



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114814114 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202210572200.9

(22) 申请日 2022.05.19

(71) 申请人 中国科学院生态环境研究中心  
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72) 发明人 史斌 苏贵金 张琦凡 孟晶  
李倩倩

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 吴梦圆

(51) Int. Cl.

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 33/24 (2006.01)

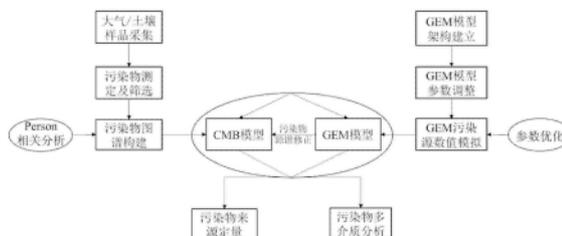
权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

考虑距离效应的污染来源解析方法

(57) 摘要

一种考虑距离效应的污染来源解析方法,包括:对目标区域内多个大气污染源以及对应土壤中特征污染物的实测数据进行分析,得到第一大气源成分谱和土壤源成分谱;对大气污染源和对应土壤的实测数据进行Pearson相关性分析,以确定第一大气源成分谱能被替换为对应的土壤源成分谱;对目标区域进行概化得到研究区域框架模型,获取与框架模型对应的污染物迁移转化模型;基于污染物迁移转化模型对土壤源成分谱进行优化,得到距离污染源预设距离的多个第二大气源成分谱;根据多个第二大气源成分谱基于化学质量动态平衡法对预设距离下受体的污染来源进行解析。本发明通过模拟不同传输距离下土壤中污染物浓度分布来优化源成分谱,可较为准确地进行源解析。



1. 一种考虑距离效应的污染来源解析方法,包括:

对目标区域内多个大气污染源以及每个所述大气污染源下土壤中特征污染物的实测数据进行分析,得到所述大气污染源的第一大气源成分谱以及对应于每个大气污染源下的土壤源成分谱;

对所述大气污染源和对应土壤的所述实测数据进行Pearson相关性分析,在判断所述大气污染源的实测数据与对应土壤的实测数据相关的情况下,所述大气污染源的第一大气源成分谱能被替换为对应的所述土壤源成分谱;

对所述目标区域进行概化得到研究区域框架模型,其中所述框架模型包括与所述目标区域对应的隔间网络以及所述特征污染物在所述隔间网络中的传输过程,所述隔间网络包括土壤隔间和大气隔间,隔间尺寸被配置为使不同的大气污染源分布于不同的所述大气隔间内;

获取与所述框架模型对应的污染物迁移转化模型,所述污染物迁移转化模型被配置为使所述土壤隔间内所述特征污染物的第一模拟数据和实测数据之间的模拟误差符合预设条件,其中所述第一模拟数据为将所述第一大气源成分谱输入所述污染物迁移转化模型得到;

基于所述污染物迁移转化模型对能替换所述第一大气源成分谱的所述土壤源成分谱进行优化,得到距离其中一所述大气污染源预设距离下多个所述大气污染源的第二大气源成分谱,以使在所述预设距离下多个所述土壤隔间内所述特征污染物的第二模拟数据与实测数据之间的模拟误差符合所述预设条件,其中所述第二模拟数据为基于所述污染物迁移转化模型和所述第二大气源成分谱得到;

根据多个所述大气污染源的第二大气源成分谱基于化学质量动态平衡法对在所述预设距离下所述隔间网络内受体的污染来源进行解析,其中所述受体为土壤、水体或大气。

2. 根据权利要求1所述的污染来源解析方法,其中,所述对目标区域内多个大气污染源以及每个所述大气污染源下土壤中特征污染物的实测数据进行分析,得到所述大气污染源的第一大气源成分谱以及对应于每个大气污染源下的土壤源成分谱包括:

在所述目标区域内对应于每个所述大气污染源分别布设土壤采样点位及大气采样点位,且对应于1个所述大气采样点位下布设至少3个所述土壤采样点位;

对所述大气污染源对应的每个大气采样点位下所述特征污染物的实测数据进行归一化处理后,对所述大气污染源对应的所述特征污染物的归一化数据进行算数平均处理,得到所述第一大气源成分谱;

对所述大气污染源下对应的每个土壤采样点位下所述特征污染物的实测数据进行归一化处理后,对所述大气污染源下所有土壤采样点位对应的所述特征污染物的归一化数据进行算数平均处理,得到所述土壤源成分谱。

3. 根据权利要求1所述的污染来源解析方法,其中,对于所述土壤隔间,所述特征污染物的传输过程包括所述特征污染物从土壤至大气的挥发过程,在土壤中随空隙水平流传输,以及在土壤中的纵向弥散运动;

对于所述大气隔间,所述特征污染物的传输过程包括所述特征污染物从大气沉降至土壤表层,以及在大气中的弥散运动。

4. 根据权利要求3所述的污染来源解析方法,其中,所述与所述框架模型对应的污染物

迁移转化模型的建立方法包括：

分别获取多个所述土壤隔间内所述特征污染物的实测数据；

基于所述框架模型建立污染物迁移转化模型，并为所述污染物迁移转化模型的模型参数赋予初始值；

将所述大气源成分谱输入所述污染物迁移转化模型中得到多个所述土壤隔间内特征污染物的第一模拟数据；

对所述污染物迁移转化模型的模型参数进行不断校正直至所述第一模拟数据相对于所述实测数据的所述模拟误差符合所述预设条件；

将经校正后的所述污染物迁移转化模型确定为与所述框架模型对应的污染物迁移转化模型。

5. 根据权利要求3所述的污染来源解析方法，其中，所述污染物迁移转化模型基于以下基础公式建立：

$$\frac{d(R_i V_i C d_i)}{dt} = \sum_{j=1}^{NA_i} \frac{Q_{ij}}{\theta_i} C d_{ij} + \sum_{j=1}^{NA_i} E'_{ij} (C d_j - C d_i) - V_i k_i C d_i + \frac{W_i}{\theta_i};$$

其中， $R_i$ 为阻滞因子，无量纲； $V_i$ 为隔间体积， $m^3$ ； $C d_i$ 和 $C d_j$ 分别为独立隔间*i*和*j*中化学物质浓度， $M_c/L_w^3$ ，其中 $M_c$ 为化学物质的分子质量数， $L_w^3$ 为隔间水体积， $m^3$ ； $t$ 为时间； $NA_i$ 表示与隔间*i*相邻隔间的总数； $Q_{ij}$ 指相邻两个隔间*i*与*j*之间平流水入渗速率， $L_w^3/T$ ， $T$ 为时间； $\theta_i$ 是各介质中含水量； $C d_{ij}$ 指隔间*i*与*j*接口处的浓度； $E'_{ij}$ 为相邻两个隔间*i*与*j*之间的菲克弥散/扩散； $k_i$ 是一阶损失率常数； $W_i$ 为外部的物质进入到隔间中的量。

