

松花江流域萘的多介质环境迁移与归趋模拟

孙清芳^{1,2}, 冯玉杰^{1,2}, 武晓威³, 高 鹏², 张照韩²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨;

3. 哈尔滨师范大学 黑龙江省普通高等学校地理环境遥感监测重点实验室/地理科学学院, 150025 哈尔滨)

摘 要: 为研究多环芳烃(PAHs)——萘在松花江流域多介质中的迁移及归趋,利用 Level III 多介质逸度模型模拟计算了稳态假设条件下萘在松花江环境相间的迁移和含量分布. 结果表明:土壤是萘的最大储库,占总滞留量的 40%;在大气、水、土壤、沉积物中,萘的含量分别为 $3.58 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.142 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.28 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.62 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 模型计算含量与同期实测含量吻合较好,验证了模型的可靠性.

关键词: 萘;松花江;多介质逸度模型;迁移;归趋

中图分类号: X142

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)04-0064-05

Simulation of multi-media transfer and fate of naphthalene in Songhua River

SUN Qingfang^{1,2}, FENG Yujie^{1,2}, WU Xiaowei³, GAO Peng², ZHANG Zhaohan²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

3. Key Laboratory of Remote Sensing Monitoring of Geographic Environment College of Heilongjiang Province, Harbin Normal University, 150025 Harbin, China)

Abstract: Transfer and fate of naphthalene (PAHs) in multi-medium of Songhua River was studied. A level III fugacity model was applied to calculate the multi-interface transfer flux and concentration distribution of naphthalene in Songhua River under steady-state assumptions. The results indicated that soil was the largest storage of naphthalene, accounting for 40% of the total amount of residual. In air, water, soil and sediment, the concentrations of naphthalene were $3.58 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.142 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.28 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $3.62 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The reliability of the model was verified by the coincidence of the calculated and the measured concentration in the same period.

Key words: naphthalene; Songhua River; multimedia fugacity model; transfer; fate

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是自然界广泛存在的物质,尤其是在世界范围水体中分布较广,如多瑙河、密西西比河、黄河等^[1-3],对环境、生物和人体健康均造成很大影响. 探索 PAHs 在水环境中的分布和行为过程已

成为目前持久性有机污染物(POPs)研究的热点^[4]. 在丰水期和冰封期,松花江水中萘(naphthalene)的浓度较高,已成为 PAHs 污染的典型物质^[5-6]. 多介质逸度模型由加拿大多伦多大学 Donald Mackay 教授提出,已成功地应用于湖泊、河流、水中生物、污水处理、植物与土壤等全球、地区与局部环境中^[7]. 国外学者应用该模型开展了污染物在区域尺度上的归趋研究^[8-9],国内学者也围绕有机污染物的迁移转化进行了研究^[10-11],并取得较好的效果.

本研究针对萘在松花江环境相中的分布规律,以多介质逸度模型 Level III 进行数值模拟,探

收稿日期: 2012-06-20.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06A411);
国家创新研究团体基金资助项目(50821002); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)资助项目(ES201202).

作者简介: 孙清芳(1978—),女,博士后;

冯玉杰(1966—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 武晓威, wuxiaowei415@yahoo.com.cn.

讨论萘在松花江环境相中的浓度分布、滞留时间和各介质间的迁移转化,为更好地研究其环境行为提供科学预测,并为该区域有机有毒物质的潜在风险评价提供依据.

1 研究方法

1.1 模型框架

以多介质逸度模型 Level III 为基础,结合松花江流域地理和水文信息构建了3级稳态、非平衡的多介质逸度模型.将环境相分为4个主相,即大气、水体、土壤和沉积物,假定污染物在系统中稳态存在,在各相间不平衡,环境过程包括对流迁移、介质间迁移和介质内的各种反应.质量平衡方程表达式如下:

$$E_i + G_{Ai}C_{Ai} + f_j \sum D_{ij} = f_i (\sum D_{ij} + D_{Ri} + D_{Ai}),$$
$$i = 1, 2 \cdots N, j = 1, 2, \cdots, N.$$

式中: E_i 为污染物向环境介质*i*的排放速率; G_{Ai} 为污染物流入介质*i*的对流速率; C_{Ai} 为污染物流入介质*i*的浓度; D_{Ri} 为反应速率; D_{Ai} 为对流速率; D_{ij} 为介质间迁移速率.

1.2 过程和参数的识别

迁移途径包括平流过程、降解过程和界面质量交换过程.模型预测所需数据为输入参数和验证数据.输入参数包括环境属性、萘的理化性质和迁移参数,验证数据为松花江水中萘的实测值^[5],见表1~3.

