

土壤中重金属累积预测模型研究进展^{*}

侯静涛¹ 刘娟¹ 向永金¹ 王梦青¹ 方凯泰¹ 褚楚¹ 乔敏²

(1 国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室,华中农业大学资源与环境学院,湖北 武汉 430070;
2 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘要 健康的土壤是维持人体健康以及国家粮食安全的重要保障。中国部分地区土壤重金属污染较为严重,因此采用合理的预测模型对土壤中的重金属污染状况进行分析和预测,对于土壤的健康管理具有重要意义。聚焦土壤中重金属累积预测模型研究现状,简要分析土壤中重金属的累积行为,阐述不同重金属累积预测模型原理以及实际应用,总结影响预测模型准确度的因素,指出土壤中重金属累积预测模型存在的不足,并对未来发展趋势进行展望。

关键词 重金属 土壤 累积 预测模型

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2022.01.013

Application of heavy metal accumulation prediction model in soil : a review HOU Jingtao¹, LIU Juan¹, XIANG Yongjin¹, WANG Mengqing¹, FANG Kaiqin¹, CHU Chu¹, QIAO Min². (1. State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Health Diagnosis and Green Remediation, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan Hubei 430070; 2. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academic of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: Healthy soil is an important guarantee for maintaining human health and the food safety. Soil heavy metal pollution in some areas is prominent. Therefore, application of an available model to predict the soil heavy metals pollution is of great significance to the soil health management. Focusing on the research status of prediction models for the accumulation of heavy metal in soil, this review firstly given a comprehensive analysis for the accumulation behavior of heavy metal in soil, summarized the principles and application of the prediction model for the accumulation of heavy metal in soil, evaluated the factors affecting the accuracy of the prediction models, pointed out the possible shortcomings of prediction models, and finally forecasted the development of soil heavy metal accumulation prediction models in the future.

Keywords: heavy metal; soil; accumulation; prediction model

土壤是人们赖以生存和发展的自然资源,也是重要的农业生产资料,是关系到人类生存的物质基础。土壤环境不仅与大气、水及生物环境密切相关,而且土壤环境的安全更是整个生态安全的重要组成部分。随着我国经济的快速发展,工业化、城市化进程的不断加快,不同类型的污染物会通过各种途径进入土壤,随后在土壤中通过生物、物理及化学作用下在土壤中累积。而重金属是造成土壤污染的主要污染物,一旦进入土壤,很难被微生物降解,极易被农作物和植物吸收,并通过食物链,对人体健康造成极大危害,严重威胁到我国的粮食和食品安全^[1]。

我国土壤环境状况总体不容乐观,部分地区土壤污染尤为严重。随着国内外学者对土壤重金属污染问题研究的不断深入^[2-4],针对土壤中重金属累积

预测模型的开发与利用引起了科研工作者的极大兴趣^{[5-8],[9]4-14}。土壤中重金属累积预测模型可以在一定时期内对土壤中的重金属污染状况进行分析、评价和预测,从而确定土壤中重金属污染的变化趋势以及到达某一极限的时间或浓度,因而为土壤健康管理提供方向 and 对策。因此,开发和利用土壤中重金属累积预测模型已经成为环境科学、土壤学以及信息科学等多学科交叉的一个重要研究热点。本研究主要综述了近几年来报道的土壤中重金属累积预测模型,通过分析不同模型的原理及关键参数,重点介绍了各类模型的优缺点以及在土壤中的应用,并提出了影响预测模型准确度的因素,最后总结了土壤中重金属累积预测模型研究的不足,并进行了展望。

第一作者:侯静涛,男,1987年生,博士,副研究员,主要从事土壤污染物在环境多介质中的迁移/转化行为与模型研究。

^{*} 国家重点研发计划项目(No. 2018YFC1800302, No. 2018YFC1800305)。

1 重金属在土壤中的累积行为

准确预测重金属在土壤中的变化趋势,需了解重金属污染物在土壤中的累积行为,而土壤中重金属的累积与其在土壤中的界面过程密不可分。重金属一旦进入到土壤环境,便会与土壤活性组分(土壤矿物、有机质和微生物)发生物理、化学以及生物界面过程,这些界面过程通常包括吸附/解吸、氧化/还原、溶解/沉淀、分配、络合以及挥发等,并最终使重金属在土壤中累积。

除物理、化学、生物界面过程影响土壤中重金属累积,重金属在土壤中的迁移也会影响其累积行为。污染物迁移与很多因素有关,例如气象条件、地形、地势、地貌、淋溶以及地表径流等^[10-12]。对于重金属而言,由于其在土壤中难降解、不易挥发(Hg除外),挥发和降解等行为不是引起其在土壤中累积的重要途径。

