

多介质环境模型研究太湖藻类生物量对 POPs 的影响

刘信安, 吴方国

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 本文以太湖为研究对象,应用逸度方法研究不同藻类生物量对 p,p'-DDT、六氯苯和六六六在太湖沉积相和水相中分布的影响。计算中选取多介质环境模型中的 Level III 模型,并把该模型中悬浮相中的藻类分离出来作为一个生物相。计算结果能真实反映 POPs 在太湖中的分布。藻类生物量的变化对太湖中 POPs 在水相和沉积相的分布影响非常大。通过对计算结果的分析,得出除去太湖水团中的 POPs 的最佳时机是每次藻华后藻类大量死亡时。

关键词: 环境化学; Level III 模型; 藻类生物量; 太湖; POPs

中图分类号: X131 **文献标识码:** A

0 引言

水库与湖泊的有机污染特别是 POPs (持久性有机污染物) 污染是导致水质恶化的主要环境因素之一。长期以来,人们都把研究重点放在水体营养盐浓度、温度、光照强度和污染物等对藻类生长的影响上,而对已存在污染的湖泊水环境中藻类对污染物的影响研究较少。在藻类对污染物影响的研究中,生物稀释假说认为:生物量的增加使污染物得到稀释,并由此减少污染暴露^[1]。一些研究者支持这种理论,并认为水体中生物生产力的增加可以降低水生生物区域中 POPs 的浓度^[2-3]。Dachs 和 Eisenreich 等人的研究表明,浮游植物的生长对空气、水及浮游植物间 PCB 的转换起着重要作用,藻类的组成、藻类生物量及藻类的生长率均能导致 PCB 的富集和迁移^[4]。

研究湖泊中藻类对有机污染物的影响,对揭示湖泊污染过程的内在规律,为水库和湖泊水环境安全的调控工程提供有参考价值的理论依据,同时为更全面和合理地描述湖泊水体中藻类与 POPs 之间相互影响的关系和规律都具有十分重要的意义。太湖是一个大型浅水湖泊。有机污染是导致太湖水质恶化的主要原因之一。许多 POPs 虽然在 19 世纪 80 年代已经开始停止使用,但在 2000 年太湖水体中仍有检出;所以本文把太湖作为研究对象。Level III 模型是 Mackay 等人建立的多介质环境逸度模型的一种,由于 Level III 模型考虑因素比较全面,所需参数容易获得,模拟结果与实际情况更接近,所以选用 Level III 模型来研究藻类的生物量的变化对 p,p'-DDT、六氯苯和六六六的影响。

1 太湖环境参数

本文主要计算太湖水相和沉积相中 POPs 的分布。由于 Level III 模型中未把生物相(主要是藻类)作为单独的一个相,而是包含在悬浮物中,所以有必要把生物相分离出来讨论藻类对 POPs 的影响。Level III 所需太湖环境参数见表 1、2 和 3。

在表 1 中,太湖水域面积约为 $2.34 \times 10^9 \text{ m}^2$,平均深度为 1.89 m ^[5,6],相应的空气面积取为水域面积的 10 倍,深度取为

1 000 m,沉积物一般取表面层 0.1 m。

表 1 太湖体积参数

Table 1 Volume parameters of Taihu Lake

相	面积 / m^2	深度 / m
空气	$2.34\text{E}+10$	1 000
水	$2.34\text{E}+09$	1.89
土壤	$2.34\text{E}+10$	0
沉积物	$2.34\text{E}+09$	0.1

表 2 体积分数

Table 2 Volume fraction

项 目	体积分数	
空气中	气溶胶 *	$2\text{E}-11$
水体中	悬浮物	$7.25\text{E}-07$
	鱼	$5.4\text{E}-05$
土壤中	空气 *	0.2
	水 *	0.3
	固体 *	0.5
沉积物	水 *	0.8
	固体 *	0.2

注:加 * 的项取 Level III 的默认值。

在表 2 中,悬浮物在水体中的体积分数 7.255×10^{-7} 由太湖平均悬浮物量 42 mg/L ^[7] 算得,鱼类所占体积分数 5.4×10^{-5} 由文献[8]中太湖底栖动物 19 世纪 60-90 年代的生物量平均值计算得到。

