

文章编号: 1000-7598-(2007)12-2574-05

土壤水环境中污染物运移双点 吸附解吸动力学模型

赵颖^{1,2}, 梁冰¹, 薛强², 刘磊^{1,2}, 王永波^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学 力学与工程科学系, 阜新 123000; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071)

摘要: 在考虑对流弥散、平衡/非平衡双点吸附解吸、微生物降解等情况下, 建立了土壤环境中有机污染物迁移转化的动力学模型, 并给出了有限差分方程。在此模型的基础上, 详细讨论了有机污染物在土壤中的分布规律, 并对一阶吸附解吸速率常数 k 和平衡吸附点位所占点位的比例 f 进行了灵敏度分析。分析研究表明: 参数 k 对于土壤中有机污染物浓度分布有着重要的影响, 其影响程度又与非平衡吸附点位所占点位的比例 $(1-f)$ 有关; 污染后期土壤吸附相的存在, 也会起到增加土壤水溶质浓度的作用, 且 k 越大, 这种作用越明显。

关键词: 有机污染物; 土壤水环境; 动力学模型; 平衡/非平衡双点吸附解吸; 参数分析

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

Kinetic model of contaminant transport in soil-water system considering two-site absorption-desorption

ZHAO Ying^{1,2}, LIANG Bing¹, XUE Qiang², LIU Lei^{1,2}, WANG Yong-bo^{1,2}

(1. Department of Mechanics and Engineering Sciences, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Considering the environment behaviors of contaminant in soil, such as diffusion, equilibrium/nonequilibrium two-site absorption-desorption and microbiological degradation, the kinetic model of the contaminants transport in soil is established; and its finite difference equation is given. Based on it, the distribution regularities of the contaminant concentration in soil are discussed in detail; and the sensitivities of parameters k and f are analyzed. The study shows that the parameter k has important influence on the concentration distribution in soil and the influence degree is also related to the proportion $(1-f)$ of nonequilibrium sites to total sites; At the later stage of pollution, the existence of absorption phase may increase the solute concentration in the water in soil; and the larger is k , the more obvious is the influence.

Key words: organic contaminants; soil; kinetic model; equilibrium/nonequilibrium two-site absorption-desorption; parameter analysis

1 引言

随着科学的发展和人口的增多, 工业三废、生活垃圾、农药化肥对土壤及地下水的污染也越加严重。据报道, 我国浅层地下水资源污染比较普遍, 大约有 50% 的地区遭到一定程度的污染, 约有一半城市市区的地下水污染比较严重, 地下水水质呈下降趋势。水资源的污染给人民健康带来危害, 更加

剧了水资源紧缺的矛盾, 由污染造成的缺水城市和地区日益增多, 地下水的污染问题也日益为人们所关注。土壤是污染物进入地下水的必经之路之一, 研究污染物在土壤中的迁移转化行为对预测、评价和治理水污染具有重要的意义。

本文在充分考虑扩散、平衡/非平衡双点吸附解吸、微生物降解等情况下, 建立了土壤环境中有机污染物迁移转化的动力学模型, 在原有的研究基础

收稿日期: 2005-12-01 修改稿收到日期: 2006-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50374041; 50574048); 湖北省自然科学基金计划青年杰出人才项目 (2006ABB007); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室资助项目 (GZ2006-03); 岩土力学与工程国家重点实验室开放基金 (O710031Z01)。

作者简介: 赵颖, 女, 1981年生, 博士生, 主要从事环境渗流数值模拟方面的工作。E-mail: zhaoyinger1999@163.com

上对模型进行了进一步的分析, 为预测、评价和治理水污染提供了依据和方法。

2 数学模型的建立

2.1 污染物在土壤中迁移转化的控制方程

研究表明, 在土壤表面的不同点位或位置, 溶质的吸附、交换等物理化学特征也不尽相同。双点平衡/动力学吸附溶质运移模型是目前已有的描述该现象的一个重要模型。因此, 本文采用该模型来模拟有机污染物在土壤中的迁移转化行为, 并通过参数分析对该模型进行深入的研究。

把土壤颗粒表面的吸附点位根据反应特征划分为两种类型, 类型 1 为平衡吸附; 类型 2 为一级动力学吸附过程, 则考虑微生物降解的双点平衡/动力学吸附污染物运移控制方程为

$$\begin{cases} \frac{\partial (\theta + f\rho K_d) C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} \\ -k\theta\rho[(1-f)K_d C - S_2] - \theta\lambda_1 C - f\rho K_d \lambda_2 C \\ S_1 = fK_d C \\ \frac{\partial S_2}{\partial t} = k\theta[(1-f)K_d C - S_2] - \lambda_3 S_2 \end{cases} \quad (1)$$

