

兰州地区 DDT 的环境多介质迁移和归趋模拟

董继元¹, 王式功², 高宏¹, 尚可政², 姚焕炬¹, 成刚¹

1. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学大气科学学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 利用Level III逸度模型模拟了稳态假设下DDT在兰州地区大气、水体、土壤和沉积物中的浓度分布。根据模拟结果计算了相间迁移通量。结果表明: 农业施用是该区域DDT的主要来源, 其主要的迁移过程是气-土沉降、气-水沉降、土壤侵蚀, 土壤中降解和大气平流输出, 这是DDT从研究区域消失的主要途径。土壤中DDT占总残留量的99.83%。在大气、水体、土壤和沉积物中的浓度分别为 $2.80 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $2.72 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $2.47 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $3.16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。模型计算浓度与同期实测浓度吻合较好, 验证了模型的可靠性, 并通过灵敏度分析, 确定了模型的关键参数。

关键词: 兰州地区; DDT; 多介质逸度模型; 迁移; 归趋

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0519-04

20世纪50年代初至1983年间, 兰州地区曾大量施用有机氯农药DDT (Dichloro-diphenyl-trichloroethane)。统计资料表明^[1-3], 兰州地区有机氯农药HCHs和DDTs占总农药使用量的比例最高达到50%以上, 对环境造成了严重污染, 并且由于其在环境中的持久残留, 在有机氯农药禁用20多年后, 兰州地区土壤和农产品中仍检出DDT残留^[4-5]。兰州是典型的半干旱地区, 虽然DDT在兰州地区使用量低于我国其他地区, 但兰州地区农药污染源和气象水文条件等和中国其他地区存在较大差异, 有机氯农药DDT在兰州地区的环境行为和残留有待揭示。

在研究污染物的归宿方面Mackay提出的逸度模型得到了广泛应用。逸度模型的使用为定量研究污染物归趋提供了重要工具。许多研究者已尝试用该模型对DDT在区域尺度上的归宿进行了研究, 如Morisawa等应用多介质逸度模型对DDT在日本环境中的归宿和潜在生态风险进行了评价^[6]。国内学者围绕天津地区DDT、以及杭州DDT的环境行为利用逸度模型也开展了一定的研究^[7-8], 并取得较好的效果。因此本研究拟以DDT为例, 运用加拿大特伦特大学环境模型研究中心提出的III级逸度模型, 对DDT在兰州地区环境中跨界面迁移与归趋行为进行了初步模拟。并分析了模型主要输出结果与天津、杭州地区存在的主要差异。

1 材料与方法

1.1 模型框架

本文以Mackay的多介质逸度环境模型为基础, 结合兰州地区地理和气象信息构建了三级稳态多介质区域归趋逸度模型。将兰州地区的环境相分为4个主相, 即大气、水体、土壤和沉积物, 下标依

次为1、2、3、4; 每个主相中又部分包括气、固和水等子相。大气中包括气相和气溶胶; 水体中包括水、悬浮物、鱼(代表水生生物); 土壤中包括气相、固相和水相; 沉积物中包括固相和水相。根据稳态假设和质量平衡关系可以建立涉及主相迁移量的平衡表达式^[9]:

$$\text{大气相: } E_1 + G_{A1}C_{B1} + f_2D_{21} + f_3D_{31} = f_1D_{12} + f_1D_{13} + f_1D_{R1} + f_1D_{A1}$$

$$\text{水体相: } E_2 + G_{A2}C_{B2} + f_1D_{12} + f_3D_{32} + f_4D_{42} = f_2D_{21} + f_2D_{24} + f_2D_{R2} + f_2D_{A2}$$

$$\text{土壤相: } E_3 + f_1D_{13} = f_3D_{31} + f_3D_{32} + f_3D_{R3}$$

$$\text{沉积物相: } E_4 + f_2D_{24} = f_4D_{42} + f_4D_{R4} + f_4D_{A4}$$

其中: E_i 为表示污染物向环境相*i*中的排放速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$); G_{Ai} 表示向环境相*i*流入的污染物平流速率($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); C_{Bi} 为平流流入环境相*i*的污染物浓度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); f_i 、 f_j 分别为污染物在环境相*i*和*j*逸度(Pa); D_{ij} 为相间迁移速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); D_{Ri} 为污染物在环境相*i*中的降解速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); D_{Ai} 为污染物从环境相*i*中平流输出的速率($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)。具体符号意义见文献[9]。