2 预测模型与方法

随着人们对污染物在土壤中的界面过程以及迁移途径认识的不断深入,科研工作者们依据土壤性质、重金属类型的差异以及情景分析的需要,建立相应的模型与方法(见表1),用来预测重金属在土壤

中的累积行为及变化趋势,为土壤质量的管理提供指导和研究方向。

2.1 超标年限预测模型

超标年限预测模型充分考虑工业发展对土壤污染累积的影响,并基于重金属在土壤中的堆积速率,将土壤的污染过程分为匀速和加速两种情景,即:在工业发展较为缓慢的地区,重金属在土壤中的累积适用于匀速累积模型;在工业发展较快的区域则适用加速累积模型^[13-14]。超标年限预测模型与环境质量标准、预警时间、土壤的基准值等有关,模型可以依据工业发展不同阶段,使用加速和匀速两种情景预测重金属在土壤中的累积行为。例如,薛强^[15]在土壤超标年限和土壤评价模型基础上,采用加速和匀速累积预测两种情景,以江西某矿区重金属Cu、Pb、Cd、As、Hg为研究对象,预测几年后土壤中重金属变化趋势。此外,杨忠平等^[16]在长春土壤污染的历史基础上,利用污染超标年限预测模型,分别在匀速和加速累积模式下,对长春城区土壤中Cr、As、Pb出现的预警时间进行计算,结果发现,在匀速累积模式下,重金属在研究区域的累积速率较缓慢;在加速累积模式下,分别有约90%、65%、80%和60%的土壤中Cu、Zn、Hg和Cd含量在20~50年内超过警戒线。

表1 预测模型的优缺点及适用范围

Table 1 The advantages, disadvantages and applicable scope of the prediction model

预测模型	模型的优缺点	适用范围
超标年限预测模型	优点:参数较少,易获取,使用方便 缺点:未考虑社会的发展状况及未来环境保护措施的变化;预测精度较低,误差大	适用研究地区工业发展速度不同情景
累积量预测模型	优点:公式简单,应用最为广泛 缺点:残留率的获取对模型影响较大	较广泛
情景模拟预测模型	优点:可提供不同情景下的模拟结果 缺点:传输机理过于简单,并且涉及的参数获取较复杂,假设条件偏多,存在误差	适用重金属输入量为零、排污量维持不变、排污量不断增加3种不同情景
STEM-profile模型	优点:模拟结果与测量结果拟合度较高,重现性较好 缺点:公式复杂,数据较难获取;处于初步探索阶段,相关研究较少,应用范围不够广	目前应用于Cd的含量预测,需进一步提高该模型的普适性
后向传播(BP)神经网络预测模型	优点:监测成本、分析成本低;避免分析过程中样品带来的污染问题,精密度高	目前适用于土壤中Cr、Zn、Pb、Mn、Cd、Cu、Hg、As、Ni的累积预测
灰色聚类分析	(1)传统灰色聚类分析 优点:在识别性质相近的环境问题时有很大的优势 缺点:结果偏于保守;应用在土壤领域时,分辨率、信息利用率低,多因素评价精度不高 (2)改进灰色聚类分析 优点:提高了模型的适用性,能综合体现土壤中多种重金属联合产生的作用,预测精度较高	目前适用于土壤中Hg、Zn、Cd、Cr、Pb、Cu联合作用下的累积预测
克里格插值法	优点:可根据不同条件选择相应的插值方法 缺点:插值方法不同,预测精度有差异	广泛
光谱反演预测模型	优点:数据量少,简化了预测模型,检测速度快,成本消耗低,预测精度较高 缺点:适用的重金属类型单一,样本数量还需增加	目前适用于农田土壤Pb、Fe、Al、Mg的含量预测,还可预测农田土壤中的主要养分含量

超标年限预测模型最大优点在于参数较少,容易获取,使用方便。但是该模型并没有充分考虑社会发展状况以及未来环境保护措施的变化,因此模型的预测精度低,误差较大,进而会影响此模型在实际中的应用。此外,该模型没有很好地体现重金属在土壤中的迁移转化,未来还需进一步完善。

2.2 累积量预测模型

相较于超标年限预测模型,累积量预测模型应用更为广泛,该模型基于土壤环境容量构建,是土壤评价学中重金属累积预测的通用计算方法^{[17]59-66, [18]64-66}。

