

化学质量平衡法在水体污染物源解析中的应用*

黄国兰 萧 航 陈春江 穆 菲 陈勇生

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要 化学质量平衡法(CMB)是大气污染物源解析的主要方法之一。本实验模拟静态水体点源恒流排放的条件, 监测各污染物在水中的扩散行为, 建立扩散经验模型来验证化学质量平衡法是否适用于水体污染物的源解析。做污染物浓度-距离曲线可预测各污染物的扩散行为; 由同一污染源中污染物扩散方程的比较来确定污染源“成分谱”随扩散过程的变化, 再由受体的污染物浓度便可求出每一污染源对该受体的贡献度。除极个别点外, 污染物浓度实验值与预测值的相关系数均大于 0.90, 百分误差也均小于 4%; 贡献度预测值与实算值间的相关系数也大于 0.99, 可认为化学质量平衡法结合“成分谱”变化模型是适用于实验室内水体微环境的污染物源解析的。

关键词 化学质量平衡法(CMB), “成分谱”变化模型, 源解析, 贡献度。

Source Apportionment of Water Pollutants by Chemical-Mass-Balance Method*

Huang Guolan Xiao Hang Chen Chunjiang Mu Fei Chen Yongsheng

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Chemical-mass-balance (CMB) is one of the main methods for determining source apportionment of air pollutants. In this experiment, sewage discharge at a constant flow from the static water point source was simulated. Diffusive behavior of pollutants in this system was monitored. An empirical diffusion model was established to determine if CMB method is adaptable to source apportionment for pollutants in sewage effluent. The model can predict the diffusive behavior of pollutants. By comparing the pollutants' empirical diffusion model of the same source, the source profile's change with diffusion of pollutants can be calculated. Provided the concentrations of pollutants at the acceptor are data, the contribution of each source also can be obtained. The correlation coefficients between measured value and predicted value of pollutant's concentration are greater than 0.90 except a very few points, and the percentage errors are less than 4%. The correlation coefficients between measured value and predicted value of each source's contribution are greater than 0.99. Thus, a conclusion can be draw: CMB method combined with source profile's change model can be adaptable to source apportionment for pollutants in the laboratory simulated water system.

Keywords chemical-mass-balance (CMB) method, source profile's change model, source apportionment, contribution.

美国从 70 年代开始进行大气颗粒物源解析研究工作, 至今已取得较大进展, 提出了化学质量平衡法 (Chemical-mass-balance, CMB)、因子分析 (FA)、目标变换因子分析 (TTFA) 等方法, 被称为受体模型的研究体系, 为源解析的发展奠定了基础。本实验验证 CMB 法对实验室模拟静态水体微环境是基本适用的。

1 原 理

CMB 法的基础是质量守恒, 即污染源的组

分与采样点污染物的组分呈线性组合。设通过采样分析测得受体的污染物浓度为 $D(\text{mg/L})$, 若其中由污染源 i 所排放污染物各组分的含量分别为 $X_{ij}(\text{mg/L})$ (即污染源 i 的“成分谱”, 在

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29577280
作者简介: 黄国兰 (1939~), 女, 教授, 主要研究方向为有机污染化学及生态污染化学。

收稿日期: 1998-12-23

水体中 X_{ij} 为一变量), 则受体中源自污染源 i 的污染物所占的比例(即污染源 i 的贡献度) g_i (%) 应满足:

$$D \times g_i = \sum_{j=1}^n X_{ij} \quad g_i = \sum_{j=1}^n g_{ij}$$

$(i = 1, 2 \dots m; j = 1, 2 \dots n)$

m 为污染源个数, n 为污染物种类.

