

估算天津环境中 γ -HCH 归宿的逸度模型

曹红英, 龚钟明, 曹军, 李本纲, 徐福留, 陶澍* (北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要: 以全天津市为研究区域, 利用稳态假设的逸度模型, 用 Matlab 软件计算了 γ -HCH(林丹) 在环境各相中的浓度和相间迁移通量. γ -HCH 在天津气、水、土壤、沉积物、鱼、作物、蔬菜各相中的浓度分别为 1.57×10^{-11} 、 7.95×10^{-7} 、 1.17×10^{-4} 、 4.58×10^{-4} 、 6.03×10^{-4} 、 1.60×10^{-4} 和 6.42×10^{-5} mol/m³, 在数量级上与实测值吻合很好. 估算结果表明农业施用和农药厂废水是该地区环境中 γ -HCH 最主要的来源, 最大的汇是土壤和沉积相(占环境中总量的 99%), 最主要的迁移过程是水-沉、气-土的扩散和沉降, 土壤和沉积物中的降解是 γ -HCH 消失的最主要途径.

关键词: γ -HCH; 逸度模型; 多介质模型; 通量

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-05-0077

Evaluating the Fate of γ -HCH Using Fugacity Model in Tianjin Environment

Cao Hongying, Gong Zhongming, Cao Jun, Li Bengang, Xu Fuli, Tao Shu* (Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This study taking Tianjin as the study area calculated the concentration and transfer flux of γ -HCH in all bulks using Matlab based on the assumption of steady state fugacity model. The calculated values agree well with the observed values, the concentrations of γ -HCH in air, water, soil, sediment, fish, crop, and vegetable were 1.57×10^{-11} , 7.95×10^{-7} , 1.17×10^{-4} , 4.58×10^{-4} , 6.03×10^{-4} , 1.60×10^{-4} , 6.42×10^{-5} mol/m³ respectively. The result indicated that the main source of γ -HCH was agricultural application and wastewater from pesticide industries, the biggest bulk sinks were soil and sediment (accounting for 99% of total amount in the environment). Among all transfer processes deposition and diffusion on the water-sediment and air-soil interface were the primary, and mineralization was the key route for γ -HCH to disappear in the environment.

Keywords: γ -HCH; fugacity model; multimedia model; transfer flux

天津在 20 世纪 60~70 年代曾大量使用六六六农药. 除农田施用外, 2 座大型化工厂生产过程排放的污水也是该地区六六六污染的重要来源. 其中天津化工厂曾是我国最大的六六六生产厂(产量曾高达 28 000t/a)^[1]. 80 年代初停止使用六六六已有 20 年之久. 世界各地环境中六六六已显著减少. 然而, 天津地区近年实测结果发现较高含量的六六六. 为了解天津地区环境中该农药残留状况, 并寻找近 20 年环境中六六六的可能来源, 本研究以 80 年代初为时间点, 假定在长期施用的条件下达到稳态平衡, 利用多介质逸度模型探讨停用初期该地区环境中六六六的背景分布, 以期研究残留动态变化建立基线.

逸度这一概念最早是由 Lewis 于 1901 年

提出来作为各相之间的一种平衡标准^[2]. 1979 年 Mackay 首次把这一概念引入有机化学品在环境各相的分布与预测模型的研究, 并提出了逸度模型. 逸度模型因其结构简单, 需要的参数少, 而被广泛应用于估算有机化学品在多介质环境中的分布^[3~7].

1 研究方法

1.1 模型参数

收集的数据包括用于模型输入和模型验证的 2 套数据. 输入参数包括 60 个参数数据, 除

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49971070, 40031010, 40024101)

作者简介: 曹红英(1974~), 女, 博士研究生, 主要从事环境地球化学研究.