6. 根据权利要求3所述的污染来源解析方法，其中，所述污染物迁移转化模型包括土壤-大气传输过程量化模型和大气传输过程量化模型，用于计算所述土壤隔间中所述特征污染物的第一模拟数据。

7. 根据权利要求6所述的污染来源解析方式，其中，所述土壤传输过程量化模型通过以下公式建立：

$$\frac{V_m R_m d(C d_m)}{dt} = \sum_{n=1}^{NA_m} \frac{Q_{mn}}{\theta_m} C d_{mn} + \sum_{n=1}^{NA_m} E'_{mn} (C d_n - C d_m) + V_m C s_m k d s_m -$$

$$V_m C d_m k s_m - A_{mk} v v_m C d_m + A_{mk} v v d_k C d_k;$$

$$\frac{V_m R_m d(C s_m)}{dt} = -V_m C s_m k d s_m + V_m C d_m k s_m + A_{mk} v s d_k C s_k;$$

所述大气传输过程量化模型通过以下公式建立：

$$\frac{V_k R_k d(C d_k)}{dt} = \sum_{l=1}^{NA_k} \frac{Q_{kl}}{\theta_k} C d_{kl} + \sum_{l=1}^{NA_k} E'_{kl} (C d_l - C d_k) + V_k C s_k k d s_k - V_k C d_k k s_k +$$

$$A_{mk} v v_m C d_m - A_{mk} v v d_k C d_k;$$

$$\frac{V_k R_k d(C s_k)}{dt} = \sum_{l=1}^{NA_k} \frac{Q_{kl}}{\theta_k} C s_{kl} + \sum_{l=1}^{NA_k} E'_{kl} (C s_l - C s_k) - V_k C s_k k d s_k + V_k C d_k k s_k -$$

$$A_{mk} v s d_k C s_k;$$

其中，下标*m*、*n*为土壤隔间的指引编号，*k*、*l*为大气隔间的指引编号； $R_m$ 和 $R_k$ 分别为隔间*m*和隔间*k*的阻滞因子，无量纲； $V_m$ 和 $V_k$ 分别为隔间*m*和*k*的隔间体积， $m^3$ ； $C d_m$ 、 $C d_n$ 、 $C d_k$ 、 $C d_l$ 分别为独立隔间*m*、*n*、*l*和*k*中化学物质浓度， $M_c/L_w^3$ ，其中 $M_c$ 为化学物质的分子质量数， $L_w^3$ 为隔间水体积， $m^3$ ； $C s_m$ 和 $C s_k$ 分别为隔间*m*和*k*中化学物质的吸附相浓度； $NA_m$ 和 $NA_k$ 分别表示与隔间*m*、*k*相邻隔间的总数； $Q_{mn}$ 为相邻两个土壤隔间*m*与*n*之间的平流水入渗速率； $Q_{kl}$ 为相邻两个大

气隔间k与l之间的化学物质流动速率,  $L_w^3/T$ , T为时间;  $\theta_m$ 和 $\theta_k$ 是土壤介质和大气介质中含水量;  $Cd_{mn}$ 和 $Cd_{kl}$ 分别为隔间m与n接口处、l与k接口处的浓度;  $E'_{mn}$ 和 $E'_{kl}$ 为相邻两个隔间m与n之间、k与l之间的菲克弥散/扩散;  $kds_m$ 与 $kds_k$ 为吸附解析常数,  $ks_m$ 和 $ks_k$ 分别为化学物质在土壤和大气隔间中的吸附速率常数,  $A_{mk}$ 为土壤隔间m与大气隔间k之间的接触面积;  $vv_m$ 为土壤隔间m的物质挥发速率,  $vvd_k$ 为大气隔间k的气相物质沉降速率,  $vsd_k$ 为大气隔间k的颗粒吸附相的物质沉降速率。

8. 根据权利要求3所述的污染来源解析方法, 其中, 所述基于所述污染物迁移转化模型对能替换所述第一大气源成分谱的所述土壤源成分谱进行优化, 得到距离其中一所述大气污染源预设距离下多个所述大气污染源的所述第二大气源成分谱包括:

分别获取距离所述大气污染源预设距离下多个所述土壤隔间内所述特征污染物的实测数据;

将所述第一大气源成分谱替换为与所述土壤源成分谱相同, 为替换后所述第一大气源成分谱中特征污染物的占比分布提供一变化率, 以基于所述变化率对所述第一大气源成分谱进行修正;

将修正后的所述第一大气源成分谱输入所述污染物迁移转化模型中得到所述土壤隔间内特征污染物的第二模拟数据;

对所述变化率进行不断校正直至所述第二模拟数据相对于所述实测数据的模拟误差符合所述预设条件;

将校正后的所述变化率对应的修正后所述第一大气源成分谱确定为所述第二大气源成分谱。

9. 根据权利要求1所述的污染来源解析方法, 其中, 所述预设条件为所述模拟误差小于15%, 且通过以下公式计算所述模拟误差:

模拟误差 = (|实测数据 - 第一模拟数据| / 实测数据) × 100%; 或者模拟误差 = (|实测数据 - 第二模拟数据| / 实测数据) × 100%。

10. 根据权利要求1所述的污染来源解析方法, 其中, 所述根据多个所述大气污染源的所述第二大气源成分谱基于化学质量动态平衡法对在所述预设距离下所述隔间网络内受体的污染来源进行解析包括:

获取距离所述大气污染源预设距离下所述特征污染物在受体中的浓度;

基于化学质量平衡模型, 根据所述特征污染物在受体中的浓度和多个所述大气污染源的所述第二大气源成分谱迭代求解污染源贡献率;

作为优选, 所述化学质量平衡模型基于以下公式建立:

$$C_{xd} = \sum_j M_{yd} C_{xyd} + \alpha_{xd};$$

其中,  $C_{xd}$ 为距离污染源为d时第x个污染物在受体中的浓度,  $M_{yd}$ 为第y个污染源距离受体为d时的贡献率,  $C_{xyd}$ 为第y个污染源与受体距离为d时第x个特征污染物的浓度;  $\alpha_{xd}$ 为不确定性误差;