表 3 传递速率

Table 3 Transport velocities m/h

参 数	数 值
空气侧传质系数 *	5
水侧传质系数 *	0.05
降雨量	$1.3\text{E}-4$
气溶胶干沉降速率 *	10
土壤、空气相间传质系数	0



续表 3

土壤、水相间传质系数*	0.000 1
沉积物沉降速率	1.66E-07
沉积物再悬浮速率	6.6E-08
土壤中水的流失速率*	0.000 05
土壤中固体流失速率*	1E-08

注:加*的项取 Level III 的默认值。

在表 3 中,降雨量 1.3×10^{-1} m/h 由太湖年平均降雨量 1 140 mm^[6]算得。沉积物沉降速率 1.66×10^{-7} m/h 和再悬浮速率 6.6×10^{-8} m/h 由东太湖 1955—1982 年平均沉积速率 1.44 mm/a^[10]算得。

在 LEVEL III 模型中,悬浮物相由藻类、泥沙和其他有机碎屑等组成。太湖悬浮相有机碳含量 OC 可以用如下公式近似计算。

$$OC = \frac{A \times 0.1 \times 0.6 + B \times 0.6 \times POC}{0.1A + B \times 0.6} \quad (1)$$

式中 A 为藻类生物量,mg/L;B 为除藻类外的悬浮物含量,mg/L;POC 为悬浮物中除藻类外的有机碳含量。

2 藻类生物量变化对 POPs 分布的影响

2.1 Level III 模型简介

Level III 模型由 Mackay 等人建立,并由 CEMC (Canadian Environmental Modelling Centre, 加拿大环境建模中心)采用 VB 语言编写了相应计算程序,目的在于解析和计算化学物质在水体中的变化。模型建立在质量守恒、水体混和均匀及稳定态假设基础上。通过定义一系列 Z 值(逸度容量)、D 值(迁移、转化参数),用逸度作为平衡判据,对水体相、沉积物相、空气相和土壤相分别建立质量平衡方程,计算出各自的逸度 f,再通过 $C = fZ$ 得出污染物在各个相中的浓度。

Z 值和 D 值是模型定义的两个重要参数。Z 称为某相的逸度容量,不同相有不同的 Z 值。它反映了某相吸收物质的能力。Z 值较大时,体系吸收物质后,相应的逸度增加不大,物质倾向于保留在该相中。反之,则倾向于逸出体系。D 称为该过程的传输参数,单位为 mol/(Pa·h),每个 D 对应一个过程。当与逸度相乘后得到过程的传输通量 N(单位为 mol/h, $N = Df$)。D 值的大小反映了该过程质量传输的快慢,D 值越大传输速率就越快。多介质模型考虑的过程主要有平流(流动)、化学反应、扩散、质量传输和生长稀释等过程。Level III 模型主要考虑空气、水、土壤和沉积物 4 个相。每一相的质量平衡方程如下。

空气(用 1 表示)

$$E_1 + G_{A1}C_{B1} + f_2D_{21} + f_3(D_{12} + D_{13} + D_{R1} + D_{A1}) = f_1D_{11} \quad (2)$$

水(用 2 表示)

$$E_2 + G_{A2}C_{B2} + f_1D_{12} + f_3D_{32} + f_4D_{42} = f_2(D_{21} + D_{24} + D_{R2} + D_{A2}) = f_2D_{22} \quad (3)$$

土壤(用 3 表示)

$$E_3 + f_1D_{13} = f_3(D_{31} + D_{32} + D_{R3}) = f_3D_{33} \quad (4)$$

沉积物(用 4 表示)

$$E_4 + f_2D_{24} = f_4(D_{42} + D_{R4} + D_{A4}) = f_4D_{44} \quad (5)$$

在每种情况下, E_i 是排放速度, mol/h; G_{Ai} 是平流流速, m³/h;

