



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112102895 B

(45) 授权公告日 2024.01.26

(21) 申请号 202010943708.6
 (22) 申请日 2020.09.09
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112102895 A
 (43) 申请公布日 2020.12.18
 (66) 本国优先权数据
 202010464244.0 2020.05.27 CN
 (73) 专利权人 北京师范大学
 地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
 19号
 (72) 发明人 李迎霞 冯嘉申 宋宁宁
 (74) 专利代理机构 北京中海智圣知识产权代理
 有限公司 11282
 专利代理师 梁庆丰
 (51) Int. Cl.
 G16C 20/10 (2019.01)
 G16C 10/00 (2019.01)
 G01N 30/02 (2006.01)
 G01N 30/88 (2006.01)
 (56) 对比文件
 AU 2020101615 A4,2020.09.10
 CN 105158353 A,2015.12.16

CN 105654236 A,2016.06.08
 CN 106650020 A,2017.05.10
 CN 108008048 A,2018.05.08
 CN 109187288 A,2019.01.11
 CN 109992857 A,2019.07.09
 CN 110335645 A,2019.10.15
 CN 110910011 A,2020.03.24
 CN 1896459 A,2007.01.17
 US 2018292302 A1,2018.10.11
 Jiashen Feng 等.Differential analysis of FA-NNC,PCA-MLR,and PMF methods applied in source apportionment of PAHs in street dust.《Environment monitoring and assessment》.2020,第192卷727.1-727.11.
 Jiashen Feng 等.Source apportionment of PAHs in road sediments by CMB models: considering migration loss process.《Desalination and water treatment》.2020,第200卷422-431. (续)

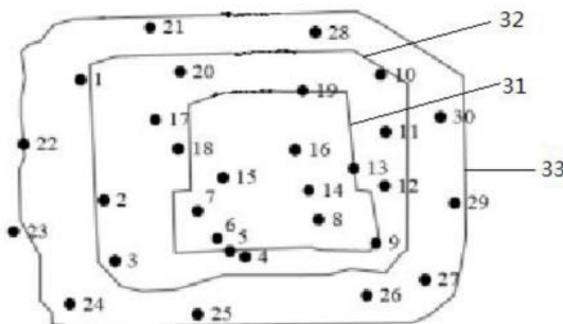
审查员 高婕

权利要求书4页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称
 一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法

(57) 摘要
 本发明涉及一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,包括以下主要步骤:步骤1,在设置的样点采集道路沉积物样品;步骤2,采用气相色谱-质谱联用仪GC/MS测定样品中多种多环芳烃的含量浓度及检测限,以建立描述样点-多种多环芳烃含量的受体矩阵C及不确定性矩阵U;步骤3,建立多环芳烃源的源成分谱库矩阵S;本发明所述方法能够为环境管理部门制定区域多环芳烃污染控制对策提供技术支

持,使环境管理部门面对道路多环芳烃污染问题时,能够通过完整的源解析方法迅速识别污染源,从而进行有效污染防控。



CN 112102895 B

[接上页]

(56) 对比文件

D. Karail 等.Kinetic behavior of non-volatile PAHs associated with urban aerosol.《Air quality, atmosphere and health》.2018,第11卷825-833.

Yingxia Li 等.Quantitative assessment and source apportionment of metal pollution in soil along Chao river.《Desalination and water treatment》.2013,第51卷4010-4018.

景毅.源成分谱替代与受体数据扩展的方法及在兰州市PM10源解析中的应用.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2014,(第10期),B027-386.

Yonghong Zou 等.Problems in the fingerprints based polycyclic aromatic hydrocarbons source apportionment analysis and a practical solution.《Environmental pollution》.2015,第205卷394-402.

1. 一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤1,在设置的样点采集道路沉积物样品;

步骤2,采用气相色谱-质谱联用仪GC/MS测定样品中多种多环芳烃的含量浓度及检测限,以建立描述样点-多种多环芳烃含量的受体矩阵C及不确定性矩阵U,受体矩阵C如以下公式(1)所示:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & C_{ij} & \vdots \\ C_{m1} & \cdots & \ddots & C_{mn} \end{bmatrix} \dots (1),$$

公式(1)中:横行为同一个样品中不同多环芳烃的浓度,纵列为不同样品中同一种多环芳烃的浓度,如一共采集到m个样品,分析n种多环芳烃, C_{ij} 即为第i个样品中第j种多环芳烃的浓度;

不确定性矩阵U如以下公式(2)所示:

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1n} \\ U_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & U_{ij} & \vdots \\ U_{m1} & \cdots & \ddots & U_{mn} \end{bmatrix} \dots (2),$$

公式(2)中: U_{ij} 即为第i个样品中第j种多环芳烃存在的不确定性;

不确定性矩阵U中元素 U_{ij} 生成方法如以下公式(3)所示:

$$\begin{cases} U_{ij} = \frac{5}{6} MDL_j \text{ (当 } C_{ij} \leq MDL_j \text{)} \\ U_{ij} = \sqrt{(RSD_j \times C_{ij})^2 + MDL_j^2} \text{ (当 } C_{ij} > MDL_j \text{)} \end{cases} \dots (3),$$

