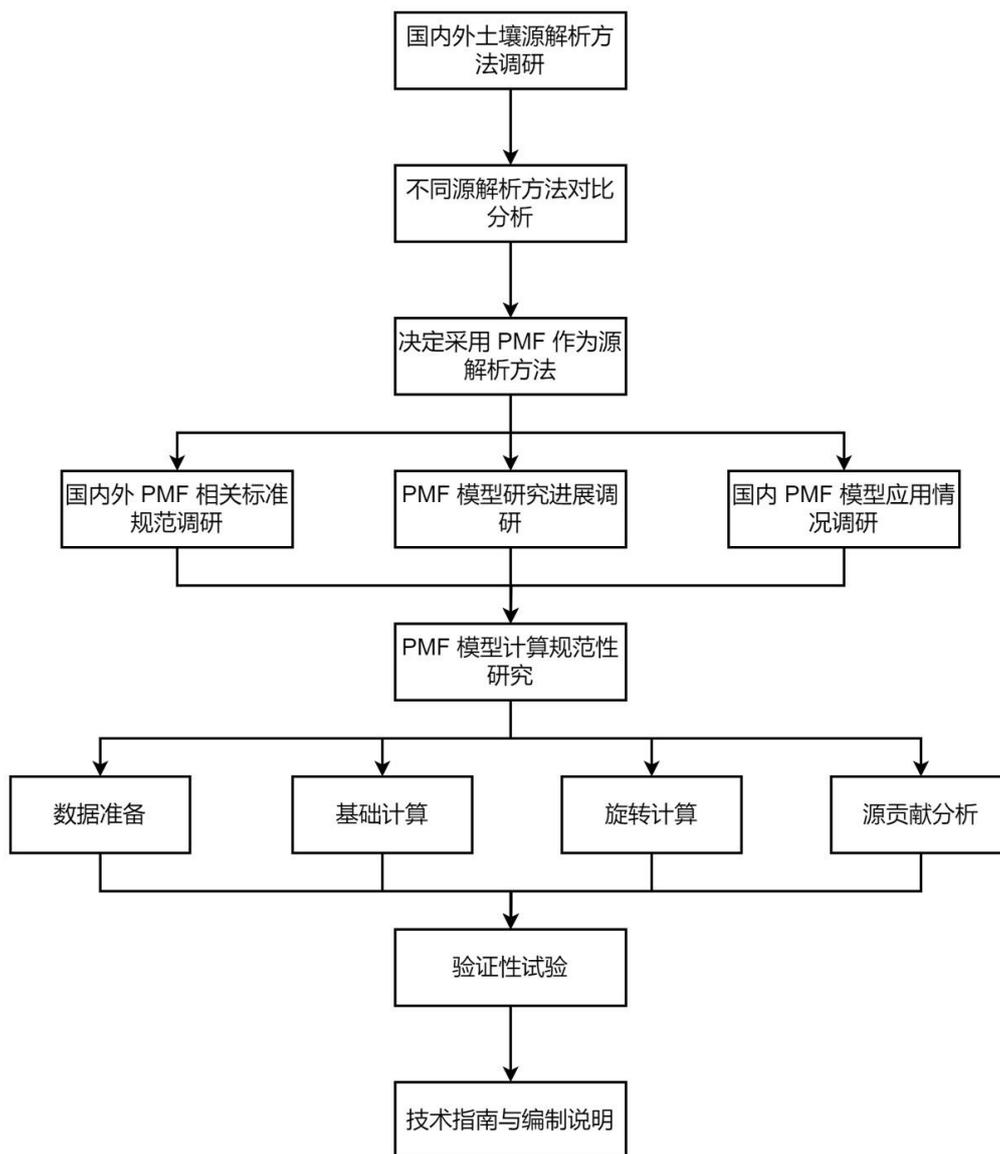


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 适用范围

本方法指南适用于土壤重金属来源解析，包括农业土壤和建设项目土壤等。本方法指南不适用于坚硬地层（如基岩）的重金属来源解析。

5.2 规范性引用文件

本方法体系引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注明日期的版本适用于本方法体系；凡是未注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法体系。

GB/T 17136	土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
GB/T 17138	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法
GB/T 17139	土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
GB/T 17141	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
GB/T 21010	土地利用现状分类
GB/T 22105	土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法
GB/T 36197	土壤质量 土壤采样技术指南
HJ 25.1	建设用地土壤污染状况调查技术导则
HJ 25.2	建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则
HJ 25.4	建设用地土壤修复技术导则
HJ 25.6	污染地块地下水修复和风险管控技术导则
HJ/T 166	土壤环境检测技术规范
HJ 491	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 680	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法
HJ 780	土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光谱法
HJ 784	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法
HJ 803	土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法
HJ 923	土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法

环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南（环办函[2020]8号）

大气颗粒物来源解析技术指南（试行）（环发[2013]92号）

5.3 术语和定义

正定矩阵因子分解模型、土壤重金属源成分谱、土壤重金属源贡献、土壤重金属源标识组分等术语主要参考美国 EPA《EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide》、《大气颗粒物来源解析原理技术及应用》、《大气颗粒物来源解析受体模型的发展和应用》以及相关研究论文^[18, 19]。

5.4 模型原理和计算流程

5.4.1 模型原理

正定矩阵因子分解法（PMF）是一种基于统计学原理的土壤重金属来源解析方法。该方法假设污染土壤中重金属的含量由多种来源混合而成，并根据样品中重金属含量的相关性，将其分解为多个因子，每个因子代表一种重金属源。

应用 PMF 模型进行来源解析的原理是将受体重金属元素浓度矩阵 $X_{(n \times m)}$ 因子化，分解为两个矩阵 $F_{(p \times m)}$ 和 $G_{(n \times p)}$ ，以及一个残差矩阵 $E_{(n \times m)}$ ，具体如下式所示：

$$X_{(n \times m)} = G_{(n \times p)} F_{(p \times m)} + E_{(n \times m)} \quad (1)$$

式中：

$G_{(n \times p)}$ ——因子贡献矩阵；

$F_{(p \times m)}$ ——因子源谱矩阵；

n ——样品个数；

m ——化学成分种类数；

p ——解析出的因子（污染源）数目。

PMF 模型限定矩阵 G 和 F 中的组分都是正值，即非负限制。PMF 模型解析上述矩阵的方法是通过定义一个“目标函数”（Object function）Q，并使这个目

标函数的值最小；当目标函数 Q 值最小时，模型将受体浓度矩阵 X 分解成 G 矩阵（因子贡献矩阵）和 F 矩阵（因子源谱矩阵）。

$$Q_{(E)} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

式中： σ_{ij} ——第 j 个样品中第 i 个化学成分的不确定度。

5.4.2 计算流程

应用 PMF 模型进行来源解析的计算流程包括数据准备、数据导入和数据检验、基础计算及结果分析、旋转计算及结果分析、模型计算结果评估等环节，见图 2。开展 PMF 模型计算时，需要通过反复优化计算参数，得到相对较优结果的过程。在数据检验中，优化输入数据。在基础计算和旋转计算中，需要经过不断尝试计算，优化调整计算参数，才能得到相对较优的计算结果。

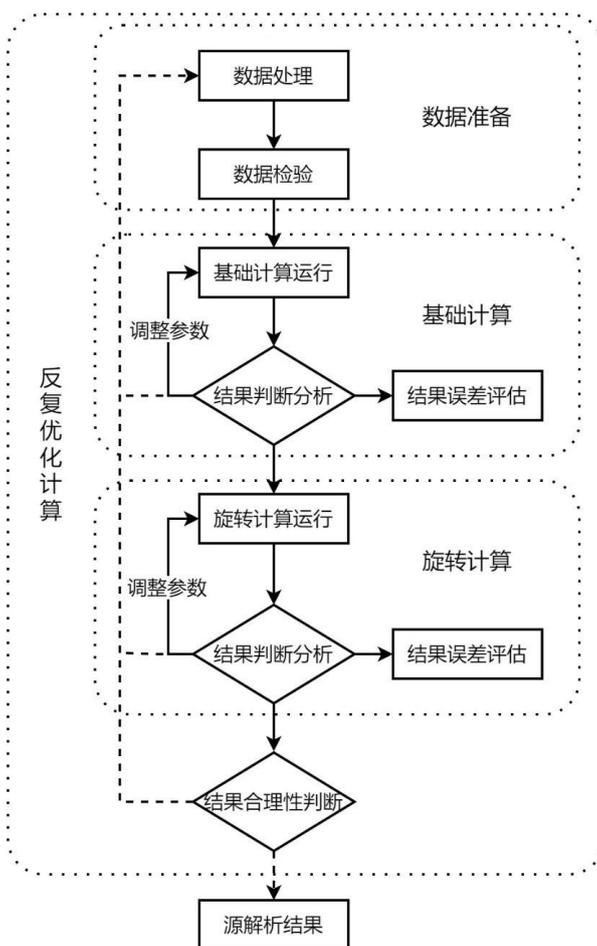


图 2 PMF 模型主要计算流程

5.5 数据准备

5.5.1 数据质量要求

用于土壤重金属源解析工作的监测数据，应采用国家、行业或地方方法标准获得；没有国家、行业或地方方法标准，可采用国际标准、国外标准或研究建立的方法。

5.5.2 数据格式要求

PMF 模型需要输入两个数据文件：(1)重金属元素质量浓度的数据文件，(2)重金属元素质量浓度不确定度的数据文件。两个数据文件内容需要对应，格式符合模型软件的要求。

