

DDTs 在海河干流市区段沉积物/水间迁移行为研究

迟杰¹, 张玄²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 保定市环境保护监测站, 保定 071000)

摘要:于 2007 年 8 月~2008 年 3 月对海河干流表层水和沉积物中滴滴涕(DDTs)污染状况进行了采样调查. 结果表明, 海河干流水体 DDTs 含量为 6.88~78.82 ng/L(均值 28.54 ng/L), 表层沉积物中 DDTs 含量为 5.82~45.5 ng/g(均值 21.55 ng/g), 表层水和表层沉积物中 DDTs 主要成分分别为 p, p' -DDT 和 p, p' -DDE. 利用稳态非平衡逸度模型计算了 p, p' -DDT 在海河干流沉积物/水间迁移和分布, 模型结果用现场实测浓度进行验证, 计算值与实测值吻合很好. 模型参数灵敏度分析进一步表明, 生物降解速率常数、污染物在悬浮颗粒物/水间分配系数以及水体颗粒物沉降通量是影响 p, p' -DDT 在沉积物/水间迁移过程的主要因素.

关键词:DDTs; 海河干流; 逸度模型; 沉积物; 表层水

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2376-05

DDTs Transport Between Sediment and Water in the Mainstream of Haihe River in the Urban Area

CHI Jie¹, ZHANG Xuan²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Baoding Environmental Monitoring Station, Baoding 071000, China)

Abstract: DDTs concentrations in surface water and sediment were measured from August 2007 to March 2008 in the mainstream of Haihe River. The results showed that DDTs concentrations ranged from 6.88-78.82 ng/L (mean 28.54 ng/L) in surface water, 5.82-45.5 ng/g (mean 21.55 ng/g) in sediment. The dominant DDTs form in surface water and sediment was found to be p, p' -DDT and p, p' -DDE, respectively. A steady state fugacity model (sediment-water exchange model) was established and successfully applied to the field data for p, p' -DDT in Haihe River. The parameter sensitivity analysis showed that sediment-water exchange of p, p' -DDT was mainly influenced by biodegradation rate constant, suspended particle-water partition coefficient and particle settling flux.

Key words: DDTs; mainstream of Haihe River; fugacity model; sediment; surface water

有机氯农药是全球性污染物, 其中滴滴涕(DDTs)由于难降解和高生态毒性而受到广泛重视, 被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中首批受控制的 12 种化合物^[1]. DDTs 具有很强的亲脂性^[2], 易吸附在颗粒物中, 随颗粒物沉降进入水体沉积物中, 因此沉积物是 DDTs 这类持久性有机污染物的“汇”^[3~5]. 当进行水体修复或水体污染物含量减少时, 沉积物中污染物的释放量就会增加, 沉积物又成为 DDTs 二次污染的“源”^[6,7]. 因此, 有必要研究 DDTs 这类持久性有机污染物在沉积物/水间迁移行为, 弄清影响该过程的主要因素, 为水体污染物控制提供依据.

天津是我国 DDT 生产和使用的主要地区, 已受到 DDT 严重污染^[8]. 海河干流流经天津, 水体污染严重. 本研究于 2007 年 8 月~2008 年 3 月采集海河干流水体和表层沉积物样品, 对 DDTs(p, p' -DDT、 o, p' -DDT、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD)含量进行测定; 通过建立稳态非平衡逸度模型及模型参数灵敏度分

析, 讨论了影响污染物在沉积物/水间交换的主要因素.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于海河干流天津市区段(图 1), 起始于三岔口(S1), 采样河段长度约为 16 km, 平均水深 4 m. 水样采集距水面 20 cm 处的表层水, 表层沉积物(0~2 cm)用柱状沉积物采样器采集. 水样采集后保存于干净的棕色瓶中, 沉积物样品装在干净密封的聚四氟乙烯塑料袋中, 于 0~4℃下保存并及时送回实验室处理.

