

⑩
48-56

有机污染物的迁移转化及模拟研究*

X52
X703

侯玲¹ 赵元慧¹ 郎佩珍¹ 刘志霞² 张桂珍³

(1 东北师范大学环境科学系, 长春, 130024)

(2 吉林省水利勘测设计院, 长春, 130021)

(3 吉林工业高等专科学校, 长春, 130024)

摘要 介绍了有机污染物的挥发、光解、微生物降解和生物富集等迁移过程速率的预测和测定, 模拟研究水环境中有机污染物的迁移转化过程, 具有重要的环保意义.

关键词 有机污染物; 迁移转化; 模拟研究

分类号 X 78.783

微生物降解

水环境, 光解.

20世纪以来, 随着工农业的发展, 越来越多的有机化学品进入自然环境, 使江河等水体的污染日益严重. 而江河水是人类的主要饮用水源之一, 水中有机体的污染更为直接地威胁着人类的健康, 因此江河中有机污染物的迁移转化引起了环境工作者的广泛关注. 江河中有机污染物的迁移转化规律被各种物理、化学和生物过程所控制, 所以, 应用物理、化学和生物模型来预测有机污染物在水体的迁移转化是很有必要的. 而且, 这些预测在评价有机污染物对人类健康和环境危害的程度方面也具有重要意义, 同时还能降低监测费用, 节省人力、物力. 江河中有机污染物的迁移转化过程主要有挥发、光解、水解、微生物降解、生物富集等等(见图1). 迄今为止, 国内外有关这方面的研究很多, 在前人工作的基础上,

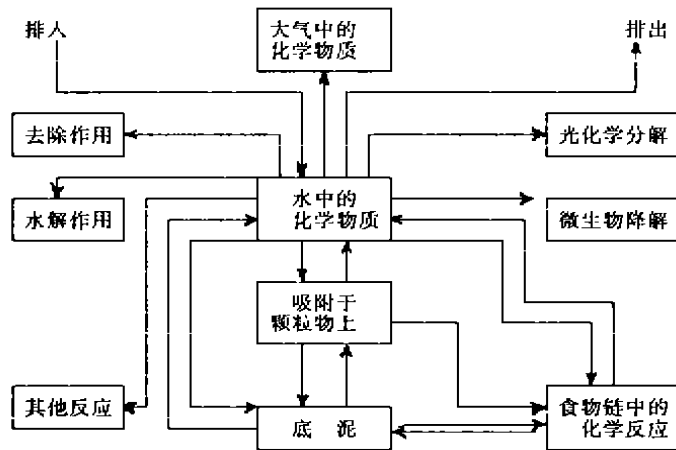


图1 化合物在水环境中可能的相互作用与转移过程的箱式模型

第一作者简介: 侯玲, 女, 30岁, 硕士, 助研
* 国家自然科学基金资助项目(99290600)
收稿日期: 1998-12-24

本文着重介绍一些重要的研究过程(挥发、光解、微生物降解和生物富集)^[1,2].

1 水中污染物挥发速率的几种模式及其参数的测定和估算

1.1 双膜理论

双膜理论是 Lewis 和 Whitman 在 20 年代提出的, Liss 和 Slater 等在 70 年代对其进行了发展^[3~5], 得出挥发速率常数(K_v)的基本公式:

$$K_v = [1/K_l + RT/HK_g]^{-1} \quad (1)$$

式中, K_l 为液膜传质系数($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); K_g 为气膜传质系数($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); H 为亨利常数($\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数($8.131 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K). 由于水分子通过气膜的传质系数 $K_g(\text{H}_2\text{O})$ 大致是 $3000 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$, 而二氧化碳(或苯)分子通过液膜的传质系数 $K_l(\text{CO}_2)$ 约为 $20 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$, [$K_l(\text{苯}) = 2.52 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$], 所以 $K_g = 3000 \times (18/\text{化合物的相对分子质量})^{1/2}$; $K_l = 20 \times (44/\text{化合物的相对分子质量})^{1/2}$ (或 $K_l = 2.52 \times (78/\text{化合物的相对分子质量})^{1/2}$).

亨利常数 H 可根据物质的饱和蒸气压和在水中的溶解度来估算, 见式(2).

$$H = \frac{16.04 \cdot p^* \cdot M}{T \cdot S} \quad (2)$$

式中, p^* 为纯有机物的饱和蒸气压(取自文献或估算)^[6]; M 为有机物的相对分子质量; T 为绝对温度(K); S 为溶解度(取自文献或估算)^[6].