5.5.3 不确定度的计算

不确定度直接影响输入 PMF 模型中样品重金属质量浓度及组分浓度数据的计算权重，根据以下公式进行计算

$$U_{nc} = \frac{5}{6} MDL \quad (3)$$

$$U_{nc} = \sqrt{(EF \times Conc)^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (4)$$

式中：

U_{nc} ——重金属元素的不确定度， mg/kg ；

MDL ——重金属元素仪器检出限， mg/kg ；

$Conc$ ——重金属元素的质量浓度， mg/kg ；

$EF(Error\ fraction)$ ——误差系数。

当 $Conc$ 小于等于 MDL 时，采用公式(3)计算；当 $Conc$ 大于 MDL 时，采用公式(4)计算。误差系数的大小范围一般为 0.1~0.6。对于重金属质量浓度或者组分质量浓度不稳定或者接近检出限，采用较大的误差系数。当重金属质量浓度或者组分质量浓度数据缺失较多时，可设定较大的误差系数。

5.6 基础计算

5.6.1 基础计算运行

(1) 数据模型检验

通过 PMF 模型的浓度散点图、时间序列图等，检验不同组分之间关系、组分随时间变化情况。对于异常高或者低的组分数据，经核实没有特定污染过程(如附近有特定污染源等)，可予以剔除。

(2) 数据计算权重的选择

重金属关键标识组分的计算权重须设置为“强”(Strong)，其它非关键组分通常也设置为“强”，但如果测量的不确定度较高，可设置为“弱”(Weak)计算权重。

(3) 因子个数的确定

因子个数需要基于对重金属可能来源、样品数量、采集时间等基本认识以及模型反复计算来综合确定。一般会根据采样场地周边可能存在的排放源清单、污染源普查数据、工业布局、能源结构等信息，初步确定因子的个数范围。

(4) 尝试性计算

通过设置不同的因子个数进行尝试性计算，对各计算情况进行分析，结合采样场地基本情况，验证和确定适合的因子个数。根据模型计算确认因子个数的常用方法如下：

(a) 根据 Q 值随因子个数变化关系判断。在设定合适的确定度后，可逐渐增加因子数，观察 Q 值的变化。当因子数逐渐增加，而对应结果的 Q 值没有明显变化，则此时因子数增加为合理。当因子数增加到某一特定值(例如 p)，Q 值开始有明显变化，则 p-1 则可能为适合的因子数。

(b) 根据组分的残差大小判断。组分的残差(尤其是标识组分)应在±3 以内，如果残差有较大的分布，则应重新检查因子个数。

(c) 根据多次计算结果的差异情况判断。多次运行不应该得到多个 Q 值或因子谱差异性比较大的结果(如 20 个结果中，有多个结果之间差异较大)，如有，则说明因子数的设定可能不合理。

(d) 根据回归检验结果判断。将 G 矩阵与浓度数据进行回归检验。如果回归

系数出现负值，说明因子个数设置可能过多或存在共线源；F 矩阵的每一个因子除以相应的回归系数后，如果加和大于 1.2，则说明选择的因子可能过少。

5.6.2 基础计算结果判断

Q 值有三种类型：Q 理论值 (Q_{Theo})、Q 计算值 (Q_{True})、Q 修正值 (Q_{Robust})

对基础计算得到的多个计算结果，需进一步判断分析。通过 Q 理论值 (Q_{Theo}) 和 Q 计算值 (Q_{True}) 的大小、是否收敛 (Converge) 等，初步选择查看特定的计算结果。从 Q 计算值 (Q_{True}) 与 Q 理论值 (Q_{Theo}) 差异分析、观测值预测值差异分析、残差分析 (Residual analysis) 等对计算结果进行判断。Q 计算值 (Q_{True}) 与 Q 理论值 (Q_{Theo}) 越接近 (85%~115%之间)，表明模拟计算结果更合理。

通过“观测值/预测值差异分析”，分析输入的观测值和计算得到的预测值的相关性。如果某组分的观测值和预测值之间有强相关性，则表明该组分计算较好；反之，则考虑是否应该降低该组分计算权重或从计算中排除。此外，还可以在时间序列上分析组分的输入值和预测值的差异。对于预测值明显高于观测值，需要进一步分析确定是否排除该数据。

通过“Residual Analysis (残差分析)”，查看每一个组分的加权残差 (通过不确定度加权)。比如残差直方图中不同组分加权残差的百分比，判断各组分在基础计算的情况。如果残差直方图显示残差范围在 (-3, 3) 之间，则该组分的模型计算在数学意义上较好；如果组分具有许多较大的残差或显示非正常曲线，则表示该组分在数学意义上计算较差。

5.6.3 基础计算结果分析

基础计算的结果主要包括因子源谱矩阵 (F) 和因子贡献矩阵 (G)。因子源谱展示了不同化学组分在各因子中的占比及浓度。因子贡献显示了不同因子对各组分的平均贡献及时间序列贡献 (点线图)。

因子的识别是 PMF 模型计算的关键，可以通过分析不同因子谱中标识组分来将因子识别为具体的污染源类。根据文献中的源解析研究成果和经验^[20-25]，总结出以下重金属主要人为来源供参考。

表 2 土壤重金属主要人为源

重金属元素	主要人为源
Cd	电镀、颜料等工业，采矿和冶炼，化肥农药使用等

Cr	电镀、金属制造、皮革等工业，有机肥使用等
Cu	采矿和冶炼，铜制品生产，含铜农药使用等
Ni	冶炼、电镀、燃料等工业，含镍电池生产等
Pb	油漆、颜料、冶炼等工业，铅蓄电池，汽车排放等
Zn	电镀、金属制造、皮革、化工等工业，含锌农药使用，采矿等
As	化肥农药使用，医药、玻璃等工业
Hg	化石燃料燃烧，采矿和冶炼，含汞农药使用等

当通过因子谱标识组分难以识别因子时，可分析因子贡献矩阵（G）的时间序列贡献情况，识别在时间序列上有特征贡献变化的污染源类。

5.6.4 基础计算误差评估

通过误差评估，确定计算结果的不确定度，从而判断源解析结果的准确性。结果误差评估方法主要有 Bootstrap（BS）误差评估、Displacement（DISP）误差评估、Bootstrap Displacement（BS-DISP）误差评估等。推荐采用 BS 误差评估方法评估模型计算结果的可靠性。通过分析多次 BS 计算得到的因子和基础计算得到的因子匹配程度、Q 值的分布情况、各化学组分计算结果分布情况等，评估结果的可靠性。

(1) 在 BS 误差评估中，通过分析得到的因子和基础计算得到的因子匹配程度，评估因子中主要化学组分分配的合理性。如果两者匹配不到 80%，则这个因子的主要组分分配可能不当，需要通过调整因子数量或提高数据质量等提高匹配程度。

(2) 在 BS 误差评估中，通过 Q 修正值的分布情况，评估基础计算中 Q 值的合理性。BS 计算可得到 Q 修正值的最小、最大、中位数，以及第 25 和第 75 百分位数值。基础计算得到的 Q 值一般要求在第 25 和第 75 百分位数值之间。

(3) 在 BS 误差评估中，通过分析每个化学组分计算结果的分布情况，评估化学组分计算结果的不确定度。比如一个化学组分的箱型图上下距（25 分位数与 75 分位数）较宽（超过 20%），则表明该化学组分计算结果的不确定度可能较高；如果一个化学组分的箱型图上下距较窄（小于 20%），则说明该化学组分模型计算结果的不确定度可能较低，模型计算结果较好。

5.7 旋转计算

当模型基础计算得到的因子难以识别为实际源类的时候，可使用旋转计算（Rotational run），使因子谱中的标识组分更加突出，促进因子识别为具体污染源类。旋转计算包括 F 矩阵峰值模型计算（Fpeak model run）、约束模型计算（Constrained model run），其中前者是常用的旋转计算方法^[26, 27]。

