

典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟

高梓闻¹, 徐月¹, 亦如瀚^{1, 2, 3*}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632; 2. 暨南大学广州环境暴露与健康重点实验室, 广州 510632; 3. 暨南大学广东省环境污染与健康重点实验室, 广州 510632)

摘要: 本研究以 *p,p'*-DDT 与 γ -HCH 为目标污染物, 通过建立 IV 级环境多介质逸度模型, 模拟目标污染物在高温高湿气候条件下珠三角地区从 1952~2030 年的 79 年间在环境介质中迁移转化随时间和温度变化的规律. 模拟结果较好地反映了 *p,p'*-DDT 与 γ -HCH 浓度随农药施用和禁用等农业政策而经时变化的情况: 持续施用导致 *p,p'*-DDT 与 γ -HCH 在气、水、土、底泥中的浓度随时间逐年增加; 有机氯农药被禁止使用, 则导致二者浓度逐渐下降并趋于稳定; 预测到 2030 年 *p,p'*-DDT 在气、水、土、泥中的浓度分别为 6.1×10^{-12} 、 3.2×10^{-9} 、 6.07×10^{-7} 和 $8.72 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; γ -HCH 的浓度则分别为 3.37×10^{-11} 、 1.14×10^{-8} 、 1.21×10^{-6} 和 $4.18 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. 通过将温度设计为变量参数对模型进行校正后的模拟值比恒温模拟值更接近实测值. 结果表明, 在整个环境介质中出现有机氯农药由大气分别向土壤和水体、土壤向水体、水体向底泥传输的规律, 并最终赋存于土壤和底泥中; 有机氯农药排放量、降解速率、温度及辛醇-水分配系数 K_{ow} 是模型主要的敏感参数; 不确定性分析显示整体参数的改变对大气模拟浓度影响最大; 有机氯农药在环境中的浓度分布存在季节性差异, 温度变化会影响有机氯农药在环境中的分配.

关键词: *p,p'*-DDT; γ -HCH; IV 级环境多介质逸度模型; 温度变化; 珠三角

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1628-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708154

Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta

GAO Zi-wen¹, XU Yue¹, YI Ru-han^{1, 2, 3*}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Environmental Pollution and Health, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A level IV multimedia fugacity model was established to simulate the fate of *p,p'*-DDT and γ -HCH in special climatic conditions, such as in the high temperature and humidity environment of the Pearl River Delta, China. The law of migration and transformation of *p,p'*-DDT and γ -HCH were approached by the IV multimedia fugacity model, corrected for time and temperature change during 1952-2030. The simulation results showed a better response of the variation of pollutant concentrations to the changes in the pesticide application policy; the concentrations of these two targets in air, water, soil, and sediment were found continuing to increase with the growth of application rates, and decreased with the prohibition in the use of pesticide. We predicted that concentrations will decrease to 6.1×10^{-12} , 3.2×10^{-9} , 6.07×10^{-7} , and $8.72 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ for *p,p'*-DDT, and to 3.37×10^{-11} , 1.14×10^{-8} , 1.21×10^{-6} , and $4.18 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ for γ -HCH, in air, water, soil, and sediment, respectively, by 2030. The output values of the IV multimedia fugacity model corrected by designating temperature as a variable parameter, was closer to the survey results than the simulation results obtained by using the model with a constant temperature parameter. The results also showed the pattern of organochlorine pesticides transformation in the whole environmental media in the study area as follow: the pollutants transferred from air to soil, air to water, soil to water, and from water to sediment, and were lastly stored in the soil and sediment. The results of sensitivity analysis indicated that the emission rate, degradation rate, temperature, and $\lg K_{ow}$ had significant influences on the concentrations of *p,p'*-DDT and γ -HCH in all the above-mentioned environmental medias. Uncertainty analysis showed that changes in the whole parameter sets had great impact on air concentrations. There were seasonal variations in the distribution of organochlorine pesticide concentrations, and temperature change had influence on its partition in the environment.

Key words: *p,p'*-DDT; γ -HCH; level IV multimedia fugacity model; temperature change; Pearl River Delta

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 在 20 世纪中叶被大量生产和使用, 具有持久性、生物积累性和生态毒性. 同时, 由于亲脂疏水的特点使其能通过食物链在生物体中不断富集, 最终危害人类的健康与安全^[1]. 为此国家在 1983 年开始停止生产和使用 OCPs.

珠三角是中国 OCPs 使用量最高的区域(37. 2

收稿日期: 2017-08-18; 修订日期: 2017-10-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21637001)

作者简介: 高梓闻 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物在环境多介质间迁移转化动态过程的模拟, E-mail: gaozw092@163.com

* 通信作者 E-mail: tyiruhan@jnu.edu.cn

$\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$), 是其他地区的 4 倍^[2]. 曾大量使用过的 OCPs 在该地区大气、水体、土壤和底泥等环境介质及生物体内都有不同程度的检出^[3-5]. 窦磊等^[6]的研究发现珠三角地区 DDTs 主要来源于早期农药的残留, HCHs 主要来源于农药的使用; 值得注意的是, 被用于控制白蚁的三氯杀螨醇仍在销售使用, 已经成为土壤 DDTs 污染的新来源.

由于有机氯农药的污染源一直存在, 因此对 OCPs 环境归趋在较长时间尺度、在区域空间范围内整体把握、追述过去预测未来非常必要. 环境多介质逸度模型往往被用来模拟不同化合物的环境归趋^[7], 在国外化学品不同区域尺度暴露评估中得到广泛应用^[8-10]. 近年来我国关于持久性有机污染物在环境中长期变化趋势的模拟研究已有一定进展^[11-14], 但既往的研究少有在模型中考虑气候因素. 珠三角地区高温高湿的气候特点对污染物在环境介质中转化的影响不容忽视, 尤其应在模拟研究中得到充分的体现.