公式(3)中: U_{ij} 为第i个样品中第j种多环芳烃的不确定性, MDL_j 为第j种多环芳烃的检测限, C_{ij} 为第i个样品中第j种多环芳烃的浓度, RSD_j 为第j种多环芳烃的相对标准误差;

步骤3,建立多环芳烃源的源成分谱库矩阵S;

步骤4,利用正定矩阵因子分解方法PMF,将受体矩阵C及不确定性矩阵U输入模型EPA-PMF中;

步骤5,设定参数并进行运算后,将从EPA-PMF计算得出表示源成分含义的矩阵F与表示源贡献率的矩阵G;

步骤6,对所述源成分谱库内的源谱S模拟不同时间序列的光化学伪一级反应,获得时间序列上的模拟迁移转化过程后的源成分谱反应矩阵 S_t ,反应公式为以下公式(10):

$$\ln[PAH_j/PAH_{j0}] = -k \times t \dots (10),$$

公式(10)中: PAH_{j0} 为第j种污染物的原始浓度,即为源谱库矩阵S中的 S_{kj} , PAH_j 为经过t时间的光化学反应后该第j种多环芳烃的浓度,这些浓度组合成为已模拟反应源成分谱组成的反应矩阵 S_t ,k为反应系数,不同的多环芳烃k取值不同,k值为0.0072-0.012;

耦合的迁移转化过程设置一定时间序列产生模拟迁移转化过程节点,设置时间序列不少于48小时,即计算出公式(10)中: $t=0, t_1, t_2, \dots, 48, t_n, \dots$ 一系列的PAH_j值;

步骤7,将全时间序列上的模拟迁移转化全部源成分谱 S_t 与解析出的载荷矩阵F中的各行向量利用余弦相似法判断其相似性,选取对于解析出的源谱而言相似度最高的源成分种类作为识别出的源谱类型,结合因子得分矩阵G,获得研究区域内各个道路沉积物样本中多环芳烃的来源及贡献率,余弦相似法判断其相似性方法是:一一比较迁移转化过程节点上反应矩阵 S_t 与解析出的载荷矩阵F,选取余弦相似度最高的一组作为源成分含义的判定依据;余弦相似法判断依据于如下公式(11):

$$\text{余弦相似度} = \frac{A \cdot B}{\|A\| \cdot \|B\|} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i B_i}{\sqrt{\sum_{j=1}^n A_j^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n B_j^2}} \dots\dots (11),$$

公式(11)中:A、B分别为所比较实测源成分谱向量,即源成分矩阵 S_t 中各行向量和解析出的源成分谱向量即矩阵F中的行向量,n为向量维度,表示污染物的种类数, A_j 和 B_j 分别为两源谱中第j种污染物的浓度,余弦相似度越大表示两源谱越相似,最大为1,即为向量完全重合。

2.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤1所述设置的样点采用网格化均匀布点:

步骤1.1,根据道路状况设置样点,在设置的样点进行道路沉积物的样品采集;

步骤1.2,对设置的样点,采用网格化均匀布点的方式,在道路上设置多于所分析的多环芳烃种类数目的样点;

步骤1.3,对采集道路沉积物样品采用清扫刷具在机动车道边缘距离路缘石0.5m宽度范围内,至少清扫三次,以获得最大量的包括各粒径颗粒的清扫表面沉积物;

步骤1.4,将采集的道路沉积物样品使用铝箔片覆盖、密封于聚乙烯塑料袋中,再放入装有冰袋的采样箱中,冷藏状态下带回实验室在-20℃下冷冻保存,每个存留样品质量需在300g以上,以满足道路沉积物样品的均匀性和实验检测的用量;

步骤1.5,将采集到的道路沉积物样品经干燥处理后,过500μm孔径的筛子以去除植物残体、砂石及杂质,于冷藏状态下避光保存备用。

3.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤2所述多环芳烃(PAHs)包括:芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(IND)、苯并(ghi)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DbA)。

4.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤3所述多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon,PAHs)包括:芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(IND)、苯并(ghi)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DbA)。

5.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤3所述建立多环芳烃源的源成分谱库S的方法是:通过自行采集多环芳烃污染源样品进行检测,获取潜在污染源中多环芳烃污染物浓度比例,获取的多环芳烃的种类需与

受体矩阵的多环芳烃种类一致,多环芳烃源的源成分谱库矩阵S如公式(4)所示:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & S_{kj} & \vdots \\ S_{p1} & \cdots & \ddots & S_{pn} \end{bmatrix} \dots\dots (4),$$

公式(4)中:如收集到p种污染源的多环芳烃浓度,每种样品都检测和受体矩阵C、不确定性矩阵U相同种类的n种多环芳烃, S_{kj} 即为第k种污染源中第j种多环芳烃的浓度。

