DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.005

北京地区典型二噁英(PCDDs)及多氯联苯(PCBs)的 长距离传输潜力——基于 TaPL3 模型的应用研究*

齐 丽** 李 楠 任 玥 周志广 许鹏军 张 辉 郑 森 赵 虎 范 爽 黄业茹

(国家环境分析测试中心,国家环境保护二噁英污染控制重点实验室,北京,100029)

摘要以典型二噁英(PCDDs)和多氯联苯(PCBs)为研究对象,利用TaPL3模型模拟计算了稳态假设下北京地区4种PCDDs和7种PCBs通过大气和水体的长距离迁移潜力(LRTP)和总持久性(Pov),比较了不同氯取代数的特征迁移距离(CTD)和Pov的大小,分析讨论了二者之间的关系,并以PCB180为例对关键参数进行了灵敏度分析.结果表明,4种PCDDs和7种PCBs在北京地区通过大气的CTD_{air}范围分别为714—874 km和1771—8517 km,Pov_{air}范围分别为1422—5169 d和1210—35687 d;通过水体的CTD_{water}范围分别为1232—1385 km和643—4222 km,Pov_{water}范围分别为4900—5618 d和1831—35922 d.对于PCDDs,CTD和Pov基本上随着氯取代数目的增加而增大;对于PCBs,Pov的变化规律与PCDDs类似,而通过大气和通过水体的CTD的变化规律不同.CTD和Pov没有表现出直接的关系.与国内外同类研究相比,北京地区的结果和国外接近,但高于兰州地区通过大气的CTD_{air},低于通过水体的CTD_{water}.

关键词 二噁英, 多氯联苯, TaPL3 模型, 长距离迁移潜力, 总持久性.

多氯代二苯并-对-二噁英(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)都是典型的持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs),能够在环境中远距离传输和扩散^[1-3],以大气和水体为载体,通过"蚱蜢跳效应"参与全球循环,并在生物体内富集且具持久性,对自然环境、生态系统和人体健康造成极大危害^[4-6].在2001年签署的斯德哥尔摩公约中,二噁英类和多氯联苯被列为首批受控对象之一.

我国对二噁英类 POPs 的研究才起步较晚,近年来国内学者对二噁英的研究很大一部分集中在对污 染源或环境介质中浓度的测定,如生活垃圾焚烧设施排放烟气中二噁英浓度的测定^[7],典型区域或城市 空气中二噁英浓度水平等^[8-10].对多氯联苯的研究相对更为成熟,1965 年至 1974 年间(1974 年后多氯 联苯被禁止生产),我国有近 10000 t 的 PCBs 被用于生产和使用,应用的领域主要为电力电容器和涂料 添加剂^[11].国内学者对环境介质中多氯联苯的浓度水平也做了大量的监测用以评估特定污染源通过区 域大气沉降所造成的局地污染状况^[12-13].但是,随着国内外研究人员在偏远的喜马拉雅无人区及北极 地区发现了二噁英类和多氯联苯的存在^[14-18],有关 PCDDs 和 PCBs 的长距离迁移潜力(Long-range transport potential, LRTP)和总持久性(Overall persistence, Pov)的研究日益受到重视.这也是包括危险 性评价、污染防治和健康影响等研究中的重要组成部分.我国目前在该领域的研究十分有限,国内学者 对南京、兰州等城市做过典型 POPs(如 DDT、γ-HCH、PAHs、PCBs)的长距离传输潜力和总持久性的模拟 研究^[19-22],由于自然地理条件存在差异,研究结果不尽相同.但在北京地区 LRTP 和 Pov 的相关研究尚 未见公开报道.

由于二噁英类异构体的毒性与氯原子取代数量及位置有很大的关联,其中17种2,3,7,8-位取代的 二噁英类被认为对人类和生态环境的危害最为严重,引起广泛关注.联合国全球环境监测规划/食品污 染监测与评估项目中规定了 PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180 作为 PCBs 污染状况的指

²⁰¹²年12月27日收稿.

^{*}国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB421602);公益性行业科研专项(201109001,201209019)资助.