5.7.1 F 矩阵峰值模型计算

F 矩阵峰值模型计算适用于标识组分的占比不够突出（某一标识组分在各因子中的占比比较平均），不利于源类识别的情况。通过 F 矩阵峰值旋转计算，调整 F 矩阵中的各因子中化学组分占比，从而使因子中的标识组分的占比更加突出。

F 矩阵峰值模型计算中，需要尝试不同的 Fpeak 参数。当 Fpeak 参数设为正值时，F 矩阵中的化学组分在某些因子中占比会更加突出；Fpeak 参数设为负值时，F 矩阵中的化学组分在各因子中的占比则相对较平均。查看 Q 值在不同 Fpeak 参数下的变化情况，要求 Q 值的变化在 5% 以内，并且选择 Q 值拐点之前的 Fpeak 值对应的解析结果，参照前文进行相应的结果判断、分析和误差评估。

5.7.2 PMF 共线性问题及解决方法。

经过旋转计算后，如果提取的单个因子明显包含不同污染源类的信息，则 PMF 模型计算出现了共线性问题。可采用一些约束的 PMF 模型（如：多元线性引擎 2-组分比值约束模型（ME2-SR）、偏目标转换-正定矩阵因子分析模型（PTT-PMF）等）进一步解析。

5.8 重金属源贡献计算

在 PMF 模型计算中输入数据包含重金属元素质量浓度，可直接计算得到污染源对重金属的源贡献结果。还可以将计算得到的 G 矩阵（源贡献矩阵）与重金属元素质量浓度做多元线性拟合分析，计算出 G 矩阵各列（源）的拟合系数。将各列乘以拟合系数，即为各污染源对重金属的贡献，拟合公式如下：

$$C_{(j)} = \sum_{k=1}^p s_k g_{jk} \quad (5)$$

式中：

$C_{(j)}$ ——第 j 个样品的重金属质量浓度；

p ——源个数；

s_k ——回归系数；

g_{jk} ——PMF 模型计算的 G 矩阵中第 k 个源对第 j 个样品的贡献；

5.9 结果合理性判断

源解析结果既要符合模型计算要求，还需要符合实际情况。

符合模型计算要求是模型模拟计算出的各组分浓度与实测测试结果接近。可通过直接比较重金属和化学组分模拟值与实测值、分析主要化学组分或标识组分的残差、对比 Q 计算值与 Q 理论值等方法，判断模型模拟结果的好坏。如果模拟值与实测值越接近、化学组分残差越小、Q 计算值与 Q 理论值越接近，则表明模拟计算结果更合理。

符合实际情况要求是经过识别的源谱特征及其源贡献合理。可通过 PMF 模型计算得到的源谱与实测源谱相关性比较、PMF 模型计算的平均源贡献排序与 CMB 模型（Chemical mass balance model）计算结果一致性比较、源贡献变化趋势及其日变化趋势分析等方法来评估模型计算结果的合理性。此外，还需要通过当地其它监测结果或污染源信息等来辅助判断结果的合理性。

6 典型 PMF 模型软件操作步骤

6.1 基本情况

现有的 PMF 模型软件包括 DOS 版本和图形界面版本。DOS 版本包括赫尔辛基大学 Paatero 教授开发的个人 DOS 版本，该软件为收费软件，需要向 Paatero 教授申请购买。图形界面版本中应用最广泛的是美国 EPA 开发的 EPA PMF 5.0 等。软件为公开免费软件，可在相关网站下载使用。相比 DOS 版本，图形界面版本操作相比简单，适合业务化应用。因此，编制组总结了 EPA PMF 5.0 的主要操作步骤，供参考。

6.2 EPA PMF 5.0 计算步骤

6.2.1 软件下载

可在美国 EPA 网站免费下载，下载地址：

<https://www.epa.gov/airresearch/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>

6.2.2 运行环境

Windows7 以上操作系统，3.1GHz 以上处理器，4GB 以上 RAM，需安装 Framework4.0 以上版本。

6.2.3 数据导入与初步检验

EPA PMF 5.0 模型支持三种格式的输入文件，包括以制表符间隔的 txt 文件、以逗号间隔的 csv 文件和 excel 文件，推荐使用 excel 文件。

PMF 模型需要输入两个数据文件：(1)重金属元素质量浓度的数据文件，(2)重金属元素质量浓度不确定度的数据文件。两个数据文件内容需要对应。第一行为元素名称，元素名称必须是唯一，中间不能含有逗号。第一列为样品编号，如样品 ID、日期或时间、样品 ID 加上日期时间等。两个数据文件均不允许有数据缺失、0 值和负值的情况。对于样品部分组分浓度未检出的情况，可用 1/2 检出限来代替；对于样品数据中部分组分数据缺失的情况，建议输入-999 来标识，对应的不确定度可暂用 5/6 检出限代替（模型计算时会自动替代）。

(1) 数据导入

启动 PMF 模型软件，进入“Model Data”界面（见图 3）。在“Data Files”的“Input Files”下选择样品组分浓度文件和不确定度文件的输入路径，点击“Load”选择相应的数据文件。在“Output Files”中，设置确定输出文件的路径、文件类型和输出文件前缀（Output File Prefix），输出文件前缀（Output File Prefix）只能是数字或字母。如对数据文件进行了修改，则需要重新加载输入文件。

PMF 模型中可以保存新的配置文件或者载入之前的配置文件。配置文件中的信息包括“Data Files”中的各类设置（例如，输入文件、输出文件位置和输出文件类型），“Concentration/Uncertainty”的设置以及“Base Model Run”、“Fpeak Rotation”、“Constrained Model Runs”中的所有运行参数。

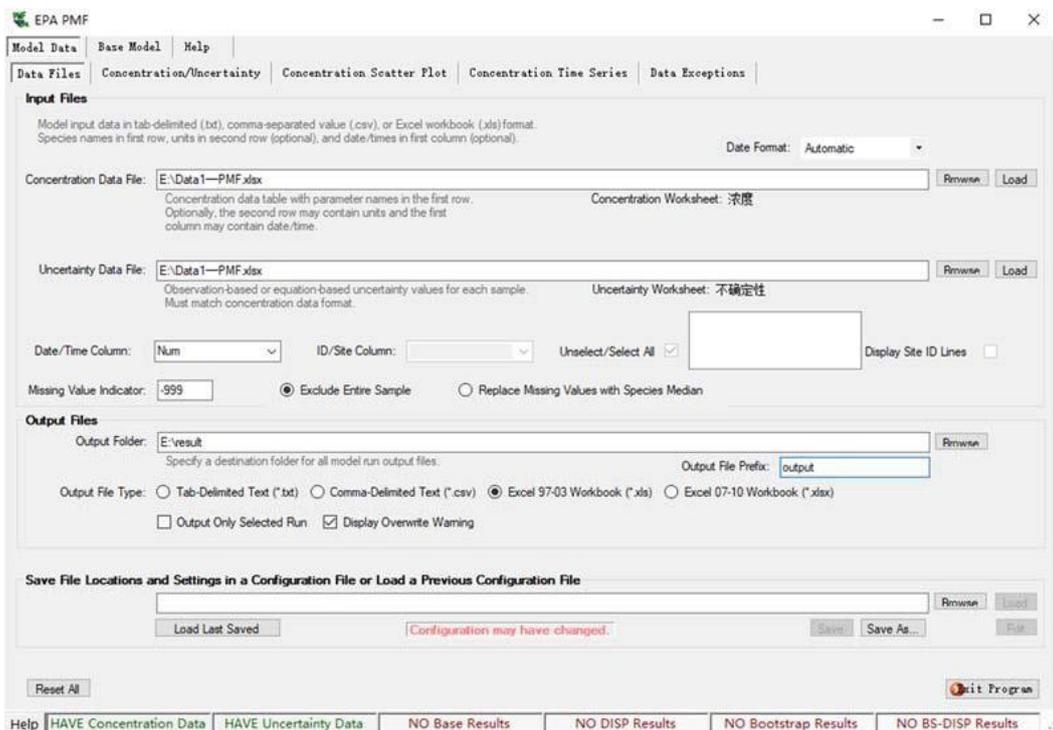


图 3 数据导入界面

(2) 初步检验

(a) 在“Concentration/Uncertainty”中对受体化学组分数据的权重、异常值等进行设置或处理（界面见图 4）。根据 S/N（信噪比）值确定 PMF 中组分的计算权重，权重包括 Bad、Weak 和 Strong 三个水平。对于选择 Strong 的组分，按输入的浓度和不确定度参与计算；对于选择 Weak 的组分，模型在计算时会自动增加该组分的不确定度，进而降低该组分浓度的权重；对于选择 bad 的组分，则不参与计算。建议将关键标识组分设为 Strong，其它非关键标识组分在分析不确定性较高时，可设置成 Weak 参与计算。当某一组分的缺失数据较多时，可通过采用设定较大的不确定度来降低该组分的计算权重。此外，计算各因子对重金属元素的贡献时，需要将重金属质量浓度数据输入模型，并将其设置为 Total Variable，计算权重默认为 Weak。