C_{Bi} 是流入流体的浓度, mol/m³; D_{Ri} 是反应速率 D 值; D_{Ai} 是平流速度 D 值; D_{Ti} 是介质 i 中所有损失 D 值的总和; 沉积物的掩埋和空气向平流层的传输可作为一个平流过程或准化学过程。

这 4 个方程包含 4 个未知数(逸度),所以可解。经过代数变换可得出下列式子

$$f_2 = (I_2 + J_1J_3/J_2 + I_3D_{32}/D_{13} - I_1D_{12}/D_{11}) / (D_{12} - J_2J_1/J_3 - D_{21}D_{12}/D_{11}) \quad (6)$$

$$f_1 = (J_1 + f_2J_2)/J_3 \quad (7)$$

$$f_3 = (I_3 + f_1D_{13})/D_{13} \quad (8)$$

$$f_4 = (I_4 + f_2D_{24})/D_{T4} \quad (9)$$

其中

$$J_1 = I_1/D_{11} + I_3D_{31}/(D_{11}D_{13}) \quad (10)$$

$$J_2 = D_{21}/D_{11} \quad (11)$$

$$J_3 = 1 - D_{11}D_{13}/(D_{11}D_{13}) \quad (12)$$

$$J_4 = D_{12} - D_{32}D_{13}/D_{T3} \quad (13)$$

并且

$$I_i = E_i - G_{Ai}C_{Bi} \quad (14)$$

即,排放进入和平流输入每一种介质中的化学物质的总量。

2.2 不同藻类生物量时太湖中 p,p'-DDT 的分布

p,p'-DDT 各个不同相中半衰期如表 4 所示。

表 4 p,p'-DDT 在各相中的半衰期^[11]

Table 4 The half-life of p,p'-DDT in all phases

相	半衰期 / h
空气	170
水	5 500
土壤	17 000
沉积相	55 000
悬浮相	5 500
鱼	5 500
气溶胶	170

p,p'-DDT 在水中的溶解度、蒸气压、 K_{ow} (辛醇-水分配系数)和熔点分别为 0.055 g/m³、0.000 02 Pa、6.19 和 108.5 ℃^[11]。由于 p,p'-DDT 在 1983 年已禁止使用,所以在 Level III 模型中的排放速率项均为 0。

太湖平均藻类生物量 11.9 mg/L,平均悬浮物质量浓度为 42 mg/L^[12],POC 为 3.77%^[13]。由上面公式计算得到 OC 为 0.072 5。把所得参数代入 Level III,计算结果如图 1。

当藻类生物量变为 20 mg/L,则 OC 为 0.12,与太湖环境参数一起代入 LEVEL III 模型中,所得结果如图 2。

由图 1 和 2 可知:当藻类生物量变大时,水体中 p,p'-DDT 的质量浓度由 0.577 ng/L 变为 0.381 ng/L,沉积物中的 p,p'-DDT 含量由 0.925 ng/g 变为 0.966 ng/g,这表明藻类生物量的变化影响了 p,p'-DDT 在太湖中的分布。

2.3 不同藻类生物量时六氯苯和六六六的分布

六氯苯的环境参数见表 5。

六氯苯在水中的溶解度、蒸气压、 K_{ow} 和熔点分别为 0.005 g/m³、0.023 Pa、5.5 和 230 ℃。由于六氯苯在 1980 年已开始禁止使用,所以在 Level III 模型中的排放速率项均设为 0。

用同样的方法把六氯苯特性参数和太湖环境参数代入

Level III 模型,得到当悬浮相 OC 为 0.075 时,水体中六氯苯的质量浓度为 0.106 ng/L,占太湖中六氯苯总质量的 2.38%;沉积物中六氯苯的含量为 0.136 ng/g,占太湖中六氯苯总质量的 88.1%。当悬浮相 OC 变为 0.12 时,算得水体中六氯苯的质量浓度为 0.102 ng/L,沉积物中的含量为 0.205 ng/g,分别占太湖中六氯苯总质量的 1.58% 和 92%。