1.2 样品分析

取 500 mL 水样, 用 25 mL 正己烷萃取 2 次, 每次振荡 10 min, 合并萃取液. 将萃取液 K-D 浓缩至约

收稿日期: 2008-08-31; 修订日期: 2008-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677042, 20777052)

作者简介: 迟杰(1964~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为污染生态化学, E-mail: cjiechi@yahoo.com

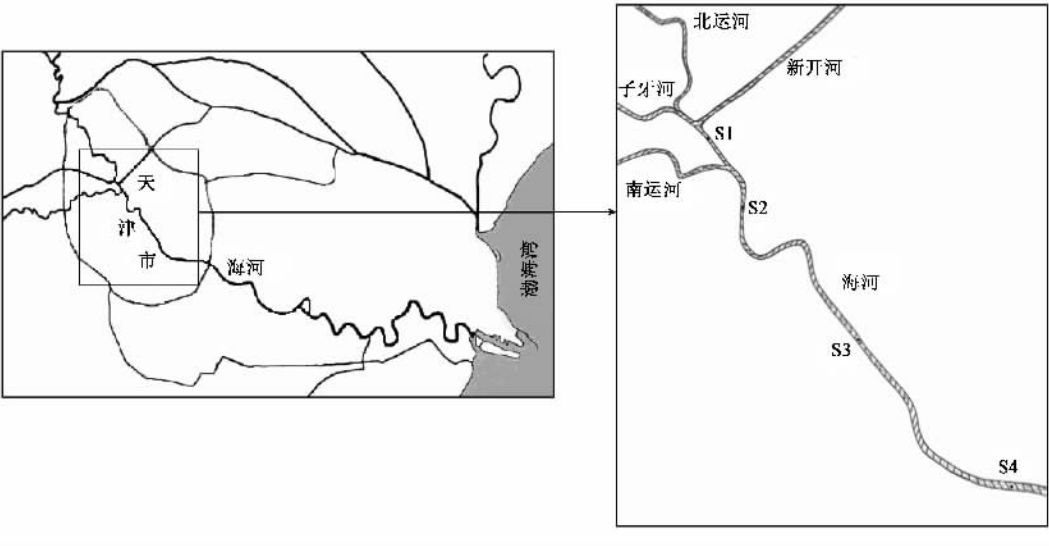


图 1 采样点分布示意
Fig.1 Map of sampling sites

0.5 mL, 移入硅胶柱净化, 然后用二氯甲烷: 正己烷 (1:3, 体积比) 50 mL 洗脱, 洗脱液用柔和的氮气吹干, 定容至 0.1 mL, 气相色谱测定. 同时做 3 个平行样.

沉积物样品经冷冻干燥后, 研碎过 80 目筛. 取 5 g 样品, 放入 50 mL 离心管中. 在离心管中分 2 次加入二氯甲烷: 正己烷 (1:1, 体积比) 25 mL, 超声萃取 15 min, 4 000 r/min 离心 5 min. 上清液合并移入 250 mL 具塞锥形瓶中. 在锥形瓶中加入活化铜片 (经 1:1 盐酸、蒸馏水、甲醇处理), 振荡 14 h 脱硫. 经脱硫的萃取液, K-D 浓缩至 0.5 mL 左右, 移入硅胶柱净化, 然后用二氯甲烷: 正己烷 (1:3, 体积比) 50 mL 洗脱, 洗脱液用柔和的氮气流吹脱, 定容至 0.5 mL, 气相色谱测定. 同时做 3 个平行样.

Agilent 6890N 型气相色谱仪, μ -ECD; 色谱柱为 Agilent DB-35ms 气相毛细管柱 (30.0 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 检测器温度 300 $^{\circ}$ C; N_2 流量 1.5 mL/min, 不分流; 进样量 1 μ L; 程序升温: 160 $^{\circ}$ C (0.5 min) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 275 $^{\circ}$ C (3 min). DDTs 在水和沉积物中回收率分别为 87% ~ 109% 和 86% ~ 112%.

1.3 逸度模型

逸度 (f) 最早是由 Lewis 于 1901 年提出来作为各相间的一种平衡标准. 1979 年 Mackay^[9] 首次把这一概念引入有机化学品在环境各相分布与预测模型研究, 并提出逸度模型. 逸度模型因其结构简单, 需要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.