(b) 在“Concentration Scatter Plot”中可选择任意两个组分作为 X 和 Y 轴，查看两个组分之间的散点图以及相关性的。组分之间如果存在较高的线性关系表明组分可能来自同一污染源。

(c) 在“Concentration Time Series”中显示化学组分浓度的时间变化情况，

可用于查看组分浓度的时间变化情况，确定是否存在异常值（过高或过低）。可最多同时选择查看 10 个组分。对于所选定的异常数据，可以在图上单击鼠标右键或在某一时间段数据上拖动鼠标选择异常数据点，将其排除在模型计算之外（注：该操作不会在原始输入文件中删除数据）。

(d) 在“Data Exceptions”中详细记录“Model Data”中对数据所做的更改，包括将组分列为“Weak”或“Bad”，在“Concentration Time Series”排除的异常数据等。单击鼠标右键可选择保存数据异常处理信息。

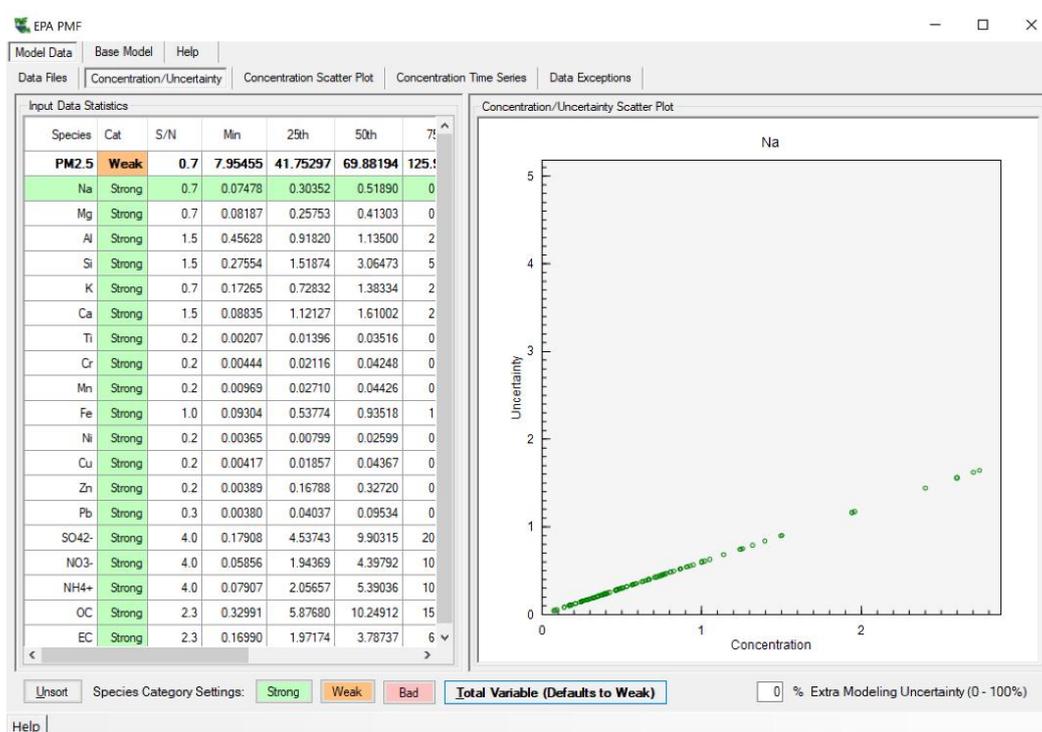


图 4 数据初步检验界面

6.2.4 基础计算

(1) 基础计算的操作步骤

在经过初步检验之后，可对数据进行模型计算。PMF 模型计算分为模型基础计算（Base Model Run）和约束模型计算（Constrained Model Run），其中模型基础计算为必须的计算操作，根据计算结果，选择开展旋转计算。在 EPA PMF 5.0 模型基础计算中，需要设定因子（Factor）个数、运行次数、是否随机选择 seed（种子）等运行参数。

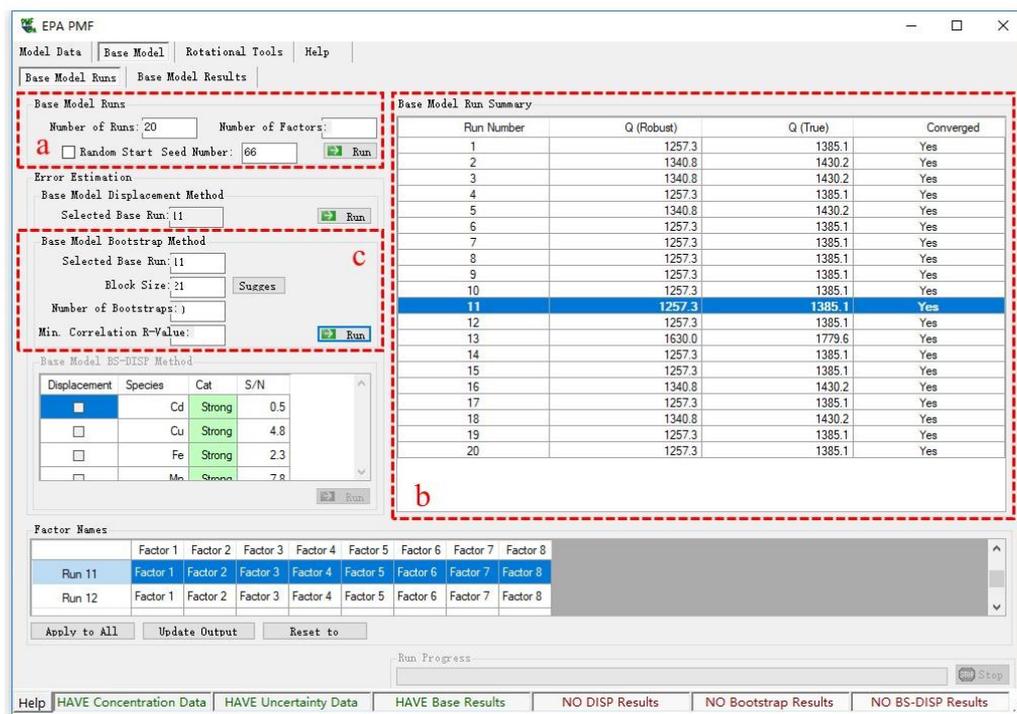


图 5 基础计算界面

(a: 基础计算参数; b: 基础计算结果概况; c: 基础计算结果评估)

在模型基础计算中，需要设置运行次数（Number of Runs），该数值必须介于 1~999 之间的整数，模型默认值是 20。由于 PMF 模型的特点是一套数据可以得到多套计算结果，通过设置运行次数，模型就输出多少个计算结果，供用户选择。

设置种子（Seed），即模型基础计算中每次迭代的起点，建议选择默认。PMF 模型原理决定了模型会有多个符合公式(1)要求的结果。

设置因子数量，即设定“源类”的个数，该数量必须介于 1~999 之间的整数。因子的数量需要基于对重金属可能来源、样品数量、采集时间等认识来综合确定，需要多次反复尝试。此外也可以通过数学验证和实际情况等方面进行验证和确定。

(2) 计算结果与分析

(a) 结果展示

在“Base Model Run Summary”中，点击选择一次计算结果，在“Base Model Results”可以查看详细的计算结果，包括“残差分析”、“预测值与观测值对比分析”、“因子谱”、“因子贡献”等（见图 6）。