量浓度为 71.5 ng/L。

3 结果与分析

沉积相中,p,p'-DDT 含量计算值为 0.925 ng/g 和 0.966 ng/g,实测值为 0.16~2.26 ng/g;六氯苯的含量计算值为 0.106 ng/g 和 0.205 ng/g,实测值为 0.06~9.69 ng/g;六六六含量计算值为 1.04 ng/g 和 1.59 ng/g,实测值为 0.20~3.49 ng/g。由以上可知,计算结果均在合理的范围内,所以 Level III 模型可以用于太湖中 POPs 在水相与沉积相中分布的计算。

由前面的计算可以看出,当藻类生物量增加时,水体中的 POPs 含量减少,沉积物中的 POPs 的含量增加。一种解释为,水生生态系统中生物量与生产增加,引起一系列变化,从而造成初级生产者(浮游植物)对 POPs 的吸收减少。其影响会波及不同营养级的消费者。这一系列的变化可以间接地通过有机物沉淀的增加起作用,使污染物向底层的流量增加,从而使污染物在底层被有机沉淀物所结合。这一系列的变化还会直接起作用。作为“生长稀释”作用的后果,生长快速的浮游植物对 POPs 的吸收减少,使污染物在食物网中的转移减少。另一种解释为,水生生态系统中生物量与生产增加,造成水体中有机沉淀物的量增加,使得其中含有的持久性有机化合物沉淀到沉积相。由于

$$D_{DS} = U_{DP} \times A_{23} \times Z_p \quad (15)$$

$$D_{24} = D_Y + D_{DS} \quad (16)$$

式中 D_Y 为水到沉积物的扩散度, U_{DP} 为沉积物沉降速率, A_{23} 为水与土壤间的水平面积, Z_p 为悬浮相逸度容量^[12]。

多介质中水到沉积物的传输 D 值主要依赖于悬浮相沉积作用的 D 值 D_{DS} 。由于 D_{DS} 与 Z_p 成正比,藻类的增加导致悬浮相有机碳含量增加,从而导致悬浮相逸度容量(Z_p)的增加;所以 D_{24} 也会增加,即 POPs 从水中迁移到沉积物中。而 POPs 大多都是亲脂性的,即 POPs 会随含有大量脂质的藻类沉降到湖底。每次藻华后,藻类中吸收了大量的 POPs,所以藻类大量死亡开始沉降到湖底时是除去水团中 POPs 的最佳时机。

由以上的分析可以合理解释太湖中一年六六六的趋势变化。太湖流域从 1980 年开始停用六六六,但 2000 年在太湖水体中仍被检出(15 ng/L)^[14],并且其含量变化满足下式^[12]:

$$y = Ae^{-kx^B} \quad (17)$$

式中 y 为 x 年次水中六六六浓度; x 为年次,第 1 年 $x=0$,第 2 年 $x=1$,第 n 年 $x=n-1$; A 为第一年太湖水中六六六浓度实测值。由太湖流域 1980—1987 年的实测数据得出太湖水体中一年内六六六在水体中平均含量的波动趋势^[15],如图 3 所示。

在 1—3 月,由于太湖水体温度下降,藻类生物量减少,悬浮相有机碳含量降低,从而水体中六六六的含量有所提高;在 3—7 月,由于气温上升,光照充足,是藻类快速生长的季节,使得悬浮相中有机碳含量提高,从而水体中的含量下降;在 7—9 月,由于夏季暴雨从湖岸土壤中带来大量六六六,其在湖岸土壤中的平均含量为 18 ng/g^[16],远大于其在水中的含量,又由于暴雨引起大量沉积物再悬浮,沉积物中六六六的含量为 7.9 ng/g,也大于其在水中的含量,且这时的六六六再悬浮量大于沉积量,这两个原因使得水中六六六含量大幅度提高;9—11 月后,雨水减少,六六六在湖中含量下降。