本研究选取珠三角为研究区域, 通过建立随温度变化的非稳态 IV 级环境多介质逸度模型来模拟 p,p' -DDT 和 γ -HCH 从 1952 ~ 2030 年的 79 年间在环境介质中随时间和温度变化的迁移转化规律, 以期将不同气候条件的变化整合进逸度模型、提高模型精准度和监测目标污染物的长期变化动态做些尝试.

1 材料与方法

1.1 模型结构和参数

本文基于环境多介质逸度模型, 选取大气、水体、土壤和底泥 4 个环境主相, 其中大气相包括气态相和气溶胶子相; 水体相包括水子相和悬浮颗粒物子相; 土壤相包括气子相; 水子相和固体子相; 底泥相包括固体底泥子相和孔隙水子相. 根据 IV 级逸度模型, 建立非稳态的质量平衡方程如下:

$$\frac{V_i Z_i df_i}{dt} = E_i + \sum (D_{ji} f_j) - \sum D_{ij} f_i \quad (1)$$

浓度计算公式如下:

$$c_i = f_i Z_i \quad (2)$$

式中: f_i 是污染物在 i 相的逸度 (Pa), V_i 是 i 相的体积 (m^3), Z_i 是污染物在 i 相的逸度容量 [$\text{mol}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{Pa})^{-1}$], E_i 是污染物在 i 相的排放速率 ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), D_{ij} 是从 i 相到 j 相的迁移转化速率 [$\text{mol}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{h})^{-1}$], c_i 是污染物在 i 相中的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$). 大气、水体、土壤、底泥分别用 1、2、

3、4 表示.

模拟区域如图 1 所示. 模型需要输入的参数主要包括 p,p' -DDT 和 γ -HCH 的物理化学性质参数 (表 1), 研究区域的环境参数以及在环境介质中的迁移转化系数等^[7,15-17]. 具体参数见表 1、表 2.

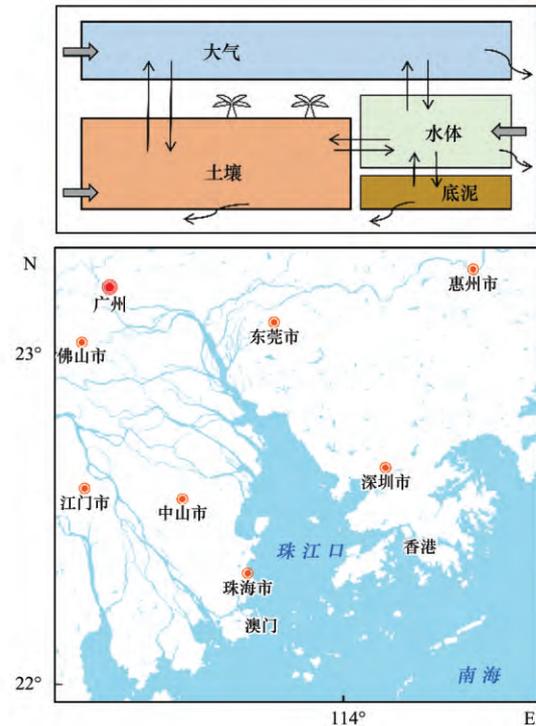


图 1 研究区域及模型框架

Fig. 1 Study region and model structure

表 1 p,p' -DDT 和 γ -HCH 的理化性质^[7]

Table 1 Physical and chemical properties of p,p' -DDT and γ -HCH

参数	符号	数值	
		p,p' -DDT	γ -HCH
摩尔质量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	M	354.5	290.85
蒸气压/Pa	p	$3.00\text{E}-05$	$3.00\text{E}-03$
亨利常数/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	H	2.6	0.64
$\lg K_{ow}$		6.2	3.7
沸点/K	b_p	260	385
气相中的半衰期/h	t_1	170	1040
水相中的半衰期/h	t_2	8000	17000
土壤相中的半衰期/h	t_3	25000	17000
沉积物相中的半衰期/h	t_4	20000	55000

我国共生产 490 万 t 六六六 (HCHs) 和 40 万 t 滴滴涕 (DDT), 生产的 HCHs 中 γ -HCH 约占 13%; 滴滴涕中 p,p' -DDT 约占 70% ~ 90%^[18-20]. 因缺乏珠三角地区具体数据, 故按照珠三角地区农作物播种面积与全国播种面积之比乘以全国 OCPs 使用量估算. 将模拟时间分为 3 个阶段: 开始使用阶段 (1952 ~ 1969 年), DDT 使用量为 $97\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$, HCH 使用量为 $172\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$; 大量使用阶段 (1970 ~ 1983 年),

表 2 研究区域主要环境参数

Table 2 Environmental parameters at study region

参数	数值	文献	参数	数值	文献
大气面积/m ²	2.85 × 10 ¹⁰	[15]	底泥中扩散路径长度/m	0.005	[8]
水体面积/m ²	4.8 × 10 ⁹	[15]	降水速率/m·h ⁻¹	2 × 10 ⁻⁴	[17]
土壤面积/m ²	2.37 × 10 ¹⁰	[15]	干沉降速率/m·h ⁻¹	7.2	[8]
大气高度/m	1 000	[16]	清除率	20 000	[8]
水体深度/m	6	[16]	空气中分子扩散系数/m ² ·h ⁻¹	0.04	[8]
土壤厚度/m	0.2	[16]	水体中分子扩散系数/m ² ·h ⁻¹	3 × 10 ⁻⁷	[8]
底泥厚度/m	0.1	[16]	底泥中分子扩散系数/m ² ·h ⁻¹	2.5 × 10 ⁻⁶	[8]
悬浮颗粒沉降速率/m·h ⁻¹	4.6 × 10 ⁻⁷	[17]	沉积物沉降速率/m·h ⁻¹	4.8 × 10 ⁻⁷	[8]
水上空气侧 MTC/m·h ⁻¹	3	[17]	土壤中气相体积分数	0.2	[8]
水侧 MTC/m·h ⁻¹	0.03	[17]	土壤中水相体积分数	0.3	[8]
底泥上水侧 MTC/m·h ⁻¹	0.01	[17]	土壤中固定相体积分数	0.5	[8]
土壤中扩散路径长度/m	0.05	[8]	底泥中固定相体积分数	0.7	[8]

DDT 使用量为 228 t·a⁻¹, HCH 使用量为 477 t·a⁻¹; 1984 年后禁止使用阶段, 林丹, 灭蚊灵和三氯杀螨醇成为 DDT 和 HCH 新的排放源, 三氯杀螨醇年使用量为 14.4 t, 其中 *p, p'*-DDT 含量占 1.65% [21]. 按照 40% 进入大气表示为 T_{01h} , 60% 进入土壤表示为 T_{03h} [18].