1.2 过程和参数的识别

DDT在研究区域的输入过程包括农药施用、气/水平流输入和当地污水排放。各环境介质间的交换过程包括气-土界面交换(干湿沉降和扩散)、地表径流侵蚀、灌溉、水中颗粒物沉降/再悬浮、水体与沉积物间扩散、生物富集等。输出过程包括农药在各环境相中的降解和大气、水的平流输出。

收集的数据包括用于模型输入和模型验证的2套数据。模型输入参数为62个参数数据, 包括DDT排放速率、化合物性质参数^[10]以及与研究区域有关

基金项目: 国家自然科学基金项目(40675077); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAC03A10); 国家科技支撑计划项目(2008BAC40B04-6)

作者简介: 董继元(1982年生), 男(满族), 博士研究生, 研究方向为干旱区环境有机污染机制。E-mail: yuopdongjiyuan@163.com

收稿日期: 2009-01-06

的环境参数^[2,9,11-13](表1)等。用于模型验证的数据为1983年土壤中DDT实测浓度值。农药施用量根据兰州地区总用药量计算得到^[2-3,14],按20%进入大气、80%进入土壤计算^[7]得到DDT各异构体进入大气(E_1)、土壤(E_3)的量;1983年前的气/水平流输入等因缺乏实测资料,故在模型中忽略。

表1 研究区域环境参数

Table 1 The environmental parameters of the study area

参数	数值
大气面积/m ²	1.20×10^9
水域面积/m ²	1.00×10^8
土壤面积/m ²	1.10×10^9
沉积物面积/m ²	1.00×10^8
大气厚度/m	1.0×10^3
水域深度/m	3.3
大体积/m ³	1.20×10^{12}
水域体积/m ³	3.30×10^8
土壤体积/m ³	1.10×10^9
沉积物体积/m ³	1.00×10^7
土壤深度/m	0.1
沉积物深度/m	0.1

2 结果与讨论

2.1 模型验证及浓度分布

由于缺乏兰州地区大气、水体、沉积物中DDT的实测浓度数据,因此模型验证仅对土壤中DDT的模拟计算浓度值与实测浓度值进行了比较:土壤中DDT模拟计算浓度值为 $2.47 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$,实测值为 $2.24 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[14],土壤中DDT模拟计算浓度值与有关文献报道的实测数据非常吻合,差别在一个数量级范围之内(见图1)。所以Level III模型可以用于兰州地区DDT在各环境相中浓度分布的模拟计算。

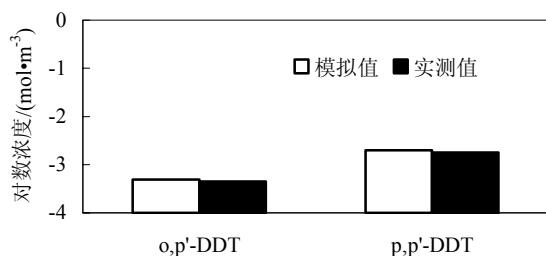


图1 土壤中DDT模拟计算浓度值与实测浓度值比较

Fig. 1 Comparison between the calculated and the observed concentrations of DDT isomers in soil

根据模型的输出结果,DDT在气相、水相、土壤相、沉积物相的模拟计算浓度值分别为: $2.80 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $2.72 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $2.47 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $3.16 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$;在大气气溶胶和鱼体中模拟计算浓度值分别为 $6.14 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 1.09×10^{-3}

$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。通过对比发现:DDT在兰州地区大气气溶胶和黄河兰州段鱼体中模拟计算浓度值远高于大气气相和水体中计算浓度值,说明兰州地区的DDT在大气气溶胶中分布和向鱼体富集的倾向是非常明显的。当系统达到稳态假设时,DDT在研究区域各环境相中的总量为 $2.72 \times 10^5 \text{ mol}$,在大气、水、土壤、沉积物和鱼体内的总残留量比例分别为:0.0123%、0.0329%、99.83%、0.1159%、0.000132%,土壤是DDT最主要的储库,占据了总残留量的99.83%。大气中98.74%的DDT都吸附在气溶胶上,由于兰州地区大气颗粒物污染严重,大气中TSP和PM₁₀浓度在冬季及春季沙尘暴季节时偏高,且 p,p' -DDT具有可能的致癌性,这对于人体健康的潜在风险不可忽视。

2.2 相间迁移通量和主要迁移过程

根据模型计算得到的各相间迁移通量分析可知(图2),兰州地区DDT主要来源是研究区域内的农药施用。而DDT最重要的输出途径是其随大气平流输出和在土壤中降解。相间迁移通量中占优势地位的是从大气向土壤中迁移、其迁移通量占相间总迁移通量的80%以上,以下依次为从气相向水相,从土相到水相,从水相到沉积相等。