6.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤4所述EPA-PMF模型的运行包括:用伪随机方法生成因子得分矩阵G和载荷矩阵F的乘积,使得乘积近似于受体矩阵C,然后经最小二乘法迭代过程,使得因子得分矩阵G和载荷矩阵F的乘积与受体矩阵C之间的差值矩阵E尽可能小,同时对因子得分矩阵G和载荷矩阵F进行非负约束,其中,受体矩阵C的关系如公式(5)所示:

$$C=GF+E\dots\dots (5),$$

在上式(5)中,使得差值矩阵E尽可能小的最小二乘法迭代过程为:建立目标函数Q(E),求目标函数Q(E)的极小值,当Q(E)多次迭代后发生收敛到达极小值时,即视为根据公式(5)所求得因子得分矩阵G和载荷矩阵F能够分别代表各污染源的贡献和各污染源的含义,目标函数Q(E)的建立方式如公式(6)所示:

$$\text{Min}(Q(E)) = \text{Min}(\sum_i \sum_j (e_{ij}/U_{ij})^2) \dots\dots (6),$$

公式(6)中: U_{ij} 为公式(2)中的不确定性矩阵U第i行第j列的元素,即为第j个样品中第i种多环芳烃存在的不确定性,计算方法见公式(3), e_{ij} 为公式(5)中差值矩阵E第i行第j列的元素。

7.按照权利要求1所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,其特征在于,步骤5所述参数的确定方法为,输入潜在可能的因子数量,本申请确定为2-7个,对模拟值矩阵C'和受体矩阵C中的对应列向量中的元素进行一一对应的一元线性回归,如以下公式(7)-(9)所示:

$$C'=GF\dots\dots (7),$$

$$\widehat{C}_{ij} = a_j C'_{ij} + b_j \dots\dots (8),$$

$$r^2_j = \frac{(\sum_{i=1}^m (C'_{ij} - \overline{C'_j})(C_{ij} - \overline{C_j}))^2}{\sum_{i=1}^m (C'_{ij} - \overline{C'_j})^2 \sum_{i=1}^m (C_{ij} - \overline{C_j})^2} \dots\dots (9),$$

公式(7)中:C'为模拟值矩阵,是因子得分矩阵G和载荷矩阵F的乘积;

公式(8)为根据模拟值矩阵C'和受体矩阵C求出一元一次方程, \widehat{C}_{ij} 为与自变量取值 C'_{ij} 对应的因变量, C'_{ij} 为模拟值矩阵C'中第i行第j列的元素,其中 a_j 和 b_j 为根据公式(8)求出的第j种污染物对应的一元一次函数的斜率和截距;

公式(9)中: r^2_j 为第j种污染物对应的回归系数, C'_{ij} 和 C_{ij} 分别为模拟值矩阵C'和受体

矩阵C中第i行第j列的元素, $\overline{c'_j}$ 和 $\overline{c_j}$ 分别为模拟值矩阵C'和受体矩阵C中第j列元素,也就是第j种污染物的均值;

分析12种多环芳烃污染物各自对应的一元一次回归方程的斜率 a_j 、截距 b_j 和回归系数 r^2_j 大小,比较输入不同因子数量时这些值的范围以决定适合的因子数量,参考标准为,当多环芳烃对应的斜率 a_j 都在范围[0.9, 1.1]区间内,截距 b_j 都在[-0.1, 0.1]区间内,回归系数 r^2_j 都大于0.85,则认为选择的因子数量在合理范围内。

一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污染源解析技术领域,具体涉及一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法。

背景技术

[0002] 随着人类大量开发与利用地球上的自然资源,对水体、土壤、大气、环境等产生了严重影响,如何防范、改善多环芳烃污染源对人类赖以生存的生产、生活环境,已经提到了重要议事日程上。目前对污染源解析注重两方面,其一是注重判断出环境介质中主要污染物的来源类型,称为污染源识别(source identification);其二是在源识别的基础上,定量计算各类污染源的贡献大小,称为污染源解析(source apportionment)。环境污染物的源解析是污染控制的基础。污染源解析是研究污染源对围环境污染的影响和作用的一种方法。

[0003] 但是,目前对于耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃污染源的解析缺乏深入细致有针对性的研究。现有的源解析中,经常会出现搜集到的源成分谱数据和经因子分解获得的源成分谱数据不一致的问题,会对污染物来源判定产生显著的不确定性。而近年来通过对污染物来源判定的相关研究表明,多环芳烃吸附于颗粒上在大气中迁移时,会受到大气中的氧化自由基及光照的影响,发生光化学转化过程转变为其他化合物,这正是多环芳烃在迁移中发生衰减转化的主要因素。同时,不同的多环芳烃在同一反应条件下,反应的速率不同,这就是造成上述已知源成分谱数据与计算出的源成分谱数据无法对应的原因之一。所以将迁移转化过程中的光化学伪一级反应耦合进源解析模型中将会显著提高结果的准确性。

[0004] 在现有专利技术中例如CN110335645A公开了一种对水体中多环芳烃污染源的解析方法,其首先利用奇异值因子分解提取出水体中多环芳烃污染源数据库中主成分因子个数;再利用基于加权最小二乘法进行因子分解并通过非负约束最小平方和因子旋转实现非负约束因子旋转,提取出具有非负特性的因子荷载矩阵和因子得分矩阵;基于污染源谱的因子荷载月识别当成多参数模式的识别问题,应用朴素贝叶斯方法进行多环芳烃污染源的识别;最后利用识别好的分类模型实现因子荷载的污染源贡献率的计算,实现特征污染物的源解析。本发明的污染源解析方法可实现对水体中多环芳烃污染源数据的准确解析,同时提高了解析速率。