萘的主要排放方式有居民燃煤、工业燃煤、焦炭生产、工业燃油(柴油和燃料油)、生物质燃烧(秸秆和薪柴)等.假设萘在正常状态下,不考虑事故排放,稳定进入环境中.采用排放因子法估算萘的排放量^[12-14](表4),得萘的排放量为15 173.85 kg·a⁻¹,排放速率为1.73 kg·h⁻¹.

表1 萘的环境迁移参数

参数	数值	参数	数值
气/水气侧质量传输系数/(m·h ⁻¹)	3 ^[15]	水中分子扩散系数/(m ² ·h ⁻¹)	4.00×10 ⁻⁶ ^[15]
气/水水侧质量传输系数/(m·h ⁻¹)	0.03 ^[15]	沉积物中分子扩散系数/(m ² ·h ⁻¹)	2.49×10 ⁻⁶ ^[15]
降水速率/(m·h ⁻¹)	2.84×10 ⁻⁶ ^[16-18]	径流速率/(m·h ⁻¹)	1.14×10 ⁻⁶ ^[12-14]
清除率	200 000 ^[15]	流失速率/(m·h ⁻¹)	2.30×10 ⁻⁸ ^[15]
干沉降速率/(m·h ⁻¹)	10.8 ^[15]	沉积物/水侧质量传输系数/(m·h ⁻¹)	0.01 ^[15]
气/土气侧质量传输系数/(m·h ⁻¹)	1 ^[15]	沉积物中扩散路径长度/m	0.005 ^[19]
分子在土壤中扩散路径长/m	0.05 ^[15]	沉积物沉降速率/(m·h ⁻¹)	5.00×10 ⁻⁷
气中分子扩散系数/(m ² ·h ⁻¹)	0.04 ^[15]	沉积物再悬浮速率/(m·h ⁻¹)	2.00×10 ⁻⁷

表2 环境属性参数

参数	数值	参数	数值
大气面积/m ²	4.84×10 ⁹ ^[16-18]	土壤厚度/m	0.05 ^[a]
大气高度/m	1 000 ^[a]	土壤体积/m ³	2.2×10 ⁸
大气体积/m ³	4.84×10 ¹² ^[16-18]	土壤密度/(kg·m ⁻³)	1 325 ^[b]
大气密度/(kg·m ⁻³)	1.19	土壤气相体积比	0.2 ^[a]
大气相有机碳质量分数/%	0.2 ^[20]	土壤液相体积比	0.3 ^[a]
大气相颗粒物体积比	1.41×10 ⁻¹⁰ ^[a]	土壤固相体积比	0.5 ^[a]
水相面积/m ²	3.13×10 ⁸ ^[16-18]	沉积物面积/m ²	3.25×10 ⁸ ^[16-18]
水相深度/m	2.0 ^[16-18]	沉积物深度/m	0.05 ^[a]
水相体积/m ³	6.26×10 ⁸	沉积物体积/m ³	1.6×10 ⁷
水相密度/(g·m ⁻³)	1 000	沉积物密度/(kg·m ⁻³)	1 325 ^[b]
水相有机碳质量分数/%	3×10 ⁻⁵ ^[a]	沉积物有机碳质量分数/%	7.3×10 ⁻³ ^[15]
水相颗粒物体积比	1.87×10 ⁻³ ^[21]	沉积物液相体积比	0.7 ^[a]
土壤面积/m ²	4.42×10 ⁹ ^[16-18]	沉积物固相体积比	0.3 ^[a]

注:[a]根据黑龙江省环境质量状况公报估算;[b]据全国第二次土壤普查结果估算.

表 3 萘的理化性质参数

参数	数值	参数	数值
摩尔质量/(g · mol ⁻¹)	128. 19	亨利定律常数/(Pa · m ³ · mol ⁻¹)	43. 01
熔点/℃	80. 5	辛醇/水分配系数 log K _{OW}	3. 37
沸点/℃	218	大气中半衰期/h	17
固体蒸汽压/Pa	10. 4	水中半衰期/h	170
液体蒸汽压/Pa	36. 81	土壤中半衰期/h	1 700
溶解度/(g · m ⁻³)	31	沉积物中半衰期/h	5 500

