

# 天津地区菲的空间分异多介质归趋模型

曹红英<sup>1</sup>, 陶澍<sup>1\*</sup>, 王喜龙<sup>1</sup>, 曹军<sup>1</sup>, 李本纲<sup>1</sup>, 徐福留<sup>1</sup>, 刘文新<sup>1</sup>, 沈伟然<sup>2</sup>, 秦宝平<sup>2</sup>, 孙韧<sup>2</sup> (1. 北京大学城市与环境学系地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 天津市环境监测中心, 天津 300191)

**摘要:**在稳态假设条件下研究了菲在天津市的多介质分布和相间迁移. 在探讨了废气排放和土壤有机质含量和土壤中菲降解速率常数的空间变异的基础上, 建立了具有空间变异特征的多介质模型. 并根据实际观测数据对平均浓度加以验证. 所研究的 4 种介质的模型误差在 0.5 个对数单位左右, 完全符合区域多介质模型的精度要求. 土壤菲含量空间计算结果和实际观测数据在宏观尺度上表现出一致的趋势. 作为过程模型, 这样的结果有助于解释形成其空间分异的原因, 也为进一步研究奠定了基础. 模型计算结果表明, 土壤和沉积物是该地区菲的主要汇, 特别是沉积物中积累了菲总量的 70% 以上. 大气菲的空间分布格局基本服从其人为排放特征, 而土壤有机质含量对菲降解速率的影响决定了其在土壤中的分布.

**关键词:**菲; 逸度模型; 多介质模型; 区域分异

中图分类号: X131; X11 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0054

## Multi media Fate Modeling with Spatial Resolution for Phenanthrene in Tianjin

Cao Hongying<sup>1</sup>, Tao Shu<sup>1\*</sup>, Wang Xilong<sup>1</sup>, Cao Jun<sup>1</sup>, Li Bengang<sup>1</sup>, Xu Fuli<sup>1</sup>, Liu Wenxin<sup>1</sup>, Shen Weiran<sup>2</sup>, Qin Baoping<sup>2</sup>, Sun Ren<sup>2</sup> (1. Laboratory for Earth Surface Processes, Dept. of Urban and Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871, China; 2. Environmental Monitoring Center of Tianjin, Tianjin 300191)

**Abstract:** Behavior and fate of phenanthrene in various phases in Tianjin were calculated using a multimedia model with spatial resolution under steady-state assumption. Spatial variation of two parameters, namely soil organic carbon content and emission from fossil fuel combustion, were taken into consideration. Both soil and air phases were further divided into 3113 sub-compartments and 6226 equations in total were solved simultaneously under mass-balance assumption. A number of output parameters, therefore, were generated and were used for mapping of phenanthrene concentrations in soil and air, as well as transfer fluxes between compartments. The model was evaluated in two ways: ① comparison between the calculated and the observed average concentrations in bulk compartments, and ② comparison of spatial distribution of the calculated and the observed phenanthrene concentrations in surface soil. In both cases, the predicted results are in fair agreement with the independently measured values. As the results of the modeling, it was demonstrated that soil and sediment, especially the later, is the primary sink of phenanthrene in the area over 70% of the chemical accumulated in sediment. The spatial distribution pattern of phenanthrene in surface soil depends on content of soil organic matter which prevent the degradation of the material by bacteria. For distribution in ambient air, the dominant controlling factor is the emission.

**Keywords:** phenanthrene; fugacity model; multimedia modeling; spatial variation

多环芳烃是重要的有机污染物之一, 其对人体健康的影响已得到多方面证实<sup>[1]</sup>. 多环芳烃主要来自化石燃料的不完全燃烧<sup>[2]</sup>. 由于煤是主要工业和取暖燃料, 加上机动车辆数量不断上升, 天津地区环境各介质均遭受多环芳烃的严重污染<sup>[3]</sup>. 菲是多环芳烃类化合物中的典

型代表之一. 由于易挥发且与有机质有很强的亲和性, 其在环境中具有很强的迁移活性, 对人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40031010, 40024101)  
作者简介: 曹红英(1974 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学.