^{* *} 通讯联系人, Tel:010-84665758; E-mail: luciaqi@ gmail. com

示性单体. PCB77 是类二噁英类非邻位取代共平面结构多氯联苯中毒性最大的同系物. 因此,本研究拟 以典型二噁英类:2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,4,7-PeCDD(由于缺乏热动力学参数,替代2,3,7,8-位取代的 五氯代二噁英)、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD和 PCBs 污染状况的指示性单体(PCB28、 PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)以及类二噁英结构非邻位取代共平面 PCBs 中毒性最高的 PCB77 为对象,运用 TaPL3 模型,定量表征上述几种典型持久性有机污染物在北京地区的长距离传输潜 力,模拟结果对了解其在北京地区的区域环境过程及生态环境污染风险都具有一定的理论与实际指导 意义,以期为以北京为代表的我国东部大陆性季风气候类型的地区、城市中 PCDDs和 PCBs环境行为及 对偏远地区造成相应污染的可能性提供科学依据.

1 实验部分

1.1 研究区域概况

北京位于华北平原西北边缘,地势西北高,东南低.地理坐标为北纬 39°54′20″,东经 116°25′29″,属典 型暖温带半湿润大陆性季风气候,全年平均气温 10—12 ℃,多年平均降水量约 600 mm.降水季节分配不 均,全年降水的 80%集中在 6—8 月.全市面积 16410 km²,其中平原面积占 38.6%,山区面积占 61.4%. 1.2 模型简介

LRTP 通常用特征迁移距离(Characteristic travel distance, CTD)来表征^[23].含有污染物的空气单元 在土壤、植被等固定相表面流动时,空气浓度和固定相表面浓度随着离开排放源的距离和时间的增加而 降低,同时空气相和固定相之间进行污染物交换.CTD 定义为由于空气降解和向固定相迁移导致污染物 浓度降低至其初始浓度的 1/e 时该物质迁移的距离,可通过下式计算得到:

$$CTD_{A} = U_{A}M_{A}/(N_{RA} + N_{AS})$$
(1)

式中, U_A 为空气流速,m·s⁻¹; M_A 为空气中污染物的总量,kg; N_{RA} 为污染物在空气中的反应速率,kg·s⁻¹; N_{AS} 为净沉降速率,kg·s⁻¹.推而广之,水体特征迁移距离 CTD_w可用类似方程计算得到:

$$CTD_{W} = U_{W}M_{W}/(N_{RW} + N_{WS} + N_{WA})$$
(2)

式中, U_w 为水体流速, $\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}$; M_w 为水体中污染物的总量,kg; N_{RW} 为污染物在水体中的反应速率, $kg \cdot \mathbf{s}^{-1}$; N_{ws} 为水体向沉积物的净迁移速率, $kg \cdot \mathbf{s}^{-1}$; N_{wA} 为水体向空气的净迁移速率, $kg \cdot \mathbf{s}^{-1}$. 当环境系 统达到稳定状态时,单位时间内污染物的输入等于输出. Pov 可作为系统中污染物全部消解所需时间, 由污染物总量 M_{T} 比单位时间总去除量 N_{RT} 或总反应速率 N_{R} 计算得到,即:

$$Pov = M_{\rm T}/N_{\rm RT} = M_{\rm T}/N_{\rm R} \tag{3}$$

TaPL3 模型是基于稳态假设下多介质逸度模型(Level Ⅲ)建立的,以大气和水体为流动载体,对污染物在环境中的 Pov 及 LRTP 进行估算^[23].模型忽略大气和水体的水平输入和输出,环境中污染物主要通过在各环境相中的降解去除,并且降解量与和环境相中的残留量总和与排放量保持平衡.同 Level Ⅲ 逸度模型类似,模型将研究区域分为大气、水体、土壤、沉积物和植被5个主相,每个主相中又部分包括 气、水、固相等子相.

1.3 过程和参数识别

模型主要输入参数包括污染物的物理、化学性质参数和环境参数.本文搜集并整理了4种典型 PCDD 同类物以及7种 PCBs 单体各自的摩尔质量、溶解度、辛醇-水分配系数及分配焓变,在环境介质中 的半衰期等(表1).搜集整理的北京地区环境参数包括研究区域的气象参数,各环境相面积、体积和密 度,各子相在其主相中的体积分数,各固体相中的有机碳含量,污染物在各个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、水中颗粒物沉降/再悬浮等(详见齐丽等^[24]中表2).污 染物的理化性质参数和研究区域的环境参数共同决定了这两类 POPs 在北京地区环境中的长距离迁移 潜力和总持久性.