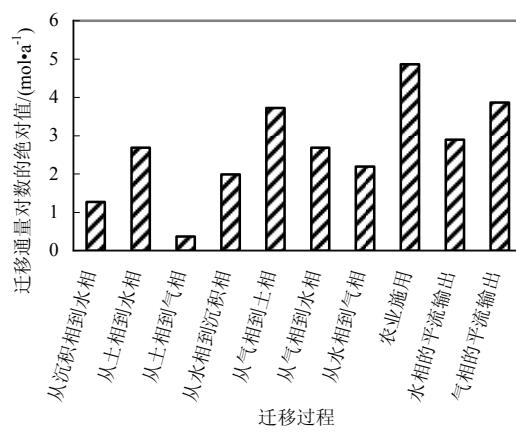


图2 兰州地区不同迁移过程中DDT的迁移通量

Fig. 2 Transfer flux of DDT in different transfer processes in the Lanzhou region

与用同样方法模拟的天津、杭州地区DDT归趋结果比较^[7-8],兰州地区大气、水体、土壤中DDT计算浓度值显著高于天津、杭州地区,沉积物相中DDT计算浓度值则低于天津、杭州地区。由于兰州地区的TSP颗粒物浓度、降水量、干沉降速率、风速、地表水平流交换量和侵蚀速率等区域环境参数数值与天津、杭州地区存在一定差异,故导致上述地区各环境相中DDT浓度分布不完全相同。例如,兰州、天津和杭州年均TSP颗粒物质量浓度分别为 $667 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,兰州地区的

年降水量约 328 mm, 远远低于天津和杭州的年降水量, 天津、杭州地区的干沉降速率分别为 $68.1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $112 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 而兰州地区干沉降速率的值为 $10.8 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 三地的干沉降速率数值相差较大。

兰州地区的气象、水文、地貌等参数与天津、杭州地区的参数存在较大差异。由于黄河自西向东贯穿全市, 构成典型的哑铃状东西两块盆地, 特殊的地形形成了兰州市特有的污染气象条件: 风速小、大气温度层结稳定、逆温层发生频率高且逆温层厚度厚, 干湿沉降过程缓慢, 由此气-土沉降迁移量与天津、杭州地区相比较低。而兰州地区地处黄土高原西段, 植被覆盖率较低, 夏秋季节阵性降水较多, 且一次降水量可以达到相当的数值, 正是这种偶然的不常见的暴雨, 成为兰州地区水土流失、土壤侵蚀的主要原因, 兰州地区 DDT 土壤侵蚀通量过高与上述现象有一定的关系。结果见表 2。

表 2 不同地区迁移过程比较

Table 2 Comparison of transfer processes in various regions

地区	界面迁移过程
兰州	气-土沉降、气-水沉降、土壤侵蚀、水-沉积相沉降
天津	气-土沉降、水-气扩散、水-沉积相沉降、土壤侵蚀
杭州	气-土沉降、水-沉积相沉降、气-水沉降、土壤侵蚀

3 参数灵敏度与关键参数

通过对 50 个主要模型输入参数的灵敏度分析发现, 大气中排放量、平流大气停留时间、分子量及与区域环境特征密切相关的气高度、干沉降速率、降水速率等对各环境相中 DDT 浓度有直接的影响(见图 3)。对各环境相中 DDT 浓度影响最大的是分子量和大气中排放量。由此可知, 对关键性模型参数可靠性的保证也是对模拟结果可靠性的保证。本研究中主要模型输入参数均为收集尽可能多的数据, 可基本保证其代表性和可靠性。

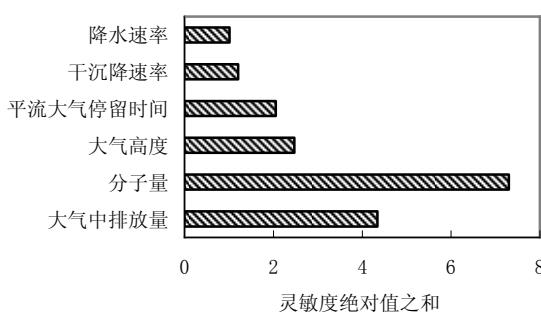


图 3 逸度模型的关键参数

Fig. 3 Key parameters in the fugacity model

4 结论

多介质三级逸度模型较好地模拟了兰州地区

DDT 的跨界面迁移与归趋行为。模拟结果表明: 兰州地区 DDT 的主要来源是研究区域内的农药施用、土壤是 DDT 的主要储库; 土壤中降解和随大气平流输出则是 DDT 从研究区域环境中消失的最主要途径。兰州地区 DDT 的跨界面迁移与归趋行为与天津、杭州地区相比存在一定的差异。

