

高佳佳, 罗 维. 洋河流域环境多介质中多环芳烃(PAHs)的长距离迁移潜力[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1601–1609.

GAO Jia-jia, LUO Wei. Analysis of long-range transport potential(LRTP) of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in environments of the Yanghe Watershed[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1601–1609.

洋河流域环境多介质中多环芳烃(PAHs)的长距离迁移潜力

高佳佳^{1,2}, 罗 维^{2*}

(1.西藏自治区气候中心, 拉萨 850000; 2.中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要:利用 TaPL3 模型模拟洋河流域 16 种 PAHs 通过大气和水体的长距离迁移潜力(LRTP)和总持久性(P_{ow}), 比较不同单体 PAHs 的特征迁移距离(CTD) 和 P_{ow} 的大小, 探讨它们之间的关系, 并以 BaP 为例对模型的关键参数进行了灵敏度分析。结果表明: 排放到大气中的 PAHs 的特征迁移距离(CTD_{air}) 在 13 km(DBA)~712 km(Flu)之间, 总持久性(P_{ow-air}) 在 0.33 d(Acy)~907 d(BaP)之间, 土壤相是大气中 PAHs 的主要归宿, 约占 60%; 排放到水体中的 CTD_{water} 在 111 km(Flu)~2512 km(Pyr)之间, $P_{ow-water}$ 在 4.5 d(Nap)~3293 d(BghiP)之间, 沉积物相是水体中 PAHs 的主要归宿, 占 4%。风速和土壤 PAHs 的半衰期是影响大气中 PAHs 的 CTD 和 P_{ow} 的主要参数, 水体流速和辛醇-水分配系数是影响水体中 PAHs 的 CTD 和 P_{ow} 的主要参数。洋河流域的 PAHs 具有远距离迁移的潜力, 可对北京的生态环境产生威胁, 建议流域相关企业采取 PAHs 污染减排措施以防治 PAHs 区域环境污染及其对首都生态环境和健康的潜在危害。

关键词: TaPL3 模型; 多环芳烃; 长距离迁移潜力; 总持久性

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)08-1601-09 doi:10.11654/jaes.2016-1673

Analysis of long-range transport potential(LRTP) of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in environments of the Yanghe Watershed

GAO Jia-jia^{1,2}, LUO Wei^{2*}

(1.Tibet Climatic Center, Lhasa 850000, China; 2.State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The long-range transport potential(LRTP) and overall persistence(P_{ow}) of 16 PAHs in air and water within the Yanghe Watershed were estimated using the Transport and Persistence Level III (TaPL3) model. Characteristic travel distances(CTDs) and P_{ow} s of PAH isomers were compared and the relationships between the CTDs and the P_{ow} s were discussed. Key parameters of the model were validated using a case study of sensitivity analysis of the parameters influencing CTDs and P_{ow} s of benzopyrene(BaP). Results indicated that the CTD of 16 PAHs in air ranged from 13 km(DBA) to 712 km(Flu) and the P_{ow-air} from 0.33 d(Acy) to 907 d(BaP). Soil was the main sink of PAHs in air, which accounted for about 60 percent of total PAHs in air. The CTD of 16 PAHs in water ranged from 111 km(Flu) to 2512 km(Pyr), and the $P_{ow-water}$ ranged from 4.5 d(Nap) to 3293 d(BghiP). Sediment was the main sink of PAHs in water, which accounted for about 4 percent of total PAHs in water. Wind flow velocity and half-life of PAHs in soil were the two key parameters influencing CTD_{air} and P_{ow-air} .

收稿日期: 2016-12-29

作者简介: 高佳佳(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学。E-mail: gaojj12@lzu.edu.cn

* 通信作者: 罗 维 E-mail: luow@cees.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571479, 41271502); 国家重点研发计划资助(2017YFC0505802)

Project supported: National Natural Science Foundation of China(41571479, 41271502); National Key R&D Program of China(2017YFC0505802)

Water flow velocity and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) were the key parameters influencing CTD_{water} and $P_{ow-water}$. Considering the great CTDs of PAHs and their potential danger to environments and ecosystems of Beijing, PAH abatement measures should be taken by PAH-related key enterprises within the Yanghe Watershed in the future.

Keywords: TaPL3 model; PAHs; long-range transport potential; overall persistence

多环芳烃(PAHs)是一类致癌性很强的有机污染物,国际癌研究中心(IARC)1976年列出的94种对实验动物致癌的化合物中15种属于多环芳烃。PAHs具有半挥发性和难降解的特征,在大气环流驱动下可通过大气和水体进行长距离输送,其传输可由区域尺度扩展到全球尺度,给区域和全球生态系统和人体健康带来潜在的危害及风险^[1]。PAHs可通过地表径流、水-土、水-气界面交换等进入流域,吸附于水体中悬浮颗粒物表面,并随之进行长距离迁移^[2],或富集于沉积物而造成水环境污染^[3]。稳态非平衡多介质逸度模型 Level III可预测 PAHs 区域大气和土壤的空间归趋^[4],而 Transport and Persistence Level III (TaPL3)正是在 Level III基础上扩展的、专用于估算化学污染物的长距离迁移潜力(LRTP)和总持久力(P_{∞})的模型^[5]。国内外已有学者利用该模型预测了欧洲大陆^[4]和中国的黄河(兰州段)、鄱阳湖和青木关^[6-8]等地 PAHs 长距离迁移及持久性,但是这些研究并没有分析 PAHs 在各相间的分配,而了解 PAHs 各相间的分配对于揭示 PAHs 的迁移转化尤为重要。