目前有很多科研工作者将累积量预测模型应用于土壤重金属累积预测研究。如 ZHAO 等^[19]以湖南黄场村雄黄矿区土壤中的 As 为研究对象,采用累积量预测模型,预测了 25 年后土壤中 As 含量变化,并根据预测结果,建议采取停止采矿和冶炼活动、处置废渣、污水净化等源头控制措施降低矿区土壤中 As 污染风险。此外,郭志明等^{[18]64-66}运用累积量预测模型对气源性重金属污染物进入土壤的累积效应进行分析和估算,结果发现,土壤中重金属的累积量会随着预测时间的延长,逐步呈现降低趋势,并远远低于土壤背景值。

通过分析该模型可以发现残留率为土壤累积量预测模型的关键参数,残留率准确与否在一定程度上会影响预测准确度。由于不同地区土壤特性不同,重金属在不同土壤中的残留率不尽相同,因此重金属残留率数据的获取成为制约该模型应用的最大障碍。

2.3 情景模拟预测模型

情景模拟预测是预测者在已有的历史资料基础上,运用个人的经验和对情景的判断能力,对事物未来发展做出情景假设,并且预测事物在这几种情景下的发展状况。可将该模型分为乐观、无突变、悲观 3 种情景进行预测^{[17]59-66},其中乐观情景基于主要污染企业关闭,重金属输入量为零的假设;无突变情景则基于维持目前的状况,不出现新的污染企业,不关闭现有企业,排污量维持不变的假设;而悲观情景则是基于污染企业不断增加,排污量不断增加的假设。

该模型可提供不同情景下土壤重金属的累积预测,给出不同情景的模拟结果。吴春发^{[9]4-14}以 2003 年为起始年,运用情景模拟预测模型预测 2020 年研究区域重金属含量,结果发现,在乐观情景下,2020 年研究区域的土壤中除 Pb 外其他重金属含量无明显下降;在无突变情景下,各种重金属含量不断增

加,污染状况继续恶化。总体来说,无突变情景下的重金属含量预测结果是乐观情景下预测结果的 1.3~2.5 倍。

由于此模型中涉及到的数据获取比较复杂,难以全部获取,且在使用过程中有不少的假设条件,模拟结果与实际情况存在误差,在一定程度上增加了此模型的不确定性。此外,此模型模拟土壤重金属的累积传输机理过于简单,不能很好地阐述重金属的迁移转化规律^{[17]59-66},今后还需进一步增强时间序列数据的积累,探讨更为准确的预测机理模型。

2.4 STEM-profile 模型

STEM-profile 模型处于初步探索阶段,相关研究较少,应用范围不够广。该模型的基本原理是将土壤剖面在垂直方向上进行一系列分解,每块土壤的重金属分为 4 个相态——有机相、吸附相、矿物相以及溶液相,并且会受到 3 种输入输出方式(重金属输入、植物吸收以及淋溶过程)的影响。

此模型主要应用于某种特定的金属元素预测,模拟结果与测量结果可以有较高的拟合度,能为农田中重金属预测提供很好的技术支撑。例如,赵忠明等^[20]初次运用 STEM-profile 模型,通过分析污染物的输入、输出形态以及再生水灌溉农田对 Cd 产生的影响,以北京通州某农田 Cd 为研究对象,并对 Cd 含量进行实地监测,发现该模型模拟预测结果与实际测量结果的拟合度较高,并且得出 STEM-profile 模型模拟结果对再生水灌溉后农田中 Cd 的累积有较好的重现性。

此模型涉及到的动力学平衡方程式中输入参数包括有机相的矿化速率、水力动态弥散系数、沉淀速率常数、溶解速率常数等,但是在实际过程中,部分数据很难获取,在一定程度上阻碍了 STEM-profile 模型的应用,未来还需进一步提高该模型的普适性。

2.5 BP 神经网络预测模型

BP 神经网络具有强大的预测能力,是目前最具有代表性、应用最为广泛的神经网络^[21]。在过去几十年的研究中,BP 神经网络被广泛应用于不同的环境工程领域^{[22]、[23]51-52}。例如,王芬等^[24]运用 BP 神经网络研究四川某区土壤重金属加密插值;段宁等^[25]运用 BP 神经网络对铅酸蓄电池厂的地下水重金属浓度进行预测。

BP 神经网络预测模型基本原理是通过建立土壤的空间位置和各金属含量、污染程度之间复杂的非线性映射关系^[26],将经纬度、土壤酸碱度、有机质含量、阳离子交换量等因素作为输入量导入输入层,

将输入层数据导入隐含层进行数据算法处理,随后将重金属含量作为输出量传至输出层,将结果与预测值比较,若产生误差,则进行BP,调整权重函数,使输出误差达到最小,从而使结果更具有科学性^[27],最后将其输出值与目标值建立线性回归方程,相关系数越接近1,表明此模型预测精度越高^[28-29]。