收稿日期: 2002-04-24; 修订日期: 2002-06-21

* 通讯联系人

少数常数外,都根据重复观察资料或者估计的水、土壤、沉积物、鱼、谷类和蔬菜中的多个实测变异系数确定了参数的均值和标准差.第 2 套浓度值^[8,9].所涉及的参数列于表 1 中.数据用于模型验证,包括 γ -HCH 在大气、地表

1.2 环境过程

表 1 模型中用到的参数符号及其解释
Table 1 Parameters used in the model

符号	单位	参数	文献
A_{12}, A_{13}	m^2	气/水界面、气/土界面	[10]
V_3, V_4	m^3	土壤、沉积物体积	[10,11]
$X_{13}, X_{23}, X_{33}, X_{43}$		固体子相在气、水、土壤和沉积相中的体积分数	[10,11]
X_{24}, X_{35}, X_{36}		鱼、谷类作物和蔬菜在水、土壤相中的体积分数	[12]
X_{31}, X_{32}, X_{42}		气、水子相在土壤相、水子相在沉积相中的体积分数	[11]
O_{23}, O_{33}, O_{43}	%	水、土壤、沉积相中有机碳含量	[11]
$\rho_{23}, \rho_{33}, \rho_{43}$	t/m^3	水、土壤、沉积相中固体子相的密度	[11]
$\rho_{24}, \rho_{35}, \rho_{36}$	t/m^3	水、土壤相中生物子相(鱼、作物和蔬菜)的密度	[13,14]
Q_{01t}, Q_{10t}	m^3/h	气相平流过程中输入、输出研究区域的流率	[10]
Q_{02t}, Q_{20t}	m^3/h	水相平流过程中输入、输出研究区域的流率	[10]
T_{03h}, T_{01h}	mol/h	农药施用过程中向土、气直接输入的速率	[15,17]
Q_{02h}, Q_{23h}	m^3/h	当地废水排放、污水灌溉的水流速率	[10]
$c_{01t}, c_{02t}, c_{02h}$	mol/m^3	气、水平流输入及当地排水中 γ -HCH 的浓度	[18,15]
Y_f, Y_c, Y_v	t/h	鱼、作物和蔬菜的产率	[12]
T, P_s	K, Pa	当地均温、饱和蒸汽压	[10,1]
R	$Pa \cdot m^3/(mol \cdot K)$	气体常数	[19,1,20,21]
H	$Pa \cdot m^3/(mol)$	亨利常数	[19,1,20,21]
K_{OC}	g/L	土-水分配系数	[1,22,19,17]
K_{M3}, K_{M4}	$1/h$	土壤和沉积物中的降解速率	[1,23]
BCF_f, BCF_c, BCF_v	g/L	鱼、作物和蔬菜的生物浓缩因子	[24~27,20,15]
B_1, B_2, B_4	m^2/h	气、水、沉中的分子扩散系数	[28]
K_{12}, K_{13}	m/h	气/水、气/土界面气侧质量迁移系数	[29,28]
K_{21}, K_{24}	m/h	气/水、水/沉界面水侧质量迁移系数	[29,28]
L_3, L_4	m	分子在土壤和沉积相中的扩散路径长	[11,3]
K_p, K_w, S_c	m/h	干、湿沉降速率,雨水的清洗速率	[10,3]
K_s	m/h	水中固子相沉降速率	[30]
U_l, U_c		径流速率,颗粒物损失速率	[10,31]

γ -HCH 在环境中的行为主要包括平流、扩散、干、湿沉降、径流水和颗粒物的流失以及降解等过程(见表 2).这些过程也是模型模拟的对象.

1.3 模型结构和计算

本研究采用了第 3 级逸度模型,将整个区域划分为 4 个主相,即大气、水、土壤和沉积物(分别表述为下标 1~4).每一主相中又包括气体、水分、固体、生物(鱼、谷类、蔬菜)等不同子相.见表 1 中各子相体积分数(X_{ij}),因 X_{13} 和 X_{24} 的值很小,可近似取 X_{11} 和 X_{22} 为 1(在计算 Z 值时用到).模型主要由 γ -HCH 在气、水、土、沉 4 个主相中输入输出质量平衡方程构成,除逸度(f)外,各参数由 Mackay 等定义的一系列公式求出^[6].