作为优选, 在所述污染源贡献率求解过程中, 当 $X^2$ 分布、质量百分比以及相关系数 $R^2$ 分别在0~4、80%~120%以及0.8~1时为迭代终点, 溯源结果可用。

## 考虑距离效应的污染来源解析方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及污染物来源分析技术领域,具体涉及一种考虑距离效应的污染来源解析方法。

### 背景技术

[0002] 受体模型法是最近主流污染源解析方法,通过受体样品与排放源样品中对源有指示作用的示踪物进行定性定量分析,确定源类对受体的贡献。受体模型不依赖于排放源的排放条件、气象、地形等数据,不追踪污染物的迁移过程,是目前污染源解析研究中主要的技术手段。受体模型以质量守恒原理为基础,且要求各排放源物质间无相互反应,传输过程中没有新物质的生成或原物质的消除,受体中的元素或化合物含量是各贡献源的线性加和。目前受体模型法主要分为两大类,即定性分析和定量分析。

[0003] 化学质量平衡法(CMB)是基于质量守恒原理构建一组线性方程,通过每种化学组分受体浓度与各类排放源成分谱中这种化学组分的含量值来计算各类排放源对受体贡献浓度的一种源解析方法。CMB是一类应用最为广泛的模型,多用于生化性质稳定的有机物或重金属的源解析。应用化学平衡质量法需要满足以下假设:(1)各源类排放的颗粒物的化学组分之间没有相互作用,即满足线性加和;(2)各源类对受体污染物的贡献是肯定的,所排放的污染物的化学组成有明显差别;(3)各源成分谱之间相对独立,不存在共线性。

[0004] 在基于CMB模型的工业园区污染来源解析实际应用中,面对大气途径排放传输污染物情景,从大气源沉降到土壤中会存在污染物的浓度损失和变化,会存在不同的污染源传输距离差异引起源成分谱变化误差,这种误差在源解析时会被放大,导致结果不准确。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的主要目的在于提供了一种考虑距离效应的污染来源解析方法,以期至少部分地解决上述提及的技术问题中的至少之一。

[0006] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种考虑距离效应的污染来源解析方法,包括:对目标区域内多个大气污染源以及每个所述大气污染源下土壤中特征污染物的实测数据进行分析,得到所述大气污染源的第一大气源成分谱以及对应于每个大气污染源下的土壤源成分谱;对所述大气污染源和对应土壤的所述实测数据进行Pearson相关性分析,在判断所述大气污染源的实测数据与对应土壤的实测数据相关的情况下,所述大气污染源的第一大气源成分谱能被替换为对应的所述土壤源成分谱;对所述目标区域进行概化得到研究区域框架模型,其中所述框架模型包括与所述目标区域对应的隔间网络以及所述特征污染物在所述隔间网络中的传输过程,所述隔间网络包括土壤隔间和大气隔间,隔间尺寸被配置为使不同的大气污染源分布于不同的所述大气隔间内;获取与所述框架模型对应的污染物迁移转化模型,所述污染物迁移转化模型被配置为使所述土壤隔间内所述特征污染物的第一模拟数据和实测数据之间的模拟误差符合预设条件,其中所述第一模拟数据为将所述第一大气源成分谱输入所述污染

物迁移转化模型得到;基于所述污染物迁移转化模型对能替换所述第一大气源成分谱的所述土壤源成分谱进行优化,得到距离其中一所述大气污染源预设距离下多个所述大气污染源的第二大气源成分谱,以使在所述预设距离下多个所述土壤隔间内所述特征污染物的第二模拟数据与实测数据之间的模拟误差符合所述预设条件,其中所述第二模拟数据为基于所述污染物迁移转化模型和所述第二大气源成分谱得到;根据多个所述污染源的第二大气源成分谱基于化学质量动态平衡法对在所述预设距离下所述隔间网络内受体的污染来源进行解析,其中所述受体为土壤、水体或大气。

[0008] 基于上述技术方案,本发明的考虑距离效应的污染来源解析方法至少具有以下有益效果其中之一或其中一部分:

[0009] 本发明将污染物迁移转化模型与传统受体模型进行耦合,考虑了污染物传输过程对污染源解析的影响,采用土壤样品源成分谱代替大气源成分谱,在误差可控范围内通过模拟出不同污染物传输距离下土壤中的污染物浓度分布,来优化大气污染源成分谱,基于优化的大气源成分谱可以较为准确地进行源解析,确定各污染源对受体污染物的贡献率。并且,本发明方法采用土壤样品源成分谱代替大气源成分谱,得到的结果更加稳定,克服了多环境过程对源解析结果的影响。

## 附图说明

[0010] 图1是本发明的考虑距离效应的污染来源解析方法流程图;

[0011] 图2是本发明实施例1中考虑距离效应的污染来源解析方法示意图;

[0012] 图3是本发明实施例1中的隔间网络结构图;

[0013] 图4是本发明实施例1中源解析结果与传统CMB溯源结果的对比图。

## 具体实施方式

[0014] 在实现本发明的过程中发现,多介质传输模型可以有效地模拟实际传输环境,在误差可控范围内计算出各界之中物质浓度分布,优化源成分谱。

[0015] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0016] 多介质传输模型,是建立在质量平衡的基础上,简化化学物质在环境介质间迁移和分配的数学表达式,在稳态或者非稳态条件下,对所研究的环境相分别建立质量平衡方程,通过计算得出数值解或者分析解。常见的多介质传输模型主要包括逸度模型、多介质模型以及环境通用模型。在实现本发明的过程中发现,通过污染物迁移转化模型作为一种多介质传输模型,可以有效地模拟实际传输环境,在误差可控范围内计算出环境介质中物质浓度分布,从而优化源成分谱,基于优化的源成分谱通过化学质量平衡法可以较为准确地进行源解析,确定各源类对受体污染物的贡献率。根据本发明的实施例,提供了一种考虑距离效应的污染来源解析方法,主要针对大气途径排放传输污染物情景,如图1所示,包括步骤A~F。

[0017] 在步骤A,对目标区域内多个大气污染源以及每个大气污染源下土壤中特征污染物的实测数据进行分析,得到大气污染源的第一大气源成分谱以及对应于每个大气污染源下的土壤源成分谱。

[0018] 在步骤B,对大气污染源和对应土壤的实测数据进行Pearson相关性分析,在判断大气污染源的实测数据与对应土壤的实测数据相关的情况下,大气污染源的第一大气源成分谱能被替换为对应的土壤源成分谱;

