

李吉鸿,钟茂生,姜林,等.非均质场地土壤 VOCs 通量衰减预测与风险评估 [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5924~5932.

Li J H, Zhong M S, Jiang L, et al. Estimation of VOCs' mass flux depletion and risk assessment at complex contaminated sites [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5924~5932.

## 非均质场地土壤 VOCs 通量衰减预测与风险评估

李吉鸿<sup>1,2,3</sup>, 钟茂生<sup>1,2,3</sup>, 姜林<sup>1,2,3\*</sup>, 张文毓<sup>1,2,3</sup>, 马琳<sup>1,2,3</sup>, 郝辰宇<sup>1,2,3</sup> (1.北京市生态环境保护科学研究院, 北京 100037; 2.国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037; 3.污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 为反映实际场地源强或挥发通量的衰减对室内风险的影响,以某挥发性有机污染场地为例,在原有 Jury 模型基础上增加了建筑物底板及场地地层垂向异质性对传输通量的影响作用,比较了 J&E 模型与 Jury 模型在预测挥发通量、室内空气浓度、健康风险评估结果的差异及影响因素.结果表明:J&E 模型预测进入室内的苯通量恒定,与实际场地存在源衰减不符.Jury 模型可反映源通量衰减、包气带土壤和建筑底板的阻滞对室内浓度及风险的影响;Jury 模型中的暴露区间设定是影响风险水平的关键因素.源形成初期,即  $T_1$  情景下,暴露期只有两个点位超出可接受风险水平;中期  $T_2$  情景下,4 个点位超出风险可接受水平,后期  $T_3$  情景下,7 个点位超出风险可接受水平,而 J&E 模型为恒定源,不同时期均为 7 个点位超标.总体而言,Jury 模型考虑了污染源衰减及上方覆盖土壤的阻滞作用,相对 J&E 模型更为合理.

**关键词:** 土地; J&E 模型; Jury 模型; 挥发通量; 风险评估; 挥发性有机物

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)11-5924-09

**Estimation of VOCs' mass flux depletion and risk assessment at complex contaminated sites.** LI Ji-hong<sup>1,2,3</sup>, ZHONG Mao-sheng<sup>1,2,3</sup>, JIANG Lin<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Wen-yu<sup>1,2,3</sup>, MA Lin<sup>1,2,3</sup>, HAO Chen-yu<sup>1,2,3</sup> (1.Beijing Municipal Research Institute of Eco-Environmental Protection, Beijing 100037; 2.National Engineering Research Centre of Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China; 3.Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation of Contaminated Sites, Beijing 100037, China). *China Environmental Science*, 2023,43(11): 5924~5932

**Abstract:** To reflect the source or mass flux attenuation in actual contaminated sites, Jury model was improved by considering the effect of vertical heterogeneity of site lithology and sublab. The model was compared to the J&E model in predicting volatilization flux, indoor air concentration, health risk assessment. Finally the major influential factors were discussed by using an example of a benzene contaminated site in Beijing. The results showed that the benzene flux into the room predicted by the J&E model remained constant, which was inconsistent with the source attenuation in the actual site. In contrast, the volatilization flux of benzene predicted by the Jury model was initially the largest at the source surface and decreased exponentially with time. However, due to the blocking effect of the soil in the vadose zone and the building subslab, the flux entering the indoor air was relatively low at the beginning and increased with time. By the J&E model, the carcinogenic risk of 7 sampling locations exceeded  $10^{-6}$ . However, with the Jury model, the determination of the exposure period was the key factor affecting the risk level. The exposure under the initial stage of source formation (scenario  $T_1$ ), only two locations in the exposure period exceeded the acceptable risk level. Under the mid-term (scenario  $T_2$ ), 4 locations in the exposure period exceeded the risk acceptable level, and only under late exposure state (scenario  $T_3$ ), 7 locations exceeded the acceptable level of risk. In general, compared with the J&E model, the Jury model was more in consistent with VOCs depletion in the fields by taking into consideration of sources attenuation and vadose blocking effect of mass fluxes.

**Key words:** soil; J&E model; Jury model; mass fluxes; risk assessment; volatile organic compounds (VOCs)

挥发性有机物(VOCs)因其种类的复杂性、生物蓄积性和环境危害性而受到广泛关注<sup>[1]</sup>.随着我国城市化进程的加快及产业结构的调整,城市内置换出大量工业污染场地,预计数量超过 20 万块<sup>[2]</sup>,根据国内 2005~2019 年公开的 136 处有机污染地块统计结果,土壤中 VOCs 检出比例达 65%<sup>[3]</sup>.美国环保署(US EPA)对 1981~2017 年超级基金场地的统计结果

表明,约 78%的地块存在 VOCs 污染<sup>[4]</sup>.赋存于污染土壤气相中的 VOCs 可经土壤包气带向上传输由建筑物底板裂隙等进入上方建筑物内,人体暴露于此类环境中存在健康风险<sup>[5-6]</sup>.

收稿日期: 2023-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42177404)

\* 责任作者, 研究员, Jianglin@cee.cn

我国场地调查与评估系列导则<sup>[7-9]</sup>推荐在测定土壤中 VOCs 含量的基础上,通过土壤固-液-气相线性分配模型将土壤 VOCs 浓度转换成土壤气浓度,结合 Johnson-Ettinger (J&E)模型计算场地土壤 VOCs 的室内环境影响<sup>[10-11]</sup>.J&E 模型为稳态模型,即源恒定且传输过程瞬时达到稳态,但实际场地由于挥发损失,源随时间衰减,传输过程往往为非稳态传输过程<sup>[12-15]</sup>.Jury 等<sup>[16-17]</sup>提出的 Jury 非恒定源传输模型,可以反映污染物浓度及挥发通量随时间变化的特点,可用于评估土壤中化学物质在大气与土壤两种环境介质中的运移与挥发损失<sup>[18-20]</sup>.US EPA 的模型验证结果表明,对于实验数据中包含的化合物,模型预测通量显示出与实验测量值的高度一致性<sup>[21]</sup>.EPA 推荐采用 Jury 模型计算 VOCs 由土壤到室外空气暴露途径的土壤筛选值<sup>[22]</sup>.但由于 Jury 模型未考虑室内浓度对下层土壤传输通量的影响(Jury 模型在计算 VOCs 在土壤中向上传输通量时,假设地面 VOCs 浓度为零,与实际底板或室内空气不为零不相符),较少应用于室内风险评估<sup>[23-24]</sup>.Sanders 等<sup>[25]</sup>尝试采用 Jury 模型计算人体室内暴露的健康风险,但缺乏论证通量计算时未考虑建筑物对土壤中 VOCs 浓度梯度的影响及建筑物底板对污染物的阻隔作用.