[0005] 又例如,专利申请号CN2016102205598.7公开了多环芳烃污染源解析方法,具体步骤是:步骤1,确定多环芳烃污染源的调查区域;步骤2,在调查区域内开展多环芳烃污染源调查,调查过程包括:基础资料收集;(2)实地调查;(3)数据处理与分析;(4)多环芳烃污染物的选取及各监测信息数据库建立;步骤3,在多环芳烃污染源调查结果的基础上,分析不同情况下污染源对环境的影响,判定影响调查区域的主要多环芳烃污染源;不同情况包括:(1)单个污染源位于环境敏感点,(2)识别各类排放源的多环芳烃特征标识物,建立能反映污染源排放特征的多环芳烃源指纹谱;步骤5,应用快速聚类方法进行污染源的识别,采用

Matlab软件编程,实现计算机对污染源之间的比较;所述的应用快速聚类方法进行污染源的识别,包括:第一步,预处理及初始化;第二步,输出训练样本对;步骤6,构建基于快速聚类分析的化学质量平衡源解析方法,包括:应用快速聚类分析算法进行污染源的识别分类及应用化学质量平衡方法进行污染源计算步骤。

[0006] 再如,中国专利申请号2013107221931.6公开了一种水体中多环芳烃的生态风险确定方法,属于生态风险确定领域。其步骤为:步骤1,筛选区域内水生态系统的代表性物种;步骤2,获得苯并a芘的毒性数据;步骤3,计算保护水生态系统中95%物种的苯并a芘浓度值HC5;步骤4,采样测定多环芳烃污染物种类及其相应的环境浓度,并分析各种多环芳烃的浓度分布特征;步骤5,计算特定多环芳烃类污染物的生态风险商值RQi;步骤6,计算总生态风险商值RQt,明确具体的生态风险。本发明可分析多环芳烃污染物所引发的潜在风险是否可接受,并判断水体生态风险总体水平是否应加以控制,为水生态系统的保护、多环芳烃污染控制措施的制定等提供科学依据。

[0007] 总之,在迄今公开的现有技术及现有专利文献中,没有提出一种针对道路沉积物的考虑迁移转化过程的多环芳烃污染来源解析方法。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供一种耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法。

[0009] 本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法包括以下步骤:

[0010] 步骤1.在设置的样点采集道路沉积物样品;

[0011] 步骤2.采用气相色谱-质谱联用仪GC/MS测定样品中多种多环芳烃的含量浓度及检测限,以建立描述样点-多种多环芳烃含量的受体矩阵C及不确定性矩阵U;

[0012] 步骤3.建立多环芳烃源的源成分谱库矩阵S;

[0013] 步骤4.利用正定矩阵因子分解方法(PMF),将受体矩阵C及不确定性矩阵U输入模型EPA-PMF中;

[0014] 步骤5.设定参数并进行运算后,将从EPA-PMF计算得出表示源成分含义的矩阵F(又称载荷矩阵)与表示源贡献率的矩阵G(又称因子得分矩阵);

[0015] 步骤6.对所述源成分谱库内的源谱S模拟不同时间序列的光化学伪一级反应,获得时间序列上的模拟迁移转化过程后的源成分谱反应矩阵 S_t ;

[0016] 步骤7.将全时间序列上的模拟迁移转化全部源成分谱 S_t 与解析出的载荷矩阵F中的各行向量利用余弦相似法判断其相似性,选取对于解析出的源谱而言相似度最高的源成分种类作为识别出的源谱类型,结合因子得分矩阵G,获得研究区域内各个道路沉积物样本中多环芳烃的来源及贡献率。

[0017] 进一步的,步骤1所述设置的样点采用网格化均匀布点:

[0018] 步骤1.1,根据道路状况设置样点,在设置的样点进行道路沉积物的样品采集;

[0019] 步骤1.2,对设置的样点,采用网格化均匀布点的方式,在道路上设置多于所分析的多环芳烃种类数目的样点;

[0020] 步骤1.3,对采集道路沉积物样品采用清扫刷具在机动车道边缘距离路缘石0.5m宽度范围内,至少清扫三次,以获得大量的包括各粒径颗粒的清扫表面沉积物;

[0021] 步骤1.4,将采集的道路沉积物样品使用铝箔片覆盖、密封于聚乙烯塑料袋中,再放入装有冰袋的采样箱中,冷藏状态下带回实验室在-20℃下冷冻保存;每个存留样品质量需在300g以上,以满足道路沉积物样品的均匀性和实验检测的用量;

[0022] 步骤1.5,将采集到的道路沉积物样品经干燥处理后,过500 μm 孔径的筛子以去除植物残体、砂石及杂质,于冷藏状态下避光保存备用。

[0023] 进一步的,步骤2所述多环芳烃(PAHs)包括:芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(IND)、苯并(ghi)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DbA)。