[0019] 在步骤C,对目标区域进行概化得到研究区域框架模型,其中框架模型包括与目标区域对应的隔间网络以及特征污染物在隔间网络中的传输过程,隔间网络包括土壤隔间和大气隔间,隔间网络的尺寸被配置为使不同的大气污染源分布于不同的大气隔间内。

[0020] 在步骤D,获取与框架模型对应的污染物迁移转化模型,该污染物迁移转化模型被配置为使土壤隔间内特征污染物的第一模拟数据和实测数据之间的模拟误差符合预设条件,其中第一模拟数据为将第一大气源成分谱输入污染物迁移转化模型得到。

[0021] 在步骤E,基于污染物迁移转化模型对能替换第一大气源成分谱的所述土壤源成分谱进行优化,确定距离其中一污染源预设距离下多个大气污染源的第二大气源成分谱,以使在预设距离下多个土壤隔间内特征污染物的第二模拟数据与实测数据之间的模拟误差符合预设条件,其中第二模拟数据为基于污染物迁移转化模型和第二大气源成分谱得到。

[0022] 在步骤F,根据多个大气污染源的第二大气源成分谱基于化学质量动态平衡法对在预设距离下隔间网络内受体的污染来源进行解析,其中受体为土壤、水体或大气。

[0023] 根据本发明的实施例,在步骤A中,目标区域可以对应为中小区域尺度特征的工业园区,园区不同企业之间通常存在“上下游产业链”关联性,因此不同企业会产生同一类污染物如多环芳烃(简称为PAHs)或有机磷酸酯类(简称为OPEs)等易挥发或半挥发有机污染物,但不同的企业产生的这些同类污染物中化合物之间的相对浓度大小和占比不同,可以作为特征污染物进行源解析。

[0024] 这些易挥发或半挥发有机污染物主要通过大气途径进行排放。另外由于污染物从污染源至污染受体的迁移过程中,包括污染物的平流传输、弥散运动、挥发过程、沉降过程等,尤其是大气到土壤的传输过程对污染物的浓度分布有较大影响,因此在源解析时需建立土壤源成分谱和大气源成分谱。

[0025] 根据本发明的实施例,为了得到大气污染源的第一大气源成分谱以及对应于每个大气污染源下的土壤源成分谱,步骤A包括以下子步骤A1~A3。

[0026] 在子步骤A1中,在目标区域内对应于每个大气污染源分别布设土壤采样点位及大气采样点位,且对应于1个大气采样点位下布设至少3个土壤采样点位。

[0027] 在子步骤A2中,对每个大气污染源对应的每个大气采样点位下特征污染物的实测数据进行归一化处理,对每个大气污染源对应的特征污染物的归一化数据进行算数平均处理,得到第一大气源成分谱。

[0028] 在子步骤A3中,对每个大气污染源下对应的每个土壤采样点位下特征污染物的实测数据进行归一化处理,对每个土壤源对应的特征污染物的归一化数据进行算数平均处理,得到土壤源成分谱。

[0029] 根据本发明的实施例,在步骤B中,由于大气颗粒物采集比较困难,采集时间较长,采集成本较土壤样品更大,且大气污染物的实测数据变化较大,因此用于源解析的大气源成分谱的建立存在困难,而大气沉降到土壤中是一个持续积累的过程,在大气源成分谱和土壤源成分谱相关的情况下,采用较为稳定的土壤源成分谱来代替大气源成分谱将会在极

大程度上减少人力物力的投入。然而污染物传输过程中的物质迁移转化依旧存在,因此后续需要对替换后大气源成分谱进行修正。更具体地,在Pearson相关性分析的相关系数绝对值大于0.4的情况下,判断大气污染源的实测数据与对应土壤的实测数据相关。

[0030] 根据本发明的实施例,在步骤C中,隔间网络是基于目标区域的尺寸以及污染源分布情况而建立,针对目标区域进行概化后形成的隔间网络包括土壤隔间和大气隔间。为了确定各污染源中特征污染物在迁移过程的浓度分布,因而将不同的污染源分布于不同的大气隔间内。

[0031] 根据本发明的实施例,对于土壤隔间,特征污染物的传输过程包括特征污染物从土壤至大气的挥发过程,在土壤中随空隙水平流传输,以及在土壤中的纵向弥散运动;对于大气隔间,特征污染物的传输过程包括特征污染物从大气沉降至土壤表层,以及在大气中的弥散运动。

[0032] 根据本发明的实施例,污染物迁移转化模型作为一种多介质传输模型,可以有效地模拟实际传输环境,更具体地,环境通用模型(GEM)作为污染物迁移转化模型的一种,其利用数值的方法,通过求解描述不同环境介质中化学物质性质及传输过程的偏微分方程来模拟时间尺度上污染物多介质条件下污染物传输过程。该模型通过构建空间离散的灵活隔间,形成能够应对各种环境问题的架构。该模型可以根据实际需求搭建一维、二维或三维的框架模型,任意隔间的线性问题都可以通过其质量平衡偏微分方程进行计算。

[0033] 根据本发明的实施例,污染物迁移转化模型基于以下基础公式建立:

$$[0034] \quad \frac{d(R_i V_i C d_i)}{dt} = \sum_{j=1}^{N A_i} \frac{Q_{ij}}{\theta_i} C d_{ij} + \sum_{j=1}^{N A_i} E'_{ij} (C d_j - C d_i) - V_i k_i C d_i + \frac{W_i}{\theta_i} \quad (1)$$

[0035] 其中, $R_i$ 为阻滞因子,无量纲,有 $R_i = 1 + \frac{\rho_{bi}}{\theta_i} \frac{\partial C s_i}{\partial C d_i}$ , $\rho_{bi}$ 为土壤容重, $\theta_i$ 为各介质中含水量, $C s_i$ 为吸附相浓度, $C s_i = k_{di} C d_i$ , $k_d$ 是溶解相与吸附相之间的线性平衡分配系数; $C d_i$ 和 $C d_j$ 分别为独立隔间*i*和*j*中化学物质浓度, $M_c/L_w^3$ ,其中 $M_c$ 为化学物质的分子质量数, $L_w^3$ 为隔间水体积, $m^3$ ; $V_i$ 为隔间体积, $m^3$ ; $t$ 为时间; $N A_i$ 表示与隔间*i*相邻隔间的总数; $Q_{ij}$ 指相邻两个隔间*i*与*j*之间平流水入渗速率, $L_w^3/T$ , $T$ 为时间; $C d_{ij}$ 指隔间*i*与*j*接口处的浓度; $E'_{ij}$ 为相邻两个隔间*i*与*j*之间的菲克弥散/扩散,有 $E'_{ij} = \frac{E_{ij} A_{ij}}{L_{ij}}$ , $E_{ij}$ 为水动力弥散或扩散参数, $A_{ij}$ 为*i*室与*j*室之间的截面积, $L_{ij}$ 为扩散过程中隔间之间的距离; $k_i$ 是一阶损失率常数; $W_i$ 为外部的物质进入到隔间中的量。