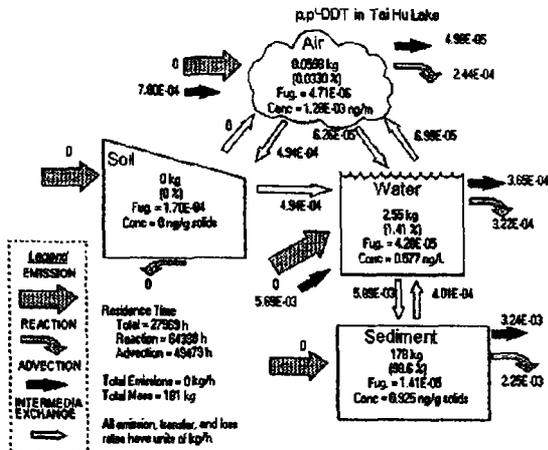


图 1 OC=0.0725 时,p,p'-DDT 分布的计算结果

Fig. 1 The distribution of p,p'-DDT when OC is 0.072 5

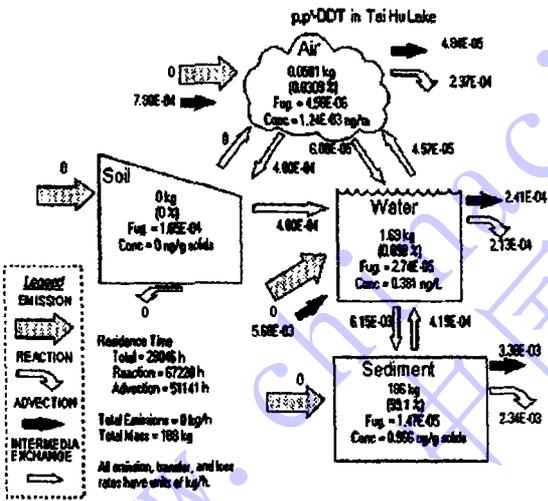


图 2 OC=0.12 时,p,p'-DDT 分布的计算结果

Fig. 2 The distribution of p,p'-DDT when OC is 0.12

表 5 六氯苯在各相中的半衰期^[11]

Table 5 The half-life of hexachlorobenzene in all phases

相	半衰期 / h
空气	7 350
水	55 000
土壤	55 000
沉积相	55 000
悬浮相	55 000
鱼	55 000
气溶胶	55 000

由于六六六的计算方法与 p,p'-DDT 和六氯苯的相同,所以这里从略。最终算得 OC 为 0.075 时,沉积相中六六六的含量计算值为 1.04 ng/g,水相中质量浓度为 72.2 ng/L。当 OC 为 0.12 时沉积相中六六六的含量计算值为 1.59 ng/g,水相中质

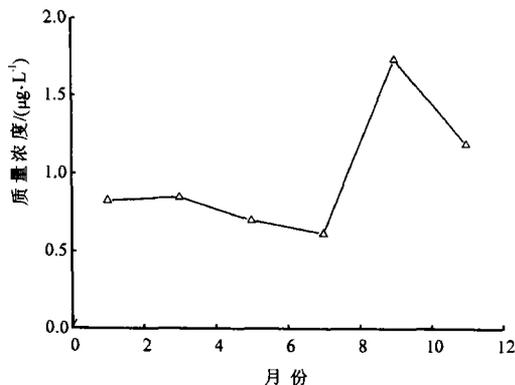


图3 太湖水六六六质量浓度一年内的波动曲线图^[15]

Fig.3 The fluctuating curve of hexachlorocyclohexane concentration in a year in Taihu Lake

4 结论

由以上计算和分析可以得出以下结论。

1) Level III 模型适用于计算 POPs 在太湖中的分布。

2) 藻类在水体中质量分数虽只有 $1.33 \times 10^{-6} \sim 1.99 \times 10^{-7}$, 但藻类生物量的变化对水和沉积物中 POPs 的分布影响非常明显, 藻类生物量增加时, 水体中 POPs 的含量减少。

3) POPs 主要通过藻类的沉降而转移到沉积相中, 而每次藻华, 由于大量藻类突然出现, 水体中的 POPs 来不及转移到沉积相, 这时藻类从水体中吸收了大量的 POPs; 因而藻华后藻类大量死亡时是除去水体中 POPs 的最佳时机。

致谢: 本论文的多介质环境模型由加拿大多伦多大学 Charles Q Jia 教授提供, 并得到 Charles Q Jia 的悉心指导, 在此表示衷心感谢!