[0024] 进一步的,步骤1所述受体矩阵C如以下公式(1)所示:

$$[0025] \quad C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & C_{ij} & \vdots \\ C_{m1} & \cdots & & C_{mn} \end{bmatrix} \dots\dots (1),$$

[0026] 公式(1)中:横行为同一个样品中不同多环芳烃的浓度,纵列为不同样品中同一种多环芳烃的浓度,如一共采集到m个样品,分析n种多环芳烃, C_{ij} 即为第i个样品中第j种多环芳烃的浓度;

[0027] 所述不确定性矩阵U如以下公式(2)所示:

$$[0028] \quad U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1n} \\ U_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & U_{ij} & \vdots \\ U_{m1} & \cdots & & U_{mn} \end{bmatrix} \dots\dots (2),$$

[0029] 公式(2)中: U_{ij} 即为第i个样品中第j种多环芳烃存在的不确定性。

[0030] 进一步的,步骤2所述的不确定性矩阵U中元素 U_{ij} 生成方法如以下公式(3)所示:

$$[0031] \quad \begin{cases} U_{ij} = \frac{5}{6} \text{MDL}_j \text{ (当 } C_{ij} \leq \text{MDL}_j \text{)} \\ U_{ij} = \sqrt{(\text{RSD}_j \times C_{ij})^2 + \text{MDL}_j^2} \text{ (当 } C_{ij} > \text{MDL}_j \text{)} \end{cases} \dots\dots (3),$$

[0032] 公式(3)中: U_{ij} 为第i个样品中第j种污染物的不确定性, MDL_j 为第j种污染物的检测限, C_{ij} 为第i个样品中第j种污染物的浓度, RSD_j 为第j种污染物的相对标准误差。

[0033] 进一步的,步骤3所述多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon,PAHs)是:芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(IND)、苯并(ghi)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DbA)。

[0034] 进一步的,步骤3所述建立多环芳烃源的源成分谱库S的方法为,通过自行采集多环芳烃污染源样品进行检测,获取潜在污染源中多环芳烃污染物单位含量或污染物浓度比例,获取到的多环芳烃的种类需与受体矩阵的多环芳烃种类一致,多环芳烃源的源成分谱库矩阵S如公式(4)所示:

$$[0035] \quad S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & S_{kj} & \vdots \\ S_{p1} & \cdots & & S_{pn} \end{bmatrix} \dots\dots (4),$$

[0036] 公式(4)中:如收集到p种污染源的多环芳烃浓度,每种样品都检测和受体矩阵C、不确定性矩阵U相同种类的n种多环芳烃, S_{kj} 即为第k种污染中第j种多环芳烃的浓度。

[0037] 进一步的,步骤4所述PMF模型的运行原理为,用伪随机方法生成源成分(因子得分矩阵)G和载荷矩阵F的乘积,使得乘积近似于受体矩阵C,然后经最小二乘法迭代过程,使得因子得分矩阵G和载荷矩阵F的乘积与受体矩阵C之间的差值矩阵E尽可能小,同时对因子得分矩阵G和载荷矩阵F进行非负约束,其中,受体矩阵C的关系如公式(5)所示:

$$[0038] \quad C = GF + E \dots\dots (5)$$

[0039] 使得差值矩阵E尽可能小的最小二乘法迭代过程为,建立目标函数Q(E),求目标函数Q(E)的极小值,当Q(E)多次迭代后发生收敛到达极小值时,即认为根据公式(5)所求得的因子得分矩阵G和载荷矩阵F能够分别代表各污染源的贡献和各污染源的含义,目标函数Q(E)的建立如以下公式(6)所示:

$$[0040] \quad \text{Min}(Q(E)) = \text{Min}(\sum_i \sum_j (e_{ij}/U_{ij})^2) \dots\dots (6),$$

[0041] 公式(6)中: U_{ij} 为公式(2)中的不确定性矩阵U第i行第j列的元素,即为第j个样品中第i种多环芳烃存在的不确定性,计算方法见公式(3), e_{ij} 为公式(5)中差值矩阵E第i行第j列的元素。

[0042] 进一步的,步骤5所述因子数量参数的确定方法为,输入潜在可能的因子数量(本申请确定为2-7个,根据实际需要能够自行调整),对模拟值矩阵C'和受体矩阵C中的对应列向量中的元素(即不同样点的同种多环芳烃对应值)进行一一对应的一元线性回归,如以下公式(7)-(9)所示:

$$[0043] \quad C' = GF \dots\dots (7),$$

$$[0044] \quad \widehat{C}_{ij} = a_j C'_{ij} + b_j \dots\dots (8),$$

$$[0045] \quad r_j^2 = \frac{(\sum_{i=1}^m (C'_{ij} - \overline{C}'_j)(C_{ij} - \overline{C}_j))^2}{\sum_{i=1}^m (C'_{ij} - \overline{C}'_j)^2 \sum_{i=1}^m (C_{ij} - \overline{C}_j)^2} \dots\dots (9),$$

[0046] 公式(7)中:C'为模拟值矩阵,是因子得分矩阵G和载荷矩阵F的乘积;