1.2 改进的双膜理论

Smith 等在 80 年代改进了经典的双膜理论, 采用下式估算化合物的挥发速率常数:

$$K_v = \frac{1}{L} \left[\frac{1}{K_l^i (D_f^i/D_f^o)^m} + \frac{RT}{HK_g^w (D_g^w/D_g^o)^n} \right]^{-1} \quad (3)$$

式中, K_v 为化学品的挥发速率常数(h^{-1}); L 为水体深度(cm); K_l^i 为氧气的液相传质系数($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); K_g^w 为水的气相传质系数($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); D_f^i/D_f^o 为化学品与氧气的液相扩散系数比; D_g^c/D_g^w 为化学品与水的气相扩散系数比; R 为气体常数($8.131 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K); H 为有机物的亨利常数($\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}$); m, n 为与液相和气相湍流有关的常数(0.5~1.0). 应用(3)式预测 K_v 时, 亨利常数可由式(2)求算, 其他参数的测定和估算如下:

(1) 复氧速率系数 K_l^i

H. Smith 等得出 K_l^i 的估算式如下:

$$\ln \frac{\rho_{\text{O}_2(s)} - \rho_{\text{O}_2(t)}}{\rho_{\text{O}_2(s)} - \rho_{\text{O}_2(0)}} = K_l^i t \quad (4)$$

式中 $\rho_{\text{O}_2(s)}$ 为氧气在溶液温度时的饱和质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $\rho_{\text{O}_2(t)}, \rho_{\text{O}_2(0)}$ 为氧气在时间为 t 和 0 时的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 测定不同时间的溶解氧值, 用(4)式计算 K_l^i 值.

另外, K_l^i 也可用 Churchill 的经验式估算:

$$K_l^i(20^\circ\text{C}) = 0.209 v^{0.969} / L^{1.673} (\text{h}^{-1}) \quad (5)$$

$$K_f^p(T) = K_f^p(20^\circ\text{C}) \times 1.025^{(T-20)} \quad (6)$$

式中 v 为河流流速 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$); L 为河流平均深度 (m).

(2) 水的气相传质系数

由 Fick 定律:

$$N^w = K_g^w(p_s^w - p^w)/RT \quad (7)$$

式中 N^w 为水的蒸发量 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); p_s^w, p^w 为温度为 T 时水的饱和蒸气压和实验分压 (Pa). 根据式 (7), 由测得的蒸发量和相对湿度, 可计算出水的气相传质系数 K_g^w .

(3) 气相和液相扩散系数

由式 (8), (9) 可分别求出 D_g, D_l .

$$D_g = 1.9M^{-2/3} \quad (8)$$

$$D_l = 2.2 \times 10^{-4}M^{-2/3} \quad (9)$$

式中 M 为化合物的相对分子质量.

1.3 C.T. Chiou 挥发速率模式

Chiou 从物理化学角度出发, 对 Kundsén 方程式加以修正, 得

$$Q_i = \alpha_i \beta_i p_i (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (10)$$

式中 Q_i 为单位时间、单位面积上的挥发损失量; α_i 为化合物在液体表面浓度 c_i^* 与本体浓度 c_i 的比值; β_i 为与大气压及空气湍流有关的挥发系数 (无量纲), 它表示在一定的空气压力及湍流条件下空气对该组分的阻力; p_i 为在该温度时有机物的分压; M 为有机物的相对分子质量; R 为气体常数; T 为绝对温度. 因为亨利常数 $H_i = p_i/c_i$, 所以

$$Q_i = \alpha_i \beta_i H_i (M/2\pi RT)^{1/2} c_i = K c_i \quad (11)$$

因而

$$K = \alpha_i \beta_i H_i (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (12)$$

式中 K 为传质系数. K 与挥发速率常数 K_v 之间有如下关系:

$$K = K_v L \quad (13)$$

式中 L 为水体深度. 所以

$$K_v = K/L = \alpha_i \beta_i H_i (M/2\pi RT)^{1/2} L \quad (14)$$

因此, 某化合物在温度、水体深度一定时, 它的挥发速率仅与 α_i, β_i 有关. 所以, 只要测出 α_i, β_i , 知道有机物的浓度就可以预测有机物在进入环境后的挥发速率.