本研究在传统 Jury 模型中耦合污染物经由建筑底板进入室内空气的传输过程,形成了非均质场地基于土壤 VOCs 传输通量衰减的室内风险预测模型.以北京某挥发性有机物污染场地为例,比较了改进后的 Jury 模型与传统恒定源稳态 J&E 模型在预测挥发通量,室内空气浓度及健康风险的差异及优缺点;对模型参数进行敏感性分析,探究参数变化对预测结果的影响,分析了 Jury 模型不考虑室内浓度变化对土壤 VOCs 浓度梯度的作用及对风险评估结果的影响;总结了 Jury 模型在实际场地土壤风险评估中的优势与不足,研究结果有助于更合理地预测实际场地风险,提高场地环境管理决策水平.

## 1 方法与材料

### 1.1 采样方法

案例地块位于北京市丰台区,占地面积约 0.09km<sup>2</sup>,在产时间 1979 年至 2014 年,主要产品为各

型号沥青混合料,原辅材料包括沥青、重油、柴油、砂石料、改性剂和乳化剂等,调查表明场地土壤特征污染物为苯,该场地未来规划为居住用地,属于第一类用地,规划建设含地下室的住宅小区,未来将有 6 栋建筑规划于场地内土壤污染区域,暴露人群包括成人和儿童.考虑到场地土壤在垂直方向上的异质性.依据场地实际水文地质条件在深度范围内可划分为不同土层,0~3.5m 为粉土层,3.5~6m 为细砂层,6~9m 为粗砂层,9~11m 为细砂层,11~15.5m 为粉土层,15.5~18.5m 为细砂层,18.5~22m 为粗砂层.在重点污染区布设 10 个采样点,每个采样点根据地层分布,在垂向采集 5~7 个土壤样品,土壤采样借助钻探技术获取不同深度的岩芯,结合不同深度土壤样品现场 PID 测试结果,采用非扰动采样器将指定深度样品转移至样品瓶内<sup>[26-27]</sup>.点位分布及各点浓度范围见图 1(a).

### 1.2 风险评估方法

**1.2.1 室内浓度预测-J&E 模型** 我国《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)<sup>[9]</sup>推荐采用 Johnson and Ettinger 等提出的一维稳态传输模型. J&E 模型包含了 VOCs 在土壤中分配,通过包气带向上传输和通过底板侵入室内及室内混合 4 个连续过程.模型的基本假设为<sup>[10]</sup>:①VOCs 在土壤固-液-气各相保持线性平衡;②土壤质地均匀;③VOCs 迁移过程遵循质量守恒.基于上述假设,根据 Fick 第一定律,可推导室内浓度  $C_{in}, \text{mg/m}^3$ ,为:

$$C_{in} = C_{soil} \cdot VF_s \quad (1)$$

$VF_s$  为土壤室内呼吸暴露挥发因子,kg/m<sup>3</sup>,计算式如下:

$$VF_s = \frac{1}{\frac{K_{ow}}{H} \cdot \left(1 + \frac{D_s^{eff}}{DF_{ia} \cdot L_s} + \frac{D_s^{eff} \cdot L_{crack}}{D_{crack} \cdot L_s \cdot \eta}\right) \cdot \frac{DF_{ia}}{D_s^{eff}} \cdot L_s} \times 10^3 \quad (2)$$

考虑实际场地中各层土壤在垂向上的异质性,本研究中 VOCs 通过分子扩散作用在非饱和带土壤迁移的总有效扩散系数  $D_s^{eff}$  按下式<sup>[10,28]</sup>计算:

$$D_s^{eff} = \frac{L_s}{\sum_{\text{all layers}} \frac{L_{\text{layer},i}}{D_{\text{layer},i}^{eff}}} \quad (3)$$

VOCs 在各层土壤中的有效扩散系数  $D_{\text{layer}}^{eff}$  与穿过建筑物底板的有效扩散系数  $D_{\text{crack}}^{eff}$  采用 Millington-Quirk 方程计算<sup>[29]</sup>:

$$D_{\text{layer}}^{eff} = D_{\text{air}} \cdot \frac{\theta_{\text{air}}^{3.33}}{\theta_i^2} + \frac{D_{\text{water}}}{H} \cdot \frac{\theta_{\text{water}}^{3.33}}{\theta_i^2} \quad (4)$$

$$D_{crack}^{eff} = D_{air} \cdot \frac{\theta_{ac}^{3.33}}{\theta_{tc}^2} + \frac{D_{water}}{H} \cdot \frac{\theta_{wc}^{3.33}}{\theta_{tc}^2} \tag{5}$$

DF<sub>ia</sub> 为室内空气中气态污染物扩散因子, [g·(cm<sup>2</sup>·s)]/(g/cm<sup>3</sup>),计算公式如下:

$$DF_{ia} = L_b \cdot ER \cdot \frac{1}{86400} \tag{6}$$

K<sub>sw</sub> 为土壤-水中污染物分配系数,cm<sup>3</sup>/g,计算

公式如下:

$$K_{sw} = \frac{\theta_{ws} + K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot \rho_b + H \cdot \theta_{as}}{\rho_b} \tag{7}$$

根据质量守恒原理,J&E 模型的挥发通量 J<sub>s</sub>,mg/m<sup>2</sup>/s,按下式计算:

$$J_s = C_{in} \cdot DF_{ia} \cdot 10^{-2} \tag{8}$$

模型中涉及的参数定义及取值参见表 1.