$$\begin{aligned} T_{01t} + T_{01h} + D_{21d} f_2 + D_{31d} f_3 &= (D_{10t} + D_{12} + D_{13}) f_1 \\ T_{02t} + T_{02h} + D_{12} f_1 + D_{32} f_3 + D_{42d} f_4 &= \\ (D_{20t} + D_{2fish} + D_{23h} + D_{21d} + D_{24}) f_2 \\ T_{03h} + D_{13} f_1 + D_{23h} f_2 &= (D_{30c} + D_{30v} + D_{30m} + D_{31d} \\ &+ D_{32}) f_3 \\ D_{24} f_2 &= (D_{40m} + D_{42d}) f_4 \end{aligned}$$

式中, $T = Qc, D = GZ$; T 为外界与研究区域间的迁移通量(mol/h), G 是平流速率(m^3/h), c 代表浓度(mol/m^3); D 是迁移系数 [$mol/(h \cdot Pa)$], Z 为逸度容量 [$mol/(m^3 \cdot Pa)$], f 是逸度(Pa);下标 0 表示体系之外; t 是平流

表 2 各环境介质间 γ -HCH 的迁移过程

符号	迁移过程
T_{01t}, T_{10t}	气相平流输入和输出研究区域的通量
T_{02t}, T_{20t}	水相平流输入和输出研究区域的通量
$T_{01h}, T_{03h}, T_{02h}$	农药施用过程中向气相、土相的输入通量,当地排水输入通量
$T_{12d}, T_{12p}, T_{12w}$	气相向水相扩散及干、湿沉降过程的迁移通量
T_{21}	水相向气相扩散的迁移通量
$T_{13d}, T_{13p}, T_{13w}$	气相向土相扩散及干、湿沉降过程的迁移通量
T_{31}	土相向气相扩散的迁移通量
T_{24d}, T_{24p}	水相向沉积相的扩散、沉降过程的迁移通量
T_{42}	沉相向水相扩散的迁移通量
T_{32e}, T_{32i}	土壤相中颗粒物和径流向水相的迁移通量
T_{23}	污水灌溉引起的水相向土相的迁移通量
T_{meta3}, T_{meta4}	土壤和沉积物相中降解引起的消失通量
$T_{fish}, T_{crop}, T_{vege},$	生物子相(鱼、作物和蔬菜)的分别迁移通量及总迁移通量
T_{tota}	气相和水相平流输入、输出研究区域的总迁移通量
T_{in}, T_{out}	

输送过程;h 为人为活动排放;m 代表降解;d 表

示扩散.

采用 Matlab5.3 进行模型运算,程序重复运行了 10000 次以上,每次根据已知的均值和标准差和正态分布对 60 个输入参数随机取值,据此求得 10867 组重复计算结果.

2 结果与讨论

2.1 输出参数的统计分布

尽管所有输入参数均为正态分布,得到的浓度和迁移通量结果都是典型的对数正态分布,这和多数微量物质的实测环境含量和通量一致,图 1 为其中的典型例子.

2.2 模型验证

图 2 为模型计算各相浓度与独立实测资料对比,用于模型验证的实测值是从文献搜集的,主要来自天津及其周边地区,具有地域上的相似性.气、水、土、沉、鱼、作、蔬中 γ -HCH 浓度值分别取自 14、10、7、25、9、12 和 29 个样本的平均值.在实测数据缺乏的情况下,对这些样本计算均值和标准差,按正态分布取值进行运算,可以大致反映天津的情况.

