

地下水中 VOC 挥发因子模型的研究

陈炼钢^{1, 2} 武晓峰^{1*}

(1 清华大学水利水电工程系, 北京, 100084 2 南京水利科学研究院, 南京, 210029)

摘 要 建立了一个计算地下水中挥发性有机物 (VOC) 挥发因子的模型. 选用半挥发性的 1, 2, 4-三氯苯和挥发性的四氯乙烯为 VOC 的代表, 分别计算了非饱和区土壤为砂土和粘土时的挥发因子. 结果表明: 蒸发使 VOC 的挥发因子增大, 而下渗则使 VOC 的挥发因子减小; 不论 VOC 的挥发性强弱, 蒸发 (下渗) 对挥发因子的影响均比较明显; 蒸发情况下, 非饱和区土壤性质对挥发因子的影响不明显, 而下渗情况下, 非饱和区土壤性质对挥发因子的影响则趋于明显; 此外, 当非饱和区土壤为粘土时, VOC 的挥发因子受蒸发 (下渗) 的影响更明显.

关键词 VOC, 地下水, 挥发因子, 模型.

在地下水污染点风险评价方法中, 美国国家环保署 (USEPA) 和美国材料与试验协会 (ASTM) 推荐采用的计算地下水中挥发性有机物 (VOC) 挥发暴露浓度的模型仅考虑了 VOC 在土壤中气和水的分子扩散, 而没有考虑其随土壤水分运动所产生的对流运移^[1]. 然而, 在真实的污染点, 水分蒸发和降雨入渗是最基本的自然现象, 它们必然影响到土壤中污染物的运动.

本文在对地下水中 VOC 挥发进入大气的三个过程进行数学描述的基础上, 建立了包含土壤水分对流运移在内的计算地下水中 VOC 挥发因子的模型, 并选用典型污染物进行了计算和比较分析.

1 挥发机理分析

地下水中 VOC 挥发进入大气需要经历三个过程: ①非饱和区土层中的运移, ②从地表进入大气, ③大气混合区内的混合与迁移 (假设地下水面为污染源的顶面). 其中, VOC 在非饱和区土层中的运移又包括两个部分: VOC 在土壤气和水中的分子扩散和机械弥散, 以及其随土壤水分运动产生的对流运移^[2]. 根据大气边界层理论, 在近地表处存在一个厚度为 d 的粘性副层, 其典型厚度在 1 cm 左右, 层内平均风速等于零^[3], 因此, 地表处土壤气中的 VOC 主要以大气分子扩散的形式经由粘性副层进入大气混合区^[4]. VOC 进入大气混合区后, 将与区内的空气混合并随风迁移.

1.1 非饱和区土层中 VOC 的运移

在非饱和区土层中, VOC 通过土壤气和土壤水中的分子扩散和机械弥散, 以及随土壤水分运动产生的对流运移, 从地下水面向地表处运动. 由于土壤水分的多年平均运动速率非常缓慢, 因此, VOC 的机械弥散通量非常微弱、可以忽略. 同时, 假设土壤水分运动速率在垂向剖面上没有变化, 均等于土壤的蒸发 (下渗) 率. 这样, 非饱和区土层中 VOC 的运移通量可以表示为 (式中各符号的定义见表 1, 下同):

$$F = -D_{\text{eff}} (dC_g/dZ) + E \cdot C_w \quad (1)$$

根据亨利线性平衡分配模式:

$$C_w = C_g H_{\text{eff}}$$

因此, 土层中 VOC 的运移通量又可以表示为:

$$F = -D_{\text{eff}} \cdot (dC_g/dZ) + (E H_{\text{eff}}) \cdot C_g \quad (2)$$

其中, 综合分子扩散系数 D_{eff} 反映了 VOC 在土壤气和土壤水中的分子扩散, ASTM 推荐采用 M ington-Quirk 模型计算该系数. 非饱和区可以进一步细分为毛细带和渗流带, 两带含水率差异比较大 (毛细带含水率接近饱和), 因此, 两带中的综合分子扩散系数并不相等.