收稿日期: 2002-12-04; 修订日期: 2003-02-14

\* 通讯联系人

体健康的影响不容忽视.为估算持久性有机污染物在复杂环境中的归趋, Mackay 建立的多介质模型是有力的工具.该模型引入了 Lewis 提出的逸度概念,根据热力学平衡或质量平衡原理,可同时计算污染物在多介质环境中的质量分布和迁移通量.由于物理意义清晰且结构相对简单,该模型在各地得到广泛应用<sup>[4,5]</sup>.迄今为止,所有逸度模型的必要假设之一是各介质的均一性和完全混合,计算结果也只能表述为特定介质的平均浓度和特定界面间的平均通量.对于区域性研究而言,这样的结果显然不能满足研究和管理的需要.此外,对空间变异的忽略必然导致较高的模型不确定性.事实上,对菲而言,大气输入在空间上的变异以及土壤特性的空间差异都将导致其在这 2 种介质中的很大差别.有关研究\*发现天津表土中菲的含量均值为 84.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而标准差高达 112.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

本研究的主要目的在于探讨导致菲在天津地区大气和土壤中空间变异的关键因素,并在此基础上建立能表述空间变异的多介质模型,定量计算该污染物的空间分布和迁移通量的空间变异.

## 1 研究方法

### 1.1 模型框架

在建立具有空间变异特征的模型之前,首先进行常规模型计算以期对输入参数和模型本身作出初步验证.模型包括气、水、土和沉积物等 4 个主相.各主相根据情况细分为气、水、固等子相.为表现区域分异,将气、土 2 相各自划分为 3113 个小区( $2\text{ km} \times 2\text{ km}$ ).由于 20% 以上面积落在天津的小区均包括在模型内,计算面积大于天津的实际面积.考虑的具体环境过程有:区域间和小区间大气输入输出平流( $T_{01t}$ ,  $T_{10t}$ )、水输入输出平流( $T_{02t}$ ,  $T_{20t}$ )、本地废气废水排放和污灌( $T_{01h}$ ,  $T_{02h}$ ,  $T_{23h}$ )、气/土扩散和干湿沉降( $T_{13d}$ ,  $T_{13p}$ ,  $T_{13w}$ )、气/水扩散和干湿沉降( $T_{12d}$ ,  $T_{12p}$ ,  $T_{12w}$ )、水/气和土/气挥发( $T_{21d}$ ,  $T_{31d}$ )、水/沉积物扩散与沉降( $T_{24d}$ ,  $T_{24s}$ )、沉积物/水扩散( $T_{42d}$ )、溶解和悬浮态表土侵蚀( $T_{32e}$ ,  $T_{32i}$ )和土壤及沉积物中

降解( $T_{30m}$ ,  $T_{40m}$ ).采用第 3 级逸度模型模拟菲的归趋<sup>[5]</sup>,对每个主相和小区建立质量平衡方程(见(1)~(5)).对水和沉积物分别有:

$$Q_{02t}C_{02t} + Q_{02h}C_{02h} = - \sum (D_{12d} + D_{12p} + D_{12w}) f_{1c} + (D_{20t} + \sum D_{23h} + \sum D_{21d} + D_{24d} + D_{24s}) f_2 - \sum (D_{32ec} + D_{32i}) f_{3c} - D_{42d} f_4 \quad (1)$$

$$0 = - (D_{24d} + D_{24s}) f_2 + (D_{40m} + D_{42d}) f_4 \quad (2)$$

土壤有 3113 方程:

$$0 = - (D_{13d} + D_{13p} + D_{13w}) f_{1c} - D_{23h} f_2 + (D_{30mc} + D_{31d} + D_{32ec} + D_{32i}) f_{3c} \quad c = 1 \dots 3113 \quad (3)$$