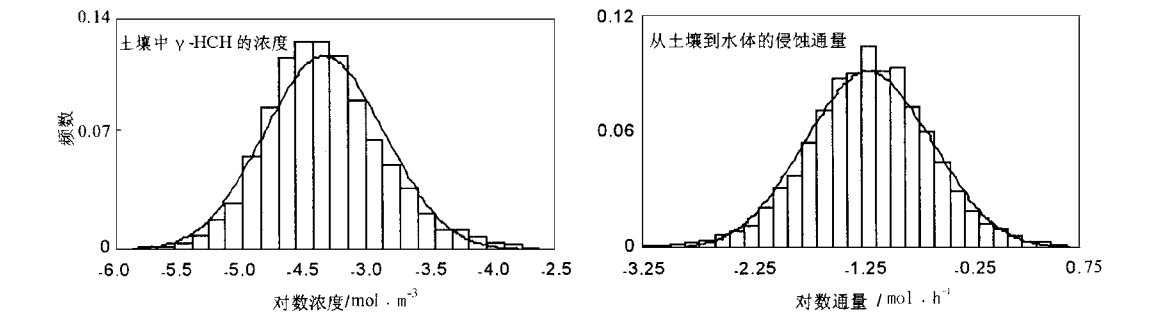


图 1 计算结果分布举例
Fig.1 Examples of the calculated distribution

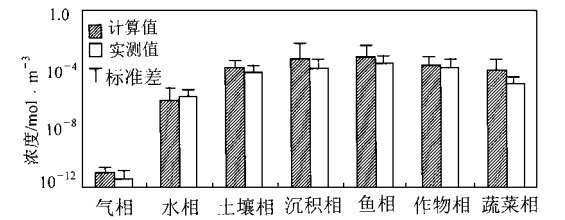


图 2 环境各相中 γ -HCH 浓度计算值和实测值
Fig.2 Calculated and observed γ -HCH concentrations in various compartments

从图 2 中可看出,各相浓度的计算值和实

测值吻合较好.除水相浓度低估了 0.25 个对数单位外,其他各相中不同程度地高估了 0.23 ~ 0.91 个对数单位.因模型计算中仅考虑了 γ -HCH 在土壤和沉积物中的降解,而忽略了其它各相中的降解和转化过程,计算浓度偏高在预料之中.其中,沉积相和蔬菜相中浓度值分别高估了 0.69 和 0.91 个对数单位,其他相中则高估了不到半个对数单位,对气、土、鱼、作物各相分别高估了 0.47、0.33、0.45 和 0.23 个对数单位.区域尺度的复杂多样性使模型受到多种因

素和不确定性影响,模型结果在一个数量级之内均为合理.

2.3 各相浓度分布

对大气而言,因没有研究区上风 γ -HCH 的实测浓度,故采用了全国平均大气浓度值^[16]和欧洲国家 20 世纪 80~90 年代的有关数据^[18].模型中还忽略了 γ -HCH 在大气中的降解等过程.但由于其在大气中的浓度很低,残留量仅占环境中总量的 0.003%,所以这样粗略估计对环境各介质中分布的计算结果影响不大.

水体中 γ -HCH 的主要来源是平流输入和天津农药厂废水的排放,实测浓度多取自蓟运河各段,该河曾受到沿岸天津化工厂和两岸农田农药施用的多年影响,污染程度较其它河流严重,可能是导致模型结果偏低的主要原因.

对土壤和沉积物而言,影响模型计算结果的重要参数是降解速率常数.该常数在不同条件下变化很大.模型估算结果偏高很可能与文献中数据与该地区不完全一致有关.据估计,天

津地区旱地、水田交错, γ -HCH 的降解速率相差较大^[17],其结果是该地区实际降解速率常数高于采用的参数.由于缺乏必要的当地再悬浮参数而在模型中忽略了该过程.沉积物计算含量偏高可能与此有关.尽管对土壤和沉积物中 γ -HCH 含量估算有一定误差,但它们是该地区 γ -HCH 的主要归宿却勿容置疑.这和相关文献报道的结果一致^[32,33].

模型中生物相逸度容量计算是利用生物富集系数,考虑的是热力学过程而非动力学过程.因此,谷类和蔬菜中浓度估算与实测结果的偏离趋势与土壤一致.鱼体中浓度高估则可能与 γ -HCH 在鱼体内的代谢以及生物富集的非平衡状态有关.