式中: C 为污染物在水相中的浓度; S_1 和 S_2 分别为污染物在平衡和非平衡吸附相上的吸附浓度; θ 为体积含水率; f 为平衡吸附交换点位占总吸附点位的比例; ρ 为土壤体积密度; K_d 为土壤—水分配系数; k 为一阶吸附解吸速率常数; D 为弥散系数; λ_1 , λ_2 和 λ_3 分别为水相、平衡吸附相和非平衡吸附相的一阶微生物降解速率系数。

2.2 定解条件

初始条件:

$$C(z, t)|_{t=0} = S_1(z, t)|_{t=0} = S_2(z, t)|_{t=0} = 0 \quad (2)$$

上边界条件:

$$-D \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + vC(z, t) \Big|_{z=0} = vC_0 \quad (3)$$

当 $t > t_1$ 时, $C_0 = 0$

下边界条件:

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

式中: C_0 为污染物输入浓度; t_1 为污染物输入时间。

3 数学模型的有限差分解

令 $S = S_2$, $a = \theta + f\rho K_d$, $b = \theta D$, $e = k\theta\rho$, $d = k\theta\rho(1-f)K_d + \theta\lambda_1 + f\rho K_d \lambda_2$, $h = k\theta + \lambda_3$,

$g = k\theta(1-f)K_d$, 则方程组 (1) 第 1 和第 3 个方程可以简写为

$$\begin{cases} \frac{\partial aC}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(b \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} - dC + eS_2 \\ \frac{\partial S}{\partial t} = gC - hS \end{cases} \quad (5)$$

式 (5) 离散为 [2, 3]

$$\begin{aligned} \frac{a_i^{\tau+1} C_i^{\tau+1} - a_i^\tau C_i^\tau}{\Delta t} &= \frac{1}{2} \left[b_{i+1/2}^{\tau+1} \frac{C_{i+1}^{\tau+1} - C_i^{\tau+1}}{(\Delta z)^2} - b_{i-1/2}^{\tau+1} \frac{C_i^{\tau+1} - C_{i-1}^{\tau+1}}{(\Delta z)^2} \right] + \\ &\frac{1}{2} \left[b_{i+1/2}^\tau \frac{C_{i+1}^\tau - C_i^\tau}{(\Delta z)^2} - b_{i-1/2}^\tau \frac{C_i^\tau - C_{i-1}^\tau}{(\Delta z)^2} \right] - \\ &\frac{1}{2} \left(\frac{q_{i+1}^{\tau+1} C_{i+1}^{\tau+1} - q_{i-1}^{\tau+1} C_{i-1}^{\tau+1}}{2\Delta z} \right) - \\ &\frac{1}{2} \left(\frac{q_{i+1}^\tau C_{i+1}^\tau - q_{i-1}^\tau C_{i-1}^\tau}{2\Delta z} \right) - \\ &\frac{1}{2} (d_i^{\tau+1} C_i^{\tau+1} + d_i^\tau C_i^\tau) + e_i^\tau S_i^\tau \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{S_i^{\tau+1} - S_i^\tau}{\Delta t} = \frac{1}{2} (g_i^{\tau+1} C_i^{\tau+1} + g_i^\tau C_i^\tau) - \frac{1}{2} (h_i^{\tau+1} S_i^{\tau+1} + h_i^\tau S_i^\tau) \quad (7)$$

初始条件离散为

$$C_j^0 = (S_1)_j^0 = (S_2)_j^0 = 0 \quad (8)$$

上边界条件离散为

$$\begin{cases} -\frac{\theta D}{4h} (C_1^\tau - C_{-1}^\tau + C_1^{\tau+1} - C_{-1}^{\tau+1}) + \frac{v\theta}{2} (C_0^{\tau+1} + C_0^\tau) = vC_0 & 0 < \tau \leq \frac{t_1}{\Delta t} \\ -\frac{\theta D}{4h} (C_1^\tau - C_{-1}^\tau + C_1^{\tau+1} - C_{-1}^{\tau+1}) + \frac{v\theta}{2} (C_0^{\tau+1} + C_0^\tau) = 0 & \tau > \frac{t_1}{\Delta t} \end{cases} \quad (9)$$

下边界条件离散为:

$$\frac{1}{4h} (C_{J+1}^\tau - C_{J-1}^\tau + C_{J+1}^{\tau+1} - C_{J-1}^{\tau+1}) = 0 \quad (10)$$