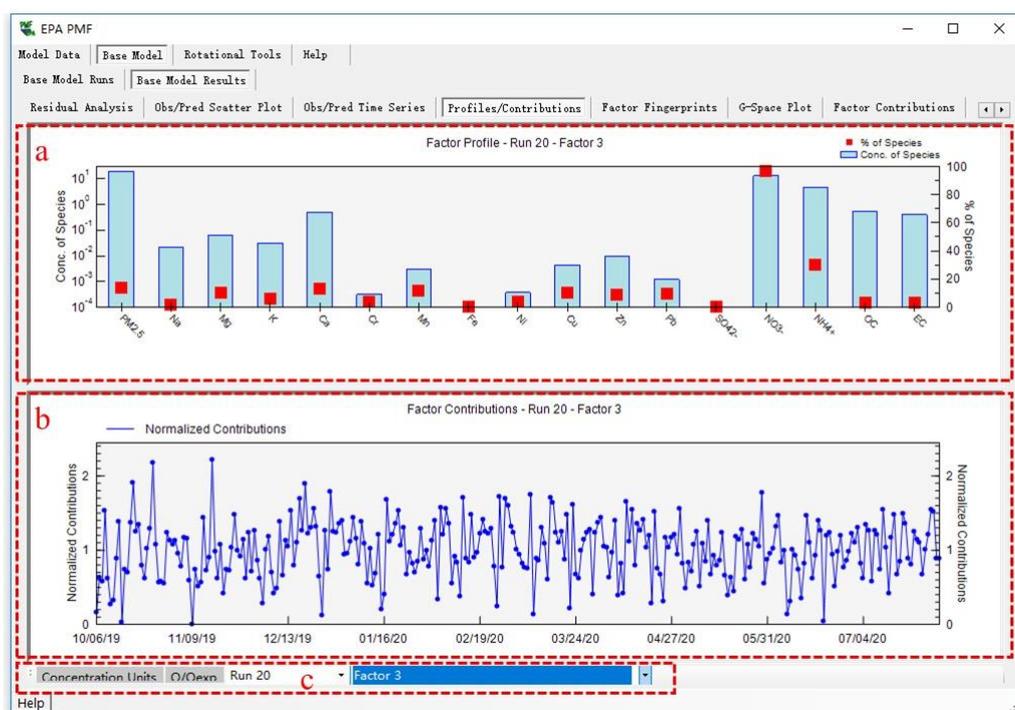


图 6 “Profiles/Contributions” 界面

PMF 模型基础计算的结果主要包括因子谱和因子贡献，分别在“Profiles/Contributions”和“Factor Contribution”中查看。在“Profiles/Contributions”界面中，因子谱图展示了不同化学组分在各因子中的占比及浓度。用户可以通过分析不同因子谱中何种标识组分占比较高来将因子识别为具体的污染源类。

源贡献时间序列图则展示了污染源在时间序列上的贡献变化情况。在 EPA PMF 5.0 中，给出的源贡献（G 矩阵）是归一化后的源贡献变化序列（源贡献均值为 1），而不是浓度值。此外，可以根据源贡献序列识别源类。对于有些源类通过因子谱很难区分的情况，如机动车源和燃煤源，则可通过源贡献图进行区分，在某些地区，燃煤源存在显著的季节变化（冬季采暖），而机动车源季节变化不明显。

用户可以在“Profiles/Contributions”界面右击鼠标，选择“因子名称”，输入因子的名称，来对因子进行标注。点击 Q/Q_{exp} ，查看每一个组分所对应的 Q/Q_{exp} 。 Q/Q_{exp} 是指所有组分的比例残差的平方之和除以组分数。通过检验 Q/Q_{exp} ，可以了解 PMF 结果的综合残差。当某个组分或者某个样品的 Q/Q_{exp} 较大时（如大于 2），说明该组分或者样品的残差比较大，模拟结果不好，可能需要设置更多的因

子（源类）。

“Factor Contribution”中，给出了不同源类对各组分的平均贡献（饼图）及时间序列贡献（点线图），用于评估源贡献结果。

(b) 结果分析

“Residual Analysis”中查看每一个组分的加权残差（通过不确定度加权）。通过残差直方图（见图 7），可以了解该组分加权残差的百分比，进而判断各组分模型计算结果的好坏。如果残差直方图显示残差范围在 $(-3, 3)$ 之间，且呈正态分布，则该组分的模型计算结果在数学意义上较好；如果组分具有许多大尺度残差或显示非正常曲线，则表示该组分在数学意义上计算较差。

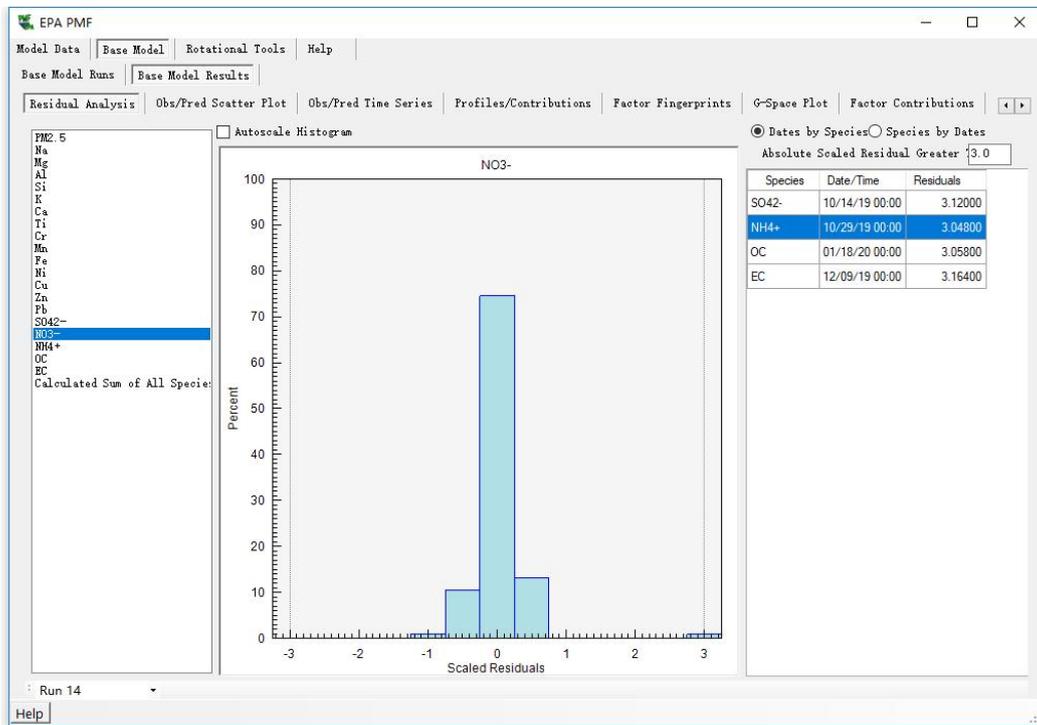


图 7 “Residual Analysis” 界面

在“Obs/Pred Scatter Plot”中，可分析输入值和预测值的相关性。如果某组分的观察值和预测值之间有强相关性的组分，则表明该组分计算较好；反之，则考虑是否应该降低该组分计算权重或从计算中排除。

在“Obs/Pred Time Series”中，可在时间序列上分析输入值和预测值的差异，对于预测值明显高于输入值，需要通过进一步分析确定是否排除该数据。

在“Factor Fingerprints”界面中，模型给出了各组分在每个因子的占比情况（柱状图），用户可直观评估因子谱。

在“G-Space Plot”中，可显示两个因子的散点图，用于了解各源贡献之间的关系。

(c) 结果输出

模型基础计算完成后，将自动创建输出文件。输出文件将使用“输出文件前缀”框中指定的前缀，保存到“数据文件”屏幕的“输出文件夹”框中指定的目录中。创建的输出文件数取决于所选输出文件的类型。如果选择输出制表符分隔 (*.txt)或逗号分隔 (*.csv)的文件类型，可生成五个输出文件：诊断文件(*_diag)，因子贡献(*_contrib)，因子谱(*_profile)，残差(*_resid)和结果对比(*_run_comparison)；如果选择输出 Excel 工作簿 (*.xls) 的文件类型，可生成两个输出文件：*_diag 和*_base。

(3) 误差评估

在得到模型基础计算结果之后，需要评估结果误差，以此判断结果的优劣程度。EPA PMF 5.0 的结果误差评估方法主要有 Bootstrapping (BS) 误差评估、DISP 误差评估、BS-DISP 误差评估等。推荐采用 BS 误差评估方法评估模型计算结果（不确定度）的误差。

BS 误差评估设置包括 3 个步骤：

(a) 选择需要评估的模型基础计算结果。

(b) 设置每次“重采样”（Block Size）的数量，模型会根据输入数据自动给出该参数，用户也可以自行设置。

(c) 设置 BS 运行的次数和最小相关性系数 (R)。对于初步分析，BS 运行次数可设置 50 次，以快速衡量解的稳定性，最终分析建议执行 100 次，以确保统计数据的稳定性。最小相关系数 (R) 用于将一个 BS 运行因子分配给一个基本运行因子的最小 Pearson 相关系数，默认值为 0.6。