流域是环境多相间密切联系的自然-社会-经济的复合生态系统,在国民经济和社会发展中发挥着重要作用。目前我国部分流域已受到 PAHs 的污染,但是国内基于流域特征分析 PAHs 在各相间分配以及长距离迁移潜力的研究相对匮乏,不利于我国流域生态环境保护与综合治理。洋河流域位于北京上风向,是北京天然生态保护屏障和水源地,也是我国北方典型的农牧交错带和生态脆弱、敏感区,且流域腹地张家口也是 2022 年冬奥会的申办地,因而洋河流域的环境保护对于京津冀首都经济圈的可持续发展具有极其重要的战略地位。但是,近年来随着洋河河道两岸工业及厂矿企业的快速发展和集中分布以及农业活动强度的不断提升,所排放的 PAHs 可能会严重影响当地和下风向——首都北京的环境质量和健康安全。已有研究表明,洋河流域及官厅水库地区的水体^[9]、沉积物、土壤^[10-11]、大气均受到 PAHs 污染,企业排放可能是其主要来源^[12-14]。研究流域 PAHs 在环境多介质中的相间分配以及长距离迁移能力不仅可为流域 PAHs 的控制和管理、京津冀经济圈大气及水体

PAHs 的污染治理、环境保护和人体健康风险的防控提供理论依据,也可为 2022 年北京-张家口冬奥会场地的环境质量安全评价和风险调控提供决策支持。

1 材料与方法

1.1 模型介绍

TaPL3 适用于稳态非平衡系统,即系统内污染源排放稳定,各介质之间处于非平衡状态(即存在逸度差)。该模型假设化合物以固定速率持续排放,达到平衡时输入和输出速率相等,其中损失过程包括降解反应和平流,每一个介质都有其各自的逸度。质量平衡模型不仅用于整个体系,而且适用于每个部分,介质转移速率用 D 值计算, D 值包含了质量转移系数、面积、沉降、再悬浮速率、扩散速率、土壤流失率等信息^[15]。

1.2 研究方法

LRTP 通常用特征迁移距离(Characteristic travel distance, CTD)来表征^[4],是指空气所携带的污染物在经过土壤、植被等固定相表面流动时,空气浓度和固定相浓度会随着离开排放源的距离和时间的增加而降低,同时空气相和固定相之间进行污染物交换。 P_{∞} 可视作系统中的污染物总量 $M(\text{kg})$ 与单位时间总损失量 $N_t(\text{kg}\cdot\text{s}^{-1})$ 的比值,而单位时间总损失量可表示反应速率 $N_r(\text{kg}\cdot\text{s}^{-1})$ 。计算公式如下:

$$CTD_{air} = U_a M_a / (N_{ar} + N_{as}) \quad (1)$$

$$CTD_{water} = U_w M_w / (N_{wr} + N_{ws} + N_{wa}) \quad (2)$$

$$P_{\infty} = M / N_t = M / N_r \quad (3)$$

式中: U_a 为空气流速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; M_a 为空气中的污染物总量, kg ; N_{ar} 为空气中的反应速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; N_{as} 为净沉降速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; U_w 为水体流速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; M_w 为水体中的污染物总量, kg ; N_{wr} 为水体中的反应速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; N_{ws} 为水体向沉积物的净迁移速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; N_{wa} 为水体向大气的净迁移速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; M 为污染物总量, kg ; N_t 为单位时间总损失量, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; N_r 为反应速率, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

根据气-水界面质量交换的挥发双模理论模型,气相和液相质量迁移系数可以用 Hayduk 等^[16]和 Southworth^[17]提出的方法计算,部分参数计算如下:

$$K_{12-a} = 1 \ 137.5 (V_{wind} + V_{river}) \sqrt{18/M} \quad (4)$$

当 $V_{\text{wind}} < 1.9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时:

$$K_{12-w} = 23.51 \frac{v_{\text{river}}^{0.969}}{h_w^{0.673}} \sqrt{32/M} \quad (5)$$

当 $1.9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} < V_{\text{wind}} < 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时:

$$K_{12-w} = 23.51 \frac{v_{\text{river}}^{0.969}}{h_w^{0.673}} \sqrt{32/M} \exp[0.526(V_{\text{wind}} - 1.9)] \quad (6)$$

$$B_w = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\eta_w^{1.14} V_b^{0.589}} \quad (7)$$

$$Z_i = X_{ij} Y_{ij} \quad (8)$$

$$Z_{ij} = 1/(RT) \quad (9)$$

式中: K_{12-a} 为气侧气/水质量迁移系数, $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; V_{wind} 为风速; V_{river} 为河流流速; M 为污染物分子质量; h_w 为河流深度; η_w 为水的粘度; V_b 为化合物的摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度。

1.3 过程和参数识别

PAHs 的理化性质参数和研究区域的环境参数共同决定了 PAHs 在洋河流域环境中的长距离迁移潜力和总持久性。PAHs 在洋河流域的输入过程包括: 气、水平流输入, 当地废水和废气的排放。各环境介质间的交换过程包括: 气-地、气-水间的干湿沉降和扩散, 地表径流侵蚀和水体与沉积物的扩散。

模型主要输入参数包括 PAHs 的物理化学性质参数(表 1)。本文参考相关文献, 搜集了 16 种典型

PAHs 单体各自的摩尔质量、溶解度、辛醇-水分配系数及分配焓变等理化性质参数^[6, 18-19]。

1.4 洋河流域环境多介质中 PAHs 长距离迁移潜力模拟方法

选取洋河流域为研究区域。洋河流域位于北京北部, 是官厅水库重要的入库水源(图 1)。流域发源于乌兰察布市及大同市, 西北高东南低, 流经城市主要包括: 怀安县、万全县、宣化县和下花园地区。洋河流域位于干旱与半干旱地带, 全年以西北及东南风为主。