	Table 1	1 Physicochemical properties of the studied PCDDs and PCBs					
污染物	М	$(g \cdot mol^{-1})$	$t_{1/2}^{\rm air}/{ m h}$	$t_{1/2}^{\text{water}}$	h $t_{1/2}^{\text{soil}}/h$	$t_{1/2}^{ m sedi}/ m h$	$t_{1/2}^{ m veg}/ m h$
2,3,7,8-TeCDD		321.98	170	550	17000	55000	85
1,2,3,4,7-PeCDD		356.42	550	550	17000	55000	275
1,2,3,4,7,8-HxCDD		390.87	550	1700	55000	55000	275
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		425.31	550	1700	55000	55000	275
PCB28		257.54	600	2400	26000	26000	300
PCB52		291.99	600	3000	87600	87600	300
PCB77		292	1500	3000	87600	87600	750
PCB101		326.4	2400	6000	0 55000	87600	1200
PCB138		360.88	6000	12000	00 165000	165000	3000
PCB153		360.88	6000	12300	00 165000	165000	3000
PCB180		395	12000	24000	330000	330000	6000
沄氿岉		$S_{\rm W}/$	P/P_{0}	$\lg K_{o}$	w T _m /	$\Delta H_{\rm OW}$	$\Delta H_{ m AW}/$
15未10		$(g \cdot m^{-3})$	I s'I a	(无量:	纲) ℃	$(kJ \cdot mol^{-1})$) $(kJ \cdot mol^{-1})$
2,3,7,8-TeCDD	1	.93 × 10 ⁻⁵	2.0×10^{-7}	6.83	3 305	-18.22	74.44
1,2,3,4,7-PeCDD	1	$.18 \times 10^{-6}$	8.8×10^{-8}	6.6	195	- 17	87.53
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4	4.42×10^{-6}	5.07×10^{-9}	9 7.8	274	2.94	101.73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2.4×10^{-6}	7.47×10^{-1}	.0 8.0	264.5	29.91	115.1
PCB28	1	$.17 \times 10^{-4}$	1.49×10^{-2}	² 5.5.	5 57.5	-28.39	47.23
PCB52		1.4×10^{-4}	1.2×10^{-2}	5.79	9 88	- 37.56	48.44
PCB77		2.7×10^{-6}	6.46 × 10 ⁻⁴	⁴ 6.48	8 180	- 14.33	58.96
PCB101	6	5.74×10^{-6}	2.45×10^{-3}	³ 6.33	3 78.5	-8.81	70.96
PCB138		7.2×10^{-6}	5.14 × 10 ⁻⁴	4 7.22	2 80.5	- 17.38	69.5
PCB153	1	. 11 × 10 ⁻⁵	6.03 × 10 ⁻⁴	⁴ 6.8	103.5	- 17.48	70.97
PCB180	5	5.22×10^{-6}	1.07×10^{-4}	⁴ 7.10	6 110	-8.27	74.14

表1 4种 PCDDs 和7种 PCBs 的理化性质参数

注:M为摩尔质量; $t_{1/2}^{\text{air}}$, $t_{1/2}^{\text{sedi}}$, $t_{1/2}^{\text{se$

2 结果与讨论

2.1 模拟结果

由于持久性有机污染物的远距离传输潜力主要取决于研究区域的环境、地理、地质等参数和模拟污染物的理化性质和热动力学性质参数,与污染物的排放速率没有显著关联^[21].因此,TaPL3 模型简化假定模拟的污染物向环境中排放的速率为1000 kg·h⁻¹,分别排放到大气或水体中,并在模型程序中输入污染物的理化参数和环境参数,计算得到其在大气或水体中对应的 CTD 和 Pov,如图 1 所示.