为了反映 VOC 在整个非饱和区中的平均分子扩散情况, M ilington-Quirk 模型分别在计算毛细带与渗流带的综合分子扩散系数的基础上, 采用下式计算非饱和区土层中 VOC 的综合分子扩散系数 $D_{\text{eff}}^{[1]}$.

$$D_{\text{eff}} = \frac{L_{\text{gw}}}{h_v D_{\text{eff}v} + h_c D_{\text{eff}c}} \quad (3)$$

$$D_{\text{eff}v} = D_{\text{air}} \cdot \frac{\theta_{\text{av}}^{3.33}}{\theta_t^2} + D_{\text{wat}} \cdot \frac{\theta_{\text{wv}}^{3.33}}{H_{\text{eff}} \cdot \theta_t^2}$$

$$D_{\text{eff}c} = D_{\text{air}} \cdot \frac{\theta_{\text{ac}}^{3.33}}{\theta_t^2} + D_{\text{wat}} \cdot \frac{\theta_{\text{wc}}^{3.33}}{H_{\text{eff}} \cdot \theta_t^2}$$

其中, 分子扩散系数 D_{air} 和 D_{wat} 是随温度不同而发生变化的, 因此, 综合分子扩散系数 D_{eff} 同时也反映了温度对 VOC 挥发的影响.

1.2 粘性副层中 VOC 的扩散

在近地表的粘性副层中, 由于层内空气几近静止, 因此, 地表处土壤气中的 VOC 主要以大气分子扩散形式经由该层进入大气. 根据 Fick 定律, 粘性副层中 VOC 的扩散通量可以表示为:

$$F = D_{\text{air}}(C_{\text{gs}} - C_a) / d \quad (4)$$

1.3 大气混合区中 VOC 的混合与迁移

VOC 从粘性副层进入大气后将与大气混合并随风迁移, 假设 VOC 垂向混合的高度为 δ_{air} , 区内 VOC 与大气充分混合、浓度均匀^[1]. 根据质量守恒定理, 混合区内 VOC 的迁移通量可以采用如下简单的箱式模型进行计算:

$$F = (U_{\text{air}} \cdot \delta_{\text{air}}) W \cdot C_a \quad (5)$$

表 1 所用符号及其定义

Table 1 Parameters and their definitions

符号	定义	符号	定义
C_a	大气混合区中 VOC 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	H_{eff}	有效亨利常数
C_g	土壤气中的 VOC 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	h_c	毛细带厚度 (m)
C_{gs}	地表处土壤气中 VOC 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	h_v	渗流带厚度 (m)
C_w	土壤水中的 VOC 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	L_{gw}	地下水埋深 (m)
C_{w0}	地下水中污染物的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	U_{air}	大气混合区内风速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{air}	VOC 在空气中的分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	W	污染源沿风向的宽度 (m)
D_{eff}	非饱和区中 VOC 的综合分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Z	离地下水面的垂直距离 (m)
$D_{\text{eff}c}$	毛细带中 VOC 的综合分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	θ_{ac}	毛细带含水率
$D_{\text{eff}v}$	渗流带中 VOC 的综合分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	θ_{av}	渗流带含水率
D_{wat}	VOC 在水中的分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	θ_t	土壤孔隙率
d	粘性副层厚度 (m)	θ_{wc}	毛细带含水率
E	土壤蒸发 (下渗) 率 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 蒸发为正值, 下渗为负值)	θ_{wv}	渗流带含水率
F	VOC 的运移通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	δ_{air}	大气混合区高度 (m)

2 地下水中 VOC 的挥发模型

在上述分析的基础上, 根据质量守恒定理, 可用如下的关系式描述地下水中 VOC 向大气挥发的过程:

$$-D_{\text{eff}} \cdot \frac{dC_g}{dZ} + \frac{E}{H_{\text{eff}}} \cdot C_g = D_{\text{air}} \cdot \frac{C_{\text{gs}} - C_a}{d} = \frac{U_{\text{air}} \cdot \delta_{\text{air}}}{W} \cdot C_a \quad (6)$$

