

表 7 天津南、北排污河干污泥 Zn、Cu、Ni 含量 (DTPA 液提取) 单位: mg/kg

	Zn	Cu	Ni
南排污河	630	340	20
北排污河	752	292	42

年每亩施用干污泥量, 应限制在 2.4—2.7 t/亩。

通过污泥施用区田间实际测定, 获得如下结果。

在历年施用污泥的田地上, 每亩年施量

表 8 污泥施用量对土壤锌当量及作物的影响

地 区	作物	施肥种类	施用量 (t/亩)	施用年限	土壤锌当量值 (mg/kg)	占土壤阳离子交换量 (%)	作物籽实产量 (kg/亩)	增产率 (%)
赵沽里	小麦	污 泥	2.5	9	85.7	1.37	205	13.8
		农家肥	2.5	9	32.8	0.53	180	—
大任庄	水稻	污 泥	3.0	8	93.2	1.49	425	3.6
		农家肥	3.0	8	35.9	0.57	410	—

表 9 污泥施用量对土壤和籽实重金属含量影响

地区	作物	施肥种类	施用量 (t/亩)	施用年限	土壤含量 (mg/kg)			大米含量 (mg/kg)		
					Cd	Pb	As	Cd	Pb	As
赵沽里	小麦	污 泥	2.5	9	0.29	31.8	10.0	0.05	0.11	痕量
		农家肥	2.5	9	0.18	25.9	9.3	0.03	0.09	痕量
大任庄	水稻	污 泥	3.0	8	0.51	34.9	12.9	0.04	0.13	痕量
		农家肥	3.0	8	0.22	28.7	12.0	0.02	0.13	痕量

在 3t 以下, 土壤锌当量达 93.2mg/kg, 仅占土壤阳离子交换量的 1.49%, 并对作物增产有一定作用。而土壤中镉、铅含量虽略有累积, 但并未引起籽实含量有显著增加。

(1977)。

- [2] 刘铮, 微量元素学术交流会汇刊, 43 页, 科学出版社, 1980 年。
- [3] A. Tessier et al., *Anal. Chim.* 51(7) 845 (1979)。
- [4] 刘铮, 微量元素学术交流会汇刊, 59 页, 科学出版社, 1980 年。

参 考 文 献

[1] George A. Garrigan, *J. WPCF*, 49(12), 2380

## 天津汉沽区大气汞污染预报方法的探讨

张孟威 余国泰 庞叔薇

(中国科学院环境化学研究所)

挥发性金属化合物或气态金属在大气中迁移扩散规律的研究, 尚未见报道。经国内外研究表明<sup>[1]</sup>, 大气中的汞主要是气态元素

汞以及少量氯化汞及甲基汞 (包括二甲基汞), 甲基汞在空气中分解为元素汞及二甲基汞, 痕量二甲基汞经天然紫外线照射, 迅速

分解为元素汞及甲烷、乙烷。这些气态汞及其化合物以其高度挥发态分布在大气环境中,因此,可以认为汞在大气中的迁移不同于一般的颗粒物,而是能穿过滤膜的气态物质。它的迁移类似于一的气体扩散迁移,但又区别于  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  等非金属气体在大气中的扩散。

本文研究了天津市汉沽区大气中汞的迁移扩散数学模式,用实测数据验证该数学模式的预报能力,并在此基础上,预测了不同源强在各种可能的气象条件下,该区域大气中汞的浓度分布,预测了污染范围,污染源合理的削减量及可能发生的污染事件,从而为该区域污染控制及污染预报方法的建立,提供了理论依据。

### 一、大气中汞污染预报范围及原则

本项工作是对汉沽区  $20 \times 20\text{km}^2$ , 近地面大气中汞污染预报进行研究,拟探讨天津化工厂及其他排放源对该区大气汞污染产生的综合影响,力图能够根据污染源的排放量,预报出随时间和空间变化的大气汞浓度。

下面是对大气中汞扩散有关问题的分析,以便建立起汞在大气中扩散的环境模型。

(一) 排放源及其模拟 汉沽区大气中汞主要来自天津化工厂,有 20m 高的烟囱,又有地面点源。经实测表明,该厂氯碱电解车间、液碱固化车间等逸出的氢气中所带的汞是主要的,其他点源的排放量均很少,见表 1。