1.2 温度对模型参数影响的校正

模型所需要的某些参数随环境温度变化较大, 例如 K_{AW} 、 K_{OC} 、亨利常数 (H)、降解速率常数等. 因此将模型进行如下的校正 [22, 23]:

$$K_{AW}(T) = K_{AW}(T_r) \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \quad (3)$$

$$K_{OC}(T) = K_{OC}(T_r) \cdot \exp\left[-\frac{\Delta U_{K_{OC}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \quad (4)$$

$$H(T) = H(T_r) \cdot \exp\left[-\frac{\Delta U_H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \quad (5)$$

式中, T_r 一般可以取 298 K; ΔH_V 是挥发焓 ($J \cdot mol^{-1}$); ΔU 是相转移能 ($J \cdot mol^{-1}$); R 是理想气体常数 [$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$]. 根据 Trouton 规则 [24] 得:

$$\Delta H_V = 84b_p \quad (6)$$

式中, b_p 为污染物在绝对温度下的沸点 (K).

降解速率常数:

$$K_{mi} = \frac{\ln(2)}{t_i} \quad (7)$$

式中, t_i 表示目标化合物在 i 相的降解反应半衰期 (h).

根据珠三角年平均温度, 得到温度随年份升高的平均速率为 $0.22^\circ C \cdot (10 a)^{-1}$ [25]. 由于该地区从

1952 年开始使用有机氯农药, 假设该年背景初始浓度为 0, 根据四阶 Runge-Kutta 法 [26], 用 Matlab® 2015b 编制相应的程序, 求得动态逸度模型的数值解, 结果和绘图分析用 Microsoft office 以及 SigmaPlot 处理.

1.3 敏感性和不确定性分析

模型的敏感性是通过计算输入参数的变化对模型输出结果影响程度得到的, 本研究对参数分别进行 $\pm 10\%$ 的变动, 根据公式 (8) 进行敏感性分析 [12]. 本文以 $C_s > 0.5$ 为筛选标准.

$$C_s = \text{Abs}\left(\frac{c_{1.1} - c_{0.9}}{0.2 \times c_{1.0}}\right) \quad (8)$$

式中, $c_{1.1}$ 、 $c_{1.0}$ 、 $c_{0.9}$ 分别为参数取值 1.1、1.0、0.9 倍时模型的响应浓度 ($mol \cdot m^{-3}$).

不确定性分析是利用蒙特卡罗检验来模拟所有输入参数在一定范围内变化对模型结果的影响. 检验重复 2 000 次, 通过输出结果来判断模型的不确定性 [27]. 通过对比 4 个介质的模拟浓度和实测值浓度来分析整体参数改变对模型的影响.

2 结果与讨论

2.1 浓度随时间变化趋势模拟

如图 2 所示, 在 1952 ~ 2030 年的 79 年间, 珠三角地区 *p, p'*-DDT 与 γ -HCH 的浓度变化主要分为 3 个阶段: 开始使用阶段 (1952 ~ 1969 年), 二者浓度呈缓慢上升趋势; 大量使用阶段 (1970 ~ 1983 年), 二者在各介质中的浓度呈显著上升趋势, 并在 1983 年达到最大值; 从 1984 年开始随着有机氯农药在全国范围内的禁止使用, 二者浓度逐渐减少, *p, p'*-DDT 在 21 世纪初趋于稳定, γ -HCH 在土壤和底泥中呈下降趋势. 与 1983 年最高浓度相比,

1985 年在气、水、土、底泥中 p, p' -DDT 的浓度分别下降了 80%、54%、45%、20%， γ -HCH 分别下降了 94%、88%、28%、60%，总体在土壤和底泥中浓度下降较慢，在大气和水体中下降较快。预测到 2030 年，在底泥和土壤中 p, p' -DDT 的浓度分别为 $8.72 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $6.07 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ； γ -HCH 的浓度分别为 $1.21 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $4.18 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ；OCPs 在珠三角地区各介质中的整体归趋与杭州、天津和兰州地区的模拟结果相似^[11, 12, 28]，由于排放量较大，故浓度较这些区域高 1~2 个数量级。

土壤中的 p, p' -DDT 浓度一直高于底泥的现象自 90 年代中后期开始发生改变，到 21 世纪初底泥中浓度开始高于土壤中，这一模拟结果较好地反映了实际， p, p' -DDT 是直接或间接施入到农田土壤，故其在土壤中浓度较高；之后随迁移过程自水进入底泥，而 p, p' -DDT 在底泥中降解或再悬浮的速率