模拟结果表明,在大气中,4 种 PCDDs 的 CTD_{air}在 714 km 和 874 km 之间,Pov_{air}在 1422 d 和 5169 d 之间;7 种 PCBs 的 CTD_{air}在 1771 km 和 8517 km 之间,Pov_{air}在 1210 d 和 35687 d 之间.在水体中,4 种 PCDDs 的 CTD_{water}在 1232 km 和 1385 km 之间,Pov_{water}在 4900 d 和 5618 d 之间;7 种 PCBs 的 CTD_{water}在 643 km 和 4222 km 之间,Pov_{water}在 1831 d 和 35922 d 之间.

2.2 CTD_{air}分析

从图 1 可以看到,4 种 PCDDs 中 CTD_{air}最小的是以 2,3,7,8-TCDD 为代表的 4 氯代 PCDDs,以 1,2,3,4,7,8-HxCDD为代表的 6 氯代和以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 为代表的 7 氯代 PCDDs 在大气中的 CTD_{air}相当,以 1,2,3,4,7-PeCDD 为代表的 5 氯代 PCDDs 在大气中的 CTD_{air}和 6、7 氯代 PCDDs 接近. 7 种PCBs 在大气中的 CTD_{air}呈山峰形,从 3 氯代(PCB28)到 5 氯代(PCB101)PCBs 先随着氯取代数的增 加而增大,而后至 7 氯代 PCBs(PCB180)逐渐减小.



图 1 4 种 PCDDs 和 7 种 PCBs 通过大气和水体的特征迁移距离和总持久性 (PCDDs 模拟结果见主纵坐标轴,PCBs 模拟结果见次纵坐标轴,两坐标轴单位相同) Fig. 1 The CTD and Pov of 4 PCDDs and 7 PCBs through air and water

在大气中, PCDDs 和 PCBs 的 LRTP 主要受大气沉降和大气降解两个过程的共同影响. 低氯代 PCDD,如2,3,7,8-TCDD,在大气中的降解反应速率相对于高氯代 PCDDs 更快,因此降低了其在大气中 的迁移距离. 同样低氯代的 PCB,如 PCB28,在大气中的 CTD_{air}也较小;高氯代 PCBs 如 6、7 氯代的 PCBs 的挥发性低,易通过大气沉降从空气中去除,故在大气中的 CTD_{air}也较低. 而对于氯取代数居中的 PCB,如 PCB101,受大气沉降和降解反应的影响相对都较小,故 CTD_{air}最大. 概括来说,低氯代 PCBs 在大气中 的去除以降解为主,高氯代 PCBs 在大气中的去除以沉降为主. 对于 PCDDs,CTD_{air}随氯取代数的增加而 变化的程度较 PCBs 小,分析认为主要由于 PCBs 的物理化学性质随氯取代数变化的程度较 PCDDs 显著.

北京属于典型暖温带半湿润大陆性季风气候,冬季主导风向为偏北风,夏季为偏南风.全年大气扩散条件较好.模拟计算结果表明,PCDDs 在北京地区的 CTD_{air}介于 700—900 km 之间,对在冬季处于其下风向的地区如河北、河南、山东及夏季处于其下风向的河北北部、内蒙古地区 PCDDs 浓度有贡献.而 PCBs 的 CTD_{air}大多都在 2000 km 以上,对毗邻省份地区浓度的贡献较小,但可通过"蚱蜢跳"的方式输送到远距离地区.由于北京春季间或有沙尘暴天气出现,当沙尘出现时,大气中颗粒物浓度显著升高导致太阳辐射强度降低,进而导致大气的氧化性下降.对于低氯代 PCDDs 及 PCBs,例如 2,3,7,8-TCDD 较其它同系物饱和蒸汽压更高,即挥发性更强,在大气中主要存在于气相,通过与大气中·OH自由基发生氧化反应从而降解,沙尘天气使得其在大气中的降解反应速率减缓.加之沙尘天气通常伴随干燥少雨、风速显著增强等气象条件出现,因此,沙尘天气有助于其在大气中的远距离传输.对于高氯代 PCDDs 及 PCBs,其挥发性较低,易吸附在颗粒相中,通过大气沉降去除.沙尘天气时大气中的颗粒物浓度升高有助于更多的高氯代污染物吸附在颗粒相中,但同时粗粒子所占的比重远高于非沙尘期间^[27],使得大气颗粒物的沉降速率大大加快,不利于污染物的远距离传输.