为了研究沉积物/水间 DDTs 的迁移行为, 以沉积物为主相, 根据质量平衡关系建立沉积物/水交换模型的逸度模型. 沉积物-水交换模型需要考虑以下 5 个迁移转化过程: ①颗粒物的沉降; ②沉积物的再悬浮; ③沉积物的掩埋; ④水体和间隙水间的扩散交换; ⑤沉积物中的反应 (降解转化). 沉积物/水交换模型的逸度模型如式 (1):

$$V_s Z_s df_s/dt = f_w (D_D + D_T) - f_s (D_R + D_T + D_B + D_S) \quad (1)$$

式中, f_w 为污染物在水中的逸度; f_s 为污染物在沉积物中的逸度; Z_s 为污染物在沉积物中的逸度容量; D_D 为悬浮物沉降迁移参数; D_R 为沉积物再悬浮迁移参数; D_T 为污染物在水和沉积物间扩散迁移参数; D_B 为掩埋迁移参数; D_S 为污染物在沉积物中转化迁移参数.

根据本研究于 2007 ~ 2008 年的现场采样结果, 沉积物中 DDTs 的浓度基本稳定, 可以认为 DDTs 在海河干流沉积物中呈稳态, 即 $df_s/dt = 0$. 此外, 污染物的浓度 $c = Zf$, 将这 2 个关系式代入式 (1) 得:

$$\frac{c_w}{Z_w} (D_D + D_T) = \frac{c_s}{Z_s} (D_R + D_T + D_B + D_S) \quad (2)$$

逸度容量 Z 和迁移参数 D 的计算公式和所需参数见表 1 和表 2.

将表 2 中 D 的计算公式代入式 (2) 并化简可以得到:

表 1 逸度容量的计算
Table 1 Calculation of fugacity capacity *Z*

介质	计算公式	说明
水	$Z_w = 1/H$	H : 亨利常数
沉积物	$Z_s = K_{sw} \rho_s / H$	K_{sw} : 沉积物/水间分配系数; ρ_s : 沉积物的密度
悬浮颗粒物	$Z_p = K_{pw} \rho_p / H$	K_{pw} : 颗粒物/水间分配系数; ρ_p : 颗粒物的密度

表 2 迁移参数 *D* 的计算
Table 2 Calculation of *D* parameters

符号	计算公式	说明
D_D	$D_D = v_p A_s Z_p$	v_p : 水中悬浮颗粒物的沉降速率; A_s : 沉积物和水间的界面积
D_R	$D_R = v_R A_s Z_s$	v_R : 沉积物的再悬浮速率
D_B	$D_B = v_B A_s Z_s$	v_B : 沉积物的掩埋速率
D_T	$D_T = K_T A_s Z_w$	K_T : 沉积物/水界面的总扩散迁移系数
D_S	$D_S = K_s V_s Z_s$	K_s : 沉积物中污染物生物降解速率常数; V_s : 沉积物的体积

$$c_s = \frac{v_p K_{pw} \rho_p + K_T}{v_R + \frac{K_T}{K_{sw} \rho_s} + v_B + h K_s} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 DDTs 的时空分布

海河干流表层水样和沉积物中均有 DDTs 的检出,样品中 DDTs 的时空分布如图 2 和图 3 所示.水样中 DDTs 浓度为 6.88 ~ 78.82 ng/L(均值 28.54 ng/L),沉积物中 DDTs 浓度为 5.82 ~ 45.5 ng/g(均值 21.55 ng/g).

图 2 显示 8 月 28 日海河干流水样中 DDTs 含量明显高于其他 2 次采样,可能与海河 8 月下旬补水有关.补水期间,携带 DDTs 残留物的水流入海河干流,使水体污染物浓度升高.