代入离散的边界条件求解线性代数方程组式 (6) 和式 (7) 即可得到有机污染物在水相及非平衡吸附相中的浓度分布。本文为求解式 (6) 和式 (7), 基于 MATLAB 软件编制了相应的程序。

4 模型分析

本文基于编制的程序, 对有机污染物在土壤中的迁移转化问题进行模拟分析。参考相关文献 [4, 5], 参数选取为: $\rho = 1.78 \text{ g/cm}^3$, $K_d = 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\lambda_1 = 0.008 \text{ d}^{-1}$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 0.004 \text{ d}^{-1}$, $C_0 = 1000 \text{ g/m}^3$, $\theta = 0.45$, $v_m = 0.25 \text{ m/d}$, $D = 0.11 \text{ m}^2/\text{d}$, $L = 2 \text{ m}$, $f = 0.5$ 。

4.1 有机污染物在土壤中的分布规律

图1绘制了不同深度的时间-浓度对比曲线。由图1可知：土壤中各点的浓度随着时间的增加，总是呈现先增加后减小的趋势，且在某一时刻形成一个峰值；随着深度的增加，这个峰值会逐渐减小；远离输入端的峰值要比靠近输入端的峰值出现的晚一些。另外，由于污染源处污染物的输入，以至于靠近输入端的土壤前期浓度要比远离输入端的土壤前期浓度大很多，经过一段时间的淋溶、吸附、降解等作用后，上游污染物的浓度逐渐减小，在下游污染物不断积累，又使得靠近输入端的土壤后期浓度要比远离输入端的土壤后期浓度略小些。

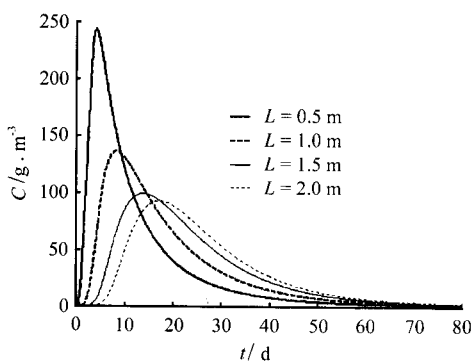


图1 模拟土柱中不同深度溶质浓度分布对比图
Fig.1 The concentration distribution of simulation column

图2绘制了不同时间的深度-浓度对比曲线。由图可知：由于污染源处污染物的不断输入，污染物由污染源处逐渐被淋溶到下游，所以停止污染物输入之前，对应于每一时刻的浓度曲线均呈递减趋势，且随着时间的增加，土壤中各点的浓度也不断地增加。停止污染物输入之后，因为淋溶、吸附、降解等作用，使得靠近原来污染源处的土壤浓度逐渐降低，而被淋溶的污染物在下游不断积累，形成峰值，因此，曲线呈现先上升再下落的趋势，而且随着时间的增加，浓度曲线的峰值逐渐降低，且峰值点逐渐下移。

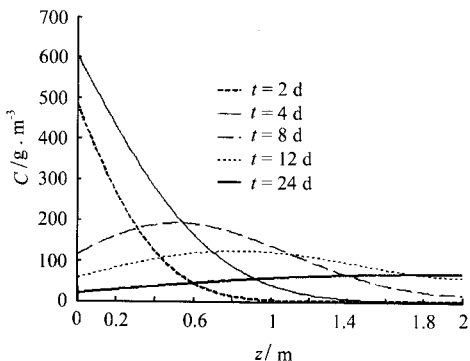


图2 不同时间模拟土柱中溶质浓度分布对比图
Fig.2 The concentration distribution of simulation column

4.2 对模型参数k的分析

一阶吸附解吸速率常数k是标志土壤非平衡吸附能力的重要参数，因此，本文主要对参数k进行灵敏度分析。

图3为L=1m处不同k值对应的水相浓度随时间的变化曲线。由图可以看出：k值越大，对应的水相的前期浓度越小，浓度峰值越小，而其对应的水相后期浓度会略高于较小k值的情况。这是因为，k的增大相当于在整个土柱上的各点处都增加了非平衡吸附相的吸附能力。当以相同浓度输入溶质时，对于距离输入端很近的吸附点，k越大，吸附量越大，水相的浓度就越小，这就相当于减小了下一个吸附点的输入浓度，再加上k的增大增加了下一个吸附点的吸附能力，这样使得溶质运移到L=1m处时，水相的浓度与k较小的情况相比会大大地减小。因此，如图3所示，k较大时水相的前期浓度较小，浓度峰值较小。而污染的后期水相的浓度很低，而吸附相浓度较高，溶质会从吸附相解吸到水相，k越大，解吸能力就越强，而且如前所述，此时吸附相的浓度要比较小k值的情况下的浓度要高，从而由吸附相解吸到水相的溶质量就越大。所以较大k值对应的水相后期浓度会略高于较小k值对应的水相后期的浓度。