2.3 CTD_{water}分析

4种 PCDDs 中 CTD_{water}最小的是以 2,3,7,8-TCDD 为代表的 4氯代 PCDDs;以 1,2,3,4,7,8-HxCDD 为代表的 6氯代和以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 为代表的 7氯代 PCDDs 在水体中的 CTD_{water}相当;以 1,2, 3,4,7-PeCDD 为代表的 5氯代 PCDDs 在水体中的 CTD_{water}介于 4氯代和 6、7氯代 PCDDs 之间.7种 PCBs 在水体中的 CTD_{water}则随着氯取代数的增加而逐渐增大,即 PCB₃ < PCB₄ < PCB₅ < PCB₆ < PCB₇(下角标代表氯取代数).在水体中,PCDDs 和 PCBs 主要由水体降解反应,水—气和水—沉积物相间迁移共同决定.PCDDs 在水体中的迁移规律和大气中类似,TeCDD < PeCDD < HxCDD ≈ HpCDD.对于 PCBs,高氯代 PCBs(PCB138、153、180)比低氯代(PCB28、52、77)、中氯代(PCB101)PCBs 更易于向沉积物中迁移,但低、中氯代的 PCBs 降解反应速率更快,同时挥发性更大,更易于降解和向大气中迁移,不利于其在水体中迁移.三者共同作用的结果使得高氯代 PCB 在水体中的 CTD_{water}最大.

北京地区的主要河流永定河、潮白河、北运河、拒马河均属海河水系,其中永定河和潮白河大致自北向南流经北京入海,北运河和拒马河先汇入海河再注入渤海.这些河段流经北京地区的长度均小于4种 PCDDs 和 7 种 PCBs 的 CTD_{water},因此可能会对下游地区造成污染.

2.4 Pov_{air}分析

从图 1 中可以看到,在大气中 4 氯代 PCDD 的 Pov_{air}略低于 5 氯代的 PCDD;6 氯代和 7 氯代的 PCDDs 在大气中的 Pov_{air}十分接近,主要是因为这二者的理化性质接近,且在 4 种环境介质中的半衰期 相同,故而 Pov_{air}也类似.6、7 氯代 PCDDs 在大气中的 Pov_{air}是低氯代 PCDDs(TCDD)的 3—4 倍.7 种 PCBs 单体在大气中呈现 Pov_{air}随氯取代数目的增加而增大的规律.高氯代的 PCBs(PCB₆、PCB₇)比低氯 代的 PCBs(PCB₃、PCB₄)高约 1—2 个数量级.主要原因是由于低氯代 PCBs 排放到大气中后,由于降解 反应速率较快,以降解去除过程为主,因而 Pov_{air}较低.而中、高氯代的 PCBs 进入大气后,由于降解速率 慢,很大一部分会迁移至土壤或沉积物中,而这些物质在土壤或沉积物中的半衰期比在空气中要慢得 多,因而 Pov_{air}比低氯代的 PCBs 要高得多.

2.5 Povwater分析

在水体中4氯代和5氯代 PCDD 的 Pov_{water}十分接近,6氯代和7氯代 PCDD 的 Pov_{water}也十分接近. 6、7氯代 PCDDs 在水体中的 Pov_{water}仅为低氯代 PCDDs(TCDD)的1.1倍.7种 PCBs 单体在水体中呈现 出类似于在大气中的规律,即 Pov_{water}随氯取代数目的增加而增大的规律;高氯代的 PCBs(PCB₆、PCB₇) 比低氯代的 PCBs(PCB₃、PCB₄)高约 1—2 个数量级. Pov_{water}随氯取代数变化的原因也主要取决于该物质 在水体中的降解速率、水—沉积物的迁移过程以及在沉积物相中的半衰期.