低于其在土壤中降解、挥发等速率，因而更容易贮藏在底泥中，随着时间经过会出现拐点。 γ -HCH 在底泥和土壤中的降解速率相对 p, p' -DDT 的较慢，因此到 21 世纪后， γ -HCH 浓度整体还呈现下降的趋势。另外，导致 γ -HCH 及 p, p' -DDT 在土壤、底泥中分布差异的原因还可能是二者水溶度及蒸气压的不同^[29]，由于本研究区域处于年平均降雨量较大，大量 OCPs 会通过海陆交换作用以及地表径流汇入河流与海湾，而 p, p' -DDT 的水溶度极小（约为 γ -HCH 的 1/130），进入到水中的 p, p' -DDT 会趋于向沉积物与空气中迁移，由于沉积物对 p, p' -DDT 的容纳能力远大于空气，因此进入水中的 p, p' -DDT 更倾向于向沉积物迁移而导致沉积物储量不断增大^[30]。这也是 p, p' -DDT 在水中的浓度明显小于 γ -HCH 主要原因。而 γ -HCH 的蒸气压较 p, p' -DDT 大（大约为 p, p' -DDT 的 10 倍），因此 γ -HCH 较 p, p' -DDT 更容易进入大气中。

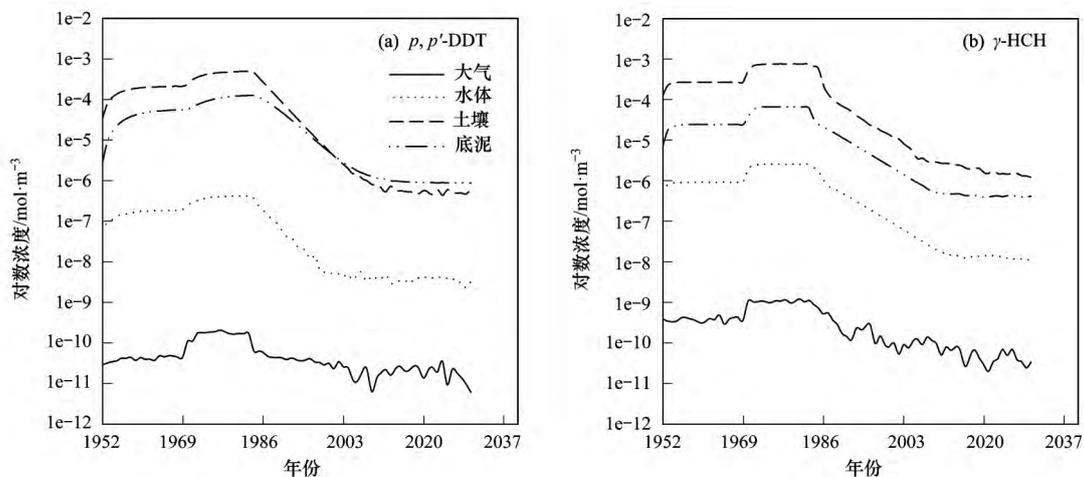


图 2 1952 年到 2030 年珠三角地区 p, p' -DDT 与 γ -HCH 在气、水、土、泥中的模拟浓度

Fig. 2 Simulated concentrations of p, p' -DDT and γ -HCH in air, water, soil, and sediment of the Pearl River Delta from 1952 to 2030

2.2 模拟值与实测值浓度的对比

考虑到温度的变化对迁移转化过程及其速率的影响，将温度这一参数由常数改为随时间变化的函数，对模型进行了校正。校正前后的输出结果与 2000 年以后的实测值如图 3 所示。可以看出，校正后的 p, p' -DDT 与 γ -HCH 的浓度模拟值在水、土、底泥中浓度比未经校正的模拟值浓度更接近实测值（水体实测值为 2001~2003 年的研究结果^[3, 31]；土壤实测值为 1999、2002、2005 和 2015 年^[6, 32~34]；底泥实测值 1996~1999^[35, 36]、2002 年^[37]），由于模拟浓度计算值代表的是整个研究区域的平均浓度，而实测值多来源于某个采样点的浓度，因此模拟值与实测值存在一定偏差，但均保持在可接受的

数量级范围内。由此可知，温度校正后的模拟能反映随着温度变化两种 OCPs 在各介质中迁移转化速率也随之变化的实际过程。通过利用长期气温数据归纳所得的温度变化规律对模型进行校正后，模拟值更加接近实测值。

虽然温度校正后的模拟值与实测值在各介质中的差距基本上都在可接受的一个数量级之内，但在大气环境中二者相差较大，可能因为有机氯农药在大气中的降解和平流过程较快，大气对其存储能力较弱，加之大气中有机氯农药排放源的数据也不准确，输入参数存在不确定性，因此误差容易变大。