表 4 萘的排放量估算值

排放源	排放因子/ (kg · t ⁻¹)	燃料使用量/ (t · a ⁻¹) ^[22] (东北三省)	估算量/ (kg · a ⁻¹) (黑龙江省)
居民燃煤	1. 48 × 10 ⁻³	1. 31 × 10 ⁷	4. 66 × 10 ³
焦炭生产	9. 38 × 10 ⁻⁴	1. 22 × 10 ⁷	2. 74 × 10 ³
秸秆燃烧	3. 99 × 10 ⁻⁴	4. 14 × 10 ⁷	3. 96 × 10 ³
薪柴燃烧	1. 48 × 10 ⁻³	1. 06 × 10 ⁷	3. 77 × 10 ³
工业燃煤	2. 10 × 10 ⁻⁷	4. 46 × 10 ⁷	2. 25 × 10 ⁰
工业燃柴油	3. 08 × 10 ⁻⁵	5. 68 × 10 ⁵	4. 20 × 10 ⁰
工业燃重油	2. 12 × 10 ⁻⁴	7. 36 × 10 ⁵	3. 74 × 10 ¹

2 结果与讨论

2.1 模型验证与浓度分布

通过多介质逸度 Level III 模型计算萘在松花江流域环境介质中的分布. 大气、水、土壤、沉积物中的含量分别为 3. 58 × 10⁻⁶ μg · g⁻¹, 0. 142 μg · L⁻¹, 5. 28 × 10⁻⁴ μg · g⁻¹, 3. 62 × 10⁻³ μg · g⁻¹. 萘的质量分数分别为大气相 7%、水相 31%、土壤相 40%、沉积物相 22%. 土壤相中有机质含量高, 没有平流输出作用, 对萘具有很强的吸附作用, 因此, 土壤是萘的最大储库. 此外, 水相中萘的相对分布也较高, 表明上游化工企业的生产污水、松花江段的石油开采以及煤气生产废水的排放, 导致 PAHs 类污染物进入江水环境中, 造成水相中萘的质量分数较高.

模型验证见图 1. 模拟值与实测值^[5]的差值为 0. 03 ~ 0. 28 个对数单位, 相差一个数量级之内属于合理, 可见模拟值与实测值吻合较好.

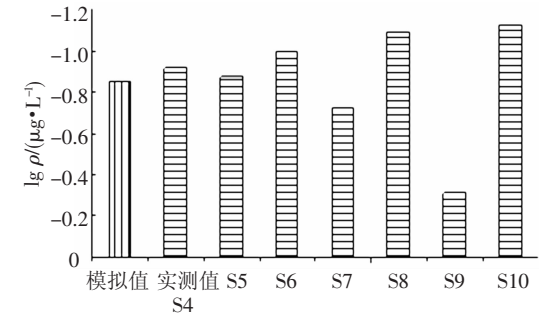


图 1 江水中萘的实测值与模拟值比较

2.2 萘在多相介质中的滞留

萘在大气、水、土壤、沉积物中的滞留时间见表 5, 可以看出, 萘在土壤和沉积物中的持久性最强, 在大气中的持久性最弱; 萘在大气中的平流输出最多, 其次是在水相中; 大气和水相中的平流输出是萘在环境系统中削减的最主要过程.

表 5 萘在环境相中的平流输出

环境相	子相	滞留时间		平流速率/ (mol · h ⁻¹)	削减率/ %
		h	d		
大气	总相	40. 0	1. 67	1. 21 × 10 ¹¹	26. 1
	气相	-	-	1. 21 × 10 ¹¹	26. 1
	颗粒相	-	-	15. 6	5. 49 × 10 ⁻⁴
水	总相	1 000	41. 7	6. 26 × 10 ⁵	4. 27
	水相	-	-	6. 25 × 10 ⁵	4. 17
	悬浮相	-	-	1 171	0. 090 2
土壤	总相	500 000	20 833	8. 0	4. 571 × 10 ⁻⁵
沉积物	总相	50 000	2 083	313	0. 112

2.3 萘在环境相中的迁移转化

萘在松花江流域的多介质迁移转化过程见图 2. 可以看出: 在研究区域内, 萘的输入主要来自水相平流输入, 占 40% 以上, 说明随着上游吉林化工产业和污水排放以及干流水域的煤化工、石油开采和炼制等, 松花江水环境中出现 PAHs 污染, 萘在水环境中发生多相介质间的迁移转化. 受萘本身的物理化学性质影响, 以及沉积物对萘的吸附作用, 大部分萘进入到沉积物相中, 约占总输入量的 30%. 沿江城市的燃料燃烧和煤化工生产废气排放带来 PAHs 污染, 产生的大部分萘进入到大气相中, 约占总输入量的 20%. 由于不考虑萘的点源排放和在土壤相中的面源污染, 萘进入到土壤相中的输入量较少, 约占 10%.