[0036] 上式(1)表达的含义如下:隔间*i*中化学物质的浓度随时间的变化=隔室*i*中浓度+隔间*i*与隔间*j*之间的流动化学物质浓度-化学物质在流动过程中损失的化学物质浓度+隔间外物质进入到隔间中的浓度。

[0037] 根据本发明的实施例,污染物迁移转化模型包括土壤-大气传输过程量化模型和大气传输过程量化模型,用于计算土壤隔间中特征污染物的第一模拟数据。

[0038] 具体而言,利用上式(1)以及建立的框架模型,在土壤隔间进行物质传输模拟时,可依据如下公式(2)和(3):

$$[0039] \quad \frac{V_m R_m d(Cd_m)}{dt} = \sum_{n=1}^{NA_m} \frac{Q_{mn}}{\theta_m} Cd_{mn} + \sum_{n=1}^{NA_m} E'_{mn} (Cd_n - Cd_m) + V_m Cs_m kds_m - V_m Cd_m ks_m - A_{mk} vv_m Cd_m + A_{mk} vvd_k Cd_k \quad (2)$$

[0040] 上式(2)表达的含义为:在土壤隔间中化学物质浓度随时间尺度变化=隔间m中浓度+隔间m与隔间n之间的流动化学物质浓度+土壤颗粒吸附的化学物质的浓度-土壤颗粒解吸的化学物质的浓度-土壤隔间中挥发的物质的浓度+沉降到土壤隔间中的化学物质的浓度。

$$[0041] \quad \frac{V_m R_m d(Cs_m)}{dt} = -V_m Cs_m kds_m + V_m Cd_m ks_m + A_{mk} vsd_k Cs_k \quad (3)$$

[0042] 上式(3)表达的含义为:土壤隔间中吸附相浓度随时间的变化=-土壤颗粒吸附的化学物质的浓度+土壤颗粒解吸的化学物质的浓度+大气颗粒物沉淀吸附的化学物质浓度。

[0043] 类似地,在大气隔间进行物质传输模拟时,可依据如下公式(4)和(5):

$$[0044] \quad \frac{V_k R_k d(Cd_k)}{dt} = \sum_{l=1}^{NA_k} \frac{Q_{kl}}{\theta_k} Cd_{kl} + \sum_{l=1}^{NA_k} E'_{kl} (Cd_l - Cd_k) + V_k Cs_k kds_k - V_k Cd_k ks_k + A_{mk} vv_m Cd_m - A_{mk} vvd_k Cd_k; \quad (4)$$

[0045] 上式(4)表达的含义为:在大气隔间中化学物质浓度随时间尺度变化=隔间k中浓度+隔间k与隔间1之间的流动化学物质浓度+大气颗粒吸附的化学物质的浓度-大气颗粒解吸的化学物质的浓度-大气隔间中沉降的物质的浓度+挥发到到大气隔间中的化学物质的浓度。

$$[0046] \quad \frac{V_k R_k d(Cs_k)}{dt} = \sum_{l=1}^{NA_k} \frac{Q_{kl}}{\theta_k} Cs_{kl} + \sum_{l=1}^{NA_k} E'_{kl} (Cs_l - Cs_k) - V_k Cs_k kds_k + V_k Cd_k ks_k - A_{mk} vsd_k Cs_k; \quad (5)$$

[0047] 上式(5)表达的含义为:大气隔间中吸附相浓度随时间的变化=大气隔间i中吸附相浓度+大气隔间i与隔间j之间吸附相的流动化学物质浓度-大气颗粒吸附的化学物质的浓度+大气颗粒解吸的化学物质的浓度-挥发到到大气隔间中的吸附相化学物质的浓度。

[0048] 上式(2)~(5)中,下标m、n为土壤隔间的指引编号,k、l为大气隔间的指引编号; $R_m$ 和 $R_k$ 分别为隔间m和隔间k的阻滞因子,无量纲; $V_m$ 和 $V_k$ 分别为隔间m和k的隔间体积, $m^3$ ; $Cd_m$ 、 $Cd_n$ 、 $Cd_k$ 、 $Cd_l$ 分别为独立隔间m、n、l和k中化学物质浓度, $M_c/L_w^3$ ; $Cs_m$ 和 $Cs_k$ 分别为隔间m和k中化学物质的吸附相浓度; $NA_m$ 和 $NA_k$ 分别表示与隔间m、k相邻隔间的总数; $Q_{mn}$ 为相邻两个土壤隔间m与n之间的平流水入渗速率; $Q_{kl}$ 为相邻两个大气隔间k与l之间的化学物质流动速率, $L_w^3/T$ ; $\theta_m$ 和 $\theta_k$ 是土壤介质和大气介质中含水量; $Cd_{mn}$ 和 $Cd_{kl}$ 分别为隔间m与n接口处、l与k接口处的浓度; $E'_{mn}$ 和 $E'_{kl}$ 为相邻两个隔间m与n之间、k与l之间的菲克弥散/扩散; $kds_m$ 与 $kds_k$ 为吸附解析常数, $ks_m$ 和 $ks_k$ 为化学物质在土壤和大气隔间中吸附速率常数, $A_{mk}$ 为土壤隔间m与大气隔间k之间的接触面积; $vv_m$ 为土壤隔间m的物质挥发速率, $vvd_k$ 为大气隔间k的气相物质沉降速率, $vsd_k$ 为大气隔间k中颗粒吸附相的物质沉降速率。

[0049] 根据本发明的实施例,为了建立该污染物迁移转化模型,步骤D进一步包括以下子步骤D1~D5。

[0050] 在子步骤D1中,分别获取多个土壤隔间内特征污染物的实测数据。

[0051] 在子步骤D2中,基于框架模型建立污染物迁移转化模型,并为污染物迁移转化模

型的模型参数赋予初始值。更具体地,对于隔间*i*而言,模型参数包括阻滞因子 $R_i$ 、菲克弥散/扩散 $E'_{ij}$ ,平流水入渗速率 $Q_{ij}$ 、外部物质浸入到隔间的量 $W_i$ 、各介质含水量 $\theta_i$ 。