通过 BS 误差评估，可在“Base Model Bootstrap Results”下得到两种形式的结果：Bootstrap Box Plots 结果（图 8）和 Bootstrap Summary 结果（图 9）。其中 Bootstrap Box Plot 中的箱型图可以直观的描述组分模型计算结果的不确定度。每个因子中，某些组分的箱型图上下距较宽，则表明该组分模型计算的结果的不确定度可能较高；如果某些组分的箱型图上下距较窄，则说明该组分模型计算结

果的不确定度可能较低。

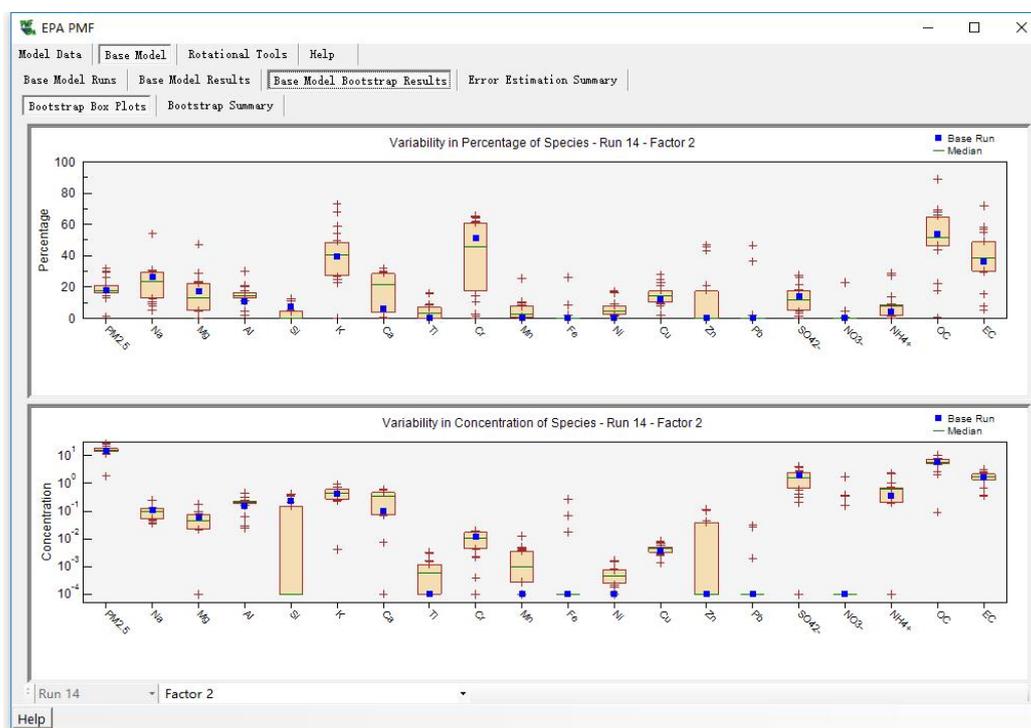


图 8 BS 误差评估结果 “Base Bootstrap Box Plots”

在 Bootstrap Summary 中，展示了每个 BS 因子和基础因子（Base Factor）匹配程度。如果匹配不到 80%，则这个因子的主要组分分配可能不当。通过调整因子数量或提高数据质量等提高匹配程度。另外还可以查看 Q（稳定）值的分布情况，包括最小、最大、中位数，以及第 25 和第 75 百分位数的 Q（稳定）值。模型基础计算得到的 Q 值一般要落在第 25 和第 75 百分位数之内。

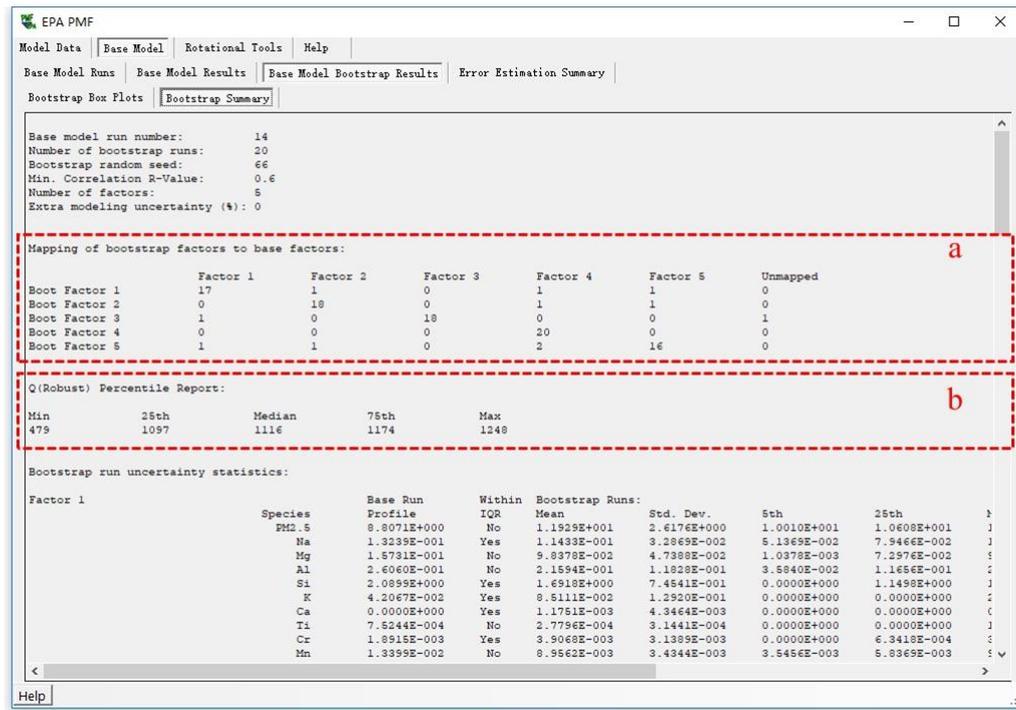


图 9 BS 误差评估结果 “Base Bootstrap Summary”

6.2.5 旋转计算

EPA PMF 5.0 软件中，在 F 矩阵峰值模型计算参数设置界面（图 10），选择需要进行旋转计算的模型基础计算结果，再设置 Fpeak 参数。当 Fpeak 设为正值时，F 矩阵中的组分在某些因子中占比会更加突出；Fpeak 设为负值时，F 矩阵中的组分在各因子中的占比则相对较平均。设置 Fpeak 时，Q 值不能变化太大，Q 值的变化在 5%以内认为时可以接受的；如果过大，说明 Fpeak 值（绝对值）设置过高，则 Fpeak 应往 0 值方向调整。Fpeak 参数建议设置在 -5 到 5，不能设置为 0。

通过尝试不同 Fpeak 值，得到相应的 Q 值，最后得到 Fpeak 值与 Q 值的关系图（图 11）。通过该图可选择合适的 Fpeak 值，建议选择 Q 值拐点之前的 Fpeak 值对应的解析结果，此时的 F 矩阵中的丰量组分会更突出，因此各因子之间差异性更大，便于区分源类。