BP神经网络模型监测成本和分析成本较低,在使用过程中可避免分析样品带来的化学污染问题,同时也可弥补因监测指标不足而使预测结果片面^[30],也有研究表明此模型的拟合度接近期望值,对土壤中重金属的模拟预测有着较高的预测精度^[31]。樊宁等^[32]利用BP神经网络模型,通过设置输入层、预测时间和预测模式等参数,以重金属Cd、Hg、Cr、Pb、As为研究对象,综合重金属的毒性、污染程度等各个方面因素,预测了燃煤电厂周边土壤中重金属浓度的变化,并对其累积情况进行相应评价。此外,杨娟等^[33]、王天巍等^[34]、张钰等^[23]^[54-56]利用BP神经网络模型对重金属污染的土壤进行研究,并证实了BP神经网络模型中非线性映射关系的可行性。但是此模型目前研究的重金属有限,因此未来研究中有必要将该模型研究范围进行扩展,提高其普适性。

2.6 灰色聚类分析

聚类分析是指在任何无先验知识的情况下,将一组数据的群聚结构按照样本间的距离和相似度进行分类^[35]。而灰色聚类法便是其中一种,该方法在土壤研究中应用最为广泛,可以提取土壤中重金属浓度超标的信息,将其作为评价依据,进一步预测土壤污染地区的环境质量状况。

灰色聚类分析法基本步骤如下:首先通过参考相关文献中的参数^[36-37]确定样本空间并构造矩阵;随后寻找灰色理论的白化函数,确定污染物权重、引入修正系数;用特定的计算方法进行分类,最后得到归纳聚类分析结果^[38]。若对白化函数进行优化,根据研究内容引入新的指标函数,便成为改进灰色聚类分析,能建立更完善的预测模型^[39]^[147-149]。

灰色聚类分析模型在识别性质相近的环境问题时具有很大的优势。但将传统灰色聚类分析法应用在土壤领域时,存在分辨率、信息利用率低、多因素的评价精度不高等问题。且传统灰色聚类分析法中白化函数所涉及到的范围过于狭窄,浓度较为分散,易丢失数据,因而导致结果偏于保守^[40]。比较之下,改进灰色聚类分析法更能综合体现土壤中多种

重金属联合作用。例如,郭绍英等^[39]^[147-149]根据马鞍山某重点矿区的土壤污染特点,以Hg、Zn、Cd、Cr、Pb、Cu为研究对象,通过含超标浓度赋权法的传统灰色聚类分析模型和含双因子权重赋权法的改进灰色聚类分析模型,分别对该矿区的土壤重金属的累积进行预测,验证了改进灰色聚类模型的实用性,为矿区土壤多种重金属联合作用下的累积预测提供了一定参考借鉴。此外,孙永亮^[41]也通过改进灰色聚类分析,对川西某铅锌矿土壤重金属Pb、Hg、As、Cr污染的10个监测点进行预测分析,得到了较理想的预测结果,为土壤中重金属污染防控提供了参考价值。

2.7 克里格插值法

克里格插值法是对采样点区域的变量半方差函数和某一范围内的原始数据进行线性计算,在采样点的分割间距范围内,根据采样点与待估样点空间和结构上的相互关系建立变异函数,对已测数据进行线性无偏最优化^[42]。这种方法最早被用来估算矿山中目标位置的样品值^[43]。后期也陆续在水质、土壤方面得到了广泛应用,目前在土壤方面更多应用于揭示空间相关规律和土壤中重金属预测。克里格插值法分为7类,场地特点不同,适用条件不同,选用方法也不同^[44]。

在克里格插值法中最关键的两个步骤为生成变异函数和协方差函数、预测未知点的值。权重函数的计算需在无偏差、最优化两大条件下进行^[45]。刘庚等^[46]研究了某蓄电池场地重金属Pb的空间分布,并比较了分区预测模型、反距离加权模型、克里格模型以及样条函数模型对重金属污染分布预测的影响差异,发现不同的插值方法和模型的预测结果均能反映出场地的总体污染变化趋势。克里格插值法中插值点的数量、空间变量的自身性质、插值点的位置均对插值精度存在一定的影响。并且插值方法不同,适用条件不同,预测结果的精度也不同。