[0052] 在子步骤D3中,将第一大气源成分谱输入污染物迁移转化模型中得到多个土壤隔间内特征污染物的第一模拟数据。

[0053] 在子步骤D4中,对污染物迁移转化模型的模型参数进行不断校正直至第一模拟数据相对于实测数据的模拟误差符合预设条件。

[0054] 更具体地,预设条件为模拟误差小于15%,且通过以下公式计算模拟误差:模拟误差 = (|实测数据 - 第一模拟数据| / 实测数据) × 100%。

[0055] 在子步骤D5中,将经校正后的污染物迁移转化模型确定为与框架模型对应的污染物迁移转化模型。

[0056] 根据本发明的实施例,在步骤E中,为了得到距离其中一大气污染源预设距离下多个大气污染源的第二大源成分谱,包括子步骤E1~E5。

[0057] 在子步骤E1中,分别获取距离大气污染源预设距离下多个土壤隔间内特征污染物的实测数据。

[0058] 在子步骤E2中,将第一大气源成分谱替换为与土壤源成分谱相同,为替换后大气源成分谱中特征污染物的占比分布提供一变化率,以基于变化率对第一大气源成分谱进行修正。

[0059] 在子步骤E3中,将修正后的第一大气源成分谱输入污染物迁移转化模型中得到土壤隔间内特征污染物的第二模拟数据。

[0060] 在子步骤E4中,对变化率进行不断校正直至第二模拟数据相对于实测数据的模拟误差符合预设条件。更具体地,通过以下公式计算模拟误差:模拟误差 = (|实测数据 - 第二模拟数据| / 实测数据) × 100%。

[0061] 在子步骤E5中,将校正后变化率对应的修正后第一大气源成分谱确定为第二大源成分谱。

[0062] 根据本发明的实施例,步骤F具体包括子步骤F1和F2。

[0063] 在子步骤F1中,获取距离大气污染源预设距离下特征污染物在受体中的浓度。

[0064] 在子步骤F2中,基于化学质量平衡模型,根据特征污染物在受体中的浓度和多个大气污染源的第二大源成分谱迭代求解污染源贡献率。

[0065] 更具体地,化学质量平衡模型基于以下公式建立:

$$C_{xd} = \sum_j M_{yd} C_{xyd} + \alpha_{xd}; \quad (6)$$

[0067] 其中, $C_{xd}$ 为距离污染源为d时第x个污染物在受体中的浓度, $M_{yd}$ 为第y个污染源距离受体为d时的贡献率, $C_{xyd}$ 为第y个污染源与受体距离为d时第x个特征污染物的浓度; $\alpha_{xd}$ 为不确定性误差。

[0068] 根据本发明的实施例,在污染源贡献率求解过程中,当 $X^2$ 分布、质量百分比以及相关系数 $R^2$ 分别在0~4、80%~120%以及0.8~1时为迭代终点,溯源结果可用。

[0069] 以下列举多个具体实施例来对本发明的技术方案作详细说明。需要说明的是,下文中的具体实施例仅用于示例,并不用于限制本发明。

[0070] 实施例1

[0071] 本发明公开了一种复合多介质模型与受体模型的污染来源解析方法,主要耦合了

多介质传输模型与传统受体模型对污染场地特征污染物进行源解析分析,具体耦合环境通用模型与传统的化学质量平衡模型,在分析污染物在中小尺度多介质传输规律的同时可以准确对污染物来源进行定量分析。首先,选择了河北唐山市某焦化园区为研究对象,该工业园区5km范围之内存在焦化厂、钢铁厂、能源厂,周边有居民区、地表水体等敏感受体。根据污染场地尺度大小进行样本采集并确定特征污染物,然后根据场地尺寸构建多介质传输模型,调整模型参数,模拟污染物传输过程,分析污染物传输特点,构建传输后的污染源谱,最后耦合化学质量平衡模型对污染物来源进行精准定量。

[0072] 如图2所示,本发明的污染来源解析方法的具体步骤包括:

[0073] S1、在工业园区及其3km范围内布设25个土壤采样点位及6个大气采样点位,进行大气和土壤样品采集,大气样品采集运用大流量空气采样器,采集高度为1.2m,采样器流量为500L/min,采集时长为2小时。采集PM<sub>2.5</sub>颗粒和P<sub>uf</sub>空气,采集流量300m<sup>3</sup>;土壤点位采样深度为(0~20cm),表层土壤取其混合样1kg,采用四分法取部分土壤进行研磨,并过100目筛,过筛后样品于-18℃条件下保存待测。

[0074] S2、实验室分析大气源和土壤中16种特征污染物,即16种多环芳烃的检测数据,得到第一大气源成分谱和土壤源成分谱,采用Pearson相关性分析相关性,相关系数 $\rho$ 大于0.4,可以采用土壤源成分谱代替第一大气源成分谱进行源解析;

[0075] S3、将工业园区概化,搭建环境通用模型(GEM)的框架模型,共设置232个隔间(包括40个缓冲虚拟隔间,32个边界虚拟隔间)。隔间分为土壤隔间、大气隔间以及虚拟隔间,土壤隔间尺寸为1000×2000×0.2m,大气隔间尺寸为1000×2000×1000m,如图3所示。虚拟隔间包括缓冲虚拟隔间和边界虚拟隔间,缓冲虚拟隔间设置在土壤隔间与大气隔间之间,主要表示大气和土壤之间的交互过程,边界虚拟隔间设置在土壤与大气隔间两侧边缘,主要作用是将模拟区域与外界区域隔离,使得模拟范围内保持质量平衡。其中各介质的虚拟隔间尺寸与其介质隔间尺寸相同。将2个焦化厂,2个钢铁厂和2个能源厂分别置于不同的隔间。

[0076] S4、基于概化完成的框架模型,建立基于不同隔间的实测数据的污染物迁移转化模拟模型,即GEM模型,具体包括土壤-大气传输过程量化模型和大气传输过程量化模型。利用采集的6个大气颗粒物中多环芳烃的浓度同时输入模型进行模型参数调整模拟,并将表层土壤介质中的第一模拟数据与表层土壤中的实测数据进行误差分析,得到模拟误差,将模拟误差控制在15%以内;

[0077] S5、基于建立的土壤-大气传输过程量化模型和大气传输过程量化模型,分析距离工业园中心0-1km,1-2km、2-3km和>3km的所有隔间的第二模拟数据与实测结果之间的模拟误差,在模拟误差满足预设条件的情况下,建立不同传输距离的第二大气源成分谱;