2.6 参数灵敏度分析

运用灵敏度分析评估输入变量的变化对于预期输入变量的影响.定量敏感度系数 S 如下列方程:

$$S = \frac{(Y_{101\%} - Y_{100\%}) / Y_{100\%}}{(X_{101\%} - X_{100\%}) / X_{100\%}}$$
(4)

式中, $X_{100\%}$ 和 $X_{101\%}$ 分别为输入参数和101%输入参数的值, $Y_{100\%}$ 和 $Y_{101\%}$ 分别为对应输入参数为 $X_{100\%}$ 和 $X_{101\%}$ 时的模型输出结果.S绝对值越大,参数越敏感,对输出结果影响越显著.

以 PCB180 为例,对模型主要线性输入参数进行了灵敏度分析,各参数代码见表 2. 以 S > 0.1 为筛选标 准对模型的关键参数进行识别,结果见图 2,值的正负代表相应参数对 CTD 或 Pov 的增大或减少作用.

Table 2 Key parameters and designated code in sensitivity analysis						
参数代码	参数名称	参数代码	参数名称			
A1	风速	W5	沉积物中降解活化能			
A2	大气高度	W6	水中降解活化能			
A3	熔点	W7	沉积物厚度			
A4	植被覆盖百分比	W8	沉积物中固相的体积分数			
A5	清除率	W9	水相中颗粒物的有机碳含量			
A6	气溶胶干沉降速率	W10	水相中颗粒物的密度			
A7	土壤中半衰期	W11	沉积物中固体的密度			
A8	土壤中降解活化能	W12	水相中颗粒物的体积分数			
A9	环境温度	W13	沉积物再悬浮速率			
W1	辛醇-水分配系数的对数	W14	辛醇-水分配的焓变			
W2	沉积物中半衰期	W15	水体深度			
W3	水中半衰期	W16	沉积物中水相体积分数			
W4	沉积物沉降速率	W17	水体流速			

表2 灵敏度分析中的关键参数及代码

结果表明,对 CTD_{air}影响显著的参数有 8 个,且主要为环境参数,大气高度、风速、清除率及环境温度对结果影响接近,理化性质参数中辛醇-水分配系数的对数影响最显著,达到了 - 653%. 对 Pov_{air}影响显著的参数有 4 个,环境参数中温度对结果影响最显著,理化性质参数中土壤中半衰期的影响最显著,分别为 - 49% 和 88%. 对 CTD_{water}影响显著的参数较多,共计 14 个,环境参数中沉积物中水相体积分数对结果影响最显著,为 279%,理化参数中辛醇-水分配系数的对数对结果影响最显著,为 307%. 对 Pov_{water}影响显著的参数有 5 个,环境参数中温度对结果影响最显著,且为负影响参数(-49%),理化参数中沉积物中的半衰期和沉积物中降解活化能对结果影响最显著.

2.7 长距离迁移潜力与总持久性

按照 CTD 值和 Pov 值分别对 4 种 PCDDs 和 7 种 PCBs 进行大小排序,结果并不完全一致,这是因为 污染物在迁移介质(如大气、水体)中的持久性远低于其在土壤或沉积物中的持久性.以 PCB180 为例, 根据模型模拟和灵敏度分析结果表明,当排放到大气中时,它的 CTD_{air}在选择的 7 种 PCBs 单体中最小, 但 Pov_{air}却最长.这是因为其挥发性较低,极易通过大气沉降迁移至土壤相中,因此 CTD_{air}较小,当其迁移 至土壤相中后,总持久性主要由它在土壤中的半衰期决定,由于 PCB180 在土壤中的半衰期高达 3.3 × 10⁵ h,因此在本研究中 Pov_{air}比其它污染物高得多.当排放到水体中时,Pov_{water}比 CTD_{water}更依赖于污染物 的理化性质,而 CTD_{water}比 Pov_{water}更依赖于环境条件.对于在水和沉积物中半衰期都较长的 PCBs(如 PCB180)来说,CTD_{water}和 Pov_{water}都比在水和沉积物中半衰期较短的 PCBs 大.