References(参考文献):

- [1] Maria Soderstrom, Kerstin Nylund, Ulf Jarnberg, et al. Seasonal variations of DDT compound and PCB in a eutrophic and an oligotrophic lake in relation to algal biomass[J]. *Ambio*, 2000, 29(4): 229~236
- [2] Taylor W D, Carey J H, Lean D R S, et al. Organochlorine concentration in the plankton of lakes in Southern Ontario and their relationship to plankton biomass[J]. *Can J Fish Aquatic Sci*, 1991, 48: 1960~1966
- [3] Larson P, Collvin L, Okla L, et al. Lake productivity and water chemistry as governors of the uptake of persistent pollutants in fish. *Environ[J], Sci Technol*, 1992, (26): 346~352
- [4] Dachs J, Eisenreich S, Baker J, et al. Coupling of phytoplankton uptake and air-water exchange of persistent organic pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 3653~3660
- [5] Qin Boqiang (秦伯强). Hydrodynamics of Lake Taihu, China [J]. *Ambio*, 1999, 8(28): 669~673
- [6] Chen Hesheng (陈荷生), Jiang Yi (江溢) and Song Xiangfu (宋祥甫). Comprehensive treatment technology of Lake Taihu [J]. *Water Resources and Hydropower Engineering (水利水电技术)*, 2002, 12(33): 46~55
- [7] Zhang Wei (张巍), Wang Xuejun (王学军), Jiang Yaoci (江耀慈), et al. Study on characteristics and correlation among parameters of eutrophication in Taihu Lake [J]. *Environmental Pollution and Control (环境污染与防治)*, 2002, 24(1): 50~53
- [8] Fan Chengxin (范成新). Historical evolution of water ecological setting in Taihu Lake [J]. *Journal of Lake Sciences (湖泊科学)*, 1996, 4(8): 98~304
- [9] Chen Hesheng (陈荷生). The unitive management of water resource facing 21 century in Taihu valley [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources (水利水电科技进展)*, 2000, 3(20): 3~5
- [10] Fan Chengxin (范成新), Yang Longyuan (杨龙元) and Zhang Lu (张路). The vertical distributions of nitrogen and phosphorus in the sediment and interstitial water in Taihu Lake and their interrelations [J]. *Journal of Lake Sciences (湖泊科学)*, 2000, 12(4): 359~366
- [11] Donald Mackay. *Multimedia Environmental Model—The Fugacity Approach* [M]. New York: Lewis publishers, 2001. 44~48
- [12] Yu Hong (俞宏), Cai Qiming (蔡启铭) and Wu Jinglu (吴敬禄). Study on characteristic of the absorption and scattering coefficients of Taihu Lake waters [J]. *Advances in Water Science (水科学进展)*, 2003, 1(14): 46~49
- [13] Yuan Xuyin (袁旭音) and Wang Yu (王禹). Organochlorine residues of sediments in Taihu Lake and its risk evaluation [J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2003, 1(24): 121~125
- [14] Dong Yuanhua (董元华), An Qiong (安琼), Gong Zhongming (龚钟明), et al. Bioindication of organochlorine pesticides by night heron in Taihu wetland ecosystem [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology (应用生态学报)*, 2002, 13(2): 209~212
- [15] Jiang Xifu (江夕夫), Chen Shoujian (陈守建) and Wang Xiaofeng (汪小丰). The analysis of hexachlorocyclohexane detection result in Taihu Lake waters [J]. *Environmental Science and Technology (环境科技)*, 1989, (6): 5~8
- [16] Cai Jihong (蔡继红), Ding Changchun (丁长春) and Zhu Yijun (朱伊军). Investigation of residual quantity of heavy metals and organochlorine insecticide and organophosphorus insecticide in farm product of Huaian [J]. *Environmental monitoring Management and Technique (环境监测管理和技术)*, 2002, 14(1): 20~23