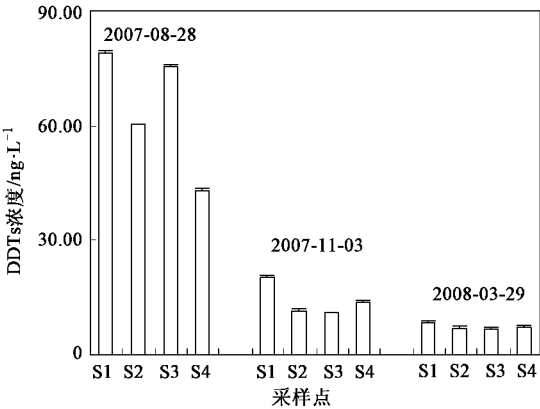


图 2 表层水中 DDTs 的时空分布
Fig.2 Distribution of DDTs in surface water

图 3 显示海河干流沉积物中 DDTs 含量的时空变化趋势不太明显,将海河干流沉积物中 DDTs 含量与 TOC 含量进行相关性分析发现,沉积物中 DDTs

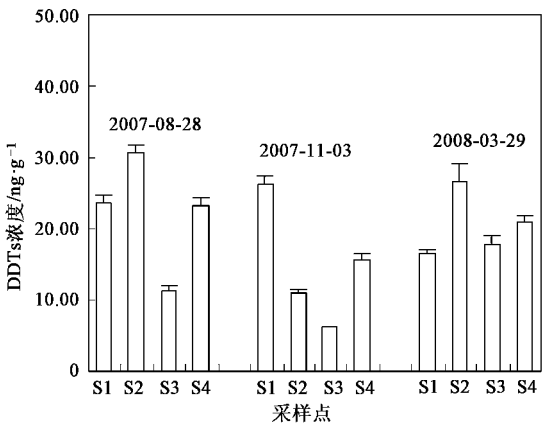


图 3 沉积物中 DDTs 的时空分布
Fig.3 Distribution of DDTs in sediment

含量与 TOC 含量呈较好相关性($R^2 = 0.7866$, $n = 12$, $p = 0.0000$; 图 4),表明 TOC 含量对 DDTs 在沉积物中的分布起重要作用. Yang 等^[10]于 2003 年监测海河干流沉积物中 DDTs 含量, S2 点 DDTs 平均含量为 70.94 ng/g,显著高于本研究于 2007 ~ 2008 年

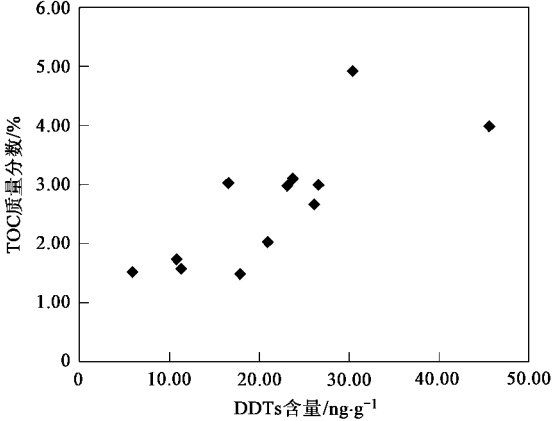


图 4 表层沉积物中 DDTs 含量与 TOC 的关系
Fig.4 Correlation between TOC and DDTs in sediments

的监测结果(均值 22.60 ng/g),说明海河干流沉积物中 DDTs 含量通过生物降解等自净作用^[11~13]以及 DDTs 使用和排放减少而明显降低.

2.2 DDTs 的组成特征

海河干流表层水样 DDTs 中 p, p' -DDT、 o, p' -DDT、 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 的平均质量分数分别为 68.1%、21.8%、8.1% 和 2.0%, p, p' -DDT 是表层水中 DDTs 的主要成分. 表层沉积物 DDTs 中 p, p' -DDT、 o, p' -DDT、 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 的平均质量分数分别为 19.8%、4.6%、41.6% 和 34.0%, p, p' -DDE 是沉积物中 DDTs 的主要成分. 研究表明, DDT 在有氧条件下转化为 DDE, 厌氧条件下转化为 DDD^[2]; 若 $(DDE + DDD)/DDTs > 0.5$, 说明污染物可能主要来自长期风化作用造成的环境中的残留; 若 $(DDE + DDD)/DDTs < 0.5$, 说明有新的 DDTs 农药输入^[14]. 由图 5 可见, 表层水中 $(DDE + DDD)/DDTs$ 值均 < 0.5 , 这表明海河水体中的 DDT 污染物可能有新的污染源输入, 分析原因, 可能是由于农药三氯杀螨醇目前仍被允许使用所致. 农药三氯杀螨醇的原料即为 DDT, 该产品内含 3.5% ~ 10.8% 左右的 DDT. 沉积物中 $(DDE + DDD)/DDTs$ 值约有 92% > 0.5 , 说明 DDT 通过水体沉降至沉积物后被进一步降解. 表层水和沉积物中 DDD/DDE 比值均有 75% 以上 < 1 , 说明海河表层沉积物中 DDT 的降解方式以好氧生物降解为主.