由萘的迁移转化过程可以看出: 萘在大气中主要以平流输出为主, 水相中主要通过平流输出和挥发途径削减掉, 在土壤相中的削减途径主要是经挥发过程进入到大气中, 沉积物中萘主要通过再悬浮和解吸作用进入到水相中.

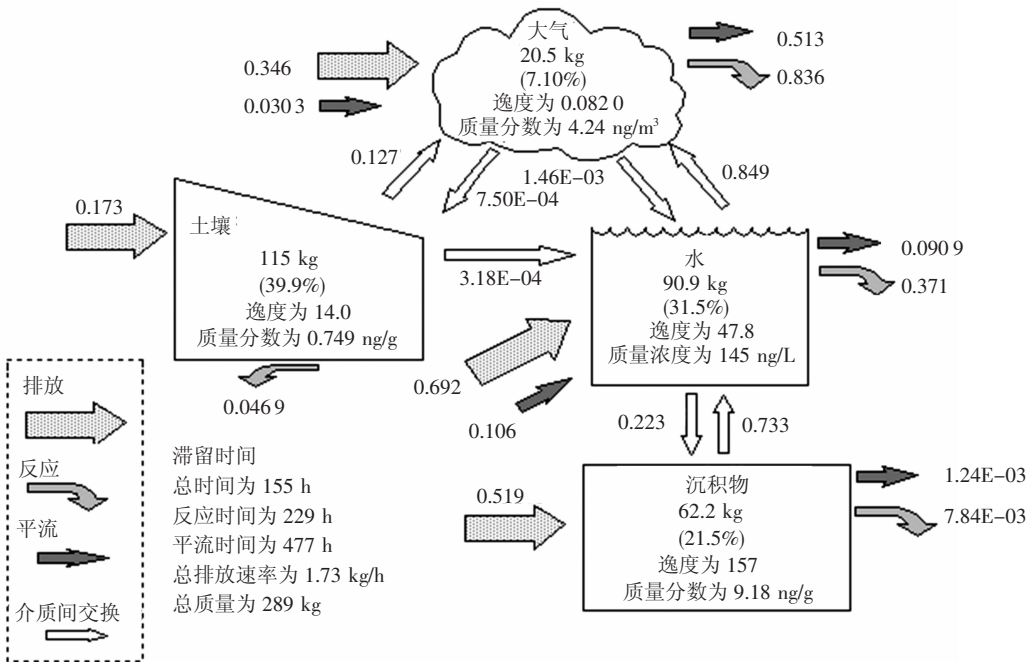


图2 萘的多介质迁移转化

2.4 模型灵敏度分析

将模型输入参数,包括萘的物理化学性质参数、环境属性参数、环境迁移参数变化±5%计算灵敏度(见表6),灵敏度计算公式为

$$S_x = \frac{\Delta X/X}{\Delta P/P}$$

式中: S_x 为模型灵敏度因子; X 为所模拟系统的状态变量; P 为系统模型的输入参数.

由图3可以看出,在大气相中,排放量、辛醇-水分配系数、土壤密度和沉积物密度对萘浓度的影响较大,说明在获取模型输入参数时应尽可能提高其精度,从而降低参数的不确定性,并保证模型计算的可靠性.

表6 灵敏度分析中选用的参数

参数名称	参数值	
	改变前	改变后
排放量 $E_A / (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$	13.26	13.923
辛醇-水分配系数 $\log K_{OW}$	3.37	3.539
土壤密度 $\rho_s / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1 325	1 391.25
沉积物密度 $\rho_{Sed} / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1 325	1 391.25

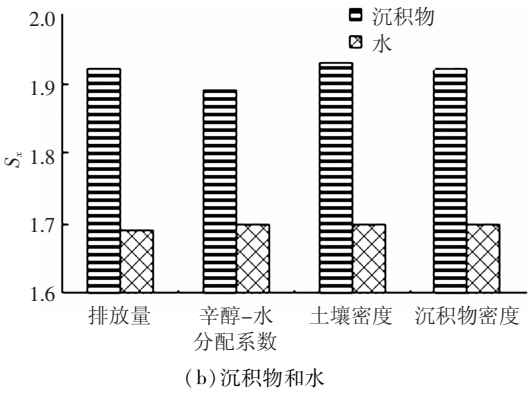


图3 环境相中萘的灵敏度

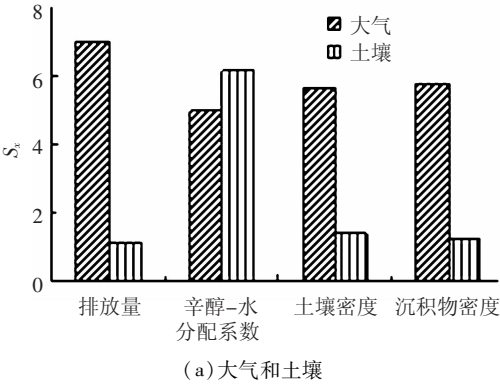
3 结 论

1) 萘在大气、水、土壤和沉积物环境相中含量分别为 $3.58 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.142 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.28 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $3.62 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤是萘的最大储库.