依据模型, 除 PAHs 的理化性质外, 还需要确定部分研究区域的环境参数(表 2)。所需要的环境参数主要来自相关统计年鉴、文献, 包括洋河流域的气象参数、流速、沉降参数及各环境相面积、体积和密度等。各子相在其主相中的体积分数, 各固体相中的有机碳含量, PAHs 在各个环境介质间的交换过程包括气-土界面交换(干湿沉降和扩散)、地表径流水中颗粒物沉降/再悬浮等^[20]。洋河流域环境参数参考张家口市统计年鉴、乌兰察布统计年鉴及大同统计年鉴^[21-23]。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的 CTD 及 P_{ow} 分析

根据模型结果得到洋河流域 16 种 PAHs 在大气和水体中的迁移能力及持久力(表 3)。该流域大气中

表 1 洋河流域 PAHs 的理化性质及相关参数

Table 1 Physical and chemical properties and related parameters of PAHs within the Yanghe Watershed

PAHs	Nap	Acy	Ace	Fl	Phe	Ant	Pyr	Fla	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	BghiP	IcdP	DBA
$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	128.17	152.19	154.21	166.22	178.23	178.23	202.25	202.25	228.29	228.29	252.31	252.31	252.31	276.33	276.33	278.35
$t_{1/2}^{\text{air}}/\text{h}$	17	5	5	17	55	55	170	17	170	5	5	17	170	5	17	5
$t_{1/2}^{\text{water}}/\text{h}$	170	1700	170	1700	550	550	1700	5500	1700	170	1700	170	1700	17 000	550	170
$t_{1/2}^{\text{sedl}}/\text{h}$	5500	5500	1700	5500	17 000	17 000	55 000	17 000	55 000	550	5500	55 000	55 000	55 000	17 000	17 000
$t_{1/2}^{\text{veg}}/\text{h}$	8.5	2.5	2.5	8.5	27.5	27.5	85	8.5	85	2.5	2.5	8.5	85	2.5	8.5	2.5
$t_{1/2}^{\text{soil}}/\text{h}$	1700	17 000	1700	1700	5500	5500	17 000	5500	170 000	5500	5500	17 000	17 000	17 000	5500	17 000
$S_w/\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	104.18	40.96	18.97	10.02	4.28	2.05	0.63	1.04	0.08	0.14	0.083	0.137	0.04	0.003	0.004	0.09
P_s/Pa	38.02	2.57	1.74	0.54	0.10	0.06	4.27×10^{-2}	6.67×10^{-2}	1.35×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.05×10^{-5}	7.76×10^{-6}	7.94×10^{-6}	4.57×10^{-7}	6.61×10^{-7}	1.15×10^{-6}
$\lg K_{ow}$ (无量纲)	3.40	3.85	3.95	4.11	4.47	4.57	5.01	4.97	5.67	5.83	5.86	5.86	6.05	6.63	6.57	6.46
$T_m/^\circ\text{C}$	79.94	91.94	93.14	114.53	98.85	216.64	150.25	1408.83	256.85	158.63	168	212.52	178.8	274.58	162.87	266.56
$H_{ow}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	15.70	20.00	28.71	24.05	19.73	14.52	23.73	21.86	17.94	24.83	40.94	37.76	36.26	52.56	48.94	30.37
$H_{aw}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-43.66	-49.86	-49.19	-49.26	-53.74	-54.16	-56.09	-54.82	-77.82	-64.55	-60.26	-63.74	-55.98	-59.14	-61.96	-82.33

注: M 为摩尔质量; $t_{1/2}^{\text{air}}$, $t_{1/2}^{\text{water}}$, $t_{1/2}^{\text{sedl}}$, $t_{1/2}^{\text{veg}}$, $t_{1/2}^{\text{soil}}$ 分别为 PAHs 在大气、水、沉积物、植物、土壤中的半衰期; S_w 为水溶解度; P_s 为固体饱和蒸气压; T_m 为熔点; H_{ow} 为辛醇-水分配焓变; H_{aw} 为气-水分配焓变。

Note: M indicates molecular mass. $t_{1/2}^{\text{air}}$, $t_{1/2}^{\text{water}}$, $t_{1/2}^{\text{sedl}}$, $t_{1/2}^{\text{veg}}$, $t_{1/2}^{\text{soil}}$ indicate half lifes of PAHs in air, water, sediment, vegetation and soil, respectively. S_w indicates water solubility. P_s indicates solid saturated vapor pressure. T_m indicates melting points. H_{ow} indicates octanol/water partition. H_{aw} indicates air/water partition.