下面分 2 种情况讨论:

(1) 纯物质的挥发

对于纯物质, 没有浓度梯度存在, $c_i^* = c_i$, 所以 $\alpha_i = 1, p_i = p_i^*$ (p_i^* 是纯物质的饱和蒸气压), 所以

$$Q_i = \beta_i p_i^* (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (15)$$

根据式 (15), 可由纯物质的挥发损失定出各种化合物的 β_i 值. 在空气中, 由于存在空气阻力, $\beta_i < 1$; 且不同组分在相同条件下的 β_i 值相同; 在真空中 $\beta_i = 1$.

(2) 稀溶液中溶质的挥发

在这种情况下, 因为 β_i 的影响是相同的, 所以关键在于求 α_i . 对于低挥发性化合物 (H_i 较小), 溶质损失量小于水的挥发量, 浓度梯度小, 所以 $\alpha_i \approx 1$; 对于挥发性化合物 (H_i 较

大)溶质挥发快,浓度梯度较大, $\alpha_i < 1$.这时要从(12)出发,利用从纯物质测定的 β_i (保持不变)和此时测得的 Q_i, c_i 以及 H_i 计算出 α_i .如果增加液体的搅拌,则有助于降低浓度梯度,从而使 α_i 增加,促使溶质更快挥发;如果搅拌速度很大,则 α_i 也可近似看作1.

1.4 D. Mackay 的挥发速率模式

$$E_i = E_w(p_i^* \cdot x_i \cdot r_i / p_w^*) (M_w / M_i) \quad (16)$$

式中 E_i, E_w 为化学品及水的挥发速率; M_i, M_w 为化学品相对分子质量; r_i 为化学品活度系数; p_i^*, p_w^* 为化学品及水的饱和蒸气压; x_i 为摩尔分数.由于几种化合物组成互溶体系,说明这几种组分相互适应性较好,因而各组分的活度系数相对减小, $r_i = 1$.所以,可用重量法求得挥发损失 E_w ,即可用式(16)求出 E_i .

2 水中有机污染物光解速率模式

W. R. Mabey 和 Zepp 等人提出水中有机污染物光解速率常数的估算方法^[7,8]为:

$$-dc/dt = \Phi_c \cdot I_{\alpha} \cdot (A/V) \cdot F_{\alpha} \cdot F_{\lambda} \quad (17)$$

其中

$$F_{\alpha} = 1 - 10^{-(\alpha_i + \epsilon_{\lambda} c) l} \quad (18)$$

$$F_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} c / (\alpha_{\lambda} + \epsilon_{\lambda} c) \quad (19)$$

式中 A 为暴露于入射光强 I_{α} 的面积(cm^2); V 为体积(L),对于给定反应池, A/V 为一常数设为 r ; Φ_c 为有机物的量子产率; F_{α} 为系统的吸光系数; F_{λ} 为有机物的吸光系数; α_{λ} 为系统(除有机物外)衰减系数(cm^{-1}); ϵ_{λ} 为有机物摩尔消光系数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

结合式(17),(18),(19)得:

$$-dc/dt = \Phi_c \cdot I_{\alpha} \cdot r [1 - 10^{-(\alpha_{\lambda} + \epsilon_{\lambda} c) l}] \epsilon_{\lambda} / (\alpha_{\lambda} + \epsilon_{\lambda} c) \quad (20)$$

一般地 $\alpha_{\lambda} \ll \epsilon_{\lambda} c$,且在环境中有机物浓度很低,即 $\epsilon_{\lambda} c l < 0.02$.则式(20)可简化为:

$$-dc/dt = 2.3 I_{\alpha} \cdot r \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot \Phi_c \cdot l c = K_p c \quad (21)$$

定义 $L_{\lambda} = 2.3 I_{\alpha} \cdot r \cdot l$,则有:

$$K_p = \Phi_c \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot L_{\lambda} \quad (22)$$