2) 萘在大气、水、土壤、沉积物中的滞留时间分别为 1.67, 41.7, 20 833 和 2 083 d, 说明萘在土壤和沉积物中的持久性最强, 在大气中的持久性最小.

3) 大气中萘主要以平流输出为主, 水相中主要通过平流输出和挥发途径削减掉, 土壤相中的削减途径主要是经挥发过程进入到大 气中, 沉积物中主要通过再悬浮和解吸作用进入到水相中.

4) 江水中萘的实测值与模拟值比较, 差值在 0.3 个对数单位范围内, 相差一个数量级之内均属合理.



参考文献

- [1] MALDONADO C, BAYONA J M, BODINEAU L. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea water [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 2693–2702.
- [2] MITRA S, BIANCHI T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico [J]. Mar Chem, 2003, 82: 273–288.
- [3] LI Gongchen, XIA Xinghui, YANG Zhifeng, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reach of the Yellow River, China [J]. Environ Pollut, 2006, 144: 985–993.
- [4] 余刚, 黄俊, 张彭义. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题 [J]. 环境保护, 2001, 4: 37–390.
- [5] FENG Yujie, SUN Qingfang, GAO Peng, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Songhua River of China [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2009, 18(12): 2388–2395.
- [6] 金子, 李善日, 李青山. 松花江水中有机污染物的 GC/MS 定性定量分析 [J]. 质谱学报, 1998, 19(1): 33–42.
- [7] MACKAY D. Multimedia environmental model: the fugacity approach—second edition [M]. Boca Raton, London, New York, Washington, D. C: Lewis Publishers, 2001: 11–15.
- [8] MIRIAM L D, DAVID A P, NEELY L L. Developing a multimedia model of chemical dynamics in an urban area [J]. Chemosphere, 2001, 44(7): 1655–1667.
- [9] PRIEMER D A, DIAMOND M L. Application of the multimedia urban model to compare the fate of SOCs in an urban and forested watershed [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(5): 1004–1013.
- [10] TAO S, CAO H Y, LIU W X, *et al.* Fate modeling of Phenanthrene with regional variation in Tianjin, China [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(11): 2453–2459.
- [11] 曹红英, 龚钟明, 曹军, 等. 估算天津环境中 γ -HCH 归宿的逸度模型 [J]. 环境科学, 2003, 24(2): 77–81.
- [12] XU S S, LIU W X, TAO S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 702–708.
- [13] YANG H H, LEE W J, CHEN S J, *et al.* PAH emission from various industrial stacks [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 60(2): 159–174.
- [14] LI C T, MI H H, LEE W J, *et al.* PAH emission from the industrial boilers [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 69(1): 1–11.
- [15] FATTORE E, GUARDO D A, MARIANI R, *et al.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the air of Seveso, Italy, 26 years after the explosion [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(8): 1503–1508.
- [16] 李志范, 黑龙江省统计局. 黑龙江统计年鉴, 2003 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2003: 131–133.
- [17] 姜国钧, 吉林省统计局. 吉林统计年鉴, 2003 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2003: 90–97.
- [18] 黄锡, 辽宁省统计局, 辽宁省城市社会经济调查队. 辽宁统计年鉴, 2003 [M]. 辽宁: 辽宁人民出版社, 2003: 163–168.
- [19] 莫里林 R T, 博伊德 R N. 有机化学: 下册 [M]. 复旦大学有机化学教研室, 译. 北京: 科学出版社, 1992: 1084–1085.
- [20] MACKAY D, PATERSON S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model [J]. Environmental Science and Technology, 1991, 25(3): 427–436.
- [21] MACKAY D, ANTONIO D G, SALLY P, *et al.* Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: illustrative application to chlorobenzene and linear alkybenzene sulfonates [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(9): 1638–1648.
- [22] 于晓菲. 应用多介质环境模型评价典型有机污染物的环境行为 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 24–25.

(编辑 刘 彤)