2.8 光谱反演预测模型

目前已有大量研究利用高光谱和近红外光谱来探究土壤光谱与重金属含量之间的关系^[47-48],并通过光谱反演建立了土壤中重金属含量预测模型^[49-52],取得了良好的效果。反演预测模型使用流程如下:首先对采集土壤样品的光谱进行收集和预处理,然后利用连续投影算法(SPA)选取预处理后光谱数据的特征频率,最后可采用多元逐步回归、主成分回归、偏最小二乘法(PLS)、支持向量机(SVM)和BP神经网络等相关方法建立重金属含量

的反演预测模型,并通过预测集相关系数(R_p)、预测集均方根误差(RMSEP)、校正集相关系数(R_e)和校正集均方根误差(RMSEC)等参数对模型的预测结果进行评估,确定最佳预测模型。

李斌等^[53]采用太赫兹光谱技术,对土壤中重金属Pb含量进行反演预测,研究发现土壤中的Pb含量与对应的太赫兹吸收光谱有一定联系,并证明用太赫兹光谱反演预测模型研究土壤中重金属的含量变化具有可行性。在此基础上,李超等^[54]利用太赫兹光谱技术,对不同pH条件下的土壤中Pb含量的最佳反演预测模型进行了研究,并通过预测模型的评价参数进行评估。研究发现,pH=8.5的土壤样品最佳预测模型为SPA-PLS,其中 $R_p=0.9946$, $RMSEP=22.70\text{ mg/kg}$, $R_e=0.9977$, $RMSEC=14.52\text{ mg/kg}$ 。

通过在反演预测模型中使用SPA选取光谱的特征频率,不仅能代替原来的光谱进行建模,还可减少数据量,简化预测模型,提高预测模型精度,取得较好的预测效果。但是目前基于太赫兹光谱技术的土壤中重金属反演预测模型的研究相对较少,适用的重金属类型单一,并且样本数量还需增加,在今后的研究中还需进一步探索更为精准的适合其他重金属的反演预测模型。

3 影响预测模型和方法精度的因素

为准确预测土壤中重金属的变化趋势,依据研究区域的特点,选择合适的重金属累积预测模型尤为重要。而预测模型和方法的精度受很多因素影响。

3.1 参数来源

建立土壤中重金属累积预测模型关键在于输入参数的准确度。在实际应用中,参数取值多半是根据研究者个人经验、对文献中数据的统计拟合以及与国家相关标准导则相结合而获得,存在较大差异。此外,一部分参数取值与重金属在土壤中的界面过程、迁移转化过程以及地域地形等息息相关。例如,重金属在土壤中的对流、吸附、扩散、络合和沉淀等过程会极大影响土壤中重金属的输入量和土壤重金属浓度背景值;并且在实际工程中,往往会忽略重金属通过大气、水等途径进入土壤的含量;同时不同地区地形地貌也会影响重金属的输入量和输出量。参数输入值存在误差,模型的预测精度也会受到影响。

3.2 变量个数

在土壤中重金属累积预测模型建立过程中,通

常设置很多假设条件,假设条件的设置是为了减少参数变量的个数,简化土壤中重金属累积的净化过程。但在实际过程中,部分假设条件偏离实际,在建立预测模型时,参数变量的个数也多与个人所收集的资料有关,因此在一定程度上会影响模型的准确度。例如,累积量预测模型中有3个变量参数,分别为重金属的年输入量、重金属在土壤中的年残留率和土壤污染物的背景浓度;情景模拟预测模型中重金属年残留率、研究区土壤重金属累积加速度、土壤重金属累积速度、采样时所取土壤重金属含量和土壤背景值均为变量参数;此外,STEM-profile模型中,有机相的矿化速率、水力动态弥散系数、沉淀速率常数、溶解速率常数等参数都会随着研究区域和污染物的输入输出形态发生变化。模型中变量参数过多,会影响模型的准确度,进而影响土壤中重金属累积的预测结果。

3.3 研究区域的特征

研究区域的地形地势地貌、气象条件、地表径流等也会影响重金属累积预测模型准确度。例如,部分研究区域的地形情况复杂,采样难度较大,数据的获取容易存在误差;情景模拟预测中土壤重金属累积加速度、土壤重金属累积速度与研究区域的降水、地表径流量相关,当气象条件发生变化时,相关参数取值也随之变化,会直接影响模型的预测结果。此外,研究区域的土地利用方式不同,土壤的理化性质不同,重金属污染的种类不同,累积方式也不同,也会导致研究对象、适用模型及方法发生相应变化。例如,对于场地土壤,主要从人体健康角度出发,考虑企业周边的土壤污染物累积变化趋势,并结合场地土壤污染的特点进行预测;而对于农田土壤,主要从食品安全角度出发,考虑农作物中污染物的累积变化趋势,综合农用地的污染特点进行预测。