表 1 模型参数定义及取值  
Table 1 Parameter definition and values

| 参数                   | 定义                               | 取值                    | 来源   | 参数                 | 定义                           | 取值                    | 来源  |
|----------------------|----------------------------------|-----------------------|------|--------------------|------------------------------|-----------------------|-----|
| D <sub>air</sub>     | VOCs 在空气中的扩散系数,m <sup>2</sup> /s | 8.95×10 <sup>-2</sup> | [9]  | K <sub>oc</sub>    | 有机碳分配系数, L/kg                | 146                   | [9] |
| D <sub>water</sub>   | VOCs 在水中的扩散系数,m <sup>2</sup> /s  | 1.03×10 <sup>-5</sup> | [9]  | ER                 | 室内空气日交换速率,次/d                | 12                    | [9] |
| H                    | 亨利常数,无量纲                         | 0.227                 | [9]  | W                  | 污染土壤厚度,cm                    | 600                   | 实测  |
| θ <sub>ac</sub>      | 地基裂隙中空气体积比,无量纲                   | 0.26                  | [9]  | ED <sub>c</sub>    | 儿童暴露期,a                      | 6                     | [9] |
| θ <sub>wc</sub>      | 地基裂隙中水体积比,无量纲                    | 0.12                  | [9]  | EF <sub>ic</sub>   | 儿童室内暴露频率, d/a                | 262.5                 | [9] |
| θ <sub>tc</sub>      | 地基裂隙总孔隙度,无量纲                     | 0.38                  | [9]  | ED <sub>a</sub>    | 成人暴露周期,a                     | 24                    | [9] |
| K <sub>oc</sub>      | 有机碳分配系数, L/kg                    | 146                   | [9]  | EF <sub>ia</sub>   | 成人室内暴露频率, d/a                | 262.5                 | [9] |
| L <sub>crack</sub>   | 建筑物底板厚度,cm                       | 35                    | [9]  | DAIR <sub>a</sub>  | 成人每日空气呼吸量, m <sup>3</sup> /d | 14.5                  | [9] |
| L <sub>s</sub>       | 污染土壤上表面到建筑底板的距离,cm               | 995                   | [9]  | DAIR <sub>c</sub>  | 儿童每日空气呼吸量, m <sup>3</sup> /d | 7.5                   | [9] |
| L <sub>b</sub>       | 室内体积与污染物入渗面积之比,cm                | 220                   | [9]  | BW <sub>a</sub>    | 成人平均体重,kg                    | 61.8                  | [9] |
| L <sub>layer,i</sub> | 各层土壤厚度,m                         | 见图 1(b)               | 实测   | BW <sub>c</sub>    | 儿童平均体重,kg                    | 19.2                  | [9] |
| η                    | 建筑物底板裂隙率                         | 0.0005                | [9]  | AT <sub>ca</sub>   | 致癌效应平均时间,d                   | 27740                 | [9] |
| ρ <sub>b</sub>       | 建筑物底板容重,g/cm <sup>3</sup>        | 2.35                  | [30] | SF <sub>i</sub>    | 呼吸致癌斜率因子,mg 污染物/kg           | 3.32×10 <sup>-2</sup> | [9] |
| θ <sub>b</sub>       | 土壤容重,g/cm <sup>3</sup>           | 1.5                   | [9]  | T                  | 人体暴露周期,a                     | 30                    | [9] |
| f <sub>oc</sub>      | 建筑底板有机碳质量分数,无量纲                  | 0.0001                | [31] | b                  | 暴露起始年份,a                     | 见 2.2 节               | /   |
|                      | 土壤有机碳质量分数,无量纲                    | 0.007                 | [9]  | θ <sub>t</sub>     | 土壤总孔隙度,无量纲                   | 见表 1 注                | 实测  |
|                      | 粉土层土壤空气体积含量,无量纲                  | 0.30                  | 实测   |                    | 粉土层土壤水体积含量,无量纲               | 0.16                  | 实测  |
| θ <sub>air</sub>     | 细砂层土壤空气体积含量,无量纲                  | 0.21                  | 实测   | θ <sub>water</sub> | 细砂层土壤水体积含量,无量纲               | 0.20                  | 实测  |
|                      | 粗砂层土壤空气体积含量,无量纲                  | 0.33                  | 实测   |                    | 粗砂层土壤水体积含量,无量纲               | 0.08                  | 实测  |

注:L<sub>b</sub>,ER为J&E模型特有参数;T,b为Jury模型特有参数;其他为两模型公用参数;θ<sub>t</sub>=θ<sub>air</sub>+θ<sub>w</sub>.

1.2.2 室内浓度预测-Jury 模型 Jury 模型设定 VOCs 自土壤进入大气需要经历土壤包气带内的扩散,通过土壤-大气界面停滞边界层以及在大气中的迁移与混合三个过程<sup>[16]</sup>.模型的基本假设与 J&E 模型相同,但不同的是该模型为非稳态平衡模型,遵循 Fick 第二定律<sup>[17]</sup>.此外,该模型最初设计并未考虑侵入室内浓度对传输过程的影响,而是计算假定大气边界层上方 VOCs 浓度为 0 时的扩散通量<sup>[16,32-33]</sup>.假设模型的边界条件如下:

$$\begin{aligned} C_{soil} &= 0 & 0 < L < L_s \\ C_{soil} &= C_0 & L_s < L < L_s + W \\ C_{soil} &= 0 & L > L_s + W \end{aligned} \tag{9}$$

式中:L 为垂向土壤深度,cm;C<sub>0</sub> 为实测污染物浓度,mg/kg.依据 Fick 第二定律,可推导 VOCs 向上扩散通量 J(t),mg/m<sup>2</sup>/s:

$$J(t) = C_{soil} \rho_b \left( \frac{D_{Jury}^{eff}}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ e^{-\frac{(L_s + L_{crack})^2}{4D_{Jury}^{eff}t}} - e^{-\frac{(L_s + L_{crack} + W)^2}{4D_{Jury}^{eff}t}} \right] \tag{10}$$

采用多层加权方法计算 VOC 穿过土壤包气带与建筑物底板中的总有效扩散系数 D<sub>Jury</sub><sup>eff</sup>:

$$D_{Jury}^{eff} = \frac{L_s + L_{crack}}{\sum_{all\ layers} \frac{L_{layer,i}}{D_{Layer,i}^{Jury}} + \frac{L_{crack}}{D_{crack}^{Jury} \cdot \eta}} \tag{11}$$

式中:D<sub>layer</sub><sup>Jury</sup>与 D<sub>crack</sub><sup>Jury</sup> 为 VOCs 在各层非饱和土壤与建筑物底板中的有效扩散系数,计算公式<sup>[15]</sup>如下:

$$D_{layer}^{Jury} = \frac{D_{air} H \theta_{air}^{3.33} + D_{water} \theta_{water}^{3.33}}{\theta_t^2 (\theta_{water} + \rho_b K_{oc} f_{oc} + H \theta_{air})} \tag{12}$$

$$D_{crack}^{Jury} = \frac{D_{air} H \theta_{ac}^{3.33} + D_{water} \theta_{wc}^{3.33}}{\theta_{tc}^2 (\theta_{water} + \rho_b K_{oc} f_{oc} + H \theta_{ac})} \tag{13}$$

暴露周期 T 内的的平均挥发通量 J<sub>s</sub>按下式计算,mg/(m<sup>2</sup>·s):

$$\bar{J}_s = \frac{1}{T} \int_b^{b+T} J(t) dt \quad (15)$$

基于 Jury 模型计算的传输通量,采用公式(16)<sup>[34]</sup>计算室内浓度:

$$C_{in} = \frac{\bar{J}_s}{DF_{ia}} \times 100 \quad (16)$$

模型中的参数定义及取值见表 1.