实验方程为:

$$\ln c_0 / c_t = K_p t \quad (23)$$

阳光是连续光谱,将299~800 nm内波长加和可得阳光下光解速率常数的计算式:

$$K_{pE} = \Phi_{cE} \sum \epsilon_{\lambda} \cdot L_{\lambda} \quad (24)$$

当 $\alpha_{\lambda} \ll \epsilon_{\lambda} c$, $\epsilon_{\lambda} l c > 2.0$ 时,(20)式可简化为:

$$-dc/dt = \Phi_c \cdot I_{\alpha} \cdot r = K_z \quad (25)$$

积分得:

$$c = c_0 - K_z \cdot t \quad (26)$$

测定不同 t 时的 c ,则可求得零级反应速率常数 K_z .式(21)/(26)得:

$$\Phi_c = \Phi_a \cdot k_p / 2.3 \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot K_z \quad (27)$$

式(27)用来计算化合物特定波长处量子产率的数学表达式.式中 Φ_a 为光强剂的量子产率; K_p 为化合物在波长 λ 处, $\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c < 0.02$ 的溶液中光解速率常数; K_z 为光强剂在波长 λ 处, $\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c > 2.0$ 的溶液中的零级光解速率常数; l 为反应器有效光程(cm).

R. G. Zepp 采用光强剂在高、低光密度下光解速率之比:

$$\text{Rate } c / \text{Rate } \max = 1 - 10^{-\epsilon_{\lambda} l c} = x_1 \quad (28)$$

$$x_1 = \Delta_c / \Delta_{c_{\max}} \quad (29)$$

$$-\lg(1 - x_1) = l \epsilon_{\lambda} c \quad (30)$$

$-\lg(1 - x_1)$ 对 $\epsilon_{\lambda} c$ 线性回归得 l 值.

由式(27)可知,若想求 $K_{\mu E}$,只需测定量子产率 Φ_c ,量子产率的测定方法如下:

(1) 高光密度法 配制已知 Φ_a 的光强剂溶液,使 $\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c > 2.0$,同时配制化合物溶液使其吸光度小于 0.01,并且和光强剂在同一条件下光解,测得其一级速率常数 K_p ,由(27)式可求得 Φ_c .

(2) 化学光量计法 使用一种二元化学光量计,其中一种光量计是对硝基苯甲醚(PNA)/吡啶(Pyrr)体系,化合物(c)和光量计(A)同时暴露在阳光下,以 $\ln c_0 / c_t$ 对 $\ln A_0 / A_t$ 回归得斜率 S ,则化合物的阳光量子产率为:

$$\Phi_{cE} = \Phi_a [1/S \cdot \sum L_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda} / \sum L_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda}'] \quad (31)$$

式中, $\Phi_a = 0.44[\text{Pyr}] + 0.00028$

另外, M. S. Simans 和 R. G. Zepp 提出计算水中天然物质对光衰减的屏蔽因子 S_{λ}

$$S_{\lambda} = (1 - 10^{-\alpha_{\lambda} l}) / 2.3 \alpha_{\lambda} l \quad (32)$$

式中, α_{λ} 为天然水在 1cm 比色皿中吸光系数 (cm^{-1}); λ 为有机物在 UV 光区最大的吸收波长;则天然水中光解速率常数 K_{μ} 经校正后的速率常数 K_{surf} 为:

$$K_{\text{surf}} = K_{\mu} / S_{\lambda} \quad (33)$$

3 有机污染物微生物降解速率模式

(1) Monod 得到基质的消耗速率^[9,10]为:

$$-dS/dt = \mu B / Y = \mu_m / Y \times SB / (K_s + S) = K_b \cdot SB / (K_s + S) \quad (34)$$

式中 B 为单位体积的生物量(种群密度); μ 为细胞生长速率; μ_m 为细胞的最大生长速率; S 为限制生长的基质浓度; K_s 为半速率常数,即 $\mu = 0.5 \mu_m$ 时的 S 值; Y 为细胞生长产量因子; K_b 为基质消耗常数. Paris 等人(1975)研究了马拉松的微生物降解,得到 Monod 参数 $\mu_m = 0.37 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 0.716 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Y = 1.2 \times 10^{11}$ 个/mg. 许多有机物在水环境中的浓度很低,且 $S \ll K_s$, 此时式(34)简化为

$$-dS/dt = \mu_m / (Y K_s) \cdot BS = K b_2 BS \quad (35)$$

应用(35)式, Paris 等人研究了 2,4-DBE、氯苯胺和马拉松在天然水体中的微生物降解动力学,验证了二级动力学速率常数的可靠性. Monod 方程也有局限性,如它忽略了毒性并且不包括微生物的驯化过程;测定生物量(B)的方法也有很大差异;在混合种群的研究中,只有一部分微生物可以降解实验化合物,对这部分微生物的定量是很困难的.