大气的 3113 方程分为 2 类,盛行风向一侧的 61 个小区和其余小区:

$$Q_{01t}C_{01t} + T_{01hc} = (D_{10t} + D_{12d} + D_{12p} + D_{12w} + D_{13d} + D_{13p} + D_{13w}) f_{1c} - D_{21d} f_2 - D_{31d} f_{3c}, \quad c = 1 \dots 61 \quad (4)$$

$$T_{01hc} = (D_{10t} + D_{12d} + D_{12p} + D_{12w} + D_{13d} + D_{13p} + D_{13w}) f_{1c} - D_{21d} f_2 - D_{31d} f_{3c} - D_{10t} f_{1c}, \quad c = 62 \dots 3113 \quad (5)$$

式中,  $Q$  和  $c$  分别代表流体流量和浓度,  $D$  和  $f$  为迁移速率常数和逸度.下标 0、1、2、3、4 和  $c$  分别表示系统外、气相、水相、土壤、沉积物和小小区编号.其余下标分别代表对流( $t$ )、扩散( $d$ )、干湿沉降( $p$ 、 $w$ )、沉积( $s$ )、侵蚀( $e$ )、 $i$ )和降解( $m$ ). $h$  表示的人为活动有污灌(23h)、废水排放(02h)、废气排放(01h).大多数迁移速率常数和逸度容量的表达式见有关文献<sup>[4,5]</sup>.土壤侵蚀( $D_{32ec}$ )、土/气扩散( $D_{31dc}$ )、土壤中降解( $D_{30mc}$ )等过程的速率常数则具有空间变异(假定土/气扩散和土壤中降解速率与土壤有机质含量成反比),因此根据(6)~(10)式计算(式中符号意义见下节):

$$D_{32ec} = (A_3/3113) U_e Z_{33c}, \quad c = 1 \dots 3113 \quad (6)$$

\* 郑一.天津表土中多环芳烃的含量和空间分布,北京大学硕士学位论文,2002

$$D_{31dc} = (A_3/3113)(0.0187/O_{33c})/[1/K_{13}Z_{41} + L_3/(B_1Z_{41} + B_2Z_{22})], c = 1 \dots 3113 \quad (7)$$

$$D_{30mc} = (A_3/3113)(0.0187/O_{33c})K_{m3}h_3Z_{3c} \quad c = 1 \dots 3113 \quad (8)$$

$$Z_{33c} = O_{33c} \rho_{\beta} K_{OC} / H, c = 1 \dots 3113 \quad (9)$$

$$Z_{3c} = X_{31}Z_{31} + X_{32}Z_{32} + X_{33}Z_{33c}, \quad c = 1 \dots 3113 \quad (10)$$

1.2 参数估值

模型使用的参数包括输入和验证 2 类.其中大多数为单一取值,唯废气排放、土壤中降解速率常数、土壤有机质含量、大气和土壤验证用浓度等各自用 3113 个空间数据.模型输入单一参数包括:气/水、气/土界面面积、土壤、沉积物厚度、四主相中固、气、水体积分数、水、土、沉积物固相密度和有机碳含量、气、水对流流量和浓度、废水排量 and 浓度、污灌量、温度、蒸气压、气体常数、亨利常数、有机碳吸附系数、沉积物中降解速率常数、气、水、沉积物相分子扩散系数、气相(水、土)和水相(气、沉积物)单膜扩散速率常数、土壤和沉积物中扩散距离、大气干湿沉降速率、雨水清洗速率、水相沉积速率和地表侵蚀速率等<sup>[5-13]</sup>.模型验证参数则包括:气、水、沉积物实测平均浓度<sup>[3,8]</sup>和土壤 188 点实测浓度.空间数据根据土壤有机质含量\*、表达为土壤有机质含量线性函数的降解速率常数<sup>[10,11,17]</sup>和燃煤空间分布数据\*\*和排放因子<sup>[14-16]</sup>得到的废气排放量.