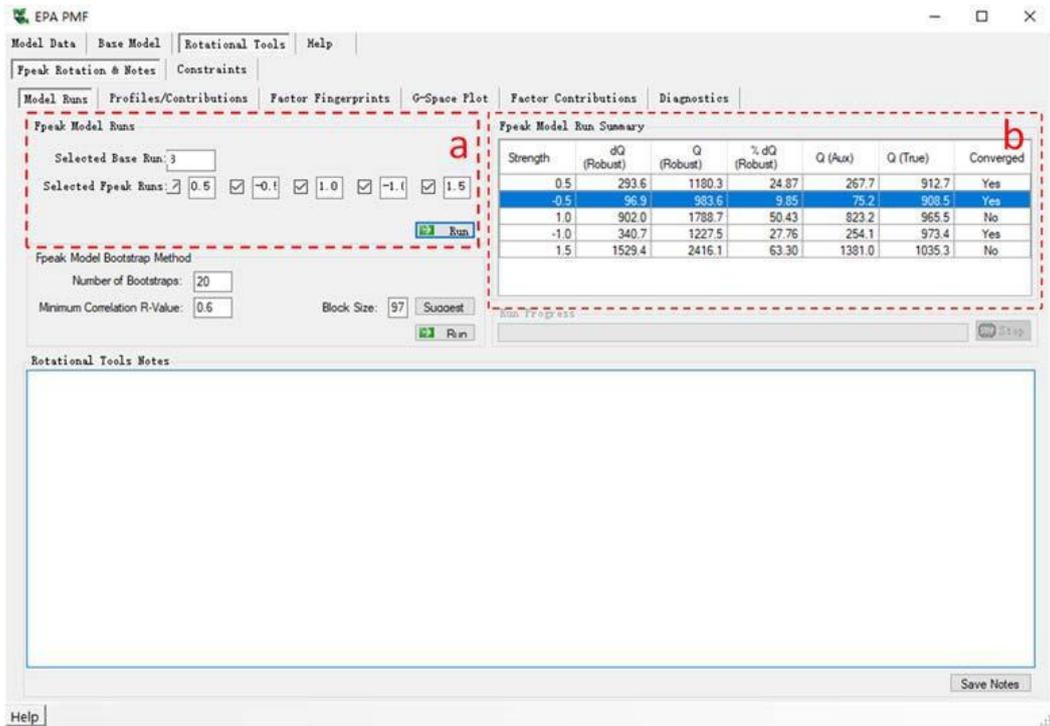


图 10 Fpeak 旋转设置及计算结果界面

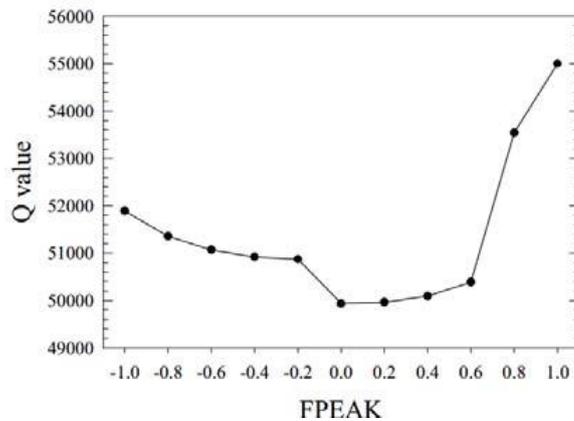


图 11 Fpeak 值与 Q 值关系示例图

在 Fpeak 旋转计算得到的总体结果（图 9）中，在收敛（Yes）的结果中选择较小的%dQ 值，若%dQ 值不在 5%以内时，需要进一步设置 Fpeak 参数。Fpeak 旋转计算后的详细结果展示与“模型基础计算结果展示”相似，包括“Profiles/Contributions(见图 12)”、“Factor Fingerprints”、“G-Space Plot”、“Factor Contributions”、“Diagnostics”。

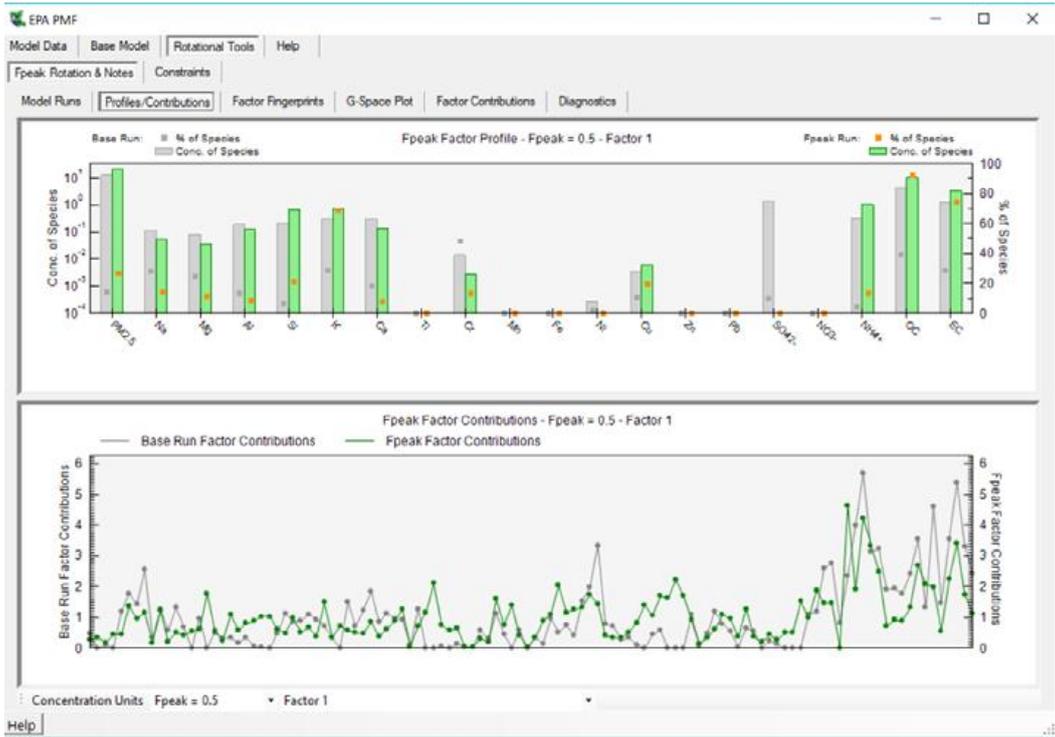


图 12 经 Fpeak 旋转后的结果展示界面

6.2.6 源贡献结果计算

在 EPA PMF 5.0 中，经计算后可直接得到污染源对重金属元素的源贡献（见图 13）。

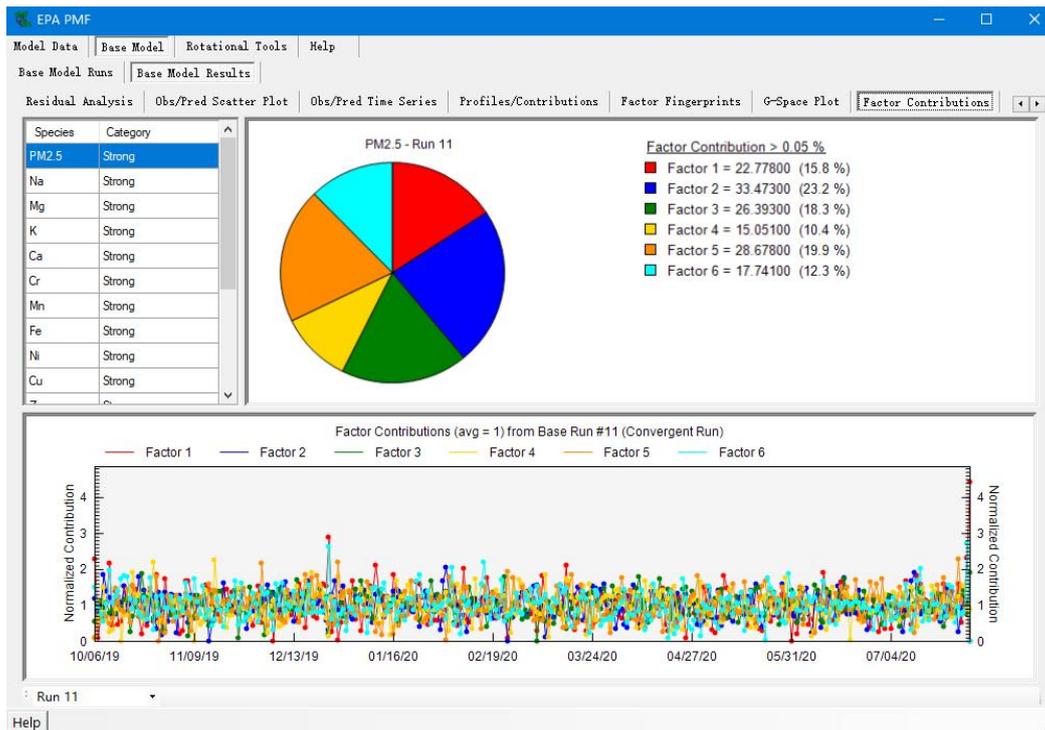


图 13 污染源贡献

7 实际应用检验

7.1 应用过程

为进一步考查本方法指南的科学性和适用性，将参照本方法指南对本项目中的盛泉矿区和新巨龙矿区土壤样品中的重金属元素进行 PMF 模型计算，分析结果并验证其准确性。

准备数据为矿区某次采样中的土壤样品中的 Cd、Cr、Pb、Zn、Hg 五种重金属元素全量，其中 Hg 元素的含量依据《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法（GB/T22105-2008）》进行分析，其余元素的含量依据《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法（HJ491-2019）》进行分析，验证中采用基础模型对数据进行分析计算。

7.2 应用结果

参照本方法指南和文献中的相关分析，结合两矿区现场的实际情况，认为现

场可能存在四个主要污染源：燃煤源、农业源、交通源和自然源。两个矿区五种元素的源贡献如图 14 所示。经分析认为 Cd 主要来源为农药化肥的使用，Pb 为交通运输尾气排放等，Hg 为煤矿开采与化石燃料燃烧，Cr 和 Zn 则为自然来源。该分析结果与以往文献中的结论相一致，且两矿区的源贡献率也相近，这与两矿区的现场情况相符。综上所述，验证结果表明本方法体系能够较为准确地反应出土壤中重金属元素的来源。