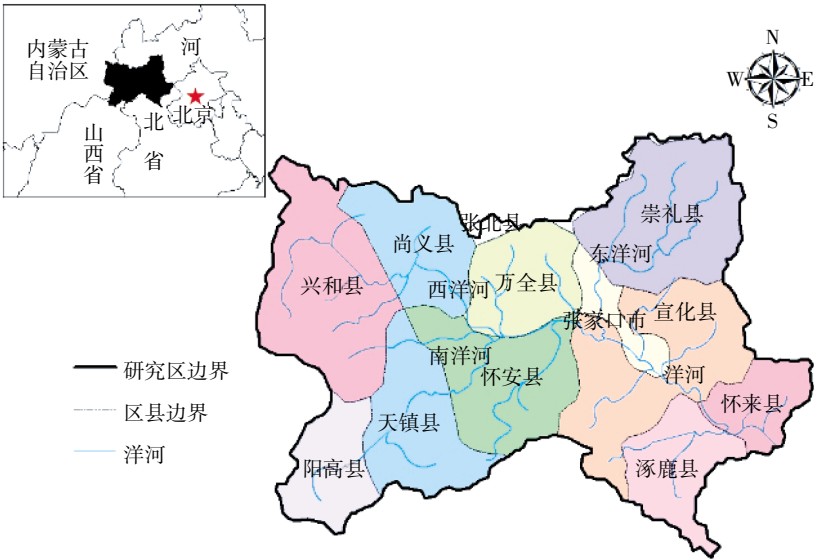


图 1 洋河地理位置示意
Figure 1 Location of the Yanghe Watershed, China

表 2 洋河流域环境参数
Table 2 Environmental parameters for the Yanghe Watershed

参数	单位	取值	参数	单位	取值
环境温度	℃	5.9 ^a	水相中固体的有机碳含量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$2\text{E}-1^{\text{a}}$
大气面积	m^2	$1.5\text{E}+6^{\text{b}}$	土壤中固体的有机碳含量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$2\text{E}-2^{\text{a}}$
大气高度	m	$1\text{E}+3^{[13]}$	沉积物中固体的有机碳含量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$4\text{E}-2$
水体面积	m^2	$1.5\text{E}+4^{\text{a}}$	鱼类的脂肪含量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$5\text{E}-2$
水体深度	m	3 ^a	气侧气/水质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	5
土壤深度	m	$2\text{E}-1^{\text{a}}$	水侧气/水质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$5\text{E}-2$
沉积物厚度	m	$5\text{E}-2^{[13]}$	降水速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{E}-4^{\text{a}}$
风速	$\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$	2.5 ^a	气溶胶干沉降速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$6\text{E}-10^{[13]}$
水体流速	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	5 ^a	土壤中气相扩散质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$2\text{E}-2$
气相中固体的体积分数	无量纲	$2\text{E}-11^{[13]}$	土壤中水相扩散质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{E}-5$
水相中固体的体积分数	无量纲	$5\text{E}-6$	土壤/大气边界层质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	5
水相中鱼类的体积分数	无量纲	$1\text{E}-6$	沉积物中水相扩散质量迁移系数	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{E}-4$
土壤中气子相的体积分数	无量纲	$2\text{E}-1$	沉积物沉降速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$5\text{E}-7$
土壤中水子相的体积分数	无量纲	$3\text{E}-1$	沉积物再悬浮速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$2\text{E}-7$
土壤中固子相的体积分数	无量纲	$5\text{E}-1$	土壤水流失速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$5\text{E}-5^{[13]}$
沉积物中水子相的体积分数	无量纲	$8\text{E}-1^{[13]}$	土壤固体流失速率	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{E}-08^{[13]}$
沉积物中固子相的体积分数	无量纲	$2\text{E}-1^{[13]}$	土壤中固体的密度	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$2.4\text{E}+3^{[13]}$
气相中固体的密度	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$2\text{E}+3^{[13]}$	沉积物中固体的密度	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$2.3\text{E}+3^{[13]}$
水相中固体的密度	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.5\text{E}+3$	水相中鱼类的密度	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1\text{E}+3$

注:a.来自统计年鉴;b.约为水域面积的 10 倍;其余为模型默认值。
Note:a. From statistical yearbook; b. About 10 times of water area; Defaults of the model.

16 种 PAHs 的 CTD_{air} 为 13 km(DBA)~712 km(Flu),最小的 CTD_{air} 是以 DBA 和 BghiP 为主的 5~6 环 PAHs,最大的 CTD_{air} 是以 Flu 为主的 4 环 PAHs。水体中 16 种 PAHs 的 $\text{CTD}_{\text{water}}$ 为 111 km(Flu)~2512 km(BkF),

最小的 $\text{CTD}_{\text{water}}$ 是以 Flu 为主的 4 环 PAHs,最大的 $\text{CTD}_{\text{water}}$ 是 BkF 为主的 5 环 PAHs,5~6 环 PAHs 的 $\text{CTD}_{\text{water}}$ 为 313~972 km。
大气中 PAHs 的 P_{ov} 为 0.33 d(Ace)~907 d(BaP),

表 3 洋河流域 PAHs 在大气和水体中的模拟结果

Table 3 Modelling results of PAHs in air and water within the Yanghe Watershed

PAHs	CTD _{air} /km	P_{ov} /h	CTD _{water} /km	P_{ov} /h
NaP	61	1.1	334	4.5
Acy	18	0.59	972	17
Ace	18	0.33	486	62
Fl	61	1.2	1009	24
Phe	197	5.9	1259	109
Ant	197	5.9	1259	109
Flu	712	17	111	29
Pyr	530	160	631	1799
BaA	18	0.56	316	2245
Chr	594	270	1023	1982
BbF	16	33	551	319
BkF	41	347	2512	1608
BaP	84	907	922	3057
DBA	13	307	283	788
Inp	37	136	313	943
BghiP	16	118	565	3293
Mean	163	144	784	1024

5 环 PAHs 在大气中持续的时间最长, 平均达 520 d。水体中 PAHs 的 P_{ov} 为 4.5 d(NaP)~3293 d(BghiP), 以 4 环为主的 PAHs 持续时间最长, 平均为 1275 d。

PAHs 在水体中的 P_{ov} 平均值是大气中 P_{ov} 平均值的 7 倍, 其中低环分子($n \leq 4$)的 $P_{ov-water}$ 值比大气中 P_{ov-air} 高 14 倍, 而高环分子($n \geq 5$) $P_{ov-water}$ 比 P_{ov-air} 高 5 倍。洋河流域 BaP 在大气中的传输距离为 84 km, 远远小于丁中原等^[6](CTD_{air} 为 106 km)及 Wania 等^[18]计算的(CTD_{air} 为 493 km)BaP 传输距离, 其原因与模型的风速、温度相关: 本文采用的风速为 $2.5 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 、温度为 $5.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 Wania 等采用的风速为 $14 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 丁中原采用的温度为 $9.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 较高的温度有利于 PAHs 气相存在, 可在大气中传输较远。