根据对模拟结果的分析, PCDDs 各同系物由于在大气和水体中的半衰期较小,因而其 CTD_{air}和 CTD_{water}较小,进行长距离输送的潜力较弱,说明研究区域内其污染相对较难被扩散,更多地表现为对研 究区的近源污染. PCDDs 各同系物在大气和水体中的 CTD 总体水平接近,即 PCDDs 长距离迁移潜力与 氯原子取代数没有呈现出线性关系;中、低氯代与高氯代 PCDDs 在大气中的 CTD_{air}接近,而其 Pov_{air}却相

差很大,因此,总持久性和长距离迁移潜力也不具有线性关系.PCBs由于在大气和水体中具有较长的半衰期,其CTD较大,长距离迁移潜力较强,便于污染物的扩散,它们能通过大气和水体扩散到较远区域,易于区域迁移而对其它区域环境产生影响.在大气中,高氯代PCBs由于不易降解,易于被颗粒物吸附而发生沉降作用,故而长距离迁移潜力比中、低氯代PCBs小,富集和残留在污染源区域的可能性大,残留时间长.在水体中,PCBs长距离迁移潜力随氯原子取代数增加而增大,与Pov_{water}呈正相关关系.整体来看,PCBs的长距离迁移潜力与总持久性大于PCDDs.





根据污染物通过大气和水体达到稳态后在各环境介质的质量分数的模拟结果可以看出,对于相同 氯原子取代数的 PCDDs 和 PCBs,通过大气并达到稳态后,4、5、6 氯代 PCBs 较 PCDDs 更容易存在于大 气中,4、5、6 氯代 PCBs 在大气中的质量分数分别为 2.2%、1.7% 和 0.22%,而对应的 PCDDs 在大气中 的质量分数分别为 0.43%、0.42%、0.14%.7 氯代 PCDD 较 PCB 更容易存在于大气中,二者的质量分数 分别 0.14% 和 0.071%;通过水体并达到稳态后,PCBs 各同系物较相同氯原子取代数的 PCDDs 更易存 于大气中,4、5、6、7 氯代 PCBs 在大气中的质量分数分别为 0.57%、0.44%、0.039%、0.013%;相应 PCDDs 在大气中的质量分数分别为 2.2×10⁻³%、4.2×10⁻⁴%、4.4×10⁻⁵%、8.3×10⁻⁶%.这一结果也 佐证了 PCBs 整体的长距离迁移潜力大于 PCDDs.

分析两类污染物通过大气和水体达到稳态后在土壤和沉积物中的质量分数可以看出,通过大气并达到稳态后,PCDDs各同系物和6、7氯代PCBs主要存在于土壤相中(88%—95%),说明土壤可能是其通过大气的最主要储库;4、5氯代PCBs主要存在于沉积物相中(48%和70%),说明沉积物相可能是其通过大气的最主要储库.通过水体并达到稳态后,两种污染物各同系物主要存在于沉积物相中(质量分数:84%—99%),说明水相-沉积物相沉降是其通过水体的主要迁移过程.

2.8 与国内外相关研究的比较

Bennett 等^[28]利用 TaPL3 模型计算得到 2,3,7,8-TCDD 的 CTD_{air}约为 600 km,略低于本研究结果. Beyer 等^[23]利用 TaPL3 模型计算得到 2,3,7,8-TCDD 的 CTD_{air}和 CTD_{water}分别为 810 km 和 1300 km,高 于北京地区,主要是由于 Beyer 等的研究系统没有包括植被相,而植被相的降解对物质的 CTD_{air}有明显 的负影响,增加植被相后,CTD_{air}将会有所下降.任婷等^[19]模拟计算了我国兰州地区典型有机污染物长距离迁移及总持久性,结果表明,在兰州地区 2,3,7,8-TCDD 的 CTD_{air}和 CTD_{water}分别为 126 km 和

6633 km,低于北京地区 2,3,7,8-TCDD 的 CTD_{air},但高于北京地区的 CTD_{water}. 兰州地区由于山地地形对 气流的阻挡和摩擦作用,常年风速小,静风频率高,而模型的参数敏感性分析表明风速是关键参数,对模 拟的 CTD_{air}具有显著的正影响,因此也是造成北京地区 CTD_{air}高的原因. 两地 CTD_{water}的差异主要是由于 河流特征不同,参数取值差异较大.