在现场的地下水有机污染点中, 污染物在地下水中残留时间通常长达数十年, 可能源源不断地挥发进入大气危害人体健康. 因此, 在风险评价中从安全的角度出发, 上述假设的地下水面为污染源的顶面是合理的, 且该处土壤气中 VOC 的浓度在评价时段内保持恒定, 即: $C_{g(0)} = C_{g0}$, 构成式 (6)

的下边界条件. 地表处土壤气中的 VOC 浓度 C_{gs} 可以构成式 (6) 的上边界条件, 即 $C_{g(L_{gw})} = C_{gs}$. 取地下水为 $Z=0$, Z 的方向向上为正, 可以构造如下的模型来描述 VOC 从地下水向大气挥发的过程:

$$\left\{ \begin{array}{l} -D_{eff} \cdot \frac{dC_g}{dZ} + \frac{E}{H_{eff}} \cdot C_g = D_{air} \cdot \frac{C_{gs} - C_a}{d} = \frac{U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot C_a}{W} \\ \text{当 } Z = L_{gw} \text{ 时} \\ \text{当 } Z = 0 \text{ 时} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} C_{g(L_{gw})} = C_{gs} \\ C_{g(0)} = C_{g0} \end{array} \right\} \quad (7)$$

2.1 当 $E=0$ 时模型的解

当 $E=0$ 时, 求解模型 (7) 可以得到如下的解:

$$\frac{C_a}{C_{g0}} = \frac{D_{eff} \cdot D_{air} \cdot W}{D_{eff} \cdot (U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot d + D_{air} \cdot W) + D_{air} \cdot U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot L_{gw}} \quad (8)$$

根据亨利线性平衡分配关系, VOC 在地下水水面处土壤气中的浓度与其在地下水中的浓度遵循如下关系式^[1]:

$$C_{g0} = 1000H_{eff} \cdot C_{w0} \quad (9)$$

因此 $E=0$ 时, 模型的解又可表示为:

$$VF = \frac{C_a}{C_{w0}} = \frac{1000H_{eff} \cdot D_{eff} \cdot D_{air} \cdot W}{D_{eff} \cdot (U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot d + D_{air} \cdot W) + D_{air} \cdot U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot L_{gw}} \quad (10)$$

如果忽略粘性副层的存在 (即 $d=0$), 则式 (10) 和 ASIM 推荐的模型是一致的. 一般地下水埋深均远超过粘性副层的厚度, 因此, 式 (10) 和 ASIM 推荐的模型计算结果几乎没有差别.

2.2 当 $E \neq 0$ 时模型的解

当 $E \neq 0$ 时, 求解模型 (7) 可以得到如下的解:

$$\frac{C_a}{C_{g0}} = \frac{D_{air} \cdot E \cdot W \cdot \exp\left(\frac{L_{gw} \cdot E}{D_{eff} \cdot H_{eff}}\right)}{(U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot d + D_{air} \cdot W) \cdot E + H_{eff} \cdot D_{air} \cdot U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot [\exp\left(\frac{L_{gw} \cdot E}{D_{eff} \cdot H_{eff}}\right) - 1]} \quad (11)$$

同理根据相间平衡分配关系有:

$$VF = \frac{C_a}{C_{w0}} = \frac{1000H_{eff} \cdot D_{air} \cdot E \cdot W \cdot \exp\left(\frac{L_{gw} \cdot E}{D_{eff} \cdot H_{eff}}\right)}{(U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot d + D_{air} \cdot W) \cdot E + H_{eff} \cdot D_{air} \cdot U_{air} \cdot \delta_{air} \cdot [\exp\left(\frac{L_{gw} \cdot E}{D_{eff} \cdot H_{eff}}\right) - 1]} \quad (12)$$

综上所述, 式 (10) 和式 (12) 共同组成了地下水中 VOC 的挥发因子模型, 其中, C_a/C_{w0} 被定义为挥发因子 VF.