4 问题与展望

4.1 问题

由于当前土壤重金属累积预测模型的研究还处于起步阶段,其应用还存在不足之处。具体如下:

(1) 预测模型适用范围不够广。尽管很多研究者针对不同类型土壤中重金属累积预测模型开展了大量的研究,但土壤中一些关注度高的重金属如As、Pb、Hg等涉及到的累积预测模型较少,对建立完善的土壤重金属污染累积预测平台存在一定的局限性。

(2) 预测模型精度有待提高。目前更多的预测

模型偏向于数据的结果输出,但针对其模型预测结果与实际数据的相互验证的研究较少,模型的准确性和精密度还有待进一步明确。

(3) 预测模型的理论研究不够深入。由于土壤污染的复杂性,支撑预测模型的基础理论研究不够深入,部分模型只能定性预测土壤重金属污染的程度,缺乏与国家相关标准衔接的量化预测研究。

4.2 展望

(1) 开展预测模型理论基础研究。对土壤重金属累积预测模型的基础理论研究不足,无法获得更切合实际结果的预测模型,影响了预测模型的准确性,因此要加强预测模型基础研究。

(2) 提高预测模型适用性。在今后土壤中重金属累积预测模型的研究开发领域中,应针对不同类型土壤的理化性质开展不同适应模型的研究,提高其适用性,最大程度地为土壤质量预测预警系统服务。

(3) 加强预测模型结果实证研究。部分预测模型结果与监测数据不一致,为提高其精密度,应进一步加强预测模型的实证研究。在预测模型的应用中需要将模型与环境实际监测数据相结合,根据土壤污染背景数据,对其进行调整与修正。

参考文献:

[1] 陈优良,史琳,王兆茹.基于模糊数学的矿区土壤重金属污染评价——以信丰稀土矿区为例[J].有色金属科学与工程,2016,7(4):127-133.

[2] GAILEY F A, LLOYD O L. Gases and surface soils as monitors of atmospheric metal pollution in central Scotland[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1985, 24(1):1-18.

[3] PICHEL J, SAWYER H T, CZARNOWSKA K. Spatial and temporal distribution of metals in soils in Warsaw, Poland[J]. Environmental Pollution, 1997, 98(2):169-174.

[4] TAM N F Y, LIU W K, WONG M H, et al. Heavy metal pollution in roadside urban parks and gardens in Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 1987, 59:325-328.

[5] 高彦鑫,王夏晖,李志涛,等.我国土壤环境风险评估与预警机制研究[J].环境科学与技术,2015,38(增刊1):410-414.

[6] 李笑诺,丁寿康,陈卫平,等.土壤环境质量预警体系构建与应用[J].环境科学,2020,41(6):2834-2841.

[7] 李煜蓉.土壤环境质量评价与污染预测实例研究[D].长春:吉林大学,2010.

[8] 王斌.土壤重金属污染预测及其生态风险评价预警研究[D].保定:河北农业大学,2018.

[9] 吴春发.复合污染土壤环境安全预测预警研究[D].杭州:浙江大学,2008.

[10] 王纪华,沈涛,陆安祥,等.田块尺度上土壤重金属污染地统计分析及其评价[J].农业工程学报,2008,24(11):226-229.

[11] 秦元礼,张富贵,彭敏,等.云南省武定县土壤重金属地球化学分布特征及其来源浅析[J].地质与勘探,2020,56(3):540-

550.

[12] 张健琳,瞿明凯,陈剑,等.中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析[J].环境科学,2021,42(9):4414-4421.

[13] 刘乃瑜,马小凡,谢忠雷,等.长春市城市土壤中重金属元素的积累及其微生物特性研究[J].吉林大学学报(地球科学版),2004,34(增刊1):134-138.

[14] 郑雄伟,严向军,郑国权.湖北省钟祥市竹皮河污灌区土壤重金属 Cd 和 As 污染预测探讨[J].资源环境与工程,2018,32(1):61-67.

[15] 薛强.江西德兴铜矿重金属环境质量演化与预警模型研究[D].成都:成都理工大学,2013.

[16] 杨忠平,卢文喜,龙玉桥,等.长春市城区土壤重金属污染趋势预测预警[J].城市环境与城市生态,2010,23(3):1-4.

[17] 燕玉超.基于 GIS 的渭北旱塬土壤重金属污染评价与变化趋势模拟[D].西安:陕西师范大学,2016.

[18] 郭志明,韩震,王浩宇,等.气源性重金属污染物在土壤中的累积效果以及影响预测分析[J].环境与可持续发展,2015,40(5).