### 1.3 风险计算

吸入室内空气中来自下层土壤的气态污染物途径的致癌风险 CR,由 HJ25.3<sup>[9]</sup>(A15)和(C6)联立,可得吸入室内空气中来自下层土壤的气态污染物途径的致癌风险计算公式:

$$CR = C_{in} \cdot \left( \frac{DAIR_c \cdot EFI_c \cdot ED_c}{BW_c \cdot AT_{ca}} + \frac{DAIR_a \cdot EFI_a \cdot ED_a}{BW_a \cdot AT_{ca}} \right) \cdot SF_i \quad (17)$$

### 1.4 参数敏感性分析

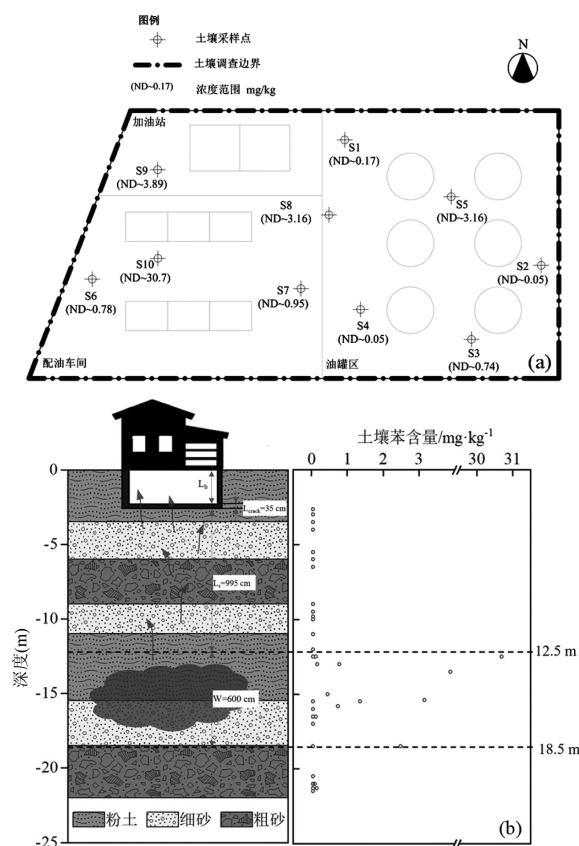


图1 场地苯的空间分布示意

Fig.1 Schematic diagram of spatial distribution of site and benzene

(a) 场地平面布置及采样点布设(b)苯土壤含量的深度剖面

为便于对比讨论,本研究将两个模型中的参数分为三类,分别是场地特征参数( $\theta_{air}$ 、 $\theta_{water}$ 、 $f_{oc}$ 、 $\rho_b$ 、 $W$ )、

建筑物参数( $L_s$ 、 $L_{crack}$ 、 $L_b$ 、 $\theta_{ac}$ 、 $\theta_{wc}$ 、 $\eta$ 、 $ER$ )、模型暴露参数( $b$ 、 $T$ )<sup>[35]</sup>.敏感性分析所得敏感度若为正值,表示该值与预测结果呈正相关;若为负值,则表示与预测结果负相关,且所得结果的绝对值越大,反映该参数对预测的风险计算结果影响越大<sup>[36]</sup>.公式如下:

$$SR = \frac{\frac{X_2 - X_1}{X_1}}{\frac{P_2 - P_1}{P_1}} \times 100\% \quad (18)$$

式中:SR 为模型参数敏感性比例,无量纲;  $P_1$ 、 $P_2$  分别为模型参数  $P$  变化前后的数值;  $X_1$ 、 $X_2$  分别为依据  $P_1$ 、 $P_2$  计算所得的风险水平,无量纲; SR 的绝对值越大,参数对风险评估结果越敏感.

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯的分布特征及风险评估概念模型

调查结果表明,场地受苯污染严重,土壤样品中苯检出浓度范围为 0.05~30.7mg/kg,平均值为 0.68mg/kg,略高于场地土壤环境风险评价筛选值(DB11/T 811-2011)<sup>[37]</sup>0.64mg/kg.土壤垂向检测结果显示:土壤样品中苯在 0~12.5m 内均未检出,12.5~18.5m 为超标点位集中分布区域,18.5~22.5m 个别点位有检出且未超标;因此 12.5~18.5m 深度范围为苯的主要赋存区域.水平方向上,场地土壤苯污染为局部污染,分布在加油站及配油车间所在区域.结合超标点位集中检出的土质主要为粉土,推测是由于该区域油气泄露,下渗至渗透系数较小的粉土层,苯在此区域内产生富集.综合污染物空间分布情况,场地地质条件及未来土地利用方式构建污染概念模型.如图 1(b)所示,将 12.5~18.5m 深度范围视作污染源,由此区域挥发的苯蒸汽经土壤包气带向上扩散经过建筑物地板裂缝进入室内,人体通过呼吸吸入含苯的室内空气,导致健康风险.

### 2.2 预测挥发通量对比

J&E 模型与 Jury 模型挥发通量预测结果如图 2(a)所示,由于源浓度大小并不影响挥发通量变化趋势,因此设定污染源浓度为单位浓度.结果表明,J&E 模型预测挥发通量为  $1.77 \times 10^{-7} \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,且不随时间变化;Jury 模型预测污染源表面初始通量为  $3.24 \times 10^{-3} \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,但随时间呈指数衰减<sup>[21]</sup>.这是由于 J&E 模型基于通量守恒的稳态方程,源强不变,传质恒定<sup>[9-10]</sup>;Jury 模型基于通量守恒的非稳态方程,

源强衰减致使传质随时间变化<sup>[16]</sup>.这与 Yates 等<sup>[38]</sup>采用被动通量测试仪对 1m 厚 VOC 污染土块的表面挥发通量衰减规律一致,通量从第 5min 时的  $270.83\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  下降到第 60min 时  $79.17\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ . 由于该案例污染源至室内存在厚度为 9.95m 的清洁土与 0.35m 的建筑物底板,预测进入室内的挥发通量初始为  $0\sim 3.41\times 10^{-7}\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ ,然后通量逐渐升高,130 年出现下降.这是因为源衰减的同时,污染物向上挥发通过覆盖土层,需要一定的穿透时间,到达峰值后源浓度衰减,挥发通量逐步降低.Manco 等<sup>[39]</sup>对意大利某垃圾填埋场地苯的实时挥发通量测试结果表明,测试期间,苯挥发通量的平均值为  $1.35\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,标准差为  $1.27\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ .因此,实际条件下挥发通量并不恒定;J&E 模型简单的采用固定值,并不能体现场地挥发通量随时间变化的特点,Jury 模型预测的挥发通量则能够体现这一特点.