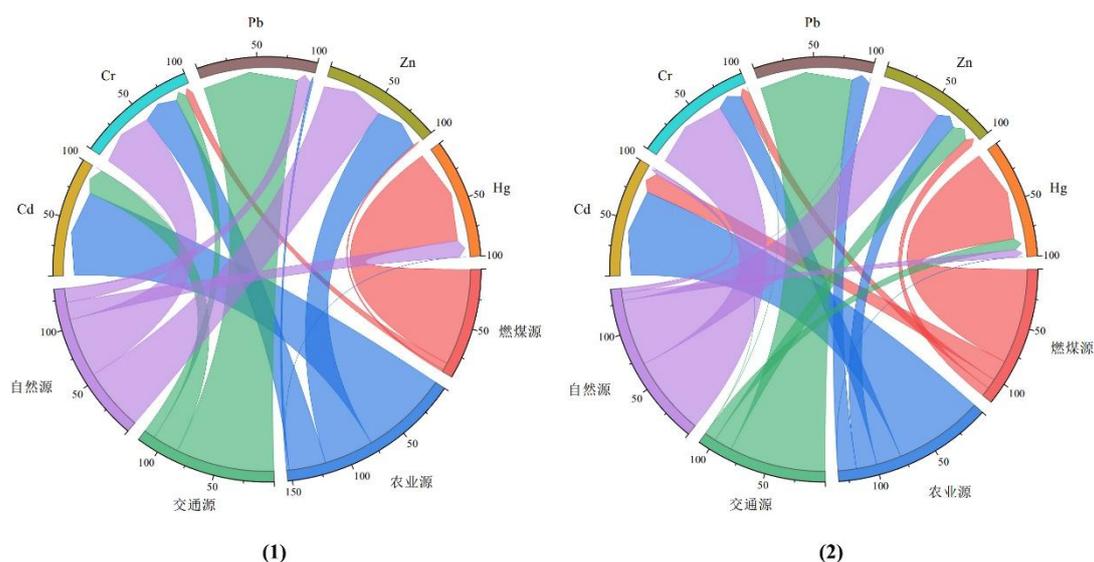


图 14 PMF 模型计算验证结果

(1) 新巨龙矿区验证结果 (2) 盛泉矿区验证结果

8 参考文献

- [1] Thurston G.D., Spengler J.D. 1987, A QUANTITATIVE ASSESSMENT OF SOURCE CONTRIBUTIONS TO INHALABLE PARTICULATE MATTER POLLUTION IN METROPOLITAN BOSTON - REPLY[J]. Atmospheric Environment, 21(1): 259-260.
- [2] Karar K., Gupta A.K. 2010, Source apportionment of PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India (vol 84, pg 30, 2007)[J]. Atmospheric Research, 96(4): 665-665.

- [3] Wang Z.S., Wu T., Shi G.L., Fu X., Tian Y.Z., Feng Y.C., Wu X.F., Wu G., Bai Z.P., Zhang W.J. 2012, Potential Source Analysis for PM₁₀ and PM_{2.5} in Autumn in a Northern City in China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(1): 39-48.
- [4] Xu J., Tian Y.Z., Zhang Y., Guo C.S., Shi G.L., Zhang C.Y., Feng Y.C. 2013, Source apportionment of perfluorinated compounds (PFCs) in sediments: Using three multivariate factor analysis receptor models[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 483-488.
- [5] Paatero P., Tapper U. 1994, POSITIVE MATRIX FACTORIZATION - A NONNEGATIVE FACTOR MODEL WITH OPTIMAL UTILIZATION OF ERROR-ESTIMATES OF DATA VALUES[J]. *Environmetrics*, 5(2): 111-126.
- [6] Paatero P. 1997, Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1): 23-35.
- [7] Hwang I., Hopke P.K. 2007, Estimation of source apportionment and potential source locations Of PM_{2.5} at a west coastal IMPROVE site[J]. *Atmospheric Environment*, 41(3): 506-518.
- [8] Khairy M.A., Lohmann R. 2013, Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt[J]. *Chemosphere*, 91(7): 895-903.
- [9] Shi G.L., Xu J., Peng X., Tian Y.Z., Wang W., Han B., Zhang Y.F., Feng Y.C., Russell A.G. 2016, Using a new WALSPMF model to quantify the source contributions to PM_{2.5} at a harbour site in China[J]. *Atmospheric Environment*, 126: 66-75.
- [10] Xie S.D., Liu Z., Chen T., Hua L. 2008, Spatiotemporal variations of ambient PM₁₀ source contributions in Beijing in 2004 using positive matrix factorization[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(10): 2701-2716.
- [11] Jeong J.H., Shon Z.H., Kang M., Song S.K., Kim Y.K., Park J., Kim H. 2017, Comparison of source apportionment of PM_{2.5} using receptor models in the main hub port city of East Asia: Busan[J]. *Atmospheric Environment*, 148: 115-127.
- [12] Proshad R., Kormoker T., Al M.A., Islam M.S., Khadka S., Idris A.M. 2022, Receptor model-based source apportionment and ecological risk of metals in sediments of an urban river in Bangladesh[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 423

- [13] Zhang H., Cheng S.Q., Li H.F., Fu K., Xu Y. 2020, Groundwater pollution source identification and apportionment using PMF and PCA-APCA-MLR receptor models in a typical mixed land-use area in Southwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 741
- [14] Hua C.Y., Zhuo H.M., Kang A.L., Fang Z.T., Zhu M.Y., Dong M.X., Wang J.C., Ren L.J. 2022, Contamination, risk assessment and source apportionment of the heavy metals in the soils of apple orchard in Qixia City, Shandong Province, China[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 36(9): 2581-2595.
- [15] Sun L., Guo D.K., Liu K., Meng H., Zheng Y.J., Yuan F.Q., Zhu G.H. 2019, Levels, sources, and spatial distribution of heavy metals in soils from a typical coal industrial city of Tangshan, China[J]. *Catena*, 175: 101-109.
- [16] 吴灿萍, 周罕, 付俊, 陈安, 邹一, 陈永贵. 铜选冶厂周边农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *环境化学*: 1-12.
- [17] 吕玉娟, 王秋月, 孙雪梅, 张志伟, 张毅敏, 高月香. 2023, 浙江省某尾矿库周边农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 13(04): 1464-1475.
- [18] 张娟, 张蕾. 2023, 农业土壤重金属污染来源解析技术分析[J]. *山西化工*, 43(04): 228-229+239.
- [19] 张延君, 郑玫, 蔡靖, 闫才青, 胡泳涛, G. R.A., 王雪松, 王书肖, 张远航. 2015, PM_{2.5} 源解析方法的比较与评述[J]. *科学通报*, 60(02): 109-121+1-2.
- [20] Gao J., Dong S.H., Yu H.F., Peng X., Wang W., Shi G.L., Han B., Wei Y.T., Feng Y.C. 2020, Source apportionment for online dataset at a megacity in China using a new PTT-PMF model[J]. *Atmospheric Environment*, 229
- [21] Hopke P.K., Dai Q.L., Li L.X., Feng Y.C. 2020, Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter[J]. *Science of the Total Environment*, 740
- [22] Huang R.J., Zhang Y.L., Bozzetti C., Ho K.F., Cao J.J., Han Y.M., Daellenbach K.R., Slowik J.G., Platt S.M., Canonaco F., Zotter P., Wolf R., Pieber S.M., Bruns E.A., Crippa M., Ciarelli G., Piazzalunga A., Schwikowski M., Abbaszade G., Schnelle-Kreis J., Zimmermann R., An Z.S., Szidat S., Baltensperger U., El Haddad I., Prévôt A.S.H. 2014, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 514(7521): 218-222.

- [23] Wang F., Yu H.F., Wang Z.Y., Liang W.Q., Shi G.L., Gao J., Li M., Feng Y.C. 2021, Review of online source apportionment research based on observation for ambient particulate matter[J]. *Science of the Total Environment*, 762
- [24] 冯韶华, 俞一帆, 张旭峰, 尚婷婷, 王陆游, 孟祥周. 2023, 中国农田土壤重金属污染源解析研究进展[J]. *环境污染与防治*, 45(09): 1300-1306.
- [25] 郑雪云, 张金兰, 胡晋, 刘姵伶, 郭云, 李嘉怡, 高照忠, 申晨. 2023, 农用地土壤重金属污染评价及来源解析[J]. *环境生态学*, 5(08): 9-14.
- [26] Hopke P.K. 2021, Recent advances in air pollution mixture resolutions[J]. *Microchemical Journal*, 163
- [27] Hopke P.K. 2021, Approaches to reducing rotational ambiguity in receptor modeling of ambient particulate matter[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 210