根据选择测定的组分可建立 n 个方程, 只要 $n \geq m$, 联立方组原则上可求出 $g_i^{[1-4]}$. 关键在于确定污染源的“成分谱”. 大气颗粒物源解析中先假定污染物的形态、组成不随扩散过程变化, 但水体中某一污染源的成分谱较复杂时, 各污染物的扩散趋势是不同的, 仅依据源成分谱是无法确定其对受体的贡献度的. 水体表层中污染物的迁移要受排放浓度、沉降速度、降解速度、颗粒物对其吸附作用等因素的影响^[5]. 采用去离子水, 控制光强, 可降低污染物转移、转化作用(即不产生新的污染组分), 其他因素仅影响扩散系数的大小. 总之, 可认为单位时间受体污染物浓度只与排放浓度和采样点与污染源的距离有关. 扩散经验方程可表示如下:

$$Y = c_0 \times \exp(-b \times x)$$

Y : 污染物在受体中的浓度, c_0 : 排放点(污染源)所对映的污染物浓度理论值, b : 该污染物的经验扩散系数, x : 受体与污染源之间的距离. 若污染物间不发生相互作用, 一定时间段内同一污染源排放的各种污染物的扩散是稳定且互不干扰的, 比较其各组分间的扩散方程, 各污染物扩散方程之比可用于表示‘成分谱’的变化, 再由实测污染物浓度便可算出贡献度. 实验模拟静态水体微环境点源恒流排放条件, 选择水溶性较大, 化学性质稳定, 相互间不发生反应, 检测方法可靠的硝酸铅、对苯二酚和直接深棕 NM 进行实验模拟.

2 实验

2.1 试剂及仪器

- (1) 试剂 硝酸铅, 对苯二酚, 直接深棕 NM.
- (2) 仪器及用品 752 型紫外分光光度计

(上海第三分析仪器厂), XYJ80-2 型离心沉淀机(江苏医疗仪器厂), $24 \times 64 \times 60$ 的鱼缸一只, 3 只酸式滴定管, 50 及 250ml 的容量瓶各 3 只.

2.2 实验操作

(1) 模拟点源排放 取 46g/L 硝酸铅溶液 500ml, 加入 22g 对苯二酚, 振荡 30min 后放入柜中避光保存, 此溶液为污染物 ; 42.8g/L 对苯二酚溶液为污染物 ; 200mg/L 直接深棕 NM 染料为污染物 . 将污染物加于酸式滴定管中, 把滴定管的尖端插入水表面下 2mm 处, 控制流速 2ml/h, 模拟点源恒流排放. 间隔 24h, 48h, 61h, 101h 采样. 用滴管于采样点水表面下 2mm 处取水 4ml. 控制污染源单独排放与同时排放, 各作平行样一次.

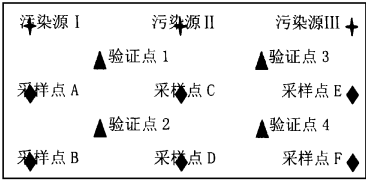


图 1 模拟实验布点图

(2) 测定方法 硝酸铅、对苯二酚均稀释后用分光光度法测量^[6]. 直接深棕 NM 于 480nm 波长处直接测吸光度.

3 结果与讨论

实验测得污染物浓度-时间数据, 做各污染物的扩散曲线如图 2~图 5, 曲线反映水箱内受体距污染源的距离与污染物浓度的关系. 从实验数据拟合得扩散趋势线, 大部分的数据都与趋势线符合很好, 只有少量的离群值. 根据扩散经验方程便可由距污染源的距离求出同时排放时各受体污染物的浓度预测值及各个污染源对受体污染的贡献度预测值. 比较各时间段内污染源中 Pb 和对苯二酚的扩散方程, 即可得污染源的‘成分谱’变化模型, 再由受体各污染物浓度的实测值可算出各污染源对受体的实际贡献度. 实测值与扩散模型预测值的比较分别列于表 1~表 3.