2.3 参数的敏感性分析

经敏感性分析得 p, p' -DDT 和 γ -HCH 的结果相

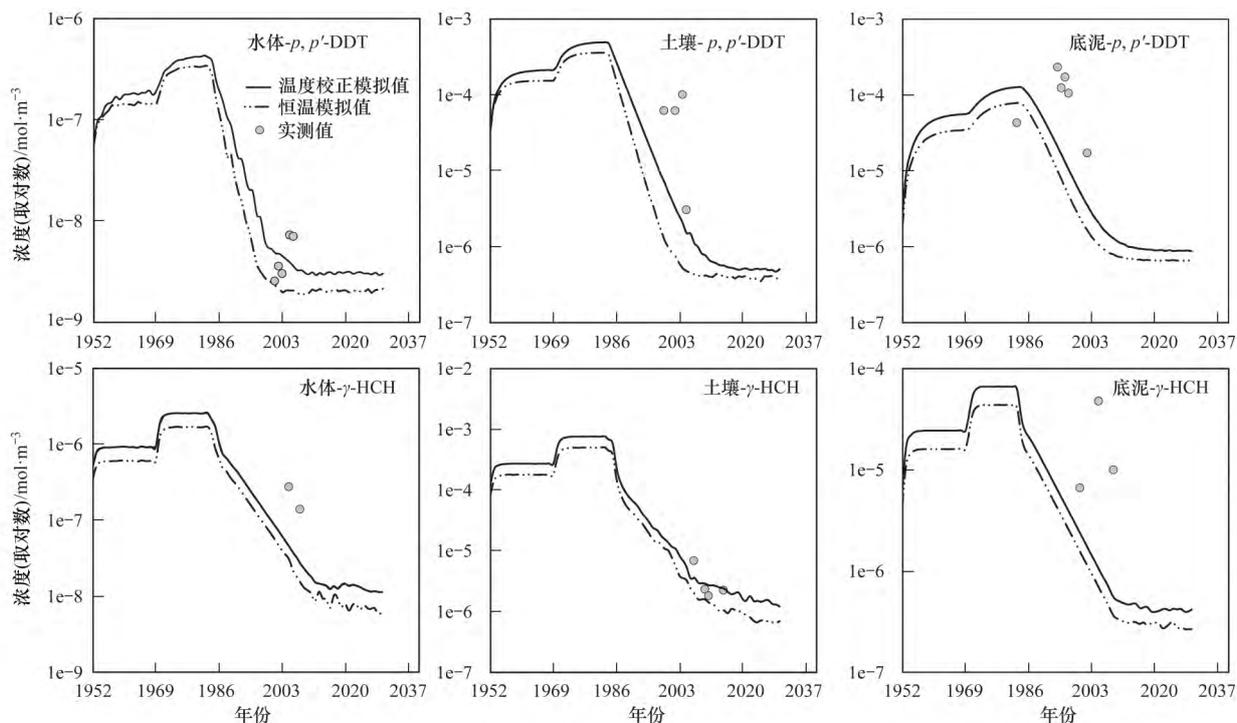


图3 p,p' -DDT 与 γ -HCH 在水、土、底泥中的温度校正模拟浓度与恒温模拟浓度以及实测值的对比

Fig. 3 Comparison of the measured concentrations of p,p' -DDT and γ -HCH in water, soil, and sediment, under adjusted temperature and constant temperature

似,故这里只以 p,p' -DDT 的敏感性分析结果为例说明. 分析结果显示在 p,p' -DDT 早期开始使用和大量使用时期,对模型浓度影响较大的主要是 p,p' -DDT 向大气、土壤环境中的排放量,温度, p,p' -DDT 在土壤或沉积物中有机碳相的吸着系数 K_{oc} , 土壤和底泥中的降解速率等,这与 Cao 等^[38] 在 2004 年的研究结果类似. 这个阶段模型的主要排放源输入就是农药的排放,对土壤和底泥, p,p' -DDT 的降解是主要的输出途径. 1983 年农药被禁止开始至 2030 年,对模拟结果影响大的主要参数为底泥的降解速率、土壤有机质含量和降解速率. 这一阶段虽然 p,p' -DDT 仍然有少量的排放,但对模型的影响较小. 值得注意的是,辛醇/水分配系数 K_{ow} 对研究区域的影响也很大,有机物的 K_{ow} 与水溶解度,生物富集系数以及沉积物,土壤的吸附系数都有很好的相关性,这使得 K_{ow} 成为评价有机污染物环境行为的一个重要的理化参数^[39]. 故在获取模型输入参数的过程中,应尽可能地收集准确的 K_{ow} 值,减少模拟结果与实际结果的差异^[30].

2.4 模型的不确定性分析

用 Matlab 进行 2 000 次蒙特卡罗检验,得到 p,p' -DDT 和 γ -HCH 在气、水、土、底泥这 4 个介质中浓度随时间变化的趋势,用半内四分位间距

(SIR) 来表示检验的结果,在 4 个介质内 p,p' -DDT 的 SIR 数量级分别为: 4.74 ~ 5.28、3.79 ~ 5.02、1.74 ~ 2.98、1.26 ~ 2.45,而 γ -HCH 在 4 个介质内的 SIR 的数量级分别为: 6.39 ~ 6.84、2.51 ~ 3.58、0.23 ~ 1.34、0.58 ~ 0.73. 可以看出二者在底泥的蒙特卡罗检验结果的 SIR 值最小、土壤的次之,说明整体参数的改变对底泥和土壤中 p,p' -DDT 和 γ -HCH 浓度的影响较小,大气的蒙特卡罗检验 SIR 值最大,水的 SIR 次之. 虽然敏感性分析结果中单个气象因素对模型结果影响不大,但 2 000 次的蒙特卡罗检验表明,整体参数的改变,气象参数的相互影响对模型输出结果有很大的影响. 因此,在后续的研究中应着重考虑温度、湿度、风速、光照等气象条件对模型造成的影响来提高模拟的准确度.

2.5 p,p' -DDT 与 γ -HCH 在各介质间的迁移转化规律和通量

图 4 显示了两种 OCPs 在 1952 ~ 1983 年和 1984 ~ 2030 年两个阶段迁移通量总量的情况. 在 1952 ~ 1983 年期间,由于 p,p' -DDT 的大量使用,外部来源主要以农业施用直接进入土壤和大气为主,整个环境介质间通量交换主要为气到土,气到水,土到水和水到底泥,共约占总交换通量的 97%. 1983 年停止使用以后,气、水平流输入变成

p, p' -DDT 的主要来源, 虽然整体趋势一致, 但通量交换的占比已有所改变, 气到土、水的交换通量都有所增大. 模型预测到 2030 年各介质中的迁移通量将降至 1983 年的 13%. γ -HCH 进入环境系统后, 在第一阶段主要的迁移途径为从土到水和大气, 再从水到底泥; 而在第二阶段, 主要从大气到土壤和水体. 由图 4 还可知, 两种 OCPs 从水体向大气的迁移通量都小于水体向底泥的迁移通量, 因此两者在底泥中的浓度都大于在土壤中的. 同时还可发现, 在大气相中, γ -HCH 从大气向土壤与水体的迁移通量均大于 p, p' -DDT, 说明 γ -HCH 更容易通过大气向土壤与水体迁移, 因此 γ -HCH 在土壤与水体的储量分布大于 p, p' -DDT. 由两种 OCPs 从土壤向水体的迁移通量远远大于土壤到大

气的迁移通量, 可知它们更倾向水迁移, 因此土壤中残留的农药以地表径流和漫灌进入水体的途径不容忽视.