大气中不同分子量 PAHs 表现出的环境行为特征并不一致。二环芳烃萘(Nap)在大气中以气相形式存在, 受光降解影响较其他环数更大, 因此长距离迁移的可能性较低, 且存在时间较短。5~6 环 PAHs 主要由汽油、柴油机动车及石油燃烧等人为高温燃烧所产生, 易与大气颗粒物结合, 导致在模型中的迁移距离最短、且存在时间长。洋河流域机动车及石油化工企业产生的 5~6 环 PAHs 约为 $134 \text{ t}^{[14]}$, 因而, 洋河流域受 5~6 环 PAHs 影响更为严重。4 环 PAHs 作为过渡带, 即气相、颗粒相均有存在, 且温度越低, 越易吸

附在颗粒物表面^[24], 而这些颗粒可在大气中长期存在。洋河流域 4 环 PAHs 年排放量约为 138 t, 在冬季大气环流的影响下(如增强的西伯利亚高压), 洋河流域盛行西北风和东北风, 且大部分地区温度低于 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 较大的风速及较高的人为排放可导致洋河流域排放的 4 环 PAHs 向东南和西南方向传输。

水体中 PAHs 的长距离迁移主要受水体降解反应以及向大气挥发、向沉积物迁移等过程影响^[25]。萘随着温度升高、流速和风速的加快, 其挥发作用明显增强^[26], 因而萘不易在水中长距离迁移。3~4 环 PAHs 挥发性大, 也不易在水中迁移。高环 PAHs 易与水中的悬浮颗粒物结合, 其迁移距离较长。洋河流域炼焦年用煤量约为 37 t, 其排放的高环 PAHs 工业废水是造成水体及农田 PAHs 污染的原因之一。有调查表明, 洋河流域水体中苯并(a)芘(BaP)含量已明显高于国际致癌中心规定的致癌标准^[27]。

16 种 PAHs 在水中的 CTD_{water} 远大于大气中的 CTD_{air}, 说明大气的 CTD_{air} 进行长距离输送的潜力较弱, 即在洋河流域内 PAHs 更多地表现为洋河流域的近源污染, 低环 PAHs 相对较难扩散, 因而很难对下游造成污染。大部分 PAHs 在洋河流域的 CTD_{air} 均小于 220 km, 仅可能对张家口下风向地区(如涿鹿等)产生影响, 而 Pyr、Chr 和 Flu 的传输距离均大于 500 km, 很可能会污染京津冀的大气环境。相关研究表明, 洋河流域周边地区(如太原、北京等)在大气中 PAHs 的浓度呈逐年增加趋势^[28-29], 因而从 PAHs 传输潜力考量, 洋河流域的 PAHs 远距离传输对周边尤其是首都北京的大气环境质量的影响不容忽视。

2.2 PAHs 各相间主要的分配及迁移过程

PAHs 的分配情况反映了污染物在环境中的最终趋势, 此次模拟中 PAHs 在各环境相中的分配差异较大(图 2)。低环 PAHs 分配在大气中的比例较大, 平均达 86%, 高环 PAHs 仅占 14%, 其中 NaP 在大气中分配的比例最大, 为 16%, 其次是 Ace 和 Fl, 分配在大气中的比例分别为 15% 和 15%, 5、6 环如 DBA、InP 和 BghiP 分配在大气中的比例均不足 10%。高环 PAHs 分配在土壤中的比例最大, 约 85%, 而低环 PAHs 在土壤中的分配比例只占 15%。

以往的研究表明: 随着分子量的增大, 气相中的分配比例逐渐减少, 而土壤和沉积相中的浓度有所增加^[30]。环境中 PAHs 的主要来源是大气的平流输入和各种化石燃料的燃烧排放。一方面, 洋河流域腹地张家口市是我国华北的工业重镇, 其大气中 PAHs 的年

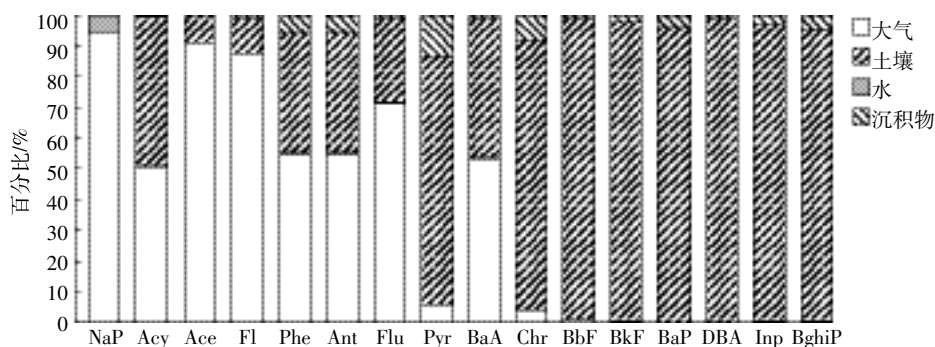


图2 PAHs在各相中的百分比

Figure 2 Percentages of PAH isomers in different environmental media

排放量为 $4.4 \times 10^2 \text{ t}^{[20]}$, 大气干湿沉降导致高分子 PAHs 沉积至土壤表层; 另一方面, 土壤没有平流输出作用, 且土壤有机质对高环 PAHs 具有较强的吸附作用^[31], 导致残留于土壤中的 PAHs 的百分比含量高于大气中的百分比含量。