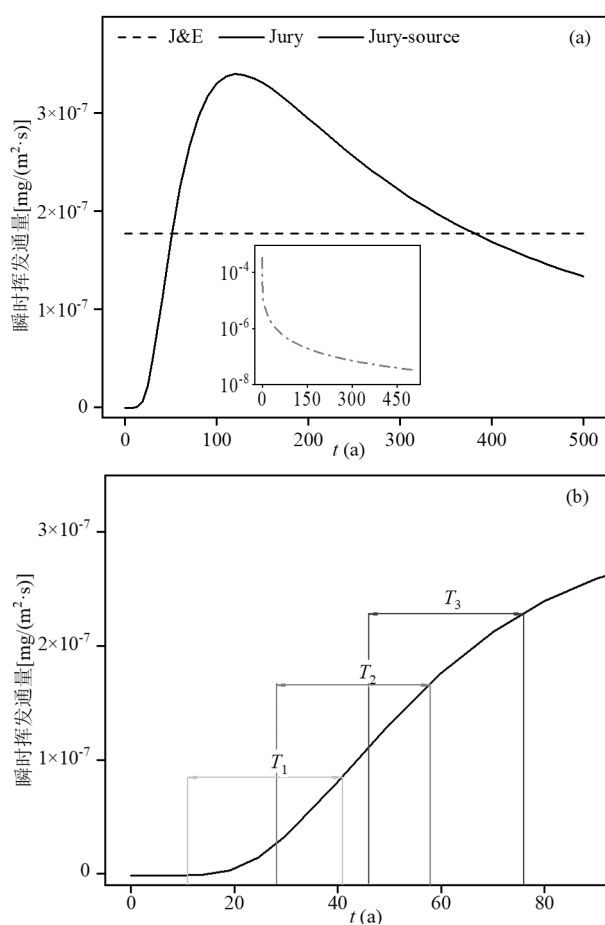


图2 不同模型计算挥发通量的比较

Fig.2 Comparison of calculated volatile fluxes from different model

(a)单位浓度瞬时挥发通量比较 (b)不同泄露时期的暴露区间

根据 Jury 模型瞬时通量变化曲线可知,不同时刻的通量差异明显,因此暴露起始时刻  $b$  的选择,将极大影响暴露周期内的通量取值,而污染泄露越晚,暴露起始时刻  $b$  在曲线上的位置越靠前.因此有必要事先了解场地的生产历史,确定污染源的形成时间.场地调查报告表明,该厂于 1979 年建厂投产,2014 年停产,预计 2024 年改建为住宅小区并投入使用,共计 45a.人体室内暴露周期  $T$  为 30a.为了便于说明污染源形成时间对暴露量的影响,本文假定三种情景,即工厂停产时,生产过程的时间中点以及建厂时为污染源的形成时刻,人体室内暴露周期为 30a.则暴露区间分别污染源为形成后的第 11~41a、第 28~58a、第 46~76a.分别记为  $T_1, T_2, T_3$ .从图 2(b)可以看出不同的源泄露形成时间对暴露量的影响巨大.

### 2.3 室内浓度预测及风险评估

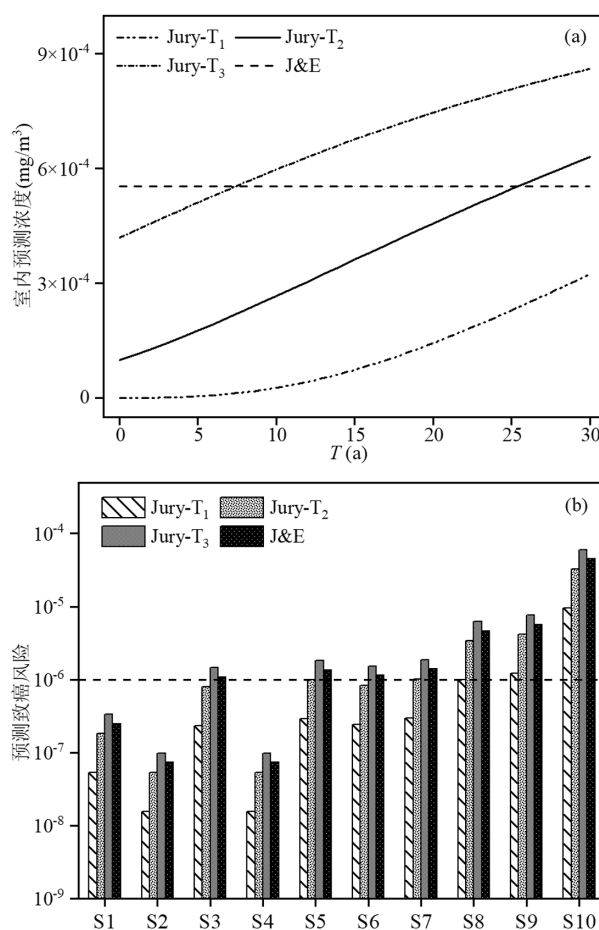


图3 不同模型的室内预测浓度与致癌风险

Fig.3 Prediction of indoor concentrations and carcinogenic risks by different models

(a)室内预测浓度对比 (b)致癌风险对比

$T_1, T_2, T_3$  暴露区间内 Jury 模型计算的室内预测

浓度结果如图 3(a)所示, J&E 模型的室内预测浓度为定值  $5.81 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ ; 而 Jury 模型室内浓度随暴露区间的延后而升高, 相差约 1 个数量级, 同一暴露区间内, 室内浓度随时间逐渐增大. 是因为 J&E 模型为稳态平衡的恒定源模型, 不考虑挥发过程的源衰减作用, 预测室内浓度为定值. 而 Jury 模型为非稳态平衡下的衰减源模型, 导致预测浓度随时间变化. 从室内预测浓度来看, J&E 模型计算出的室内浓度高于  $T_1$ 、 $T_2$  周期内 Jury 模型, Jury- $T_3$  的室内浓度开始低于 J&E 模型, 后期高于 J&E 模型, 但平均浓度略高于或与 J&E 模型预测结果基本一致.

由于苯主要为致癌风险<sup>[40]</sup>, 本文采用各采样点苯的最高浓度, 分别计算各采样点的致癌风险水平, 结果如图 3(b)所示. 研究区域 10 个点位中, 基于土壤浓度的 J&E 模型中 7 个点位致癌风险超出可接受水平  $10^{-6}$ ; Jury 模型中  $T_1$  情景下, 只有 S9 和 S10 点位在暴露周期内超出可接受风险,  $T_2$  情景下, 有 4 个点位, 即 S7、S8、S9 和 S10 超出风险可接受水平,  $T_3$  情景下 7 个点位超出风险可接受水平, 该情景下风险略高于 J&E 模型预测结果. 因此 J&E 模型高估了源形成初期的健康风险.

## 2.4 参数敏感性及其影响因素分析

由于参数敏感程度与污染物的初始浓度无关, 因此采用单位浓度分析参数敏感性. 在其他条件一定时, 挥发通量越大, 对应风险水平越高, 同时考虑到 Jury 模型的核心为基于通量的控制方程, 为更好的比较两个模型的差异, 采用挥发通量进行敏感性分析. 将 J&E 模型与 Jury 模型中所涉及三类参数分别进行 10% 的上调, 其余参数仍以表 1 中的取值为准, 代入 1.2 中的公式计算挥发通量, 确定两个模型中目标参数的敏感性比例, 结果见图 4.

