

HCHs 在海河干流沉积物/水间迁移行为研究

张 玄^{1,2}, 迟 杰¹

(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,河北 保定 071000)

摘 要:于 2007 年 8 月至 2008 年 3 月对海河干流表层水和沉积物中六六六(HCHs)污染状况进行了采样调查。结果表明,海河干流水体中 HCHs 含量为 $4.02\sim 25.29\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 $12.94\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),表层沉积物中 HCHs 含量为 $2.77\sim 5.96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $4.25\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),表层水和表层沉积物中 HCHs 的主要成分均为 β -HCH。以 γ -HCH 为例,利用稳态非平衡逸度模型计算了 γ -HCH 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 HCHs 在沉积物/水间迁移过程的主要因素。

关键词:HCHs;海河干流;逸度模型;沉积物;表层水

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)05-0984-05

Transport of HCHs Between Sediment and Water in the Mainstream of Haihe River

ZHANG Xuan^{1,2}, CHI Jie¹

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

Abstract: Hexachlorocyclohexane isomers (HCHs) concentrations in surface water and sediment were measured from August 2007 to March 2008 in the mainstream of Haihe River. The results showed that HCHs concentrations ranged from 4.02 to $25.29\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (mean $12.94\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) in surface water, and from 2.77 to $5.96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (mean $4.25\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) in sediment. The dominant HCHs form in surface water and sediment was found to be β -HCH. A steady state fugacity model (sediment-water exchange model) was established and successfully applied to the field data for γ -HCH in Haihe River. The parameter sensitivity analysis showed that sediment-water exchange of γ -HCH was mainly influenced by biodegradation rate constant, suspended particle-water partition coefficient and particle settling flux.

Keywords: HCHs; mainstream of Haihe River; fugacity model; sediment; surface water

疏水性有机化合物(HOCs),例如六六六(HCHs),具有很强的亲脂性^[1],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 HOCs 这类有机污染物的“汇”。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,沉积物又成为二次污染“源”。因此,有必要研究 HOCs 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。研究表明,HOCs 由水体向沉积物中的沉降通量受颗粒有机质沉降的控制,沉积物中 HOCs 含量与沉积物中有机质含量具较好的正

相关关系^[2-3];溶解氧、温度、沉积物有机质含量及粒径都对沉积物中污染物的释放产生影响^[4-5]。但是,对于影响这类污染物在沉积物/水间迁移过程的主控因素目前尚不清楚。

HCHs 是一类毒性很强的有机氯农药,曾在我国被广泛使用。虽然我国从 1983 年起已禁止生产和使用这类有机氯农药,但由于其具有难降解、累积性、生物毒性等特点,备受人们关注。天津是我国 HCH 生产和使用的主要地区,已受到 HCH 严重污染^[6]。海河干流流经天津,水体污染严重。本研究于 2007 年 8 月至 2008 年 3 月采集海河干流水体和表层沉积物样品,对 HCHs (包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)含量进行测定;通过建立稳态非平衡逸度模型以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。

收稿日期:2008-08-31

基金项目:国家自然科学基金(20677042,20777052)

作者简介:张 玄(1984—),男,硕士研究生,主要研究方向为污染生态化学。E-mail:z-xuan@163.com

通讯作者:迟 杰 E-mail:cjiejchi@yahoo.com

1 材料与方法

1.1 样品采集

由于海河干流的污染物主要由上流排入,因此海河干流市区段的污染最为严重^[7]。本研究采样点设于海河干流天津市区段(图1),采样河段长度约为16 km,平均水深4 m。S1采样点位于子牙河、北运河以及新开河的交汇处,是海河干流的起点,S2采样点为南运河与海河干流的交汇处,S4采样点位于天津市区的边缘处,S3位于S2和S4的中间位置。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。

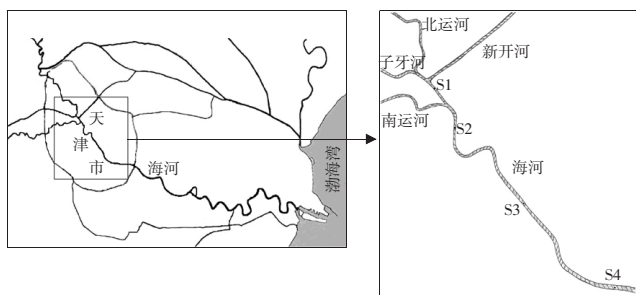


图1 采样点分布图

Figure 1 Map of sampling sites

1.2 样品分析

取500 mL水样,用25 mL正己烷分别萃取2次,每次振荡10 min,合并萃取液。将萃取液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)50 mL洗脱,洗脱液用柔和的氮气吹干,定容至0.1 mL,气相色谱分析测定。