参考文献:

- [1] 郝敬丹, 张崇德, 芦子扬. 兰州市污灌区土壤和作物质量评价[J]. 农业环境保护, 1987, 6(1): 1-34.
- [2] 王宗元. 兰州市市志, 自然地理志[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1998: 53-270.
- [3] 宋兴中. 兰州市市志, 环境保护志[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1999: 65-270.
- [4] 祁斌, 张志元, 朱学义, 等. 生态环境与空气污染[M]. 兰州: 甘肃民族出版社, 2001: 62-80.
- [5] 甘肃省环境保护局. 甘肃省环境质量报告书 2001-2005[M]. 兰州: 甘肃省环境保护局, 2005.
- [6] SHINSUKE M, ATSUSHI K, MINORU Y, et al. The Dynamic Performances of DDTs in the Environment and Japanese Exposure to Them: A Historical Perspective after the Ban [J]. Risk Analysis, 2002, 22(2): 245-263.
- [7] LI Q, ZHU T, QIU X, et al. Evaluating the fate of p,p' -DDT in Tianjin, China using a non-steady-state multimedia fugacity model[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(2): 245-263.
- [8] CAO H, LIANG T, TAO S, et al. Simulating the temporal changes of OCP pollution in Hangzhou, China[J]. Chemosphere, 2007, 67(7): 1335-1345.
- [9] MACKAY D. Multimedia Environmental Models: the Fugacity Approach[M]. 2nd ed. Chelsea MI: Lewis Pub, 2001: 40-191.
- [10] 刘振宇. 辽河流域残留多氯有机物的多介质环境模拟[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [11] 王有乐, 张建奎, 孙苑菡, 等. 黄河兰州市区段泥沙特性及水质预测研究[J]. 甘肃科技, 2006, 22(7): 69.
- [12] WANG Youle, ZHANG Jiankui, SUN Yuanhan, et al. The study of sediment characteristics and water quality prediction in Lanzhou reach of the Yellow River[J]. Gansu Science and Technology, 2006,

- 22(7):69.
- [12] 杨民, 丁瑞强, 王式功, 等. 兰州市大气气溶胶的特征及其对呼吸道疾病的影响[J]. 干旱气象, 2005, 23(1): 54-57.
- YANG Min, DING Ruiqiang, WANG Shigong, et al. The Characteristics of Aerosols over Lanzhou City and Their Influence on Respiratory Disease[J]. Arid Meteorology, 2005, 23(1): 54-57.
- [13] 孙慧超. 大连市区部分多环芳烃(PAHs)的来源和多介质环境行为[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- SUN Huichao. Source and Multimedia Environmental Behavior of Selected PAHs in Dalian Urban Area[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [14] 郭晓军, 王率英. 兰州市蔬菜中有机氯农药和有机磷农药残留量的检测研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 1992, 2: 24-27.
- GUO XiaoJun, WANG Shuaiyin. Study on Detection of Organophosphorus and Organochlorine Pesticide Residues in Vegetable, Lanzhou [J]. Gansu Environmental Study and Monitoring, 1992, 2: 24-27.

Simulation of multi-media transfer and fate of DDT in the Lanzhou Region

Dong Jiyuan¹, Wang Shigong², Gao Hong¹, Shang Kezheng², Yao Huanju¹, Cheng Gang¹

1. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: A level III fugacity model was used to simulate the concentration distribution of DDT in air, water, soil, and sediment in the Lanzhou region under steady-state assumptions. Based on simulation results, among-phase transfer fluxes were calculated. The results indicated that agricultural application was the main source of DDT in this region. The main transfer processes of DDT were deposition from air to soil, deposition from air to water, and soil erosion. The degradation in soil and air advection to leeward were the major route for DDT to disappear from the study area. DDT found in soil accounts for 99.83% of the total amount of residual. The DDT concentrations in air, water, soil, and sediments were 2.80×10^{-11} mol·m⁻³, 2.72×10^{-7} mol·m⁻³, 2.47×10^{-3} mol·m⁻³, and 3.16×10^{-5} mol·m⁻³, respectively. The reliability of the model was verified by the agreement between the calculated and measured concentrations in the same period. The key model parameters were determined by means of sensitivity analysis.

Key words: Lanzhou region; DDT; multimedia fugacity model; transfer; fate