1.3 模型计算与验证

用 Matlab 编程同步解上述 6228 个方程求得每相逸度值.根据逸度值计算水和沉积物平均浓度以及各小区大气和土壤浓度(包括子相浓度),同时计算相间迁移通量<sup>[5]</sup>.对大气和土壤以及与之相关的界面迁移通量,利用小区计算值和克里格插值方法(Surfer v.5.3.1)得到相应的空间分布图.

2 结果与讨论

2.1 菲在各介质中的分布

分别用经典方式(无空间变异)和本研究建

立的模型(有空间分异)计算了天津地区各主相浓度和界面迁移通量.对后者计算了空间变异输出参数的算术均值.其结果用作模型初步验证.图 1 比较了 2 种模型计算结果与实际观测值的差别.由于暂时没有沉积物的观测数据,唯该相无法验证.

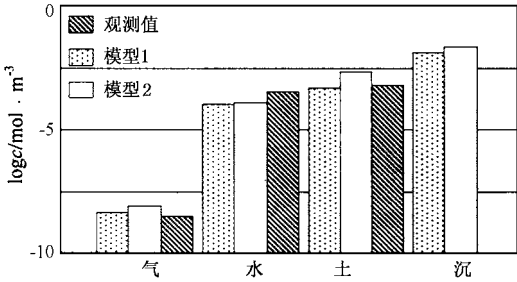


图 1 天津环境中实测菲浓度与模型估算结果对比 (1.有空间差异模型 2.无空间差异模型)

Fig.1 Comparison between the measured and the calculated phenanthrene levels

无空间变异模型估算结果和实测结果各相(大气、水和土壤)绝对差别分别为 0.45, 0.42 和 0.55 对数单位,与大多数类似模型的误差相当.考虑到输入参数自身的变异和误差,这样的结果作为区域性估计基本令人满意.在大气相和土壤相引入空间变异后,得到的平均浓度与实测结果更加接近.大气、水和土壤 3 相绝对误差分别为 0.14, 0.48 和 0.13 对数单位.其中大气和土壤预测精度大大改善.图 2 为菲在天津地区大气、水、土壤和沉积物中的总量分布.显然,大气和水环境中的菲仅占总量的很小部分,分别为 0.1 %和 2.7 %,97 %以上菲存在于土壤

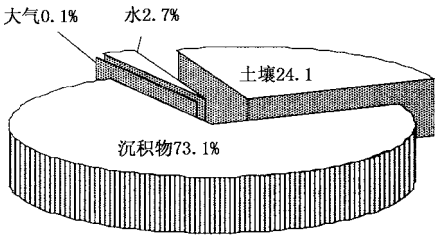


图 2 菲在天津主要环境介质中的分布

Fig.2 Distribution of phenanthrene among various media in Tianjin

\*\* 天津环保局.环境质量报告书,1996 ~ 2000.2001.

和沉积物中,后两者是该地区菲的主要储库.

2.2 菲在各介质间的迁移通量

图 3 为菲在天津地区主要介质之间的迁移通量计算结果.从图 3 中可见,上游随河水输入、本地废气和废水排放是天津地区菲的主要

输入来源.而沉积物和土壤中降解是主要的输出途径.重要的界面迁移过程依次为:大气向土壤的迁移、水相和土壤向大气的扩散、上覆水向沉积物中的沉降、大气向水体的迁移以及沉积物向水相的扩散.