[0047] 公式(8)为根据模拟值矩阵C'和受体矩阵C求出的一元一次方程, \widehat{C}_{ij} 为与自变量取值 C'_{ij} 对应的因变量, C'_{ij} 为模拟值矩阵C'中第i行第j列的元素,其中 a_j 和 b_j 为根据公式(8)求出的第j种污染物对应的一元一次函数的斜率和截距;

[0048] 公式(9)中: r_j^2 为第j种污染物对应的回归系数, C'_{ij} 和 C_{ij} 分别为模拟值矩阵C'和受体矩阵C中第i行第j列的元素, \overline{C}'_j 和 \overline{C}_j 分别为模拟值矩阵C'和受体矩阵C中第j列元素,也就是第j种污染物的均值;

[0049] 通过分析12种多环芳烃污染物各自对应的一元一次回归方程的斜率 a_j 、截距 b_j 和

回归系数 r_j^2 大小,比较输入不同因子数量时这些值的范围以决定适合的因子数量,参考标准为,当大多数多环芳烃对应的斜率 a_j 都在范围[0.9, 1.1]区间内,截距 b_j 都在[-0.1, 0.1]区间内,回归系数 r_j^2 都大于0.85,则认为选择的因子数量在合理范围内。

[0050] 进一步的,步骤6所述耦合迁移转化过程为光化学伪一级反应,反应原料为源起始处多环芳烃源成分谱,反应公式为以下公式(10):

$$[0051] \quad \ln[\text{PAH}_j/\text{PAH}_{j0}] = -k \times t \dots\dots (10)$$

[0052] 公式(10)中: PAH_{j0} 为第j种污染物的原始浓度,即为源谱库矩阵S中的 S_{kj} , PAH_j 为经过t时间的光化学反应后该第j种多环芳烃的浓度,这些浓度组合成为已模拟反应源成分谱组成的反应矩阵 S_t ,k为反应系数,不同的多环芳烃k取值不同,k值为0.0072-0.012。

[0053] 进一步的,步骤6中所述对所述耦合的迁移转化过程设置一定时间序列产生模拟迁移转化过程节点,设置时间序列不少于48小时,即计算出公式(10)中: $t=0, t_1, t_2, \dots\dots 48, t_n, \dots\dots$ 等一系列的 PAH_j 值。

[0054] 进一步的,步骤7中所述余弦相似法判断其相似性方法是:一一比较迁移转化过程节点上反应矩阵 S_t 与解析出的载荷矩阵F,选取余弦相似度最高的一组作为源成分含义的判定依据。

[0055] 进一步的,步骤7中所述的余弦相似法判断相似性依照以下公式(11)进行:

$$[0056] \quad \text{余弦相似度} = \frac{A \cdot B}{\|A\| \cdot \|B\|} = \frac{\sum_{i=1}^n A_j B_j}{\sqrt{\sum_{j=1}^n A_j^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n B_j^2}} \dots\dots (11),$$

[0057] 公式(9)中:A、B分别为所比较实测源成分谱向量(源成分矩阵 S_t 中各行向量)和解析出的源成分谱向量(矩阵F中的行向量),n为向量维度,也就是污染物的种类数, A_j 和 B_j 分别为两源谱中第j种污染物的浓度,余弦相似度越大表示两源谱越相似,最大为1,即为向量完全重合。

[0058] 本发明具有的优越效果如下:

[0059] 1,本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,通过现场采样多环芳烃污染源,经分析计算来确定多环芳烃特征污染物,具有广泛的实用性。

[0060] 2,本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,能够快速、准确的追溯城市道路的多环芳烃污染源的来源,为环境管理部门制定区域多环芳烃污染控制对策提供技术支持,使环境管理部门面对道路多环芳烃污染问题时,能够通过完整的源解析方法迅速识别污染源,从而进行有效污染防控。

[0061] 3,本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法,通过对源成分谱库模拟一段时间序列的伪一级光化学反应,使在源头检测的未发生反应过的源成分谱和经过迁移转化过程的在被污染介质处解析出的源成分谱在理论上更加接近、趋于一致,达到提高判断污染来源种类准确性,获得可信度高的源解析结果。

附图说明

[0062] 图1为本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法的实施例中某市区不同采样点布设图;

[0063] 图2为本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法的实施例中某市区不同样点多环芳烃来源及贡献率。

[0064] 附图标记:1-30各采样点,31-一环路,32-二环路,33-三环路。

具体实施方式

[0065] 下面将结合本说明书附图1-2,对本发明所述耦合迁移转化过程的道路沉积物多环芳烃源解析方法的具体实施例进行清楚、完整地描述。

[0066] 步骤1,依据研究区域对象的地理位置、城镇类型、道路面积、人口、城镇格局、支柱产业、地表径流冲刷路径信息的基础上设置样点,采集城市内常见多环芳烃污染源,包括沥青路面、混凝土、水泥路面磨损样品;轮胎、新鲜机油、废旧机油交通源样品;燃煤尘、焦炉尘、生物质燃烧尘、工厂排放扬尘等燃烧及工业样品。