由于天化厂的生产情况是每日连续生产,按所考虑的污染预报范围,污染源排放的持续时间已超过了污染物到监测点的迁移时间,因此可以认为天化厂是一个连续的近地面的“点”排放污染源,由于蓟运河穿越汉沽区,经研究<sup>[1]</sup>,河水中含有一定量的汞,构成了向大气中挥发汞的一个排放“线”源。

气态元素汞在迁移过程中,将附着在大气颗粒物上,而形成颗粒态汞。经大气采样证明,在总汞中有一小部分颗粒态汞( $<10\%$ ),并出现在近地面上。

(二) 气象、地形等环境与汞的扩散 研究表明,汞的释放、扩散分布与主导风向、风速、气温、气压以及空气中的相对湿度有相关性。模拟汞在大气中扩散迁移不能套用  $\text{SO}_x$  或  $\text{NO}_x$  模式,必须重新建立起相应的数学模式,以下四方面的问题应反映到模式中去:

1. 由于汞比重大,迁移过程中变为颗粒态汞后,极易沉降,而且沉降到地面上再变为挥发态汞,就属于二次污染,计入由土壤挥发到大气中,这将减少大气中汞量。

2. 分散的点源及线源和全市区土壤作为面源,这些将增加大气中汞含量。

3. 市区的建筑物相对于平坦开阔的农村,增加了下垫面的粗糙度。这将加速颗粒态汞的沉降,同时增强汞在大气中的扩散。这些均将减少大气中汞含量。

4. 气象条件的特殊性,海洋与大陆性气候的交替变换,增加了大气的不稳定性。这将减少汞在大气中的含量。

表 1 汉沽区大气中汞的主要污染源年排放量 (1981 年测)

污 染 源	平均释放浓度	释 放 量 (t/a)	排 放 形 式
氢气排放管道	$1.5\text{mg}/\text{m}^3$	9.45	直接一次
氯碱电解车间	$0.02\text{mg}/\text{m}^3$	0.12	排空
汞盐泥堆	$31\text{mg}/\text{m}^3$	0.11	间接二次
吹 泥 区	$0.3\text{mg}/\text{m}^3$	0.01	排空

表 2 历年(26年)各月平均风速(1954—1980)

月 份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
风速 (m/s)	4.3	4.5	5.1	5.6	5.5	5.1	4.4	3.9	4.0	4.1	4.1	4.1

表 3 历年(24年)各月最多风向及其频率(1956—1980)

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
风向	NW	NW	SSE	SSE	SSE	SSE	SSE	SSE	S	S	NW	NW
频率	16	12	11	13	14	17	15	10	10	10	12	15

## 二、大气中汞扩散的数学模式

众所周知,按照物质平衡原理,可得到物质在大气中三个方向扩散的迁移方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( K_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - u_i c \right) \pm \sum_{k=1}^N S_k \quad (1)$$

式中

$c$ ——即  $c(x, y, z)$ , 汞在大气中的浓度,  $[\text{ng}/\text{m}^3]$ ;

$u_i$ ——风速,  $[\text{m}/\text{s}]$ ;

$S_k$ ——+号为排放率, 一号为降解率,  $[\text{ng}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$ ;

$K_i$ ——扩散系数 ( $K_x, K_y, K_z$ ),  $[\text{m}^2/\text{s}]$ ;

$x_i$ ——距离坐标 ( $x, y, z$ ),  $[\text{m}]$ ;

$t$ ——时间,  $[\text{s}]$ .

根据汞在大气中状态的研究及汉沽区汞的排放源、气象条件等实际情况,按以下六条假定,对方程(1)作进一步简化.