通过上述比较可以看出: 污染物的扩散因

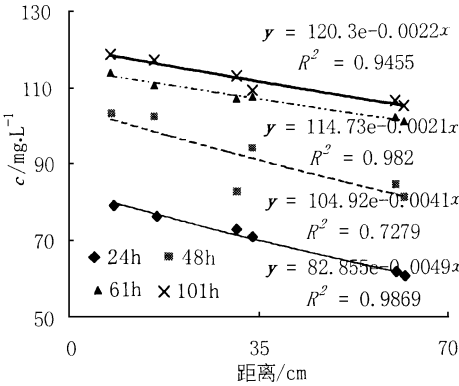


图2 污染物（铅）的扩散曲线

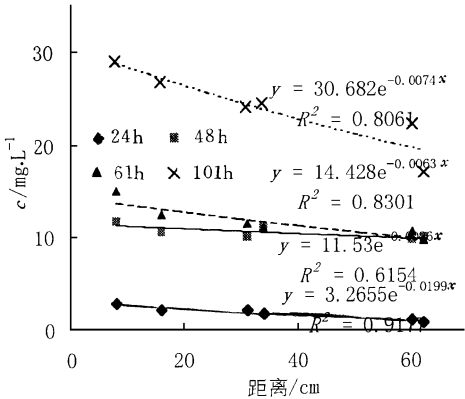


图5 污染物（染料）的扩散曲线

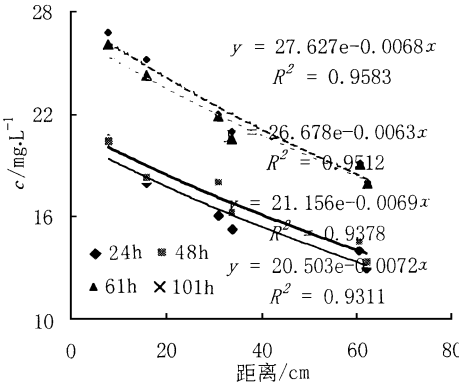


图3 污染物（对苯二酚）的扩散曲线

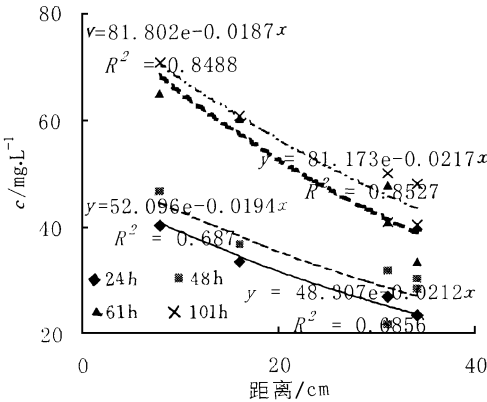


图4 污染物（酚）的扩散曲线

污染源位置、污染物的性质不同而改变; 验证点浓度的模型预测值与实测值之间符合得很好,

除极个别点外 2 组数据对同一时间或验证点的相关系数均在 0.90 以上, 百分误差也在 4% 以内, 而这些误差主要由排放量波动造成的, 就是说污染物在模拟静态水体中的扩散基本上是符合经验方程的; 各污染源贡献度的扩散模型预测值与根据“成分谱”变化模型实算值间对同一时间和同一受体的相关系数均在 0.99 以上, 证明假定“成分谱”变化与距离呈指数函数关系是正确的. 故可认为利用 CMB 法来预测简单水体中污染物的来源和各污染源的贡献度是大体可行的. 但由于自然水体条件复杂, 例如水温变化, 水体中本底浓度, 颗粒物的吸附作用, 生物降解, 底泥的再释放, 水的湍流和对流等因素都会影响污染物的扩散, 而且这些因素都是无法准确测定的. 对 CMB 法是否适用于环境中的天然水体还需进一步实验测量与污染物扩散有关的各项常数, 应用更为精确的扩散模型来进一步探讨. 但可以推测: 在初始水质均匀的静态水体中, 由于各种因素对各污染源中同一污染物的转化、降解的反应动力学是一致的, 污染物的扩散仍为距离的函数, 再把降解产物的浓度-距离关系一并纳入污染源“成分谱”, 将“成分谱”变化模型做扩展后结合 CMB 法是可以较为准确的预测各污染源的贡献度的.