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)25 mL,超声萃取15 min,4000 r·min⁻¹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)50 mL洗脱,洗脱液用柔和的氮气流吹脱,定容至0.5 mL,气相色谱分析测定。

Agilent6890N型气相色谱仪,μ-ECD;色谱柱为Agilent DB-35ms气相毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度250℃;检测器温度300℃;N₂

流量1.5 mL·min⁻¹,不分流;进样量1 μL;程序升温:160℃(0.5 min)→15℃·min⁻¹→230℃→10℃·min⁻¹→275℃(3 min)。采用外标法峰面积定量,根据色谱峰面积计算HCHs的浓度,HCHs标准曲线的相关系数均高于0.999。HCHs在水和沉积物中回收率分别为88%~102%和85%~110%。

1.3 逸度模型

逸度(*f*)这一概念最早是由Lewis于1901年提出作为各相间的一种平衡标准。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。

本文为了研究沉积物/水间HCHs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几个迁移转化过程: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下式:

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

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; V_s 为沉积物的体积; 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HCHs的浓度基本稳定,可以认为HCHs在海河干流沉积物中呈稳态,即 $df/dt = 0$ 。此外,污染物的摩尔浓度 $C = Zf$,将这两个关系式代入方程(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 的计算公式代入方程(2)并化简可以得到:

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

2 结果与讨论

2.1 HCHs的时空分布

海河干流表层水样和沉积物中均有HCHs的检

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	$Z_s = K_{ow} \rho_s / H$	K_{ow} :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

出,样品中 HCHs 的时空分布如图 2 和图 3 所示。水样中 HCHs 浓度为 4.02~25.29 ng·L⁻¹ (平均值 12.94 ng·L⁻¹),表层沉积物中 HCHs 含量为 2.77~5.96 ng·g⁻¹ (平均值 4.25 ng·g⁻¹)。与部分国内外水体相比^[8-11],海河干流水体 HCHs 浓度处于相对较低水平,沉积物中 HCHs 浓度居中。

图 2 显示 8 月 28 日海河干流水样中 HCHs 含量高于其他两次采样,这可能与海河 8 月下旬补水有关。补水期间,携带有 HCHs 残留物的水流入海河干流,使水体污染物浓度升高。

图 3 显示海河干流沉积物中 HCHs 含量的时空变化趋势不太明显,将海河干流沉积物中 HCHs 的含量与 TOC 含量进行相关性分析发现,沉积物中 HCHs 含量与 TOC 含量呈较好的相关性 ($R^2 = 0.658\ 6, n = 12, P = 0.000\ 0$;图 4),表明 TOC 含量对 HCHs 在沉积物中的分布起着重要的作用。Yang 等^[7]于 2003 年监测了海河干流沉积物中 HCHs 含量,S2 点 HCHs 含量的平均值为 18.90 ng·g⁻¹,显著高于本研究的监测结果(平均值 4.49 ng·g⁻¹),说明海河干流沉积物中 HCHs 含量通过生物降解等自净作用以及 HCHs 的使用和排放减少而明显降低。

2.2 HCHs 的组成特征

海河干流表层水和沉积物中 HCHs 的组成特征如图 5 和图 6 所示。海河干流表层水样 HCHs 中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 的平均百分含量分别为 15.9%、51.6%、9.1%和 23.4%,表层沉积物 HCHs 中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 的平均百分含