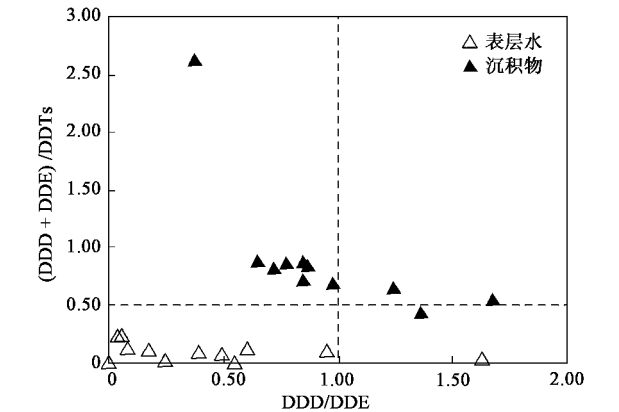


图 5 表层水和沉积物中 DDD/DDE 与 $(DDD + DDE)/DDTs$ 间关系
Fig.5 Ratio of DDD/DDE and $(DDD + DDE)/DDTs$ in surface water and sediment

2.3 模型应用

p, p' -DDT 是工业 DDT 的主要成分, 约含 75%, 其主要的降解产物是 DDD 和 DDE. 因此, 本研究以 p, p' -DDT 为例, 对 p, p' -DDT 在海河干流沉积物/水间迁移过程进行模型计算.

模型计算所需部分参数值, 如 K_{sw} 、 K_{pw} 、 K_s 、 v_p 等采用实测值^[15], 分别为 $0.654 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $21.0 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $8.575 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 和 $2.795 \times 10^{-7} \text{ m/h}$. 还有一些参数获得比较困难, 如 K_T , 选取公式计算的方法^[16], 计算值为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ m/h}$. 计算公式如式(4):

$$K_T = \frac{K'k_wk_s}{k_w + K'k_s} \tag{4}$$

式中, $K' = (1 - \eta)\rho_s K_d + \eta$ 是污染物的整体沉积物/水的分配系数; η 是沉积物的空隙率; ρ_s 是沉积物的密度 (kg/m^3); K_d 是沉积物/水分配系数 (m^3/kg); $k_w = d_{BW}/\delta_w$ 、 $k_s = d_{BS}/\delta_s$ 分别是水相和沉积物相传质系数 (m/h), δ_w 和 δ_s 分别是水相和沉积物相边界层厚度 (m), d_{BW} 和 d_{BS} 分别是水相和沉积物相的扩散系数 (m^2/h).

沉积物的掩埋速度 v_B 变化很大, 通常都使用每年 1 mm 这个值^[17], 即 $v_B = 1.14 \times 10^{-7} \text{ m/h}$, 根据 v_p 和 v_B 的值可以推出沉积物再悬浮的速度 $v_R = 1.65 \times 10^{-7} \text{ m/h}$. 将模型参数代入式(3)得到模型计算结果.

图 6 比较了 p, p' -DDT 在沉积物中含量的模型计算值与实测值. 可以看出, p, p' -DDT 的计算值与实测值之间相差最大不超过 4 倍, 吻合很好, 预测结果比较可信.