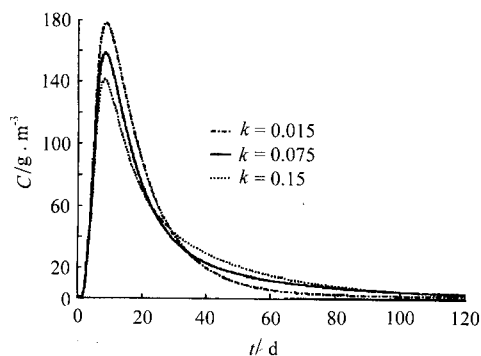


图3 不同k值对应的水相浓度随时间的变化曲线
Fig.3 The concentration curves in water phase corresponding to different values of k

由图4可以看出，k越大，非平衡吸附相的早期浓度越大，而平衡吸附相的早期浓度越小。这是因为在这段时间内，非平衡吸附相以吸附为主。k越大，非平衡吸附量越大，而由上面讨论可知，k越大，水相的早期浓度越小，从而平衡吸附相的吸附量越小。由图4还可以看出，当水相浓度减小到一定值时，较大k值对应的非平衡吸附相的浓度反而比较小k值对应的浓度略小，而较大k值对应的平衡吸附相的浓度也比较小k值对应的浓度略高。由上面分析可知，这是由于当水相浓度被淋溶到一定

小值时，溶质会从土壤—水界面上解吸到水相（解吸占优势）， k 越大，解吸量越大，非平衡吸附相的浓度减小的越多。而 k 越大，水相浓度增加的越大，平衡吸附相的浓度也就相对较大些。

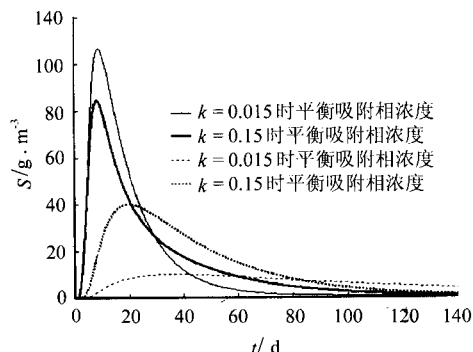


图 4 不同 k 值对应的平衡和非平衡吸附相浓度随时间的变化曲线

Fig.4 The equilibrium and nonequilibrium adsorption phase concentration curves corresponding to different values of k

由上面的分析可知：当瞬时输入污染物或输入时间较短时，在污染前期（吸附相以吸附为主），吸附相的吸附作用可以使水相的浓度减小，从而降低农药对地下水的污染。在污染后期（吸附相以解吸为主），吸附相的解吸作用又在一定程度上增加了水相的浓度，且 k 越大，这种作用越明显。

4.3 平衡吸附点位所占比例 f 对参数 k 的灵敏度的影响

比较图 (5)、(6) 可以看出： k 的敏感性（影响土壤水浓度的能力）与参数 f 的取值有关，即与平衡吸附点位（或非平衡吸附点位）所占总吸附点位的比例有关。当 $f=0.01$ ，即平衡吸附点位仅占总吸附点位的 1%，而吸附以非平衡吸附为主时，对于 $k=0.015$ 和 $k=0.15$ 两种情况，水相的浓度相差很大，前者大约是后者的 1.6 倍， k 的敏感性较强。随着平衡吸附点位比例的增加，非平衡吸附点位的减少， $k=0.015$ 和 $k=0.15$ 两种情况下水相的浓度差别会逐渐的减小， k 的敏感性减小（ $f=0.5$ 时）。当 f 增加到 0.99，即吸附以平衡吸附为主时，两种情况下水相的浓度几乎相等，这说明 k 的敏感性变得很小。由此可见，非平衡吸附点位所占的比例越大， k 的敏感性越强；随着比例的减小， k 的敏感性会逐渐减小；当非平衡吸附点位所占的比例接近于 0 时， k 的变化几乎不会引起水相浓度的变化。