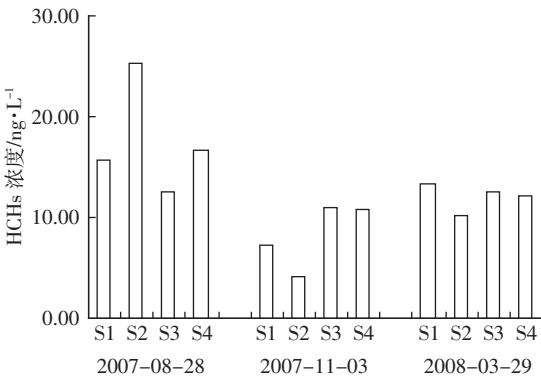


图 2 表层水中 HCHs 的时空分布

Figure 2 Distribution of HCHs in surface water

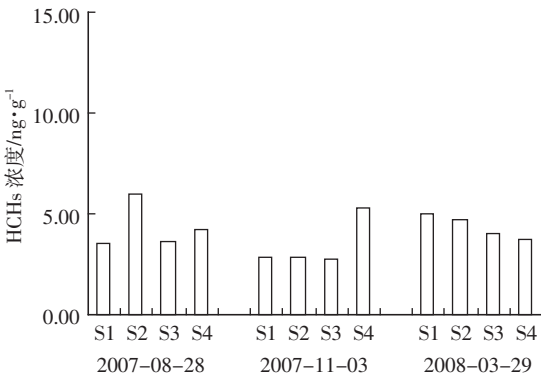


图 3 沉积物中 HCHs 的时空分布

Figure 3 Distribution of HCHs in sediment

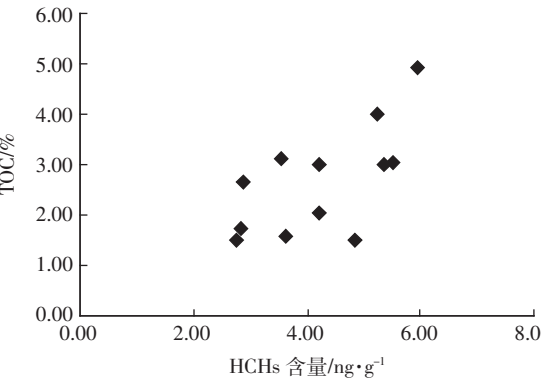


图 4 表层沉积物中 HCHs 含量与 TOC 的关系

Figure 4 Correlation between TOC and HCHs in sediments

量分别为 21.3%、50.1%、23.1%、5.6%,海河干流表层水和沉积物中 HCHs 的主要成分均是 β -HCH。研究表明^[1], β -HCH 的抗生物降解能力最强,是环境中最稳定和最难降解的 HCHs 异构体,其他异构体在环境中长期存在情况下会转型成 β -HCH 以达到最稳定状态,HCHs 在环境中存在越久,该化合物的比例就会越高。可以推论,HCHs 污染物可能主要来自农田土壤的残留。

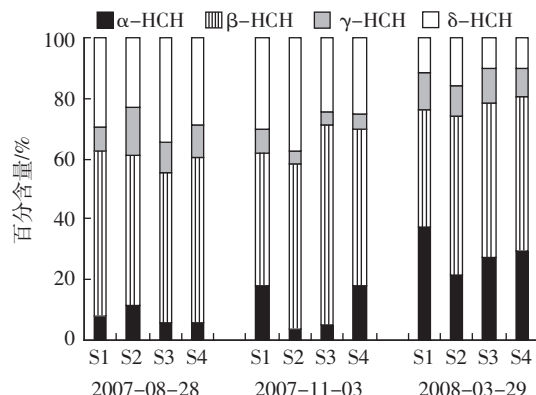


图5 表层水中 HCHs 的组成特征

Figure 5 Composition of HCHs in surface water

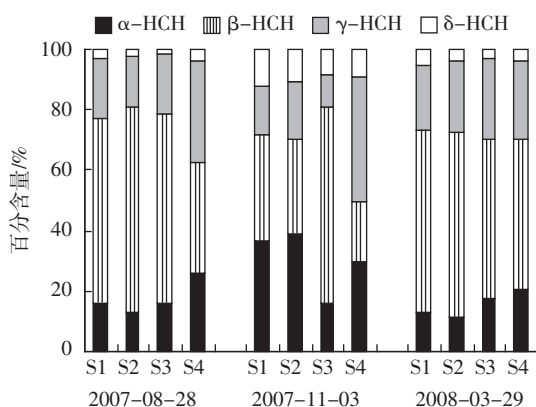


图6 沉积物中 HCHs 的组成特征

Figure 6 Composition of HCHs in sediment

2.3 模型应用

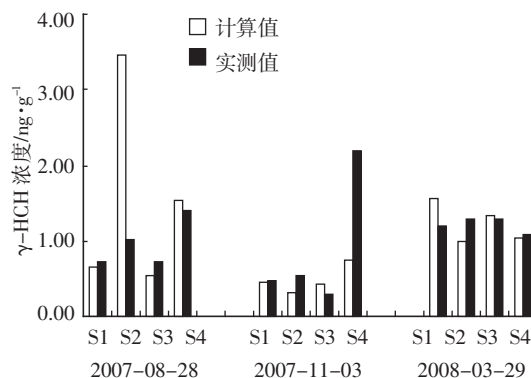
γ -HCH 是六六六中的有效成分,在林丹粉中含量达 99%以上。本研究以 γ -HCH 为例,对 γ -HCH 在海河干流沉积物水间迁移过程进行模型计算。