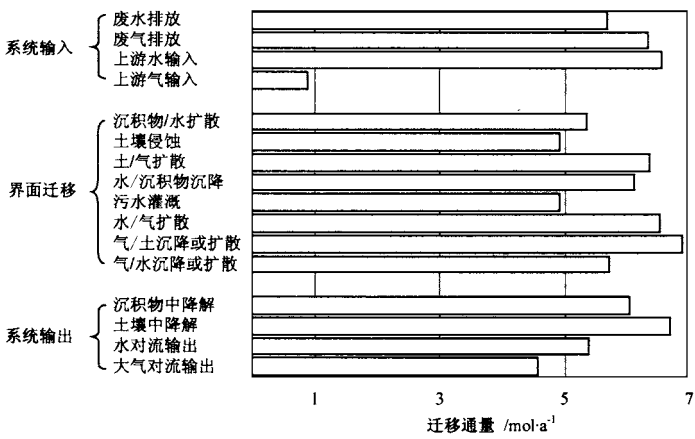


图 3 菲在天津地区不同相间的迁移通量

Fig.3 Intermedia transport fluxes of phenanthrene in Tianjin

2.3 菲在大气和土壤中的空间分异

对 3113 小区大气浓度计算结果进行插值,得到图 4(a) 所示菲在天津大气中的空间分布.同时给出了随化石燃料燃烧向大气释放的菲的通量图 4(b).从图 4 中可以看出两者及其相似.大气菲的最主要来源即当地排放.上风向随对流输入量很小(图 3),对气相浓度贡献几乎可以忽略.虽然土壤和水体向大气的扩散通量都很大,但他们的空间分布形式显然对气相浓度没有显著影响.当地排放中心在汉沽一带,以该地为中心向周边递减.毫无疑问,菲在天津大气中的实际分布要复杂得多,但是在没有详细输入资料的情况下只能对其空间分布作出这样的粗略描述.

菲在天津表层土壤中的空间分布在图 5 中给出.左图 5(a) 为对实际测定数据内插得到的结果,右图 5(b) 为模型计算结果.从宏观分布趋势看,模型结果与实测结果大体一致.主要高值区分布集中在汉沽—塘沽地区、天津城区、武清及其周边地区.这一区域不仅接受了最大的大气输入,而且是天津主要污灌区所在.相比之

下,天津北半部和南部地区则为低值区.不同于一般的经验统计模型,逸度模型计算完全从过程机理出发,能得到如此结果相当令人满意.由于影响菲在表土中空间分布的因素绝非土壤有机质一项,计算结果在细节上与实测有一定差异是必然的.这样的因素可能包括土壤氧化还原条件等.某些局部高值的成因有待进一步探讨.为了进一步检验模型的合理性,逐点比较模型计算和实测结果.由于实测数据采自相对均匀分布的 188 个地点,而模型结果为网格分布的 3113 个小区,根据采样点位将 3113 个小区计算结果插值生成 188 个插值数据.图 6 比较了 188 对数据的差异.

与图中 1:1 直线相比,虽然总体上数据落在直线两侧,但模型误差的趋势性十分明显.模型显然高估了低值数据,低估了高值数据.其结果是,图中散点呈现明显的曲线形态.由于关于土壤有机质对降解速率常数的影响仅有定性描述<sup>[18]</sup>,没有任何定量依据,在模型中取简单线性关系.根据上述验证结果看,某种曲线关系能更好地表征有机质的影响.取得相关定量参数

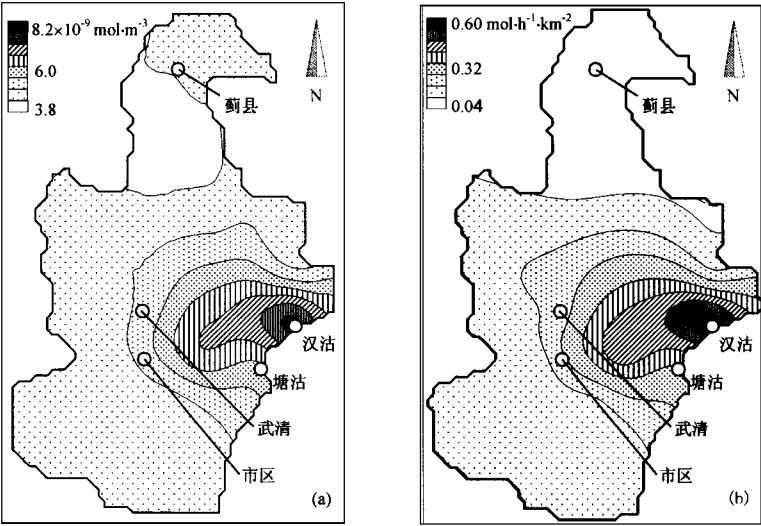


图 4 天津大气中菲模型计算浓度 (a) 和排放量 (b) 分布比较

Fig. 4 Distribution of the calculated phenanthrene concentration in air (a) and emission of phenanthrene to air (b) in Tianjin