2.4 相间迁移通量

稳态假设条件下各相输入输出通量持平.计算通量的比较也是对模型假设的验证.表 3 给出了各主相输入和输出通量的平衡计算结果.表中所用符号已在表 2 中列出.

表 3 环境各相中迁移通量的平衡/ $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$

Table 3 The balance of transfer fluxes in various compartments/ $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$

相	输入	输出	合计
气	$T_{01t}=585$ $T_{01h}=5989$ $T_{21}=741$ $T_{31}=362$	$T_{10t}=1510$ $T_{12}=429$ $T_{13}=5738$	7677
水	$T_{02t}=256$ $T_{02h}=4567$ $T_{12}=428$ $T_{32}=620$ $T_{42}=7623$	$T_{20t}=450$ $T_{23}=144$ $T_{21}=741$ $T_{24}=12156$ $T_{\text{fish}}=3.4$	13494
土	$T_{03h}=6113$ $T_{23}=145$ $T_{13}=5738$	$T_{31}=363$ $T_{32}=620$ $T_{30}=217$ $T_{\text{meta3}}=10796$	11996
沉	$T_{24}=12156$	$T_{42}=7623$ $T_{\text{meta4}}=4533$	12156

从表 3 结果可以看到,气、水、土壤和沉积物的输送通量基本平衡, γ -HCH 在环境各相中输入输出的总量是平衡的,相间各迁移过程的通量数据见表 3.研究区域中 γ -HCH 的环境输入以人为排放(施药和农药厂废水)为主,大气和水的平流输入输出量不大,且输出量高于输入量,土壤和沉积相中的降解是 γ -HCH 从环境中消失的最主要过程.

相间的迁移以水-沉沉降,沉-水扩散,气-土沉降过程最为重要,其次是土-水迁移和气-水沉降过程,而灌溉过程中水-土迁移、土-气扩散过程的迁移量都比较小.气相中 γ -HCH 约有 66% 沉降到地面,12% 平流输出;水相中绝大部分(90%)沉积到底泥中;沉积物和土壤中,降解量

达 15329 kg/a ,占二相中总量的 14.5%;向生物相的转移量(指鱼、作物和蔬菜)为 217.4 kg/a ,占环境中总量的 0.205%.虽然从迁移平衡角度考虑可以忽略不计,但生物相中富集的 γ -HCH 对人体健康构成直接威胁,其重要性是不容忽视的.

3 结论

(1)在输入参数为典型正态分布的条件下,模型计算浓度和迁移通量基本为对数正态分布. γ -HCH 在天津气、水、土壤、沉积物、鱼、谷类和蔬菜中的浓度分别是 1.57×10^{-11} 、 7.95×10^{-7} 、 1.17×10^{-4} 、 4.58×10^{-4} 、 6.03×10^{-4} 、 1.60×10^{-4} 和 6.42×10^{-5} mol/m^3 ,在数量级上与实测值吻合很好.气、水、土壤、鱼、谷类中计

算浓度值与实测结果相差不超过 0.5 个对数单位,沉积相和蔬菜中浓度分别高估 0.69 和 0.91 个对数单位。

(2) 稳态条件下研究区域环境中 γ -HCH 的总量为 106 t/a,在气、水、土壤、沉积物 4 主相中分别有 3.4、270、70400 和 35000 kg,分别占总量的 0.003%、0.25%、66.3%和 33.3%。气和水中 γ -HCH 大部分随平流输出,残留总量很小,约 99%的 γ -HCH 存在于土壤和沉积物中,这主要是大气沉降和水中沉降以及固相有机质对 HCHs 的固定作用所致。

参考文献:

1 盛光耀,许欧泳. 有机毒物暴露分析模拟系统使用手册. 北京:中国环境科学出版社,1988.

2 Mackay D, Paterson S. Development of a fugacity model for assessing chemical fate in Canada. Report prepared for the Health Protection Branch of Health and Welfare Canada, 1990.

3 Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level III fugacity model. Environ. Sci. Technol., 1991, **25**(3): 427~436.