在 OCPs 损失的途径上, 主要有大气平流输出、在土壤和大气中的降解. 从以上两种 OCPs 在环境中的迁移降解速率分析推测: 由于大气的流动性较强, 易将所携带的 OCPs 长距离输送而导致污染范围不断扩大, 对下风向的地区造成一定程度的污染; 土壤降解是 OCPs 在该区域环境中减少的重要途径; 大气中的 OCPs 可随着干湿沉降、扩散等过程进入到该区域水体、土壤及沉积物中.

在整个环境介质中 OCPs 呈现出由大气分别向土壤和水体、土壤向水体、水体向底泥传输, 并最终赋存在土壤和底泥中的规律.

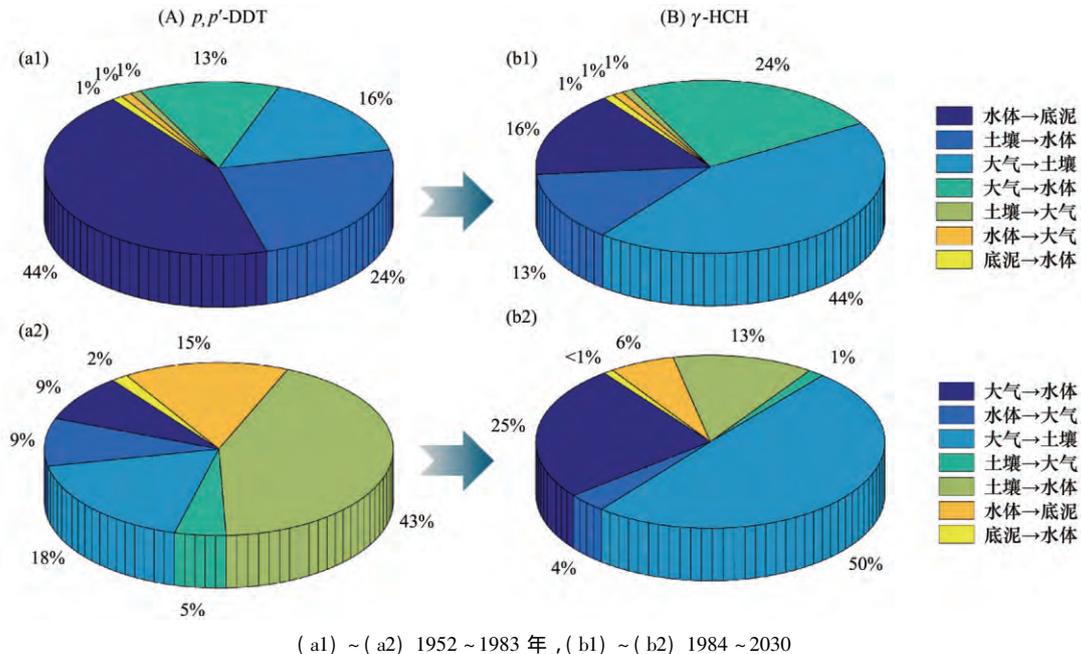


图 4 1952~1983 年与 1984~2030 年两阶段 p, p' -DDT 与 γ -HCH 在各环境相间迁移通量百分比变化

Fig. 4 Changes in the transfer flux percentages of p, p' -DDT and γ -HCH in various environmental compartments in two steps: 1952-1983 and 1984-2030

3 p, p' -DDT 与 γ -HCH 环境归趋的季节性变化

大量监测结果显示有机氯农药在环境中的浓度存在季节性差异, 并且通过参数敏感性分析发现温度是影响模型很重要的因素, 因此对季节性的变化特点的研究很重要. 由前文讨论得知土壤是有机氯农药重要的汇, 因此选择土壤相作为季节性变化考察对象. 选取 OCPs 的土-气交换通量 (N_{31})、土-气分配系数 (K_{sa}) 作为考察目标参数, 模拟它们在 2015 年随温度变化的情况. 珠三角温度变化范围来自 2015 年广东省气象局统计数据^[40], 年平均温度

为 22℃, 最低温度 12℃, 最高温度 29℃, 选取每月温度的平均值. 季节分为春: 3~5 月; 夏: 6~8 月; 秋: 9~11 月; 冬: 12 月~次年 2 月.

由图 5 所示, 两种 OCPs 土-气交换通量 (N_{31}) 从夏天到秋天逐渐升高, 显示出相似的季节变化趋势, 并且相对于温度最高的季节, 两种 OCPs 土-气交换通量最大值出现的季节有一明显的时间后滞. 这可能与温度最高的季节同时台风、降水也较明显, 从大气返回水和土壤的通量都增加, 使得该期间土-气交换通量 (N_{31}) 反而不是最大值. γ -HCH 由 $3.05 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{h})^{-1}$ 增加到 4.33×10^{-6}