1. 由于该区汞污染源排放是连续、稳定的,可以认为汞是稳态扩散,即  $\partial c/\partial t = 0$ ;

2. 首先考虑主要污染源,且将地面排放点源取为所论问题的坐标原点,则点排放源作为解算方程(1)的边界条件;由汞的状态研究表明,汞在迁移过程中降解作用不明显<sup>[1]</sup>. 因此,可令式(1)中  $\pm \sum S_k = 0$ ;

3. 汞在迁移过程中,受风速、风向影响<sup>[1]</sup>,为了简化,只考虑主风向的迁移,则可令式(1)中  $u_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} = 0$ ;  $u_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = 0$ . 且认为在  $x$  方向汞的迁移远超过汞的扩散作用,即

$$\left| u_x \frac{\partial c}{\partial x} \right| \gg \left| \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right|$$

根据以上三项假定,式(1)变为

$$\frac{\partial}{\partial x} (u_x c) = \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (2)$$

4. 假定风速是一个常量,即取平均风速;根据费克 (Fickian) 扩散定律取  $K_y, K_z$  为常量,则式(2)变为

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (3)$$

式(3)一般解为

$$c(x, y, z) = \theta x^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{u}{4x} \left(\frac{y^2}{K_y} + \frac{z^2}{K_z}\right)\right) \quad (4)$$

式中  $\theta$  值由汞扩散时的边界条件确定. 应当满足的边界条件是,通过排放源的下风向任何垂直面中的汞的传递速率在定常状态下为常数,此常数一定等于源的排放率  $Q$ . 且当假定在下风向不会有化学反应、降解等作用时,应满足

$$Q = \iint uc(x, y, z)dydz \quad (5)$$

5. 假定为地面点源, 且部分颗粒态汞易于沉降, 气态汞扩散到地面后被土壤吸收, 很少反射. 且假定下垫面为非平坦地面 (该区域有较多建筑物). 则得,

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u\theta x^{-1} \exp \left[ -\left( \frac{y^2}{K_y} + \frac{z^2}{K_z} \right) \frac{u}{4x} \right] dydz$$

得

$$\theta = Q/4\pi(K_y \cdot K_z)^{1/2} \quad (6)$$

将式(6)代入式(4)得

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{4\pi x(K_y \cdot K_z)^{1/2}} \cdot \exp \left[ -\frac{u}{4x} \left( \frac{y^2}{K_y} + \frac{z^2}{K_z} \right) \right] \quad (7)$$

6. 若汞在大气中扩散满足式(7), 取其

$$K_x = \frac{\sigma_x^2}{2t}; \quad K_y = \frac{\sigma_y^2}{2t}; \quad K_z = \frac{\sigma_z^2}{2t} \quad (8)$$

将式(8)代入式(7)得汞在大气中迁移数学模式:

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right) \right] \quad (9)$$

式中,  $\sigma_y, \sigma_z$  为大气中汞扩散烟羽的标准差, 该值与大气稳定度密切相关, 我们采用了 Pasquill-Gifford-Turnep 方法<sup>[3]</sup>. 为了计算方便, 取  $\sigma_y = ax^b, \sigma_z = cx^d$ , 上两式中  $a, b, c, d$  取值由 P-G-T 图给出<sup>[4]</sup>,  $\sigma_y, \sigma_z$  的单位为[米].

为了与实测数据相对照, 检验该模式的预报能力, 分别计算了主源强下风向沿主轴线地面汞的浓度值

$$c(x, 0, 0) = Q/2\pi u \sigma_y \cdot \sigma_z \quad (10)$$

下风向距地面 1.5 米处汞浓度值

$$c(x, 0, 1.5) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{2.25}{\sigma_z^2} \right) \quad (11)$$

及

$$c(x, y, 1.5) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{2.25}{\sigma_z^2} \right) \right] \quad (12)$$

### 三、数学模式的检验、汞污染预报

#### (一) 计算值与实测值对照

按式(11)计算了以天津化工厂为排放源原点, 下风向轴线上自地面 1.5m 处的汞浓度分布, 与实测值相对照, 见表 4. 两者较好地吻合了. 表 4 的数据验证了推导数学模式时各项假定基本上是正确的, 其中特别是颗粒态汞落到地面后不反射的假设是重要的. 另外, 在确定大气稳定度时, 应当考虑到地理位置、地形地貌状况. 表 4 是按大气不稳定级得到的. 大气中汞浓度分布计算值与实测值相关分析见图 1.