Spain 等人研究了天然微生物群落对硝基苯酚等化合物的降解,结果表明由式(35)得到的以细菌总数为基础的二级速率常数不能用来预测某些化合物的微生物作用.

(2) Simkins 和 Alexander(1984)将质量平衡方程与 Monod 方程相结合导出 6 种不

同形式的动力学方程,引入的质量平衡方程为:

$$S_0 + qB_0 = S + qB \quad (36)$$

式中 S_0 为初始基质浓度; B_0 为初始种群密度; q 为细胞限额或产量倒数 ($q = 1/Y'$). 近似地, q 不随时间和基质浓度而变化, 所以 $qB = x$, x 相当于用来产生种群密度所需要的基质量, 以此类推, $x_0 = qB_0$, 这样 Monod 方程和质量平衡方程可写为:

$$dx/dt \cdot 1/x = \mu_m S / (K_s + S) \quad (37)$$

$$S_0 + x_0 = S + x \quad (38)$$

由(38)式得到 x 和 dx/dt , 代入(37)式得:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m S (S_0 + x_0 - S)}{K_s + S} \quad (39)$$

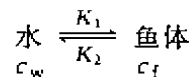
根据接种物浓度与初始基质浓度之比或基质浓度与 K_s 之比, 式(6)简化, 即 Monod 非生长动力学、一级动力学、逻辑动力学、对数动力学(见表 1). Simkins 和 Alexander 的改进工作扩展了 Monod 方程的应用范围.

表 1 仅与基质浓度和细胞密度有关的生物降解动力学公式

公式和特性	一级动力学	对数动力学	Monod 非生长动力学	Monod 生长动力学
微分形式	$-dS/dt = KS$	$-dS/dt = \mu_m(S_0 + x_0 - S)$	$-dS/dt = KS/(K_s + S)$	$-\frac{dS}{dt} = \frac{[\mu_m S (S_0 + x_0 - S)]}{K_s + S}$
积分形式	$S = S_0 e^{-kt}$	$S = S_0 + x_0(1 - e^{-\mu_m t})$	$K_s \ln(S/S_0) + S - S_0 = -Kt$	$K_s \ln(S/S_0) = (S_0 + x_0 + K_s) \ln(x/x_0) - (S_0 + x_0) \mu_m t$
导出参数	$K = \mu_m x_0 / K_s$	无	$K = \mu_m x_0$	无
必要条件	$x_0 \gg S_0, S_0 \ll K_s$	$S_0 \gg K_s$	$x_0 \gg S_0$	无

4 水中有机污染物生物富集模型

4.1 双区一级动力学模型



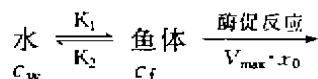
K_1, K_2 是动力学常数随化合物不同而不同, c_w 和 c_f 分别是水和鱼中有机物的浓度, 该模型认为鱼/水之间的物质交换是按一级动力学方式进行的^[11], 其微分表达式为:

$$dc_f/dt = K_1 c_w - K_2 c_f \quad (40)$$

积分表达式为:

$$c_f = K_1 / K_2 \cdot c_w (1 - e^{-K_2 t}) \quad (41)$$

4.2 有酶促反应的双区一级动力学模型



微分表达式为:

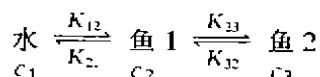
$$dc_w/dt=0 \quad (45)$$

$$dc_f/dt=K_1c_w-K_2c_f \quad (46)$$

$$dc_f/dt=K_1c_w-K_2c_f-V_{\max}(c_{f1}+x_0-c_f) \quad (47)$$

式中 V_{\max} 为酶的最大产生速率常数(1/d); x_0 相当于 $1/2 V_{\max}$ 时鱼体中化合物浓度($\mu\text{g/g}$). (47) 式中 $V_{\max}(c_{f1}+x_0-c_f)$ 是把有滞后期的微生物降解中所用的对数方程 $-dS/dt = \mu_{\max}(S_0+x_0-S)$ 引用来表述滞后酶促代谢.