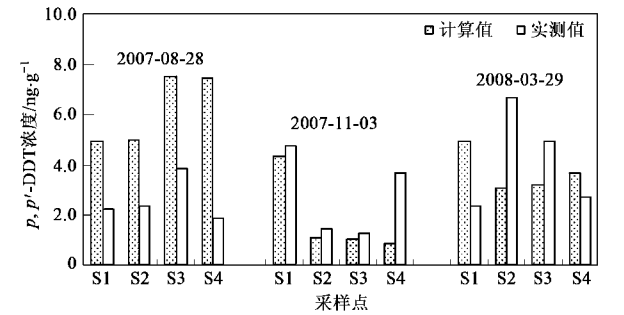


图 6 沉积物中 p, p' -DDT 的实测值与模型计算值
Fig.6 Field sampling data and model predict of p, p' -DDT in sediment

2.4 模型参数灵敏度分析

为了考察输入参数(X)变化对输出结果(Y)的影响, 对模型进行了参数灵敏度分析, 灵敏度系数(SC)计算方法如下:

$$SC_i = (\Delta Y_i / Y_i) / (\Delta X_i / X_i) \tag{5}$$

通过对模型参数进行灵敏度分析发现, 沉积物中 DDTs 含量对 K_s 、 K_{pw} 、 v_p 的灵敏度系数的绝对值大于 0.5, 说明这 3 个参数对模型计算结果有显著影响; 其余参数灵敏度系数的绝对值明显低于 0.5, 说

明这些参数对模型计算结果的影响较小.

3 结论

(1) 在海河干流表层水和沉积物样品中均有 DDTs 检出,海河干流水体中 DDTs 的浓度为 6.88 ~ 78.82 ng/L(均值 28.54 ng/L),表层沉积物中 DDTs 的浓度为 5.82 ~ 45.5 ng/g(均值 21.55 ng/g),表层水和表层沉积物中 DDTs 的主要成分分别为 p, p' -DDT 和 p, p' -DDE.

(2) 利用稳态非平衡逸度模型计算了 p, p' -DDT 在海河干流沉积物/水间的迁移和分布,模型结果用现场实测浓度进行验证,计算值与实测值很好地吻合.

(3) 模型参数灵敏度分析表明,生物降解速率常数、污染物在悬浮颗粒物/水间分配系数以及水体颗粒物沉降通量是影响 p, p' -DDT 在沉积物/水间迁移过程的主要因素.

参考文献:

[1] 岳瑞生.《关于就某些持久性有机污染物采取国际行动的斯德哥尔摩公约》及其谈判背景[J]. 世界环境, 2001, **1**: 24-28.

[2] Willett K L, Ulrich E M, Hites S A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 2197-2207.

[3] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China [J]. Chemosphere, 2003, **52**(9): 1423-1430.

[4] Zhou J L, Maskaoui K, Qiu Y W, *et al.* Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. Environ Pollu, 2001, **113**(3): 373-384.

[5] 李红莉, 李国刚, 杨帆, 等. 南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1590-1594.

[6] 谭建强. 洞庭湖环境中有机氯农药污染水平及有关迁移转化规律探讨[J]. 环境科学动态, 1988, **13**(1): 15-18.

[7] Lin C H Mi, Pedersen J A, Suffet I H. Influence of aeration on hydrophobic organic contaminant distribution and diffusive flux in estuarine sediments [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(16): 3547-3554.

[8] 龚钟明, 王学军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中 DDT 的残留分布研究[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(4): 447-451.

[9] Mackay D. Multimedia environmental model: the fugacity approach [M]. Michigan: Lewis Publisher, 1991.

[10] Yang R Q, Lv A H, Shi J B, *et al.* The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China [J]. Chemosphere, 2005, **61**: 347-354.

[11] Bum P J, Aust S D. Biodegradation of DDT by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Appl Environ Microbiol, 1987, **53**(9): 2001-2008

[12] Loyd J, Nadeau M, Min F, *et al.* Aerobic degradation of DDT by *Alcaligenes eutrophus* A5 [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, **60**: 51-55.

[13] 崔成云. 有机氯农药在海河沉积物中生物降解特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.

[14] Hong H, Chen W, Xu L, *et al.* Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary [J]. Mar Pollut Bull, 1999, **39**: 376-382.

[15] 张玄. 海河干流水域有机氯农药的分布与归趋[D]. 天津: 天津大学, 2008.

[16] Mackay D, Joy M, Paterson S. A quantitative water air sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes [J]. Chemosphere, 1983, **12**(7/8): 981-997.

[17] Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolysis in dilute aqueous solution [J]. AIChE J, 1974, **20**(3): 611-615.