这是因为： k 是标志土壤非平衡吸附能力的重要参数。 k 的变化直接影响非平衡吸附总量，从而间接影响土壤水的浓度。当非平衡吸附所占的比例

较大时（ f 较小）， k 的变化对非平衡吸附总量影响较大，从而使土壤水的浓度变化较大；反之，当非平衡吸附所占的比例较小时（ f 较大）， k 的变化对非平衡吸附总量影响较小，从而使土壤水的浓度变化较小，例如当非平衡吸附点位所占的比例接近于 0 时， k 的变化只会引起少量的非平衡吸附总量变化，从而几乎不影响土壤水的浓度。

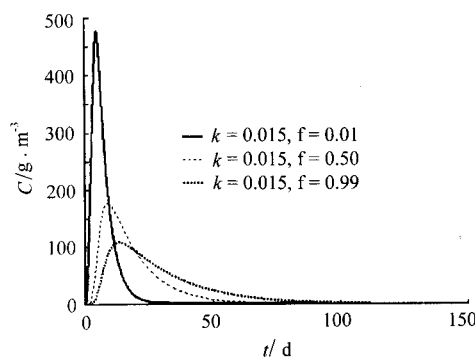


图 5 $k=0.015$ 时不同 f 值对应的水相浓度随时间的变化曲线

Fig.5 The concentration curves in water phase corresponding to different values of f when $k=0.015$

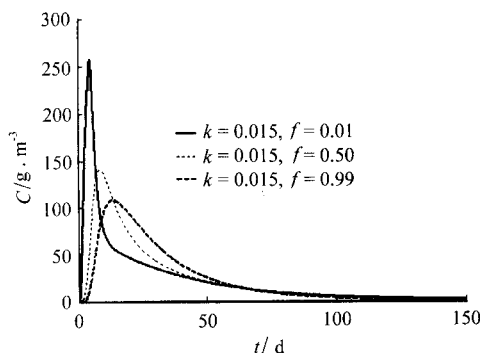


图 6 $k=0.15$ 时不同 f 值对应的水相浓度随时间的变化曲线

Fig.6 The concentration curves in water phase corresponding to different values of f when $k=0.15$

5 结 论

本文建立了双点平衡/动力学吸附溶质运移模型，并用有限差分法对其进行了离散，通过编制的相应程序对模型进行了初步研究。研究表明：

(1) 土壤中各点的浓度随着时间的增加，总是呈现先增加后减小的趋势，且在某一时刻形成一个峰值；随着深度的增加，这个峰值会逐渐减小；远离输入端的峰值要比靠近输入端的峰值出现的晚一些。

(2) 靠近输入端的土壤前期浓度要比远离输入端的土壤前期浓度大很多，而靠近输入端的土壤后期浓度要比远离输入端的土壤后期浓度略小些。

(3) 停止污染物输入之前, 对应于每一时刻的土壤水相浓度沿深度均呈递减趋势, 且随着时间的增加, 土壤中各点的浓度也不断地增加。停止污染物输入之后, 呈现先上升再下降的趋势, 而且随着时间的增加, 浓度的峰值逐渐降低且峰值点沿深度逐渐下移。

(4) 在污染后期土壤吸附相的存在, 在一定程度上也会增加土壤水的溶质浓度。

(5) 参数 k 对于土壤中浓度分布有着重要的影响; k 的敏感性与非平衡吸附点位所占总点位的比例有关, 比例越大, k 的敏感性越强。

参 考 文 献

- [1] 薛强, 梁冰, 刘建军, 等. 环境介质中有机污染物运移的数值模型[J]. 应用与环境生物学报, 2003, 9(6):647—650.
XUE Qiang, LIANG Bing, LIU Jian-jun, et al. Numerical model of organic pollutants migration in environment media [J]. **Chinese Journal of Applied and Environmental Biology**, 2003,9(6): 647—650.
- [2] 陆金甫, 关治. 偏微分方程数值解法(第2版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [3] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [4] XUE Qiang, LIANG Bing, WANG Qi-xin. Environmental prediction models for transport of chemicals and pesticides in soils [J]. **Journal of Experimental Botany**, 2003,54 (Suppl. 1): 59—59.
- [5] 刘晓丽, 梁冰, 薛强. 地下水环境中有机污染物迁移转化动力学模型的研究[J]. 工程勘察, 2003,1:24-28.
LIU Xiao-li, LIANG Bing, XUE Qiang. Organic chemical mathematical model sensitive analysis for parameters groundwater environment[J]. **Geotechnical Investigation & Surveying**, 2003,1:24—28.