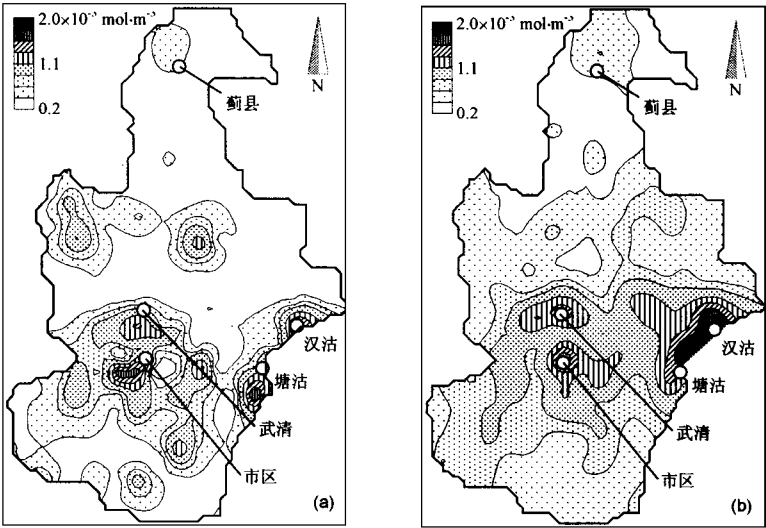


图 5 菲在天津土壤中浓度的测定 (a) 和模型计算 (b) 结果比较

Fig. 5 The measured (a) and the calculated (b) concentrations of phenanthrene in Tianjin's soil

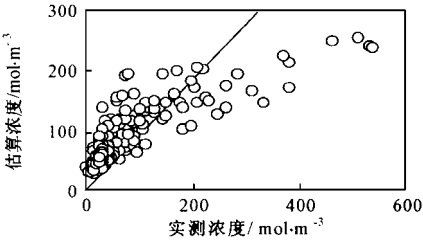


图 6 天津土壤中实测菲浓度与模型估算结果对比 (188 数据)

Fig. 6 Comparison of measured and calculated concentrations of phenanthrene in Tianjin soil

需要更多深入研究.

2.4 菲界面迁移通量的空间分异

在本模型框架下,可以描述部分界面迁移通量的空间分异.图 7 即为其中 2 例:菲在土壤中的降解通量 (a) 和表土中菲通过地表径流向地表水输送通量 (b).