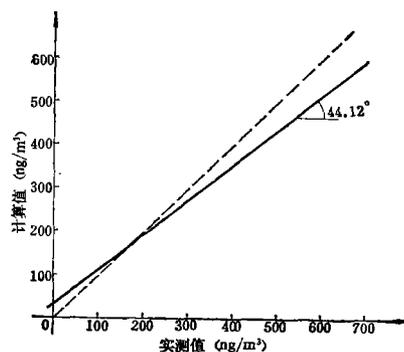


图 1 大气中汞浓度分布计算值与实测值相关分析

$$y = 23.71 + 0.96x \\ R = 0.650 > R_{24}^{0.01} = 0.496 \\ S = 65.01$$

计算值与实测值的相关分析结果, 证明两者线性相关性是显著的.

#### (二) 汉沽区大气汞污染预测

表 4 大气中汞浓度分布数值比较

序号	计算值 x (ng/m <sup>3</sup> )	实测值 y (ng/m <sup>3</sup> )	序号	计算值 x (ng/m <sup>3</sup> )	实测值 y (ng/m <sup>3</sup> )
1	68	93	15	253	270
2	95	93	16	272	386
3	120	166	17	278	278
4	138	312	18	283	290
5	143	150	19	287	191
6	154	145	20	327	372
7	157	167	21	346	472
8	168	93	22	430	379
9	180	167	23	462	408
10	185	280	24	472	—
11	203	256	25	542	406
12	204	253	26	557	568
13	216	167	27	707	696
14	235	171			

在建立上述的大气汞扩散模式后，经实测数据的检验，证明该模式具有一定的预报能力。在此基础上我们试算了该区大气中汞浓度分布，在不同汞排放量及气象条件下相组合所形成的汞污染浓度分布，其中包括：污染源排放量按每年排放 9.45t 汞到大气中，另外试算了 5.0t/a 及 15.0t/a 等共三种排放量。风速、风向则计算了七种风速：1.0m/s, 1.7 m/s, 2.5m/s, 3.0m/s, 4.0m/s, 6.0m/s 及 9.0m/s, 以及 26 年 (1956—1980) 全年不同风向。大气稳定度是试算了三种类型的大气稳定度：不稳定 (B 类), 中性 (D 类) 及稳定 (F 类)。对以上三种因素的全部组合的 63 种方案, 分别计算了距离污染源 50m, 100 m, …… 1000m, 1700m, 2200m, …… 5000m, 10km, 直至 50km 处大气中汞浓度值 (距地面 1.5m 高)。全部计算结果见参考资料 [5]。

通过以上计算, 得到如下的结果:

1. 目前的污染状况

(1) 汞污染事件的产生条件:

根据近期的排放量 (见表 1), 即按 9.45 t/a (天化) 计算, 接近 26 年月平均最小风速 (见表 2) 为 4.0m/s, 在大气中出现逆温层

时, 大气中稳定度达到最不利的稳定态。预测表明, 此时在以天津化工厂为中心, 主风向 1km 至 5km 范围内 (宽约 260m 的长条地带), 大气中 (地面 1.5m 高度处) 汞浓度将达到 40239—4091ng/m<sup>3</sup>, 将超标 133 倍至 12 倍, 造成严重污染 [5]。

(2) 目前全区汞污染超标范围: 根据计算, 可以预测出污染超标范围是以天化为中心 5 公里至 8 公里 范围内将超标 (300ng/m<sup>3</sup>) [5]。这个结果与实测是相符的 [4]。而当最不利情况发生时, 即前述的污染事件产生时, 到 50km 远处, 大气中汞浓度可达 430ng/m<sup>3</sup>。