4 Mackay D, Paterson S. Calculating fugacity. Environ. Sci. Technol., 1981, **15**, 1006~1014.

5 Mackay D, Paterson S. Fugacity revisited. Environ. Sci. Technol., 1982, **16**, 654A~660A.

6 Mackay D. Multimedia environmental models: the fugacity approach, Chelsea: Lewis Publ., MI1991.

7 Wang X L, Tao S, Dawson R, Li B G, Cao J. Modeling the transfer and the fate of benzo(a) pyrene in wastewater irrigated area in Tianjin. J. Environ. Qual., 2002, **31**:896~903.

8 蔡道基,杨佩芝,汪竞立,江希流. 有机氯农药在环境-生态系中的归趋与危害. 生态学杂志,1983, **2**(2): 12~17.

9 杨佩芝,蔡道基. 六六六、DDT 在鱼体内的积累、释放及其控制途径的研究. 农村生态环境,1995, **1**(4): 17~21.

10 天津市环保局. 天津市环境质量报告书,天津市环境保护局 1986~1990,1996~2000.

11 中国土壤普查办公室. 中国土壤. 北京:中国农业出版社,1998.

12 中国统计年鉴编委会. 中国统计年鉴. 北京:中国统计出版社,1981~1987.

13 蒋一珪. 豫北平原渔业发展与渔业生态研究. 北京:科学出版社,1992.

14 Wania F. An Integrated Criterion for the Persistence of Organic Chemicals Based on Model Calculations: WECC Report 1/98: Toronto Ontario.

15 李清淑. 天津汉沽区有机氯农药污染水平. 环境科学丛

刊,1986, **6**(9): 5~14.

16 单正军,朱忠林 华小梅. 我国农药环境污染及管理现状. 环境保护,1997, **23** (7):11~13.

17 赵子定. 天津市环境质量图集. 北京:科学出版社,1986, N6-1-3.

18 Holoubek I, Shatalov V, Dutchak S. Hexachlorocyclohexanes in the Central and Eastern European Countries in the comparison with other part of the world-the results from European measurements and modelling programmes. TO-COEN REPORT, No. 179.

19 Karickhoff S W. Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. Chemosphere, 1981, **15**(10): 833~846.

20 Mackay D, Shiu W, Ma K. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Volume V, Pesticide Chemicals. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997.

21 van Agreeren M H, Keuning S, Janssen D B. Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds. New York: Kluwer Academic Publishers, 1998.

22 EPA. United States Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. Soil Screening Guidance: User's Guide. Publication 9355.4-23, July 1996.

23 Mackay D. Finding fugacity feasible. Environ. Sci. Technol., 1979, **13**: 1218~1223.

24 窦薇,赵忠宪. 白洋淀几种不同食性鱼类对六六六、DDT 的富集. 环境科学进展,1996, **11**(6): 51~56.

25 胡海瑛. 用片段常数法估算 BCFs 值. 北京大学硕士论文,2000.

26 黄玉瑶,赵忠宪,仪垂贵,庞苏娟. 汞、DDT、六六六等在蓟运河河口生态系统中的迁移、积累与循环. 环境科学学报,1984, **4**(1): 60~63.

27 孙维相. 中国西藏和西德巴伐利亚州鱼体内有机氯化化合物的残留量. 环境科学,1984, **5**(3): 1~4.

28 Thibodeaux L J. Environmental chemodynamics: move ment of chemicals in air, water, and soil. John Wiley & Sons, INC, 1996.

29 Banks R B, Herrera F F. Effect of Wind and Rain on Surface Reaeration. J. Environ. Engr. Div. ASCE; 1977, **103** (EE3): 489~504.

30 姜乃森,曹文洪,傅玲燕. 潘家口水库泥沙淤积问题的研究. 泥沙研究,1997, **9**: 8~18.

31 朱其华,刘永泽. 天津全书. 天津:天津人民出版社,1991.

32 金相灿. 沉积物中的有机污染物. 北京:科学出版社,1991.

33 王连生. 有机污染物化学. 北京:科学出版社,1990.