4.3 三区一级动力学模型



这一模型是在认定水/鱼 1 和鱼 1/鱼 2 之间的物质交换都是按一级动力学过程进行的这一前提下建立起来的,其微分形式为:

$$dc_1/dt=0 \quad (45)$$

$$dc_2/dt=K_{12}c_1-(K_{21}+K_{23})c_2+K_{32}c_3 \quad (46)$$

$$dc_3/dt=K_{23}c_2-K_{32}c_3 \quad (47)$$

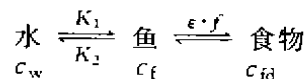
其积分形式为:

$$c_{\text{总}}=A_1(1-e^{-a_1t})+A_2(1-e^{-a_2t}) \quad \text{富集过程} \quad (48)$$

$$c_{\text{总}}=A_1e^{-a_1t}+A_2e^{-a_2t} \quad \text{释放过程} \quad (49)$$

式中 A_1, A_2, a_1, a_2 都是可用 K 值表示的常系数,可通过一定条件解出.

4.4 含食物影响的三区模型



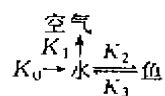
$$dc_f/dt=\epsilon \cdot fc_{fd}+K_1c_w-K_2c_f \quad (50)$$

式中 ϵ 为鱼通过食物对化合物的吸收率; f 为鱼的摄食速率[食物量/(鱼质量·天)].

5 水中有机污染物迁移转化综合模拟研究

箱式模型的数学表达式常为质量平衡微分方程^[2,12],下面介绍两种:

(1) 化合物在封闭水池中运动的箱式模型如下:



该模型可表示为:

$$dc_w/dt=K_0-K_1c_w-K_2c_w+K_3c_f \quad (51)$$

$$dc_f/dt=K_2c_w-K_3c_f \quad (52)$$

式中 K_0 为化合物的进入速率; K_1 为化合物的挥发速率; K_2 为化合物被鱼摄取的速率; K_3 为化合物从鱼体中排出的速率; c_w 为水中化合物浓度; c_f 为鱼体内化合物浓度.

(2) PCB 在密执根湖中转移的箱式模型(见图 2-a)

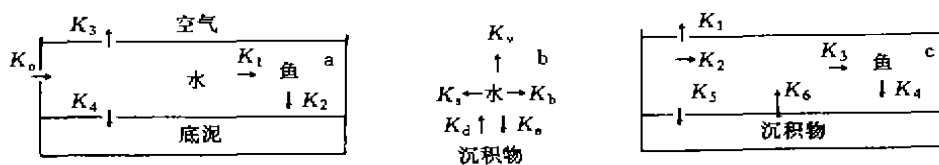


图 2 化合物迁移转化的箱式模型

a 密执根湖中 b 江河中 c 野外实验池中

W.B.Neely(1980)应用此箱式模型对 PCB 在密执根湖水 and 鱼体中的转移和分布进行了研究,给出了如下的物质平衡方程:

$$\frac{dc_w}{dt} = \frac{K_0}{V} + \frac{K_1 F c_f}{V} + \frac{K_2 F c_f}{V} + \frac{K_3 A c_w}{V} + \frac{K_4 B c_w}{V} \quad (53)$$

$$dc_f/dt = K_1 c_w - K_2 c_f \quad (54)$$

式中 K_0 为 PCB 的进入速率($g \cdot h^{-1}$); K_1 为鱼体吸收速率 [$mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$]; K_2 为从鱼体中的排出速率(h^{-1}); K_3 为蒸发速率常数($cm \cdot h^{-1}$); K_4 为降解速度常数 [$mL \cdot g \cdot h^{-1}$]; F 为鱼的质量(g); V 为水的体积(mL); A 为湖泊面积(cm^2); B 为微生物质量(g); c_w 为水中 PCB 浓度($g \cdot mL^{-1}$); c_f 为鱼体内 PCB 浓度 [$g \cdot g^{-1}$].

(3) 化合物在江河中迁移转化的箱式模型(见图 2-b)

该模型中,其有机物迁移转化符合下列方程组:

$$dc_w/dt = -(K_v + K_b + K_s + K_a S/V)c_w + K_d S c_s/V \quad (55)$$

$$dc_s/dt = K_a c_w - K_d c_s \quad (56)$$

式中 K_s 为有机物的光解速率常数(h^{-1}); K_v 为有机物的挥发速率常数(h^{-1}); K_a 为有机物的吸附速率常数($mL \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$); K_b 为有机物的微生物降解速率常数(h^{-1}); K_d 为有机物解吸速率常数(h^{-1}); c_s 为有机物在沉积物中的浓度($\mu g \cdot cm^{-3}$); c_w 为有机物在水相中的浓度($\mu g \cdot mL^{-1}$); t 为时间(h); V 为水体积(cm^3); S 为沉积物表面积(cm^2).