(3) 计算值与实测值比较接近, 一方面验证了实测数据的可靠程度, 同时说明汉沽区大气稳定度日间较多的是不稳定状态, 一般为中性以上的状态。

2. 污染控制及排放量削减核算

要保护汉沽的居民区、市区空气不遭受汞的污染 (此区暂时划定为天化厂 1km<sup>2</sup> 范围

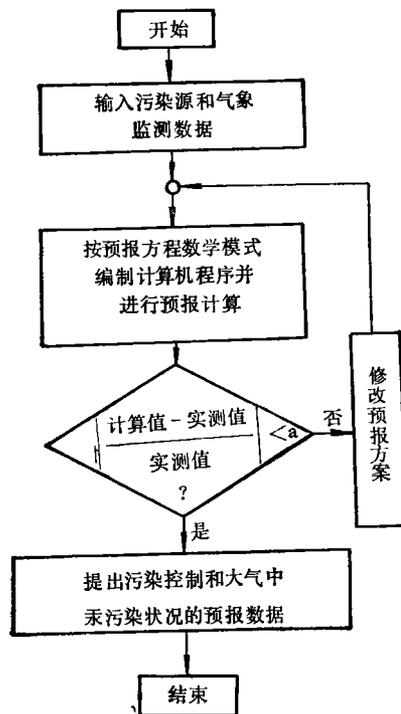


图 2 天津汉沽区大气中汞污染预报流程

以外),天化厂排放到大气中的汞、应当由目前的 9.45t/a 削减到 5.0t/a (158.5ng/s) 以下。此数值的核算依据是,当风速为 4.0m/s, 大气稳定度为不稳定状态(相当于秋季的日间中午),此时距离天化中心 1km 高出地面 1.5m 处,大气中汞浓度值为 361ng/m<sup>3</sup>。若风速减小,或大气稳定度趋于轻度不稳定,中性状态,排放量应当比 5.0t/a 还要低<sup>[5]</sup>。

应当指出当排放量削减到 5.0t/a 时,在厂区 1km<sup>2</sup> 的范围内仍遭受不同程度的汞污染,还需要采取某些环保措施。

### (三) 汉沽区大气汞污染预报方法的建立

本文叙述的研究工作只是初步的,若建立起切实可行的汞污染预报,应按预报流程图(图 2)指出的,进一步实测及调整模式方程。

本文提出的大气汞扩散预报模式,应当

说,原则上适用于其他类似地区,至于其他类型的重金属扩散问题,不一定适用,应根据其状态研究与实测数据等条件另行推证。

致谢:本工作承蒙中国科学院大气物理所洪钟祥、雷孝恩等同志的支持,在此表示感谢。

### 参 考 资 料

- [1] 余国泰 庞叔薇 郭作金 刘公棣 周文轩 李润兴 唐广泉 傅丽娅,汉沽区大气中汞的状态研究及质量评价,中国科学院环境化学研究所,内部资料,1983年3月。
- [2] 铃木武夫,大气污染の機構と解析,日本大阪,1980年。
- [3] Choremisionff, P. N. and R. A. Young, Air Pollution Control and Design Handbook, New York, 1977.
- [4] Turner, D. B., Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates, Washington D. C., HEW, 1969.
- [5] 张孟威,计算机模拟汉沽区大气中汞污染预报,中国科学院环境化学研究所,内部资料,1983年3月。

## 一组饮水调查结果的模糊数学综合评价

黄世泉 马伟运

(山东滕县卫生防疫站)

本文试用模糊数学方法,对参加 1984 年全国生活饮用水水质调查的一组采水点调查结果,作了综合评价,供讨论。

### 一、相对污染值计算

为了应用模糊集合理论,将水质检验结果换算成相对污染值,作为隶属函数值。相对污染值必须①当水质检验结果符合卫生标准时值为 0,且不合格的程度越大值越大,但不超过 1,②为便于模糊数学分析,仅有少量值为 1。基于以上原则,本文结合目前使用的水质标准和本次调查的实测数据,采用简单的内插或取对数后再插值的办法,分别对

18 项必测项目中的 17 个项目(水温项目未计)建立了计算相对污染值的函数式,见表 1。

一般地说,在环境质量评价中,根据监测数据是否超过卫生标准或超过卫生标准的程度确定污染的轻重程度,表 1 中各式基本体现了这一特性。其中,式(1.1)直接采用超标倍数作为相对污染值;由于式(1.2)所代表的各项目,其实测值远远大于标准值,若仍用式(1.1)计算,则相对污染值 $\gg 1$ ,不能用模糊数学方法处理,因而通过乘以适当常数而使其满足  $0 \leq x_i \leq 1$ ;对于细菌学指标,由于检