[0078] S6、针对村庄、水体和工业区土壤,建立不同距离源成分谱库,该不同距离源成分谱库为不同传输距离下第二大气源成分谱的集合,从而基于化学质量平衡方法,在考虑距离效应的情况下使用化学质量平衡模型,即CMB模型来定量解析污染源,结果如图4所示,图中示意了七种特征污染物的第一大气源成分谱,作为原始源谱,以及优化后第二大气源成分谱,即优化源谱相对于原始源谱的变化比例,以及分别在原始源谱优化前后CMB模型结果参数的变化。可见本发明由于两种模型的耦合添加了距离效应、物质性质、环境介质影响等因素导致与修改前的结果产生较大的变化,源谱修改后源解析结果,更贴合实际情况。

[0079] 基于上述技术方案可知,本发明的考虑距离效应的污染源解析方法取得了以下技术效果的至少之一或至少其中一部分。

[0080] (1) 该方法将多介质传输模型与传统受体模型进行耦合,同时考虑物质性质及地理条件等影响,对小区域尺度特征污染物进行多介质环境过程模拟分析,能够准确的分析出污染物传输过程并给出主要污染源的贡献,可操作性强、具有推广价值,为环境管理部门界定污染源责任、地块风险管控和修复提供可靠技术保障。

[0081] (2) 目前应用广泛的多介质模型通常针对区域等大尺度且对于部分模型只针对特定介质,将这些模型直接应用于中小尺度多介质范围所得出的源-汇规律会与实际情况存在较大偏差。本发明通过应用隔间概念搭建中小尺度多介质传输模型结合传统受体模型分析典型场地污染物源-汇传输过程,可使分析结果更加准确。

[0082] (3) 本发明提出的多介质源-汇关系分析方法,弥补了常见源-汇模型分析过程中产生的尺度及单一介质的问题,同时还可对污染场地进行来源定量分析,对现有土壤污染物尤其是中小尺度污染物源-汇过程分析理论与方法的完善具有一定的科学价值。