整体来看, Jury 模型与 J&E 模型中各参数的相关性一致, 但各参数敏感程度高于 J&E 模型; Jury 模型中的参数除污染层厚度  $W$  外, 其余参数对暴露期内的平均挥发通量均有较大影响, 造成上述现象的原因是 J&E 模型为稳态非指数型模型, 而 Jury 模型为非稳态扩散模型, 其衰减方程为指数形式, 导致参数的变化对扩散影响大. 由于 J&E 模型经历了较多的审查, 已有多篇论文针对模型的使用方法和局限性进行了深入探讨<sup>[41-44]</sup>. 因此本文着重讨论 Jury 模型的参数敏感性.

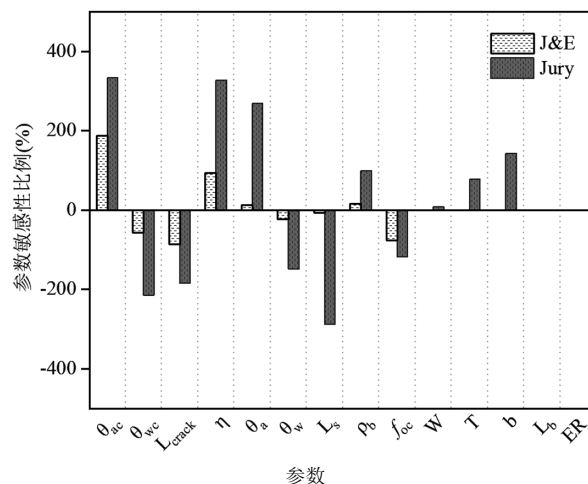


图4 J&E模型与Jury模型参数敏感性分析结果  
Fig.4 Parameter sensitivity analysis results of J&E model and Jury model

源埋深  $L_s$  的敏感性为-288%,  $L_s$  对挥发通量的影响如图 5(a)所示. 随时间增加, 不同埋下深挥发通量的整体趋势均表现为先升高, 后降低. 随埋深的增加, 通量到达峰值所需时间增大, 峰值挥发通量降低; 当埋深  $L_s$  由 1m 增加至 10m 时, 峰值通量变化为初始的 8.69%, 通量到达峰值所需时间增长了 30.39 倍, 因此对于污染源埋深较浅的场地, 前期风险水平较高, 而污染源埋深较深的场地, 后期风险水平较高. 此外, Sanders 等<sup>[25]</sup>研究表明源埋深  $L_s$  较浅时, 污染土壤厚度  $W$  对挥发通量有较大影响. 而本研究由于源埋深过大, 污染层厚度对结果不敏感.

Jury 模型中场地特征参数  $\theta_{air}$ 、 $\theta_{water}$  对挥发通量敏感, 敏感性分别为 269%、-148%, 二者由土壤类型及土壤水分含量所决定. Jury 等<sup>[16]</sup>通过实验对比了相同厚度的砂土和粘土分别覆盖在苯污染土壤上方 1 年后挥发质量, 砂土中挥发质量占总质量的比例为 34.3%, 粘土挥发占比仅为 0.1%, 而砂土与粘土的主要区别在于  $\theta_{air}$ , 这与污染物在土壤中的有效扩散能力呈正比, 此外, 土壤水分的增加会使  $\theta_{water}$  增大, 进而抑制污染物的气相扩散<sup>[45]</sup>, 因此地层土壤水相对饱和度越高, 污染物越难穿透该地层到达地表.

有机碳质量分数  $f_{oc}$  的敏感性为-118%, 表明有机碳含量越高, 越不利于污染物的挥发和逸散<sup>[46-47]</sup>. Sale 等<sup>[48]</sup>研究表明, 当  $f_{oc} > 0.1$  时, 90% 的三氯乙烯和四氯乙烯被土壤有机质吸收, 当  $f_{oc} < 0.001$  时, 只有 10%~20% 的三氯乙烯和四氯乙烯被土壤有机质吸收. 因此, 增加场地土壤有机碳含量可降低挥发通量,

减少室内蒸汽入侵风险.暴露周期  $T$  的参数敏感性比例为 78%,呈正相关,则是由于此时暴露区间处于通量上升期造成的.暴露起始时间  $b$  的敏感性比例为 144%,表明通量预测结果对暴露起始时间敏感.再次证明了确定源泄露形成时间,推算暴露区间在  $J(t)$  曲线上的位置对模型预测结果的重要性.此外,考虑到源泄露形成时间对预测场地风险水平的重要性,建议未来的研究可以考虑采用分子指纹技术确定石油烃类污染源泄露形成时间,更精准的预测场地风险水平<sup>[42,49]</sup>.

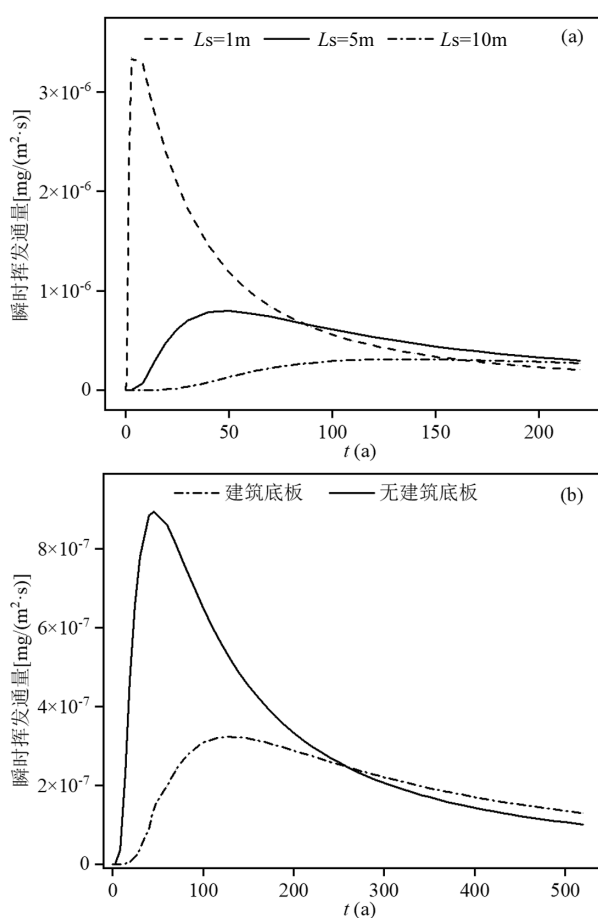


图5 源埋深及建筑底板对挥发通量的影响

Fig.5 Effects of source depth ( $L_s$ ) and with-subslab vs without-subslab on mass fluxes

(a)污染源埋深的影响; (b)建筑物底板的影响

与建筑物底板相关的  $\theta_{ac}$ 、 $\theta_{wc}$ 、 $L_{crack}$ 、 $\rho_b$  和  $\eta$  是影响挥发通量的主要因素,其中  $\theta_{ac}$  的敏感性最高达到了 334%.此处考虑建筑物底板存在与不存在两种情况,具体如图 5(b)所示.二者瞬时通量变化趋势一致,但底板的存在可有效降低通量,二者峰值通量比值为 2.78,通量到达峰值所需时间增长了 2.82 倍,

是由于底板的存在阻碍了污染物的室内挥发过程.