[19] ZHAO C, YANG J, ZHENG Y, et al. Effects of environmental governance in mining areas: the trend of arsenic concentration in the environmental media of a typical mining area in 25 years[J]. Chemosphere, 2019, 235:849-857.

[20] 赵忠明,陈卫平,焦文涛,等.再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究[J].环境科学,2012,33(12):4115-4120.

[21] BASHEER I A, HAJMEER M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application[J]. Journal of Microbiological Methods, 2000, 43(1):3-31.

[22] PEREZ R R, CASTRO J, JORQUER H, et al. Air-pollution modelling in an urban area: correlating turbulent diffusion coefficients by means of an artificial neural network approach[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(1):109-125.

[23] 张钰,王让会,李成.基于 BP 神经网络的表层土壤重金属分布模拟[J].安全与环境工程,2014,21(2).

[24] 王芬,彭国照,蒋锦刚,等.基于双层神经网络与 GIS 可视化的土壤重金属污染评价[J].农业工程学报,2010,26(4):162-168.

[25] 段宁,杨思言,魏婉婷.基于 BP 神经网络的铅酸蓄电池厂地下水重金属浓度预测[J].环境科学与技术,2016,39(1):194-198.

[26] 胡超华.论 ArcGIS 在土壤重金属区域评价中的应用[J].科协论坛,2012(10):108-109.

[27] LI Y, LI C K, TAO J J, et al. Study on spatial distribution of soil heavy metals in Huizhou City based on BP-ANN modeling and GIS[J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 10:1953-1960.

[28] JIA Z Y, ZHOU S L, SU Q L, et al. Comparison study on the estimation of the spatial distribution of regional soil metal(loid)s pollution based on Kriging interpolation and BP neural network[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 15(1):34.

[29] 施彦,韩力群,廉小亲.神经网络设计方法与实例分析[M].北京:北京邮电大学出版社,2009.

[30] 范俊楠,张钰,贺小敏,等.基于 BP 神经网络的重点行业企业周边土壤重金属污染预测及评价[J].华中农业大学学报,2019,38(4):55-62.

[31] 李杨,李海东,施卫省,等.基于神经网络的土壤重金属预测及生态风险评价[J].长江流域资源与环境,2017,26(4):591-597.

[32] 樊宁,崔云霞,彭月,等.基于BP神经网络的燃煤电厂周围土壤重金属浓度预测及评价[J].环境科技,2018,31(2):52-56.

[33] 杨娟,王昌全,李冰,等.基于BP神经网络的城市边缘带土壤重金属污染预测——以成都平原土壤Cd为例[J].土壤学报,2007,44(3):430-436.

[34] 王天巍,蔡崇法,李朝霞,等.道路边际土壤重金属分布格局的神经网络模拟——以现代黄河三角洲为例[J].生态学报,2009,29(6):3154-3162.

[35] 付大友,袁东.聚类分析在土壤研究中的应用[J].四川理工学院学报(自然科学版),2005,18(2):66-72.

[36] 丁进宝,程永平.土壤环境质量评价中的宽域灰色聚类法[J].农业环境科学学报,1993,12(4):187-190.

[37] 黄彩霞,张江山,李小梅.宽域灰色聚类法在土壤环境质量评价中的应用[J].环境科学导刊,2009,28(4):61-64.

[38] 张惠,陈敏,董聪慧.宽域灰色聚类法在减量用地复垦场地土壤环境质量评价中的应用[J].上海国土资源,2018,39(1):85-87,98.

[39] 郭绍英,林皓,谢好,等.基于改进灰色聚类法的矿区土壤重金属污染评价[J].环境工程,2017,35(10).

[40] 汪涛,张继,吴琳丽,等.基于改进灰色聚类法的城市道路环境空气质量综合评价[J].环境工程,2009,27(2):38-41,57.

[41] 孙永亮.基于灰色理论的川西某县某铅锌矿土壤重金属污染影响预测研究[D].成都:西南交通大学,2014.

[42] 邓朗妮,黄静怡,刘晓凤,等.优化后的克里格空间插值法在土方平衡中的应用[J].土木工程与管理学报,2019,36(2):53-60.

[43] CRESSIE N.The origins of Kriging [J].Mathematical Geology,1990,22(3):239-252.

[44] 陶美霞,陈明,杨泉,等.GIS在土壤重金属污染评价和安全预警的应用[J].有色金属科学与工程,2017,8(6):92-97.

[45] 陈欢欢.分形克里格插值的原理、方法及应用——以紫金山矿区矿山储量计算为例[D].武汉:中国地质大学,2008.