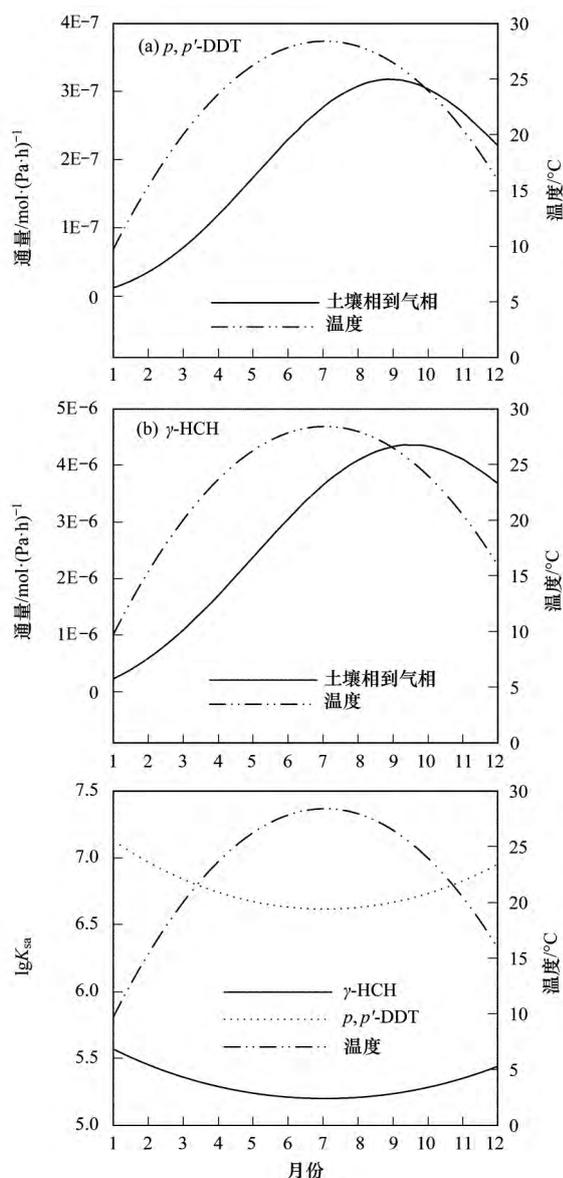


图5 p,p' -DDT 与 γ -HCH 土气交换通量(N_{31}) 及土气分配系数(K_{sa})的季节性变化

Fig. 5 Seasonal variations in the soil-air transfer fluxes (N_{31}) and soil/air partition coefficients (K_{sa}) of p,p' -DDT and γ -HCH

$\text{mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{h})^{-1}$; p,p' -DDT 由 $2.42 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{h})^{-1}$ 增加到 $3.18 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{h})^{-1}$. γ -HCH 和 p,p' -DDT 的 K_{sa} 变化趋势一致, 两者均与温度的变化呈负相关, 即温度的最大值与两者 OCPs 的 K_{sa} 最小值出现季节相一致, 反之也是; 且二者之间的 K_{sa} 值相差约一至二个数量级. Zhang 等^[41] 对我国浙江省农业土壤中 HCH 空间分布的研究表明, 土壤残留浓度与海拔高度和温度具有显著相关性, 同时表明温度对 HCHs 的土-气分配具有重要影响, 本研究的模拟结果也揭示了土壤残留浓度与温度密切相关的规律.

总体上看, 全年温度差异变化对目标 OCPs 的通气变化会产生较大的影响, 因而可能带来的污染物的环境效应变化. 在温度相对较高时, p,p' -DDT 和 γ -HCH 更容易挥发重新释放进入环境中进行二次分配.

4 结论

随时间和气温变化的 IV 级环境多介质逸度模型模拟结果更贴近实测值; p,p' -DDT 与 γ -HCH 的排放量、 K_{oc} 、 K_{ow} 、土壤和底泥中的降解速率和温度是模型主要的敏感性参数; 整体参数的相互影响对大气输出结果最大, 对底泥的影响最小. 模拟两种 OCPs 在气、水、土、泥介质中的归趋结果显示土壤和底泥是 p,p' -DDT 与 γ -HCH 主要的汇; 两种 OCPs 在环境中的变化动态都存在季节性差异, 通过对参数的优化, 可进一步对有机氯农药在大气-土壤系统传输、迁移及转化机制方面进行深入研究.

参考文献:

- [1] Fang Y Y, Nie Z Q, Die Q Q, *et al.* Organochlorine pesticides in soil, air, and vegetation at and around a contaminated site in southwestern China: Concentration, transmission, and risk evaluation [J]. *Chemosphere*, 2017, **178**: 340-349.
- [2] Zhang G, Parker A, House A, *et al.* Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (17): 3671-3677.
- [3] 杨清书, 麦碧娴, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2004, **25** (2): 150-156. Yang Q S, Mai B X, Fu J M, *et al.* Spatial and temporal distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface water from the Pearl River Artery Estuary [J]. *Environmental Science*, 2004, **25** (2): 150-156.
- [4] 田海珍, 王玲, 高丽荣, 等. 珠江表层沉积物中有机氯农药含量及分布 [J]. *环境化学*, 2013, **32** (2): 225-231. Tian H Z, Wang L, Gao L R, *et al.* Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the surface sediments of Zhujiang River [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32** (2): 225-231.
- [5] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, *et al.* Assessing the effects of urbanization on the environment with soil legacy and current-use insecticides: a case study in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **514**: 409-417.
- [6] 窦磊, 杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (8): 2954-2963. Dou L, Yang G Y. Distribution Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Pearl River Delta economic zone [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (8): 2954-2963.
- [7] Mackay D. Multimedia environmental models: the fugacity approach (2nd ed.) [M]. Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis, 2001.
- [8] Earnshaw M R, Jones K C, Sweetman A J. A first European