(4) 野外实验池中化学物质迁移的箱式模型(见图 2c)

假定化合物以一级动力学过程移动,水中物质的收支可用下式描述:

$$V_d c_w/dt = -K_1 A c_w - K_2 V c_w - K_3 F c_w + K_4 F c_f - K_5 S c_w + K_6 S c_s \quad (57)$$

式中 V 为容积(mL); A 为表面积(cm^2); F 为鱼的质量(g); S 为底面积(cm^2); c_f 为鱼体内化合物质量分数; c_s 为底泥中化合物浓度($g \cdot cm^{-2}$); K_1 为挥发物质的交换系数($cm \cdot h^{-1}$); K_2 为水解、光解等速度常数(h^{-1}); K_3 为鱼体吸收速率常数($mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$); K_4 为鱼体排泄速率常数($mL \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$); K_5 为土壤吸附速率常数($mL \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$); K_6 为土壤解吸速率常数(h^{-1}). 如果土壤及鱼体各用一次转换来表示,则鱼体和土壤中物质收支可由(58), (59)式求得:

$$F_d c_f/dt = H_3 F c_w - K_4 F c_f \quad (58)$$

$$S_d c_s/dt = K_5 S c_w - K_6 S c_s \quad (59)$$

6 结束语

水体对有机化学品的污染是极其敏感的,所以研究水体中化学品的迁移转化过程是非常有意义的,将这些模式应用于生态系统的分析将会大大有利于对有机化学品的控制和防治.目前的研究工作还在进行中,还有不清楚的问题需要探索,如:实验结果和预测结果有时还存在很大差异,不同预测方法所得结果有时也不同,另外,有些参数的预测也是很麻烦的,还没有找到化学品生物富集过程的预测方法.

参 考 文 献

- 1 Rudolf Jaffe. Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment; a review. *Environ Poll*, 1991, 69: 237~257
- 2 陈静生. 应用“箱式模型”研究污染物在环境中的运动和分布. *环境科学丛刊*, 1985, 6(1): 6~12
- 3 章惠珠, 吴德军, 许欧冰. 有机污染物挥发速率的同种模式及测定方法. *环境科学丛刊*, 1986, 7(9): 1~11
- 4 赵元慧, 郎佩珍, 龙以山. 模拟实验测定江河中有机物的挥发速率. *环境科学*, 1990, 11(3): 53~57
- 5 孔令仁, 章惠珠, 陈禹玲. *环境化学实验*. 南京: 南京大学出版社, 1993. 1~100
- 6 莱曼 W J. *化学性质估算手册*. 北京: 化学工业出版社, 1991. 11~29
- 7 Zepp R C. Rate of direct photolysis in aquatic environment. *Envir Sci Tech*, 1997, 11: 359~366
- 8 Zepp R C. *Polynuclear aromatic hydrocarbons*. Ann Arbor: Science Publishers Inc, 1979. 141~158
- 10 袁星, 丁蕴铮, 郎佩珍. 混合有机污染物在松花江水体中生物降解模拟研究. *环境科学*, 1994, 15(2): 71~74
- 11 赵元慧, 杨常研, 王连生等. 挥发和非挥发性有机污染物生物富集理化参数的测定及应用. *南京大学学报*, 1993, 29(5): 186~189
- 12 杉浦桂. 化学物质对湖泊生态系统影响的评价研究. *水质污染研究*, 1985, 8(10): 23~32

Transportion and Transformation of Organic Pollutants and Simulating Study

Hou Ling¹ Zhao Yuanhui¹ Lang Peizhen¹ Liu Zhixia² Zhang Guizhen³

(1 Department of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

(2 Designing Institute of Water Conservancy and Survey of Jilin Province, Changchun, 130021)

(3 Jilin Advanced Industrial School, Changchun, 130024)

Abstract There is environmental significance in simulating processes of transportation and transformation of organic pollutants in water. This paper introduced prediction and determination of rate of volatilization, photolysis, biodegradation, bioconcentration of organic pollutants, and some of representative comprehensive simulating.

Keywords organic pollutants; transportation and transformation; simulating.