3 比较分析

1, 2, 4-三氯苯和四氯乙烯分别属于半挥发有机污染物和易挥发有机污染物, 且均位列 USEPA 的 129 种优先控制污染物黑名单之内. 本文选择这两种污染物为代表, 计算比较蒸发和下渗条件下它们的挥发因子的变化, 从而探讨蒸发和下渗对风险评价的影响. 两种选定的代表性污染物的相关化学属性见表 2^[41].

表 2 两种挥发性有机物的化学属性

Table 2 Chemical parameters of VOC

	H_{eff}	$D_{air}/m^2 \cdot s^{-1}$	$D_{wat}/m^2 \cdot s^{-1}$	$K_{OC}/m^3 \cdot kg^{-1}$
1, 2, 4-三氯苯	0.05856	3.0×10^{-6}	8.23×10^{-10}	8.1283
四氯乙烯	0.75883	7.2×10^{-6}	8.20×10^{-10}	0.1549

注: 为简明起见, 有效亨利常数直接取亨利常数.

非饱和区土壤介质的性质对地下水中 VOC 的挥发影响比较大, 土壤根据其不同大小直径矿物颗粒的组成情况可分为砂土、壤土、粘土三大类, 其中壤土是介于砂土和粘土之间的一种类型. 本次研

究选取性质差异明显的砂土和粘土进行, 它们的相关属性见表 3^[5-6].

表 3 砂土和粘土的属性

Table 3 Soil parameters

	毛细带厚度 /m	渗流带含水率	渗流带含气率	毛细带含水率	毛细带含气率
砂土	0.25	0.18	0.22	0.36	0.04
粘土	1	0.375	0.125	0.45	0.05

风速、大气混合区高度、地下水埋深、污染源沿风向的宽度均采用 ASIM 推荐值, 分别为: $2.25\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 2m, 3m 和 $45\text{m}^{[1]}$; 粘性薄层厚度取典型厚度值 $0.01\text{m}^{[3]}$; 蒸发(下渗)率取 $2.315\times 10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $1.157\times 10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $-1.157\times 10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $-2.315\times 10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; 对应的日蒸发(下渗)量为 2mm, 1mm, 0mm, -1mm 和 -2mm.

计算对比结果见图 1. 从图 1 可以看到: VF 随着蒸发率的增加而增大, 随着下渗率的增大而减小. 跟不考虑蒸发下渗时的 VF 相比(即图中蒸发/下渗率为零的情况), 不论对半挥发的 1,2,4-三氯苯还是易挥发的四氯乙烯, 蒸发(下渗)所引起的挥发因子变化均比较明显. 因此, 在地下水有机污染点的大气暴露风险评价中, 须重视蒸发(下渗)对 VOC 挥发的影响.

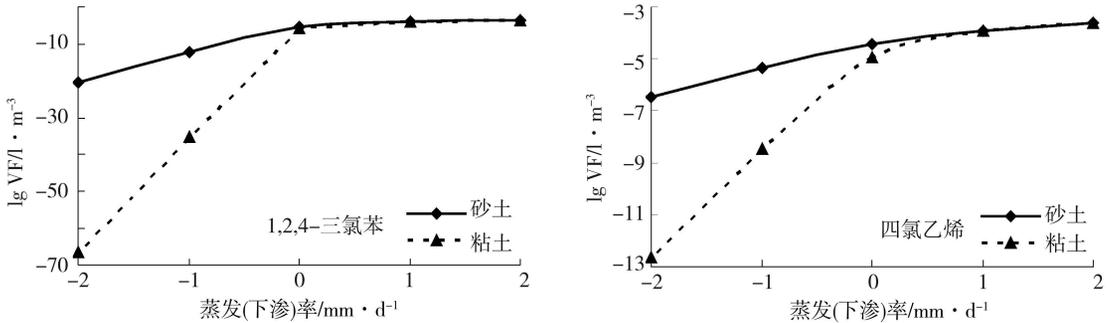


图 1 比较计算结果

Fig 1 The volatilization factors of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethylene

此外, 对比 VOC 在不同的非饱和区土壤类型下的挥发因子可以发现: 蒸发情况下, 不论对半挥发的 1,2,4-三氯苯还是易挥发的四氯乙烯, 非饱和区土壤性质对挥发因子的影响均不明显; 而下渗情况下, 非饱和区土壤性质对挥发因子的影响趋于明显; 当非饱和区土壤为粘土时, 蒸发(下渗)引起的 VOC 挥发因子的变化比砂土更为明显, 因此, 在风险评价中非饱和区土壤为粘土时, 须更加重视蒸发(下渗)对 VOC 挥发的影响.

4 结论

本文建立了计算地下水中 VOC 大气暴露挥发因子的模型. 选取粘土和砂土进行计算, 结果表明, VOC 的挥发因子随着蒸发率的增加而增大, 随着下渗率的增大而减小; 不论 VOC 挥发性强弱与否, 蒸发(下渗)对挥发因子的影响均比较明显, 因此, 在评价地下水中 VOC 的挥发暴露风险时, 须重视蒸发(下渗)对 VOC 挥发的影响; 蒸发情况下非饱和区土壤性质对挥发因子的影响不明显, 而下渗情况下, 非饱和区土壤性质对挥发因子的影响则趋于明显; 此外, 当非饱和区土壤为粘土时, 蒸发(下渗)引起的 VOC 挥发因子的变化比砂土更为明显, 因此, 在风险评价中, 当非饱和区土壤为粘土时, 须更加重视蒸发(下渗)对 VOC 挥发的影响.

参 考 文 献

- [1] ASTM, Standard Guide for Risk-Based Corrective Action (E2081-00), 2000, 63-69
- [2] 雷志栋, 杨诗秀, 谢森传, 土壤水动力学. 北京: 清华大学出版社, 1988, 59-63
- [3] 盛裴宣, 毛节泰, 李建国等, 大气物理学. 北京: 北京大学出版社, 2003, 242-246

- [4] USEPA, OAQPS Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDF) — Air Emission Models, 1989, 41—43
- [5] Jury W A, Russo D, Streile G et al., Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below the Soil Surface. *Water Resources Research*, 1990, **26**: 13—20
- [6] Todd D K, *Groundwater Hydrology*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1980, 33—35

ASSESSMENT MODEL FOR VOLATILIZATION BY ORGANIC COMPOUNDS IN GROUNDWATER

CHEN Lian-gang^{1,2} WU Xiao-feng¹

(1 Department of Hydraulic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2 Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

ABSTRACT

The volatilization of VOC from groundwater into ambient air includes three processes: migration in unsaturated zone, molecular diffusion in viscous sub-layer, mixing and transportation in ambient air. With analysis of the migration mechanism of VOC in these three processes, a mathematical model is developed to calculate the volatilization factor of VOC volatilizing from groundwater into air under evaporation or infiltration. The effect of evaporation or infiltration on volatilization factor can be analyzed with this model, which is helpful to assess health risk caused by the volatilization of VOC in groundwater. With two representative VOCs of 1, 2, 4-trichlorobenzene and tetrachloroethylene, their volatilization factors are calculated in sandy soil and clayey soil respectively. The results show that the evaporation strengthens volatilization but the infiltration weakens volatilization. The effect of evaporation or infiltration on volatilization is relative obvious to both semi-volatile 1, 2, 4-trichlorobenzene and volatilizable tetrachloroethylene. Under evaporation, the effect of unsaturated zone soil properties on volatilization factor is tiny, but under infiltration, that becomes more obvious. Furthermore, if the unsaturated zone soil is clay, the variation of volatilization factor of VOC induced by evaporation or infiltration is more significant.

Keywords VOC, groundwater, volatilization factor, model