Jury 模型在计算室内空气浓度时假定室内浓度并不影响土壤中 VOCs 的浓度梯度,即在挥发通量的计算中并未引入  $ER$ 、 $L_b$  两个参数.通过对基于通量守恒的 J&E 模型<sup>[50]</sup>敏感性分析表明: $ER$  和  $L_b$  敏感性均为 0.00028%,可忽略不计.因此,Jury 模型在计算 VOCs 土壤中传输通量时未考虑室内浓度的影响对风险评估的结果影响不明显,这证明了 Jury 模型可以应用于室内浓度预测.

目前导则(HJ23.5-2019)<sup>[9]</sup>推荐采用的风险评估模型假设场地中污染源恒定、场地土层均质,而实际场地中随着 VOCs 的挥发损失,源不断衰减,VOCs 向上传输过程中往往穿过不同性质的土层.而 Jury 模型能较好的模拟 VOCs 污染源的衰减,但不能考虑建筑底板对 VOCs 的阻隔作用.针对上述问题,本文通过引入综合扩散系数方法量化土层异质性对传输过程的影响,同时考虑建筑物底板对 VOCs 室内传输过程的阻隔,使得模型更符合场地源衰减和土层复杂性的客观实际<sup>[51-53]</sup>,更具推广价值和普适性.

### 3 结论

3.1 J&E 模型预测进入室内的通量恒定,与实际场地存在源衰减不符.Jury 模型预测的源表面的通量初始最大,随时间变化呈指数下降,但由于受包气带土壤和建筑底板的阻滞作用,进入室内的通量在初期反而较低,随着时间的增加,进入室内的通量增加.

3.2 J&E 模型中 7 个点位致癌风险超出  $10^{-6}$ .Jury 模型与污染源泄露形成时间或暴露区间在  $J(t)$  曲线中所处的位置相关.暴露区间为泄漏源形成初期,即  $T_1$  情景下,仅有两个点位在暴露周期内超出可接受风险;中期  $T_2$  情景下,暴露周期内 4 个点位超出风险可接受水平;后期  $T_3$  情景下 7 个点位超出风险可接受水平.因此 J&E 模型存在高估泄漏早期的室内风险的可能.

3.3 对 Jury 模型各参数进行敏感性分析发现,地基裂隙中空气体积比  $\theta_{ac}$ 、污染源埋深  $L_s$  与地基裂隙率  $\eta$  是影响 Jury 模型预测结果的主要参数.同时参数敏感性分析表明 Jury 模型在计算 VOCs 土壤中传输通量时未考虑室内浓度的影响对风险评估的结果影响不明显.

## 参考文献:

- [1] Zhu L, Shen D, Luo K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,389:122102.
- [2] Li X, Jiao W, Xiao R, et al. Contaminated sites in China: Countermeasures of provincial governments [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,147(MAR.20):485-496.
- [3] 朱 辉,叶淑君,吴吉春,等.中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析 [J]. *地学前缘*, 2021,28(5):26-34.
- Zhu H, Ye S J, Wu J C, et al. Characteristics of soil lithology and pollutants in typical contamination sites in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021,28(5):26-34.
- [4] US Environmental Protection Agency. Superfund remedy report-16th edition [R]. Washington DC: Office of Land and Emergency Management, 2020.
- [5] US Environmental Protection Agency. OSWER technical guide for assessing and mitigating the vapor intrusion pathway from subsurface vapor sources to indoor air [R]. Washington DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2015.
- [6] Mchugh T, Loll P, Eklund B. Recent advances in vapor intrusion site investigations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,204:783-792.
- [7] HJ 25.1—2019 建设用地土壤污染状况调查技术导则 [S].
- HJ 25.1—2019 Technical guidelines for investigation on soil contamination of land for construction [S].
- [8] HJ 682—2019 建设用地土壤污染风险管控与修复监测技术导则 [S].
- HJ 25.2—2019 Technical guidelines for monitoring during risk control and remediation of soil contamination of land for construction [S].
- [9] HJ 25.3—2019 建设用地土壤污染风险评估技术导则 [S].
- HJ 25.3—2019 Technical guidelines for risk assessment of soil contamination of land for construction [S].
- [10] Johnson P C, Ettinger R A. Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991,25(8):1445-1452.
- [11] 郝辰宇,钟茂生,姜 林,等.基于土壤气 VOCs 浓度的场地污染刻画及风险评估 [J]. *中国环境科学*, DOI:10.19676/j.cnki.issn1000-6923.20230529.015.
- Hao C Y, Zhong M S, Jiang L, et al. Characterization and vapor intrusion risk assessment of VOCs in contaminated sites based on soil gas [J]. *China Environmental Science*, DOI:10.19676/j.cnki.issn1000-6923.20230529.015.
- [12] Zhang R, Jiang L, Zhong M, et al. A source depletion model for vapor intrusion involving the influence of building characteristics [J]. *Environmental Pollution*, 2019,246:864-872.
- [13] 钟茂生,汪 洋,姜 林,等.污染地块 VOCs 源衰减对室内蒸气入侵风险的影响 [J]. *环境科学*, 2023,44(8):61-68.
- Zhong M S, Wang Y, Jiang L, et al. Effects of source depletion on vapor intrusion risk assessment [J]. *Environmental Sciences*, 2022:1-10.
- [14] Ekre R, Johnson P C, Rittmann B E, et al. Method for assessing source zone natural depletion at chlorinated aliphatic spill sites [J]. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 2014,34(2):60-70.
- [15] 张文毓,钟茂生,姜 林,等.污染场地中 VOCs 的环境行为与调查评估技术 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(6):2814-2822.
- Zhang W Y, Zhong M S, Jiang L, et al. Environmental behavior, investigation and risk assessment technologies of VOCs in contaminated sites [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(6):2814-2822.
- [16] Jury W A, Spencer W F, Farmer W J. Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983,12(4):558-564.
- [17] Jury W A, Russo D, Streile G, et al. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface [J]. *Water Resources Research*, 1990,26(1):13-20.
- [18] Ghosh S, Crist K. Modeling volatilization emissions of soil-applied pesticides under agricultural field conditions [J]. *Heliyon*, 2022,8(12):e11810.
- [19] Brueggemann R, Nuetzmann G, Twardowska I. Model-supported ranking of pesticides with regard to risk assessment exemplified in triazine compounds [J]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2004,(5270):119-132.
- [20] Paustenbach D J, Sarlos T T, Lau V, et al. The potential inhalation hazard posed by dioxin contaminated soil [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1991,41(10):1334-1340.
- [21] Environmental Quality Management. Limited validation of the Jury infinite source and Jury reduced solution finite source models for emissions of soil-incorporated volatile organic compounds [R]. Washington DC:1995.3-34.
- [22] Office of Solid Waste and Emergency Response Soil Screening Guidance: User's Guide-2nd Edition [R]. Washington DC:20460USEPA, 1996:1-4.
- [23] Liang H. Dynamic transport of livestock generated VOC-odor in a ventilated airspace with mixing heterogeneity [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(3):345-355.
- [24] Liang H, Liao C. Modeling VOC-odor exposure risk in livestock buildings [J]. *Chemosphere*, 2007,68(4):781-789.
- [25] Sanders P F, Stern A H. Calculation of soil cleanup criteria for carcinogenic volatile organic compounds as controlled by the soil-to-indoor air exposure pathway [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1994,13(8):1367-1373.
- [26] Interstate Technology & Regulatory Council. Petroleum vapor intrusion: Fundamentals of screening, investigation, and management [R]. Washington, DC: Interstate Technology & Regulatory Council, 2014.
- [27] DB11/T 656—2019 建设用地土壤污染状况调查与风险评估技术导则 [S].
- DB11/T 656—2019 Site investigation and risk assessment guideline of development land [S].
- [28] DeVaul G, Ettinger R, Gustafson J. Chemical vapor intrusion from soil or groundwater to indoor air: Significance of unsaturated zone biodegradation of aromatic hydrocarbons [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2002,11(4):625-641.
- [29] Millington, R. J.; Quirk, J. M. Permeability of porous solids [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1961,57:1200-1207.