土壤、大气、沉积物和水体中含有的 PAHs 分别占环境 PAHs 总量的 60%、35%、4% 和 1%。低环 PAHs 在大气中的平均浓度比例达 77% 以上, 如 Nap、Ace、Fl 在大气中的浓度比例分别为 16%、15% 和 15%; 高环 PAHs 在土壤中含量较高, 达 60% 以上。由于模型中环境参数(如温度、风速和湿沉降等)及排放量相同, 模拟结果显示的这种变化也反映了 PAHs 的环境归趋与其自身理化性质之间的关系。随着分子量及苯环数的增加, PAHs 的熔点增加, 饱和蒸气压降低, 化合物越来越不易挥发, 导致在固相中的分配比例逐渐增加; 同时, 水溶解度减小, 辛醇-水、辛醇-空气分配系数增大, PAHs 在水中的浓度也逐渐减少, 土壤和沉积物中的浓度则快速增加。当 $\lg K_{OA}$ (K_{OA} 为正辛醇-空气分配系数) 增加时, 化合物从气相转为有机相的速度加快, 而从有机相迁移入气相的速度则变慢。以高环 PAHs 中 BaP 为例, 其在土壤中的残留量占其环境总量的 95%, 而在大气中的残留量仅占 0.15%。由于 BaP 主要来源于各种燃料的燃烧, 先以气态和颗粒物形式进入大气环境, 然后通过干、湿沉降及降水过程进入土壤等其他介质。与大多数其他持久性有机污染物相比, BaP 挥发性更弱, 具有相对减低的蒸汽压和亨利常数, 同时 BaP 较为亲脂, 具有较高的辛醇分配指数, 因而 BaP 更容易与土壤中有机质结合, 具有较高的生态风险。

洋河流域水体和沉积物中的 PAHs 主要来自大气沉降及河道两岸企业的污染排放。洋河流域沉积物含有的 PAHs 大于水体中 PAHs 的含量。对于城市化

区域和受人为干扰明显的流域, 表层沉积物中 4~5 环 PAHs 含量相对较高, 占沉积物 PAHs 总量的 61%。石油化工产品的高温裂解可能是其主要来源, 洋河流域两岸的石油化工企业众多, 能源消耗年均量为 $7.6 \times 10^7 \text{ t}$, 其排放的 PAHs 对水体及沉积物中 PAHs 的含量有一定贡献率, 这也被其他研究所证实^[32]。另外, 由于近年来张家口市内部分河道存在硬化和人为严重扰动的现象, 沉积物中 PAHs 的含量可能会低于水体中的含量。

总之, 洋河流域大气分配的 PAHs 量最高, 沉降于土壤是其主归趋。洋河流域临近蒙古沙漠源, 常年风速较大, 且污染企业聚集, 自然降尘量较大。PAHs 由土壤向大气蒸散量和由水体向大气蒸散量较小, 与 PAHs 的蒸汽压有关。其他重要的迁移过程依次为土壤向水的迁移和水向沉积物的迁移。

2.3 模型参数灵敏度分析

为提高模型的准确性和可靠性, 通常借助于模型来确定输入参数对输出结果的相对贡献, 即定量参数的敏感性。据相关研究经验^[33], 关键参数的筛选标准为敏感性参数 $S > 0.12$ 。为更好地体现各个参数对模型结果的影响, 利用模型计算 BaP 时, 本文以 $S > 0.15$ 为筛选标准, 以确定较敏感参数。灵敏度分析结果如图 3 所示。影响 BaP 的 CTD_{air} 的关键参数是风速、环境温度和大气高度以及理化性质参数中熔点和降水速率, 对 P_{ov-air} 影响显著的参数依次为土壤中 BaP 的半衰期、土壤降解活化能、辛醇-水分配系数的对数以及风速、环境温度。对 CTD_{water} 影响显著的参数中以水体流速对结果影响最显著, 其次是 BaP 的辛醇-水分配系数的对数, 对 $P_{ov-water}$ 影响显著的是水体流速和沉积物半衰期。