[0067] 按照图1所示样点分布进行道路沉积物采样,在中国北部某城市的市区四环以内设置30个道路沉积物采样点(BJ1~BJ30),其中包括居住区采样点四个:BJ20、BJ21、BJ24和BJ28;商业区采样点九个:BJ2、BJ4、BJ6、BJ7、BJ14、BJ15、BJ16、BJ17和BJ27;主干路采样点六个:BJ1、BJ10、BJ12、BJ18、BJ19和BJ29;道路采样点八个:BJ3、BJ9、BJ11、BJ13、BJ22、BJ23、BJ25和BJ26;公园采样点三个:BJ5、BJ8和BJ30。

[0068] 步骤2,对采集的道路沉积物样品使用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)测定30个道路沉积物样品及11种多环芳烃污染源样品中芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(IND)、苯并(ghi)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DbA)多环芳烃的含量浓度,并记录测定时的检测限;其中苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)由于峰值不易区分,合并二者总浓度,记为BF,因此虽检测12种多环芳烃,进行分析时,按11种污染物计算。

[0069] 步骤3,根据步骤2中所测的11污染源中11种污染物的浓度,构建11行11列的污染源成分谱库矩阵S,根据所测30个样品中11种污染物浓度,构建30行11列的受体矩阵C;根据检测限和污染物浓度之间的关系,构建30行11列的不确定性矩阵U,U中各元素的构建方法如下述公式:

$$[0070] \quad \begin{cases} U_{ij} = \frac{5}{6} MDL_j \text{ (当 } C_{ij} \leq MDL_j \text{)} \\ U_{ij} = \sqrt{(RSD_j \times C_{ij})^2 + MDL_j^2} \text{ (当 } C_{ij} > MDL_j \text{)} \end{cases}$$

[0071] 上式中: U_{ij} 即为不确定性矩阵U中的各个元素,代表第i个样品中第j种污染物的不确定性, MDL_j 为第j种污染物的检测限, C_{ij} 为第i个样品中第j种污染物的浓度, RSD_j 为第j种污染物的相对标准误差。

[0072] 将以上计算出的受体矩阵C,输入EPA-PMF模型中,设置因子数量为2-7,依次进行6次运算,比较每次运算的结果,发现当设置因子数量为7个时,对各样点多环芳烃含量的模拟值与实测值进行一元一次线性关系拟合,计算出的相关的截距、斜率和回归系数参数能够满足要求,即基本保证11种多环芳烃对应的斜率 a_j 都在范围[0.9,1.1]区间内,截距 b_j 都在[-0.1,0.1]区间内,回归系数 r_j^2 都大于0.85,(Pyr和标准相比略低一些,但相差不大,故也认为基本达到要求)具体结果如下表1所示:

[0073] 表1 PMF模型设定因子数为7时的拟合参数

多环芳烃	截距	斜率	回归系数
Flu	0.001	0.982	0.999
Phe	-0.004	1.007	0.943
Ant	0.003	0.942	0.992
Pyr	0.015	0.897	0.959
BaA	0.003	0.985	0.998
Chr	0.005	0.958	0.929
BF	0.003	0.976	0.961
BaP	0.000	0.993	0.994
IND	0.010	0.965	0.989
BghiP	-0.010	1.042	0.977
DbA	0.002	0.981	0.996

[0075] 由此解析出7种暂且未知类型的源,暂时命名为PMF1-PMF7,同时也求出这些源对每个样品不同的污染贡献率。

[0076] 设置时间序列为发生光化学反应8-144h,每隔8h设置一个模拟取样点,对源成分谱库中的众多源成分谱进行伪一级反应模拟,参考的k的值如下表2所示:

[0077] 表2多环芳烃光化学反应系数

PAHs	k(h-1)	PAHs	k(h-1)
Flu	0.0067	BF(BbF)	0.0072
Phe	0.0083	BF(BkF)	0.0114
Ant	0.0132	BaP	0.0135
Pyr	0.0047	Ind	0.0065
BaA	0.0125	BghiP	0.012
Chr	0.0051	DbA	0.007

[0079] 由源成分谱的成分变化均有规律地遵循对数曲线,因此,选取有代表性的8h、48h、72h、144h时间节点的 $11 \times 4 = 44$ 个源谱与从PMF模型解析出的7个因子进行余弦相似法比较,表3示出PMF模型解析出的因子与模拟光化学反应的源成分谱库比较值,其中,工业、燃煤、轮胎的余弦相似度都大于0.9,可信度较高;除工业和焦炉源外,余弦相似度随反应时间下降,表明其他源迁移中发生光化学反应时间并不长,因此判断含义时使用原始源谱与解析源谱相似度最高,也就是余弦相似度值取极大值时所对应的含义。因此,根据表3余弦相似法计算出的值,判定PMF1代表工业源、PMF2代表焦炉源、PMF3代表废旧机油源、PMF4代表燃煤源、PMF5代表生物质燃烧源、PMF6代表轮胎源,由于PMF7和所有反应时间下的源成分谱库中任何一种源谱余弦相似度都不超过0.6,故认为PMF7不属于任何一种源成分谱库已知源,即源含义未知。