- scale multimedia fate modelling of BDE-209 from 1970 to 2020 [J]. *Environment International*, 2015, **74**: 71-81.
- [9] Hughes L, Mackay D, Powell D E, *et al.* An updated state of the science EQC model for evaluating chemical fate in the environment: application to D5 (decamethylcyclotrisiloxane) [J]. *Chemosphere*, 2012, **87**(2): 118-124.
- [10] Domínguez-Morueco N, Diamond M L, Sierra J, *et al.* Application of the Multimedia Urban Model to estimate the emissions and environmental fate of PAHs in Tarragona County, Catalonia, Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1622-1629.
- [11] Cao H Y, Liang T, Tao S, *et al.* Simulating the temporal changes of OCP pollution in Hangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(7): 1335-1345.
- [12] Tao S, Yang Y, Cao H Y, *et al.* Modeling the dynamic changes in concentrations of γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH) in Tianjin region from 1953 to 2020 [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **139**(1): 183-193.
- [13] Zhu Y, Price O R, Tao S, *et al.* A new multimedia contaminant fate model for China: how important are environmental parameters in influencing chemical persistence and long-range transport potential? [J]. *Environment International*, 2014, **69**: 18-27.
- [14] 薛南冬, 陈宣宇, 杨兵, 等. 应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4326-4332.
- Xue N D, Chen X Y, Yang B, *et al.* Transfer and fate of polybrominated diphenyl ethers in an electrical equipment dismantling area using a multimedia fugacity model [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4326-4332.
- [15] Zhang K, Wei Y L, Zeng E Y. A review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 1093-1110.
- [16] 曹红英, 梁涛, 陶澍. 北京地区 50 多年来有机氯农药迁移与残留的动态模拟与预测 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(10): 980-988.
- Cao H Y, Liang T, Tao S. Simulating the transfer and fate of hexachlorocyclohexane in recent 50 years in Beijing, China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, **48**(12): 2203-2213.
- [17] 田慧, 郭强, 毛潇萱, 等. 广州地区典型多溴联苯醚迁移和归趋行为模拟 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(3): 758-765.
- Tian H, Guo Q, Mao X X, *et al.* Simulating the transfer and fate of typical PBDEs in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(3): 758-765.
- [18] Ao J T, Chen J W, Tian F L, *et al.* Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River basin, China [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(3): 370-376.
- [19] Li Y F, Cai D J, Singh A. Technical hexachlorocyclohexane use trends in china and their impact on the environment [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, **35**(4): 688-697.
- [20] Beyer A, Mackay D, Matthies M, *et al.* Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(4): 699-703.
- [21] Zhang G, Li X D, Mai B X, *et al.* Chapter 6 sources and occurrence of persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China [J]. *Developments in Environmental Science*, 2007, **7**: 289-311.
- [22] Paraiba L C, Bru R, Carrasco J M. Level IV fugacity model depending on temperature by a periodic control system [J]. *Ecological Modelling*, 2002, **147**(3): 221-232.
- [23] Kim J, Powell D E, Hughes L, *et al.* Uncertainty analysis using a fugacity-based multimedia mass-balance model: application of the updated EQC model to decamethylcyclotrisiloxane (D5) [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(5): 819-829.
- [24] Mackay D, Paterson S, Schroeder W H. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, **20**(8): 810-816.
- [25] 陈静林, 杜尧东, 孙卫国. 城市化进程对珠江三角洲地区气温变化的影响 [J]. *气候变化研究进展*, 2013, **9**(2): 123-131.
- Chen J L, Du Y D, Sun W G. Impact of urbanization on air temperature change in Pearl River Delta [J]. *Progressus Inquisitiones DE Mutatione Climatis*, 2013, **9**(2): 123-131.
- [26] 敖江婷. IV 级逸度模型对典型有机污染物环境行为的动态模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [27] Liu C, Bennett D H, Kastenber W E, *et al.* A multimedia, multiple pathway exposure assessment of atrazine: fate, transport and uncertainty analysis [J]. *Reliability Engineering & System Safety*, 1999, **63**(2): 169-184.
- [28] Dong J Y, Wang S G, Shang K. Simulation of the long-term transfer and fate of DDT in Lanzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(4): 529-535.
- [29] 薛源, 杨永亮, 万奎元, 等. 沈阳市细河周边农田土壤和大气中有机氯农药和多氯联苯初步研究 [J]. *岩矿测试*, 2011, **30**(1): 27-32.
- Xue Y, Yang Y L, Wan K Y, *et al.* Preliminary study on distribution of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils and atmosphere along the Xihe River in Shenyang City [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, **30**(1): 27-32.
- [30] 张晓涛, 陆愈实, 杨丹. 福建泉州湾有机氯农药的多介质迁移与归趋 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(7): 2146-2153.
- Zhang X T, Lu Y S, Yang D. Simulating the transfer and fate of OCPs in Quanzhou Bay [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(7): 2146-2153.
- [31] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**(11-12): 1102-1115.
- [32] Chen L G, Ran Y, Xing B S, *et al.* Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(7): 879-890.
- [33] Li J, Zhang G, Qi S H, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **372**(1): 215-224.
- [34] 章海波, 骆永明, 滕应, 等. 珠江三角洲地区典型类型土壤中 DDT 残留及其潜在风险 [J]. *土壤*, 2006, **38**(5): 547-

- 551.
- Zhang H B , Luo Y M , Teng Y , *et al.* DDT residual in the typical soil types of Pearl River Delta Region and its potential risk [J]. *Soil* , 2006 , **38**(5) : 547-551.
- [35] Hong H S , Chen W Q , Xu L , *et al.* Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 1999 , **39**(1-12) : 376-382.
- [36] Kong K Y , Cheung K C , Wong C K C , *et al.* The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fishponds of the Pearl River delta , South China [J]. *Water Research* , 2005 , **39**(9) : 1831-1843.
- [37] Mai B X , Fu J M , Sheng G Y , *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta , China [J]. *Environmental Pollution* , 2002 , **117**(3) : 457-474.
- [38] Cao H Y , Tao S , Xu F L , *et al.* Multimedia fate model for hexachlorocyclohexane in Tianjin , China [J]. *Environmental Science & Technology* , 2004 , **38**(7) : 2126-2132.
- [39] 隆兴兴 , 牛军峰 , 史姝琼. 邻苯二甲酸酯类化合物正辛醇-水分配系数的 QSPR 研究 [J]. *环境科学* , 2006 , **27**(11) : 2318-2322.
- Long X X , Niu J F , Shi S Q. Research on quantitative structure-property relationships for *n*-octanol/water partition coefficients of phthalic acid esters [J]. *Environmental Science* , 2006 , **27**(11) : 2318-2322.
- [40] 广东省气象局. 广东省气象概况统计数据 [M]. <http://www.gmmc.gov.cn/qxgk/tjsj/> , 2015.
- [41] Zhang A P , Liu W P , Yuan H J , *et al.* Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang province , China , and correlations with elevation and temperature [J]. *Environmental Science & Technology* , 2011 , **45**(15) : 6303-6308.