2.4 流域管理措施

由模型结果可知, 洋河流域水体中 PAHs 污染会

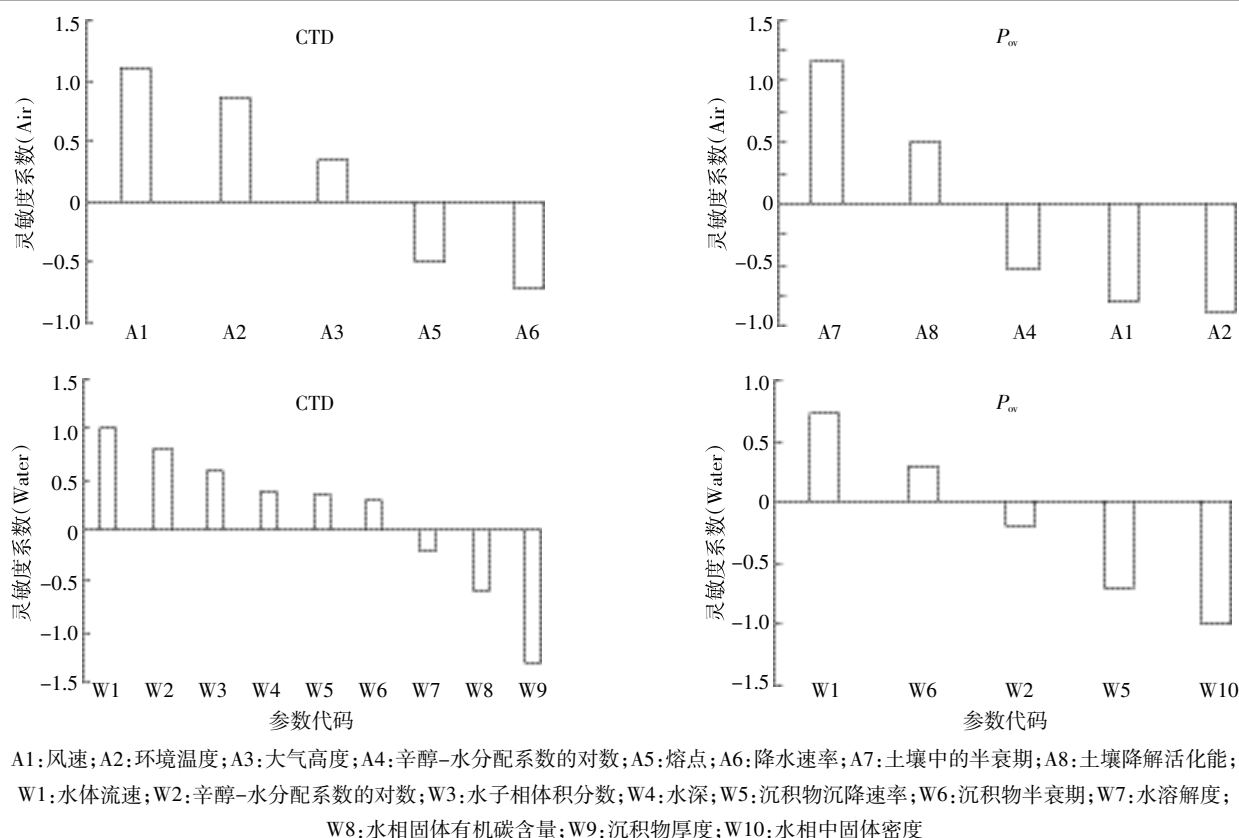


图3 影响BaP传输迁移的关键参数的灵敏度

Figure 3 Sensitivity analysis of key parameters influencing CTD and P_{ov} of BaP

对下游地区造成潜在的威胁,建议有关部门应对流域内 PAHs 相关重点企业进行综合整治,采取污染排放的消减措施,提高排放废水的水质等级,确保流域及下游地区用水的安全性,减轻对下游北京等地生态环境和健康的影响。今后尤其应加强张家口市冬奥会场馆周边区域企业污染排放的监管,降低 PAHs 长距离迁移可能对冬奥会举办场地生态环境和健康带来的风险。

3 结论

(1) 洋河流域 16 种 PAHs 的 CTD_{air} 为 13 km(DBA)~712 km(Flu), P_{ov-air} 为 0.33 d(Ace)~907 d(BaP); CTD_{water} 为 111 km(Flu)~2512 km(BkF), $P_{ov-water}$ 为 4.5 d(NaP)~3293 d(BghiP)。

(2) 洋河流域 PAHs 在水体中的 $P_{ov-water}$ 平均值是大气中 P_{ov-air} 平均值的 7 倍,其中低环分子($n \leq 4$)的 $P_{ov-water}$ 值高出大气中 P_{ov-air} 14 倍,而水中高环 PAHs ($n \geq 5$)的 $P_{ov-water}$ 比大气 P_{ov-air} 高 5 倍。PAHs 在各相之间主要是由大气向土壤迁移为主要,其次为土壤向水的迁移和水向沉积物的迁移。

(3) 由模型灵敏度分析结果可知,影响 PAHs 的 CTD_{air} 的关键参数是风速和大气高度等 5 个参数,影响 P_{ov-air} 的是其在土壤中 PAHs 的半衰期和其在土壤中降解活化能等 5 个参数。洋河流域水体流速是影响 CTD_{water} 和 $P_{ov-water}$ 的主要参数。

参考文献:

- [1] Finizio A, Mackay D, Bidleman T, et al. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(15): 2289-2296.
- [2] Schwarz K, Goeth T, Grathwohl P. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 133-139.
- [3] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 等. 岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 855-861.
- [4] LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, et al. Contamination and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment in karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3): 855-861.
- [5] Diamond M L, Bhavsar S P, Helm P A, et al. Fate of organochlorine contaminants in arctic and subarctic lakes estimated by mass balance modelling[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 342(1/2/3): 245-259.
- [5] Beyer A, Mackay D, Matthies M, et al. Assessing long-range transport