[0083] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

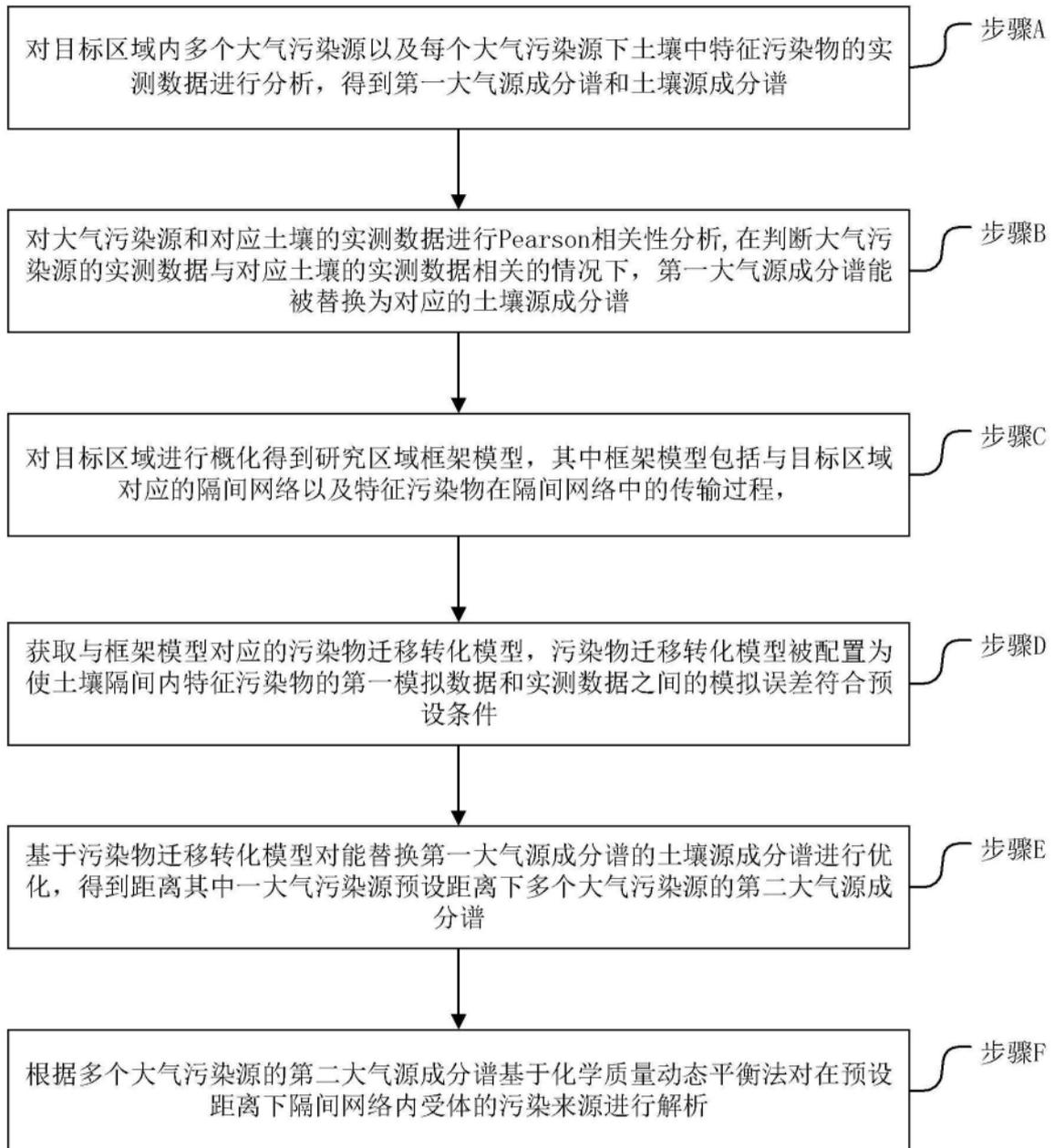


图1

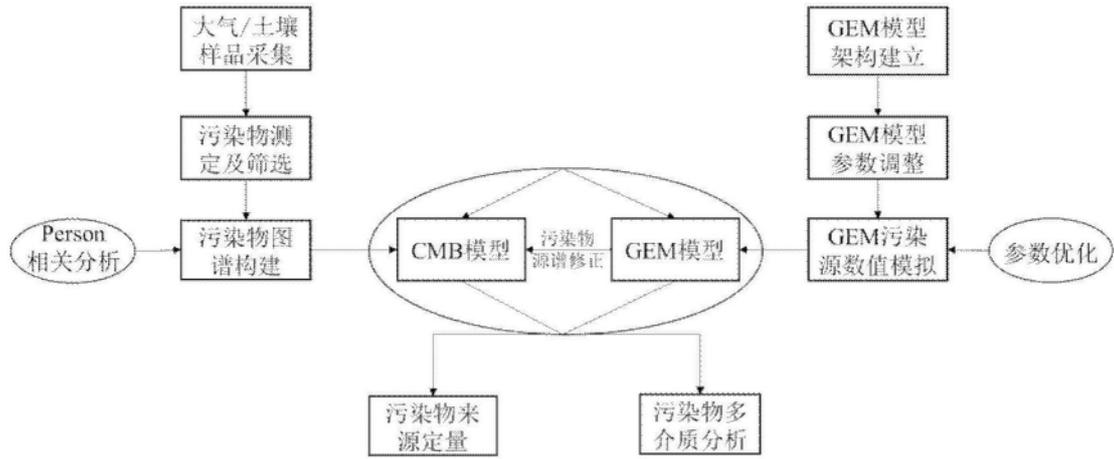


图2

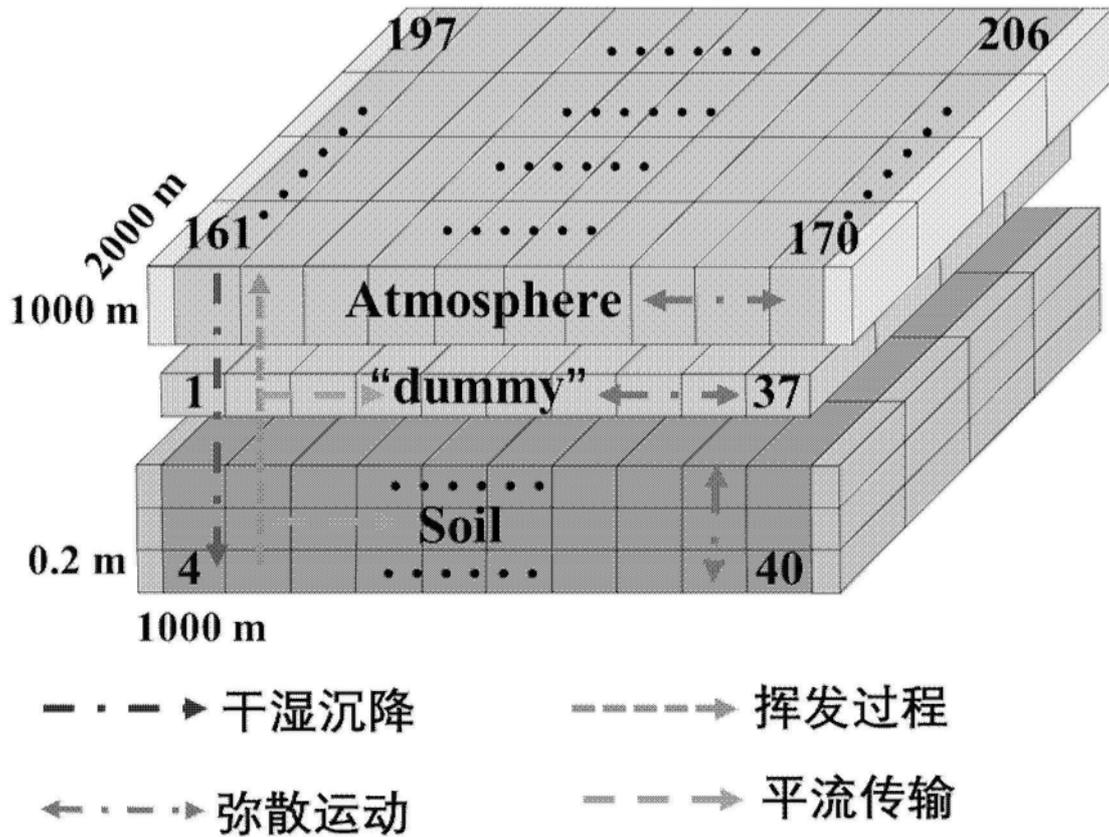


图3

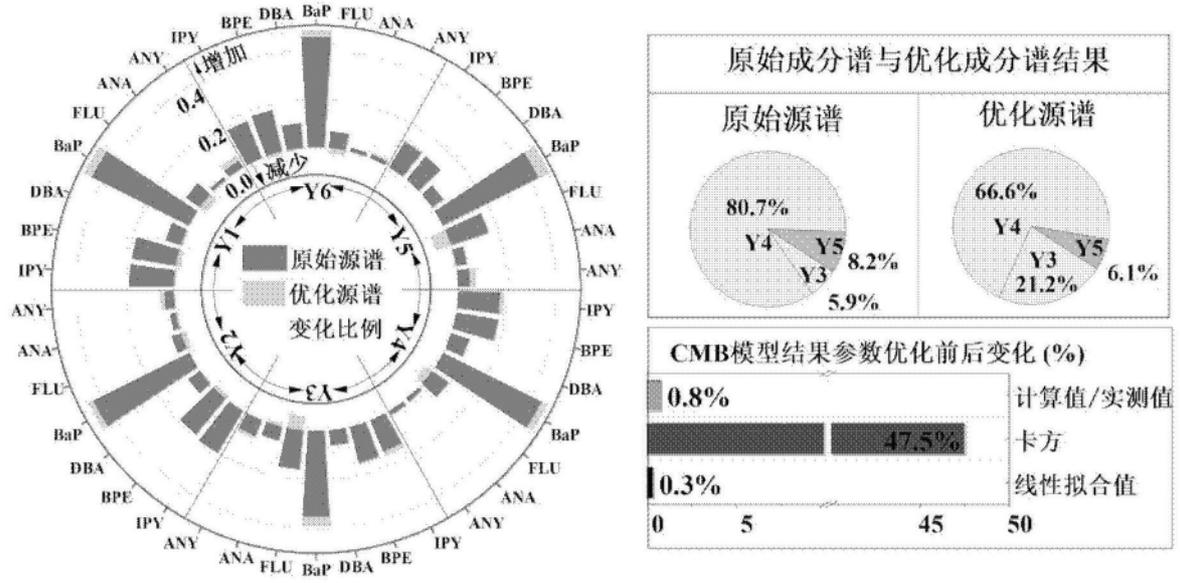


图4