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^[2],分别为 $0.25\sim 3.75\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $9.1\sim 36.4\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $4.46\times 10^{-6}\text{ h}^{-1}$ 和 $(1.13\sim 5.14)\times 10^{-7}\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。还有一些参数获得比较困难,如 K_r ,选取公式计算的方法^[13],数值为 $1.58\times 10^{-4}\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。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,即 $v_b=1.14\times 10^{-7}\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$,根据 v_p 和 v_b 的值可以推出沉积物再悬浮的速度 $v_r=1.65\times 10^{-7}\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 。将模型参数代入方程(3)得到模型计算结果。

图 7 比较了 γ -HCH 在沉积物中含量的模型计算值与实测值。由图 7 可见, γ -HCH 的计算值与实测值之间相差最大不超过 3 倍,吻合很好,预测结果比较可信。

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

图7 沉积物中 γ -HCH 的实测值与模型计算值Figure 7 Field sampling data and model predict of γ -HCH in sediment

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:

$$SC_i = (\Delta Y_i / Y_i) / (\Delta X_i / X_i) \quad (4)$$

通过对模型参数进行灵敏度分析发现,沉积物中 HCHs 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

在海河干流表层水和沉积物样品中均有 HCHs 检出,海河干流水体中 HCHs 含量为 $4.02\sim 25.29\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 $12.94\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),表层沉积物中 HCHs 含量为 $2.77\sim 5.96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $4.25\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),表层水和表层沉积物中 HCHs 的主要成分均为 β -HCH。与部分国内外水体相比,海河干流水体污染程度较轻,沉积物污染程度属中等水平。

以 γ -HCH 为例,利用稳态非平衡逸度模型计算了 γ -HCH 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,计算值与实测值吻合很好。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 HCHs 在沉积物水间迁移过程的主要因素。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Colombo J C, Cappelletti N, Laschi J, et al. Sources, vertical fluxes, and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Rio

- de la Plata Estuary, Argentina[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:8227–8234.
- [3] Chi J, Wang Q Y, Huang J J, et al. Sedimentation and seasonal variation of hexachlorocyclohexanes in sediments in a eutrophic lake, China[J]. *Journal of Environ Sci Health, Part B*, 2008, 43:611–616.
- [4] 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.
- [5] 丁 辉, 王胜强, 孙津生, 等. 海河干流底泥中六氯苯残留及释放规律[J]. 环境科学, 2006, 27:533–537.
DING Hui, WANG Sheng-qiang, SUN Jin-sheng, et al. HCB residue and desorption kinetics of HCB in sediments from Haihe River main branch[J]. *Environmental Science*, 2006, 27:533–537.
- [6] Gong Z M, Xu L, Dawson R, et al. Residues of hexachlorocyclohexane isomers and their distribution characteristics in soils in the Tianjin area, China[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, 46:432–437.
- [7] 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.
- [8] 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, 52:1423–1430.
- [9] Perez –Ruzafa A, Navarro S, Barba A, et al. Presence of pesticides throughout trophic compartments of the food web in the Mar Menor Lagoon (SE Spain) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40:140–151.
- [10] Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137:68–75.
- [11] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114:207–213.
- [12] 张 玄. 海河干流水域有机氯农药的分布与归趋[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2008.
Zhang Xuan. The distribution and fate of organochlorine pesticides in mainstream of Haihe River[D]. Tianjin:Tianjin University Master Degree Thesis, 2008.
- [13] 刘振宇, 杨凤林, 张晓红, 等. 河流环境持久性有机污染物归宿的动态逸度模型[J]. 环境科学, 2006, 27:121–125.
LIU Zhen-yu, YANG Feng-lin, ZHANG Xiao-hong, et al. Dynamic fugacity model for describing the fate of persistent organic pollutants in the river[J]. *Environmental Science*, 2006, 27:121–125.