[0080] 表3PMF模型解析出的因子与模拟光化学反应的源成分谱库比较值

	时长	PMF1	PMF2	PMF3	PMF4	PMF5	PMF6	PMF7
原始	余弦极大值	0.9062	0.7614	0.7472	0.9182	0.7945	0.9359	0.5933
	源含义	工业	新鲜机油	废旧机油	燃煤	生物质燃烧	轮胎	焦炉
8h	余弦极大值	0.908	0.764	0.7447	0.9181	0.7918	0.9354	0.5884
	源含义	工业	新鲜机油	废旧机油	燃煤	生物质燃烧	轮胎	焦炉
48h	余弦极大值	0.9148	0.7714	0.7249	0.9165	0.7763	0.9262	0.5657
	源含义	工业	废旧机油	废旧机油	燃煤	生物质燃烧	轮胎	焦炉
72h	余弦极大值	0.9175	0.7787	0.708	0.9144	0.7661	0.9164	0.5524
	源含义	工业	焦炉	废旧机油	燃煤	生物质燃烧	轮胎	焦炉
144h	余弦极大值	0.9192	0.7964	0.6641	0.9023	0.7333	0.8787	0.5183
	源含义	工业	焦炉	工业	燃煤	生物质燃烧	轮胎	焦炉
最终判别	源含义	工业	焦炉	废旧机油	燃煤	生物质燃烧	轮胎	未知

[0082] 图2为最终解析出的各点位不同污染源的贡献率。横坐标表示为不同样点(如图1所示)的代号,不同的填充图案代表着不同的污染来源,不同来源在相应样点的贡献率,可对照纵坐标贡献率百分比得知。从图中可见,该城市道路沉积物中多环芳烃主要来源包括工业、燃煤等,占大部分点大多数来源贡献。但不同的地区,多环芳烃的来源各不相同,同时还存在一定的未知来源。因此治理时,能够使用这一结果,以对不同地区进行不同的污染源头整治具有重要的指导意义。

[0083] 本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明实质内容的前提下,本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的保护范围。

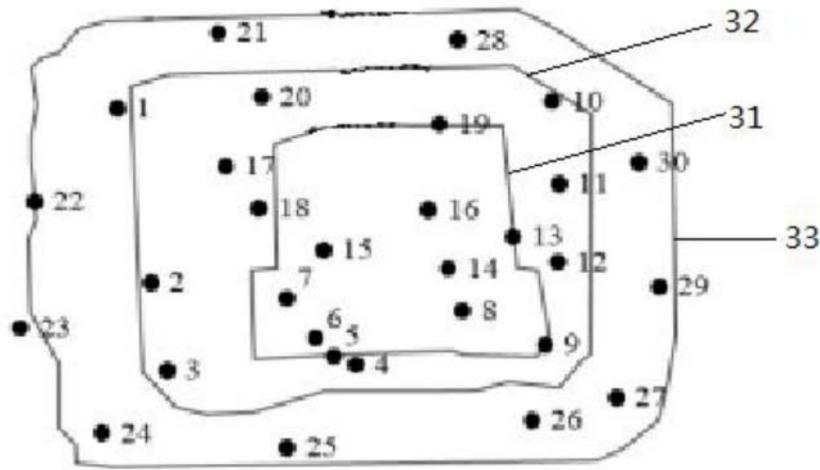


图1

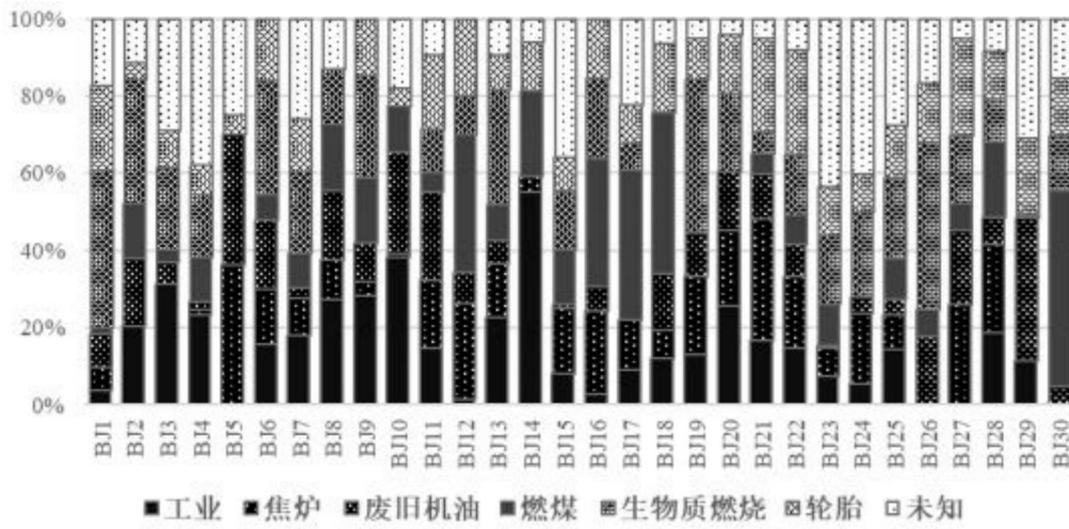


图2