- potential of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(4):699-703.
- [6] 丁中原, 方利江, 吴有方, 等. 兰州地区 16 种多环芳烃的长距离迁移潜力和总持久性模拟研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):916-924. DING Zhong-yuan, FANG Li-jiang, WU You-fang, et al. Simulation study on the long-range transport potential and overall persistence of 16 PAHs in Lanzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):916-924.
- [7] 陈春丽, 杨洋, 戴星照, 等. 鄱阳湖区 PAHs 的多介质迁移和归趋模拟[J]. 环境科学研究, 2016, 29(2):218-226. CHEN Chun-li, YANG Yang, DAI Xing-zhao, et al. Multimedia fate modeling of PAHs in Poyang Lake area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(2):218-226.
- [8] 王尊波, 孙玉川, 梁作兵, 等. 重庆青木关地下河流域水中多环芳烃的污染与迁移特征[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):812-819. WANG Zun-bo, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, et al. Contamination and migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of Qingmuguan Karst underground river catchment in Chongqing, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(3):812-819.
- [9] 魏全伟, 刘钰, 田在锋, 等. 区域水源地水体多环芳烃健康风险评估[J]. 水资源与水工程学报, 2009, 20(2):15-18. WEI Quan-wei, LIU Yu, TIAN Zai-feng, et al. Risk assessment of environmental health for the PAHs in regional water supply source[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2009, 20(2):15-18.
- [10] 焦文涛, 王铁宇, 吕永龙, 等. 环渤海北部沿海地区表层土壤中 PAHs 的污染特征及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(2):193-201. JIAO Wen-tao, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long, et al. Characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil along the North Coastal area of Bohai Sea[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(2):193-201.
- [11] 李新荣, 赵同科, 刘宝存, 等. 官厅水库周边蔬菜地表土中多环芳烃的污染[J]. 环境科学学报, 2010, 30(7):1492-1498. LI Xin-rong, ZHAO Tong-ke, LIU Bao-cun, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soils of vegetable plots around the Guanting Reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(7):1492-1498.
- [12] 刘书臻. 环渤海西部地区大气中的 PAHs 污染[D]. 北京: 北京大学, 2008. LIU Shu-zhen. Atmospheric PAH contamination in the western watershed of Bohai Sea, China[D]. Beijing: Peking University, 2008.
- [13] 左谦, 刘文新, 陶澍, 等. 环渤海西部地区表层土壤中的多环芳烃[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4):667-671. ZUO Qian, LIU Wen-xin, TAO Shu, et al. PAHs in surface soils from the western watershed of Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4):667-671.
- [14] 高佳佳, 罗维, 奚晓霞. 首都水源地: 洋河流域人为源多环芳烃 (PAHs) 排放清单估算及其影响分析[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4573-4581. GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia. Estimation inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from anthropogenic sources and its impacts within the Yanghe Watershed, an important water-source site of Beijing, China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4573-4581.
- [15] Mackay D. Multimedia environmental models: The fugacity approach [M]. U S: 1st Lewis Publishers, 1991.
- [16] Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients or non-electrolysis in dilute aqueous solutions[J]. *Aiche Journal*, 1974, 20(3):611-615.
- [17] Southworth G R. Role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1979, 21(4/5):507-514.
- [18] Wania F, Dugani C B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(6):1252-1261.
- [19] 任婷, 马祥林, 杨志群, 等. 兰州地区典型有机污染物长距离迁移及其总持久性模拟[J]. 环境科学研究, 2010, 23(1):62-67. REN Ting, MA Xiang-lin, YANG Zhi-qun, et al. Simulation of long-range transport and overall persistence of typical organic pollutants in Lanzhou area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(1):62-67.
- [20] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(9):A390-A396.
- [21] 大同市统计局. 大同统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013. Datong Bureau of Statistics. Datong economic yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2013.
- [22] 乌兰察布统计局. 乌兰察布统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013. Ulanqab Bureau of Statistics. Ulanqab Economic Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2013.
- [23] 张家口市统计局. 张家口市统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013. Zhangjiakou Bureau of Statistics. Zhangjiakou economic yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2013.
- [24] Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(4):189-194.
- [25] 夏星辉, 余晖, 陈立. 黄河水体颗粒物对几种多环芳烃生物降解过程的影响[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9):1226-1231. XIA Xing-hui, YU Hui, CHEN Li. Effect of particles on the biodegradation of PAHs in natural waters: A study for the Yellow River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9):1226-1231.
- [26] 李恭臣, 夏星辉, 周追, 等. 富里酸在水体多环芳烃光化学降解中的作用[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8):1604-1611. LI Gong-chen, XIA Xing-hui, ZHOU Zhui, et al. Effects of fulvic acid on photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(8):1604-1611.
- [27] 河北工业大学. 张家口市宣化洋河的历史和现状[EB/OL]. <http://wenku.baidu.com/link?url=VEoPRR7nOLMRcgmdoqdUXUcw6v-WUVpycFQtZAE5mUCXjfhfAGpExKN2AbBXnZRQ3jBTBzRQWjg->

- 1UVJo5-FFKeHmGHfHF3snvFWJn3xbrle. 2010.
- Hebei University of Technology. History and current situation of Yanghe Watershed in Zhang jia-kou[EB/OL]. <http://wenku.baidu.com/link?url=VEoPRR7nOLMRcgmdoqdUXUcw6vWUVpycFQtZAE-5mUCXj-flhfAGpfExKN2AbBXnZRQ3jBTBzRQWjg1UVJo5FFKeHm-GHfHF3-snvFWJn3xbrle>. 2010.
- [28] 张 逸, 陈永桥, 张晓山, 等. 北京市不同区域采暖期大气颗粒物中多环芳烃的分布特征[J]. 环境化学, 2004, 23(6):681-685.
- ZHANG Yi, CHEN Yong-qiao, ZHANG Xiao-shan, et al. Distribution characteristics of PAHs in atmospheric particles in different areas of Beijing during heating-period[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(6):681-685.
- [29] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 北京地区大气可吸入颗粒物中多环芳烃分布特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5):10-14.
- ZHOU Jia-bin, WANG Tie-guan, HUANG Yun-bi, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in inhalable particles in Beijing[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(5):10-14.
- [30] 马英歌. 多环芳烃物理化学性质的确定及其在逸度模型和上海典型环境研究中的应用[D]. 上海:上海交通大学, 2009.
- MA Ying-ge. Evaluation physical chemical properties of 16 PAHs and the application in fugacity model and typical area in Shanghai[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [21] 陶雪琴, 党 志, 卢桂宁, 等. 污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4):356-360.
- TAO Xue-qin, DANG Zhi, LU Gui-ning, et al. , Biodegradation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soil: A review[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(4):356-360.
- [32] 张耀丹, 田胜艳, 刘宪斌, 等. 渤海西北部海域表层水体中 PAHs 的分布、来源及风险评价[J]. 海洋与湖沼, 2013, 44(1):255-261.
- ZHANG Yao-dan, TIAN Sheng-yan, LIU Xian-bin, et al. Distribution, source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Northwest Bohai, China[J]. *Oceanological and Limnologia Sinica*, 2013, 44(1):255-261.
- [33] Morgan M G, Henrion M, Small M. Uncertainty: A guide to dealing with uncertainty in quantitative risk and policy analysis[D]. Cambridge, United Kingdom:Cambridge University, 1990.