表 1 各验证点污染物预测值与实测值的比较/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

验证点	Pb								$R^2_{\text{点}}^{(1)}$	百分误差 _点 ⁽¹⁾
	24h		48h		61h		101h			
	预测值	实测值	预测值	实测值	预测值	实测值	预测值	实测值		
1	76.80	74.15	98.46	98.13	111.06	110.00	116.27	115.88	0.9994	1.45%
2	75.42	73.00	96.98	95.22	110.20	108.33	115.32	113.98	0.9999	1.93%
3	66.39	65.21	87.17	88.23	104.34	106.76	108.91	109.50	0.9989	1.60%
4	65.94	64.55	86.67	87.56	104.03	104.33	108.58	110.30	0.9994	1.31%
$R^2_{\text{点}}^{(2)}$	0.9998		0.9909		0.9026		0.9762			
百分误差 _点 ⁽²⁾	2.90%		1.22%		1.51%		1.02%			
对苯二酚										
1	52.92	51.94	57.58	57.64	82.18	80.98	86.08	84.00	0.9994	1.89%
2	49.83	50.00	54.43	54.32	77.15	77.11	81.37	79.23	0.9987	1.65%
3	49.39	49.55	54.05	54.13	78.05	78.00	81.54	79.80	0.9992	1.32%
4	46.64	47.00	51.23	52.01	73.40	74.07	77.25	74.54	0.9959	2.36%
$R^2_{\text{点}}^{(2)}$	0.9921		0.9933		0.9990		0.9964			
百分误差 _点 ⁽²⁾	1.08%		0.72%		0.89%		2.76%			
直接深棕 NM										
1	1.33	1.4	10.25	10.11	10.85	11.14	21.96	22.10	0.9998	1.56%
2	1.29	1.28	10.21	9.99	10.76	10.75	21.73	21.65	0.9999	1.10%
3	2.40	2.40	11.07	10.75	13.09	13.04	27.36	28.22	0.9910	3.17%
4	2.23	1.33	10.97	11.20	12.78	13.01	26.62	26.78	0.9993	3.70%
$R^2_{\text{点}}^{(2)}$	0.6632		0.9730		0.9910		0.9967			
百分误差 _点 ⁽²⁾	28.13%		1.70%		1.54%		1.81%			

1) $R^2_{\text{点}}$ 、百分误差_点为对同一验证点各时间 2) $R^2_{\text{点}}$ 、百分误差_点为对同一时间各验证点

表 2 扩散模型与“成分谱”变化模型计算的贡献度对同一点各时间相关系数比较

采样点	A	B	C	D	E	F
$R^2_{\text{点}}^{\Delta}$	0.9968	0.9993	0.9970	0.9994	0.9970	0.9990
验证点	1		2		3	4
$R^2_{\text{点}}^{\Delta}$	0.9999		0.9998		0.9998	0.9996

▲ $R^2_{\text{点}}$ 为对同一采样点各时间, $R^2_{\text{点}}$ 为对同一验证点各时间

表 3 2 种算法贡献度对同一时间的相关系数比较

时间/h	24	48	61	101
R^2_1	0.9970	0.9972	0.9991	0.9982
R^2_2	0.9998	0.9999	0.9999	0.9996

R^2_1 为对同一时间各采样点, R^2_2 为对同一时间各验证点

参 考 文 献

1 陈明华, 陈静森, 李德. 上海市大气颗粒物高浓度污染物的源解析. 上海环境科学, 1997, 16(10): 15~17

2 Glen E Gordon. Receptor Models. Environ. Sci. & Tech., 1998, 22(10): 1132~1142

3 孙 韧, 朱坦, 白志鹏. 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展. 城市环境和城市生态, 1997, 10(3): 27~31

4 戴树桂, 付学起, 朱坦, 曾幼生. 天津市工业与民用燃煤烟尘成分特征的研究. 环境科学, 1987, 8(4): 18~23

5 周材敬, 金相灿. 河流中重金属迁移的数学模型. 中国环境科学, 1985, 5(1): 25~30

6 杭州大学化学系分析化学教研室. 电化学分析与光学分析. 分析化学手册(第三册). 北京: 化学工业出版社, 1983. 430~537