- [30] Le T T, Austin S A, Lim S, et al. Hardened properties of high-performance printing concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012,42(3):558–566.
- [31] 马娇媚,刘瑞芝,陶从喜,等.水泥熟料中残碳的分析研究 [J]. *水泥*, 2016,(6):61–64.
- Ma J M, Liu R Z, Tao C X, et al. Analysis of residual carbon in cement clinker [J]. *Cement*, 2016,(6):61–64.
- [32] Jury W A, Farmer W J, Spencer W F. Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1984,13(4):567–572.
- [33] US Environmental Protection Agency. Emsoft User's Guide (2002Update) [R]. Washington DC: Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, 2002.
- [34] 生态环境部.建设用地土壤污染修复目标值制定指南(试行) [R]. 2022.
- Ministry of Ecology and Environment. Guidelines for the formulation of target values for soil pollution remediation of construction land [R]. 2022.
- [35] Ma J, Yan G, Li H, et al. Sensitivity and uncertainty analysis for Abreu & Johnson numerical vapor intrusion model [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,304:522–31.
- [36] 佟瑞鹏,杨校毅.基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以 PAHs 为例 [J]. *环境科学*, 2017,38(6):2522–2529.
- Tong R P, Yang X Y. Environmental health risk assessment of contaminated soil based on Monte Carlo method: a case of PAHs [J]. *Environmental Science*, 2017,38(6):2522–2529.
- [37] DB11/T 811–2011 北京市市场地土壤环境风险评价筛选值 [S].
- DB11/T 811–2011 Screening levels for soil environmental risk assessment of sites [S].
- [38] Yates S R, Papiernik S K, Gao F, et al. Analytical solutions for the transport of volatile organic chemicals in unsaturated layered systems [J]. *Water Resources Research*. 2000,36(8):1993–2000.
- [39] Manco A, Ciccioli P, Famulari D, et al. Real-time air concentrations and turbulent fluxes of volatile organic compounds (VOCs) over historic closed landfills to assess their potential environmental impact [J]. *Environmental Pollution*, 2022,309:119748.
- [40] 张晓惠,王冬梅,焦永杰,等.我国苯的环境暴露、风险评估与管控 [J]. *生态毒理学报*, 2020,15(3):202–209.
- Zhang X H, Wang D M, Jiao Y J, et al. Environmental exposure, risk assessment and control of benzene in China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020,15(3):202–209.
- [41] Hers I, Reidar Zapf-Gilje, Johnson P C, et al. Evaluation of the Johnson and Ettinger Model for prediction of indoor air quality [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2003,23(2):119–133.
- [42] 马 杰.污染场地 VOCs 蒸气入侵风险评估与管控 [M]. 北京:科学出版社, 2020.
- Ma J. VOCs vapor intrusion risk assessment and mitigation at contaminated sites [M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [43] Johnson P C. Identification of critical parameters for the Johnson and Ettinger (1991) vapor intrusion model [M]. *API Soil and Groundwater Research Bulletin*, 2002:1–29.
- [44] Tillman F D, Weaver J W. Parameter sets for upper and lower bounds on soil-to-indoor-air contaminant attenuation predicted by the Johnson and Ettinger vapor intrusion model [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(27):5797–5806.
- [45] Zhang R, Zhong M, Jiang L, et al. Effect of vapour-solid interfacial adsorption on benzene multiphase partition and its implication to vapour exposure assessment of contaminated soil in arid area [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,315:115182.
- [46] Jury W A, Spencer W F, Farmer W J. Behavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1984,13(4):573–579.
- [47] Jury W A, Spencer W F, Farmer W J. Behavior assessment model for trace organics in soil: IV. Review of experimental evidence [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1984,13(4):580–586.
- [48] Sale T, Newell C. A guide for selecting remedies for subsurface releases of chlorinated solvents [R]. Alexandria: GSI Environmental Incorporated, 2011.
- [49] Liu Q, Xia C, Wang L, et al. Fingerprint analysis reveals sources of petroleum hydrocarbons in soils of different geographical oilfields of China and its ecological assessment [J]. *Scientific Reports*. 2022,12(1):4808.
- [50] 姜 林,钟茂生,夏天翔,等.基于土壤中实测苯浓度的健康风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2012,25(6):717–723.
- Jiang L, Zhong M S, Xia T X, et al. Health risk assessment based on benzene concentration detected in soil gas [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012,25(6):717–723.
- [51] 姜 林,梁 竞,钟茂生,等.复杂污染场地的风险管理挑战及应对 [J]. *环境科学研究*, 2021,34(2):458–467.
- Jiang L, Liang J, Zhong M S, et al. Challenges and response to risk management of complex contaminated sites [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021,34(2):458–467.
- [52] 王刘炜,杨小东,侯德义.裂隙介质 VOCs 赋存迁移特征与场地修复难点 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(10):4780–4789.
- VOCs in fractured aquifers: presence, migration characteristics, and difficulties for contaminated site remediation [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(10):4780–4789.
- [53] Pizzol L, Critto A, Agostini P, et al. Regional risk assessment for contaminated sites Part 2: Ranking of potentially contaminated sites [J]. *Environment International*. 2011,37(8):1307–1320.

**作者简介:** 李吉鸿(1998–),男,河南南阳人,北京市生态环境保护科学研究院硕士研究生,主要从事土壤和地下水污染风险评估与修复方面的研究.ljihong@cee.cn.