菲的降解通量和大气含量非常相似.事实上,通过化石燃料燃烧释放进入大气,继而经由干湿沉降达到表土,其后通过微生物降解是菲

在天津多介质环境中的最重要迁移路径之一. 降解通量与大气浓度(气土输入通量)在空间分

布上的一致性在情理之中. 另一方面, 由于天津地区地势相对平坦, 表土中菲的侵蚀通量主要

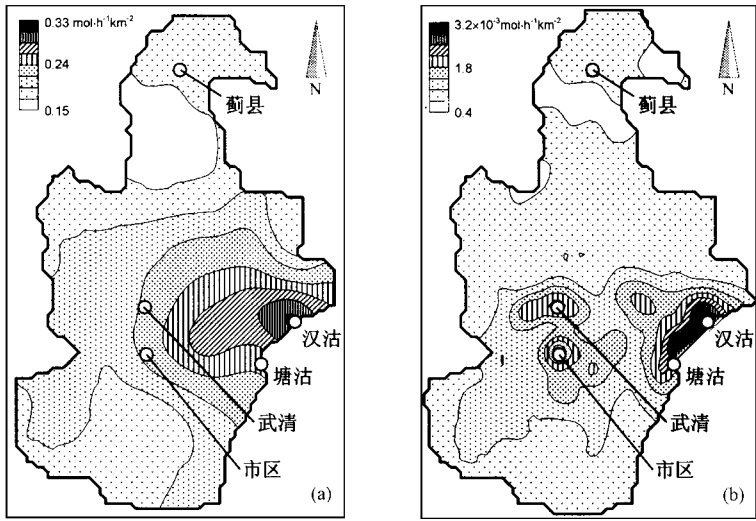


图 7 天津地区菲在土壤中的降解通量(a)与地表侵蚀通量(b)

Fig.7 The degradation flux (a) and the surface erosion flux (b) of phenanthrene in Tianjin's soil

受土壤含量(图 5b)的影响.

3 结论

在选择适当空间变异参数的条件下,有可能利用逸度概念建立具有空间分异特征的多介质模型.描述菲在天津地区大气和土壤中的空间分布的多介质模型即为一例.该模型结果证实:土壤和沉积物是天津地区菲的主要汇.其在土壤中的分布主要受控于土壤有机质对降解的影响,而大气含量分布直接与排放有关.

参考文献:

1 Harvey R G. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry and carcinogenicity. New York, NY, USA:Cambridge University Press, 1991.

2 Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic collected from an urban location in Birmingham, UK. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 825 ~ 832.

3 朱坦,孙韧,张林.大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别研究.中国环境科学,1998, 18: 289 ~ 292.

4 Mackay D. Finding fugacity feasible. Environ. Sci. Technol., 1979, 13: 1218 ~ 1223.

5 Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level III fugacity model. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 427 ~ 436.

6 中国土壤普查办公室.中国土壤.北京:中国农业出版社, 1998.

7 钟晋贤,李洪海,张凤珠.北京地区大气中多环芳烃相关性研究.环境化学,1983, 2: 22 ~ 27.

8 陈常巧,李继国,武凤兰.沈阳浑河.细河及水源水中多环芳烃的测定.环境化学,1988, 7: 69 ~ 73.

9 盛光耀,许欧泳.有机毒物暴露分析模拟系统使用手册.北京:中国环境科学出版社,1988.

10 Keck J, Sims R C, Coover M, Park K, Symons B. Evidence for cooxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. Water Research, 1989, 23: 1467 ~ 1476.

11 Saylor G S, Sherrill T W. Bacterial degradation of coal conversion (by products) 9 polycyclic aromatic hydrocarbons) in aquatic environments, p. 90 USNTIS PB, 1981, 83 ~ 187161.

12 姜乃森,曹文洪,傅玲燕.潘家口水库泥沙淤积问题的研究.泥沙研究,1997, 9: 8 ~ 18.

13 朱其华,刘永泽.天津全书.天津:天津人民出版社,1991.

14 Vermont Agency of Environmental Conservation. Characterization of Emissions of PAHs From Residential Coal Fired Space Heaters, Vermont, 1983.

15 Coal and Steel Community. Characterization of Trace Hydrocarbon Emissions from Coal-Fired Appliances. European CRE, Report ECSC 7220-ED 821, 1992.

16 Wenborn M J. Speciated PAH Inventory for the UK. AEAT-3512/20459131/ ISSUE1, 1998.

17 Rogers S L, Kookana R S, Oliver D P, Richards A. Microbial degradation of strychnine rodenticide in south Australian agricultural soils: laboratory studies, Soil Biol. Biochem., 1998, 30: 129 ~ 134.

18 Ortega-Calvo J J, Lahlou M, Saiz-Jimenez C. Effect of organic matter and clays on the biodegradation of phenanthrene in soils, Int. Biodeterioration and Biodegradation, 1997, 40: 101 ~ 106.