[46] 刘庚,牛俊杰,张朝,等.某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属Pb空间分布预测研究[J].环境科学,2014,35(12):4712-4719.

[47] SUN W,ZHANG X,SUN X,et al.Predicting nickel concentration in soil using reflectance spectroscopy associated with organic matter and clay minerals[J].Geoderma,2018,327:25-35.

[48] SHI T Z,WANG J J,CHEN Y Y,et al.Improving the prediction of arsenic contents in agricultural soils by combining the reflectance spectroscopy of soils and rice plants [J].International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation,2016,52:95-103.

[49] SUN W C,ZHANG X.Estimating soil zinc concentrations using reflectance spectroscopy [J].International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation,2017,58:126-133.

[50] LIU Y L,CHEN Y Y.Feasibility of estimating Cu contamination in floodplain soils using VNIR spectroscopy - a case study in the Le'an river floodplain,China [J].Soil and Sediment Contamination,2012,21(8):951-969.

[51] 陈元鹏,张世文,罗明,等.基于高光谱反演的复垦区土壤重金属含量经验模型优选[J].农业机械学报,2019,50(1):170-179.

[52] 张秋霞,张合兵,刘文锴,等.高标准基本农田建设区域土壤重金属含量的高光谱反演[J].农业工程学报,2017,33(12):230-239.

[53] 李斌,赵春江.基于太赫兹光谱的土壤重金属铅含量检测初步

研究[J].农业机械学报,2016,47(增刊1):291-296.

[54] 李超,李斌,张丽琼,等.不同pH值土壤中铅含量的太赫兹光谱反演建模研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(8):2397-2402.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2021-03-01)

(上接第32页)

化能为49.67 kJ/mol,有晶种介导时为40.35 kJ/mol.

实际废水在运行过程中存在许多干扰因素,如纸机运行情况、其他药剂投加情况等。但中试试验结果显示晶种回流可以强化钙去除,药剂成本可降低15%,为实际应用提供了数据支持,实际工程应用情况也验证了晶种回流可以强化钙去除这一结论。

参考文献:

[1] 中国造纸协会.中国造纸工业2017年度报告[J].中国造纸,2018,37(5):77-84.

[2] 中国造纸协会.中国造纸工业2019年度报告[J].中华纸业,2020,41(11):16-26.

[3] 赵瑾,王文华,曹军瑞,等.氟化物沉淀法净化工业硫酸锰液中的钙和镁[J].工业水处理,2019,39(11):77-81.

[4] 何婷婷,钱磊,崔静贤,等.氟化法深度脱除工业硫酸锰中钙镁的研究[J].有色金属(冶炼部分),2018(7):1-4.

[5] THOMPSON G,SWAIN J,KAY M,et al.The treatment of pulp and paper mill effluent:a review [J].Bioresource Technology,2001,77(3):275-286.

[6] 陈逸帆,张弛,王书月,等.生物矿化促进造纸废水好氧除钙的技术研究[J].环境科学学报,2020,40(3):922-929.

[7] 王双飞.造纸废水资源化和超低排放关键技术及应用[J].中国造纸,2017,36(8):51-59.

[8] 蒋健翔,次新波,万先凯,等.厌氧内循环工艺在废纸造纸废水处理中的应用[J].工业水处理,2010,30(11):89-92.

[9] DU H,AMSTAD E.Water:how does it influence the CaCO₃ formation? [J].Angewandte Chemie International Edition,2020,59(5):1798-1816.

[10] 张小霓,于萍,罗运柏.溶液电导率法对碳酸钙结晶动力学的研究[J].应用化学,2004,21(2):187-191.

[11] LIU Q X,XU W C.Study on cationic starch graft copolymer in papermaking wastewater treatment [J].Advanced Materials Research,2012,356/357/358/359/360:1990-1993.

[12] 马在强.碳酸钙晶型调控及机理研究[D].大庆:东北石油大学,2019.

[13] DAS P,SINGH K.Broad-spectrum contaminant removal from water using sustainable pressure assisted osmosis [J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9(1):104594.

[14] 张辉.化学沉淀法去除造纸废水钙污染物的工艺研究[D].杭州:浙江大学,2020.

[15] LANGERAK E,HAMELERS H,LETTINGA G.Influent calcium removal by crystallization reusing anaerobic effluent alkalinity[J].Water Science and Technology,1997,36(6/7):341-348.

[16] TONKO C M,KIRALY A,MIZSEY P,et al.Limitation of hardness from thermal water by means of nanofiltration [J].Water Science and Technology,2013,67(9):2025-2032.

编辑:胡翠娟 (收稿日期:2021-09-22)