马子龙等^[20]模拟计算了兰州地区 PCBs 的长距离传输迁移潜力和总持久性,结果表明,对于本研究中的7种 PCBs单体,北京地区的 CTD_{air}是兰州地区的3.1—6.3倍,而 CTD_{water}仅为兰州地区的7%—15%.其原因和模拟的 PCDDs 类似,由敏感度最高且为正值的风速决定了两个地区通过大气的 CTD_{air}的差异;取值差异较大的河流特征参数决定了通过水体的 CTD_{water}的差异.

3 结论

(1)应用 TaPL3 模型对 4 种二噁英类和 7 种多氯联苯在北京地区大气和水体的长距离传输潜力和 总持久性进行了模拟计算,结果表明,4 种 PCDDs 和 7 种 PCBs 在北京地区通过大气的 CTD_{air}范围分别 为 714—874 km 和 1771—8517 km, Pov_{air}范围分别为 1422—5169 d 和 1210—35687 d;通过水体的 CTD_{water}范围分别为 1232—1385 km 和 643—4222 km, Pov_{water}范围分别为 4900—5618 d 和 1831— 35922 d.

(2)对于 PCDDs,CTD 和 Pov 基本上随着氯取代数目的增加而增大,即 TeCDD < PeCDD < HxCDD \approx HpCDD,Pov 与长距离迁移潜力不具有线性关系;对于 PCBs,Pov 的变化规律与 PCDDs 类似,Pov 随着氯 取代数目的增加而增大,而通过大气和通过水体的 CTD 的变化规律不同,在大气中:PCB₇ < PCB₆ < PCB₃ < PCB₄ < PCB₅,在水体中:PCB₃ < PCB₄ < PCB₅, \approx PCB₄ < PCB₅, \approx A水体中的长距离迁移潜力大于 PCDDs.

(3)由模型灵敏度分析可知,以 PCB180 为例,影响 CTD_{air}的关键参数是辛醇-水分配系数的对数等 8 个参数;影响 Pov_{air}的关键参数是土壤中的半衰期和土壤中降解的活化能等 4 个参数;影响 CTD_{water}的 关键参数是辛醇-水分配系数的对数和沉积物中水相体积分数等 14 个参数;影响 Pov_{water}的关键参数是 沉积物中的半衰期和沉积物中降解的活化能等 5 个参数.

参考文献

- [1] Jimenez B, Gonzalez M J, Jimenez O, et al. Evaluation of 2,3,7,8 specific congener and toxic potency of persistent polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in cetaceans from the Mediterranean Sea, Italy [J]. Environmental Science Technology,2000,34(5):756-763
- [2] Cohen M D, Draxler R R, Artz R. Modeling the atmospheric transport and deposition of PCDD/F to the Great Lakes [J]. Environmental Science Technology, 2002, 36(22):4831-4845
- [3] CorsoliniS, KannanK, ImagawaT, et al. Polychloronaphthalenes and other dioxin-like compounds in Arctic and Antarctic marine food webs
 [J]. Environmental Science Technology, 2002, 36(16): 3490-3496
- [4] Tusscher G W, Koppe J G. Perinatal dioxin exposure and later effects: A review [J]. Chemosphere, 2004, 54(9): 1329-1336
- [5] Hertz-PicciottoI, Charles M J, James R A, et al. In utero polychlorinated biphenyl exposures in relation to fet al and early childhood growth [J]. Epidemiology, 2005, 16(5):648-656
- [6] Nakajima S, SaijoY, KatoS, et al. Effects of prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins on mental and motor development in Japanese children at 6 months of age[J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114(5):773-778
- [7] Ni Y, Zhang H, Fan S, et al. Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China[J]. Chemosphere, 2009, 75(9): 1153-1158
- [8] Li Y, Jiang G, Wang Y, et al. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in theambient air of Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(9):2037-2047
- [9] 杨雪. 北京市大气颗粒物中持久性有机污染物的污染特征[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2010
- [10] Li H, Feng J, Sheng G, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 576-583
- [11] 金重阳,郑玉峰,黄相国,等. 国内持久性有机污染物的污染现状与对策建议[J]. 环境保护科学, 2002, 28(111):30-31
- [12] 蒋煜峰,王学彤,吴明红,等.上海农村及郊区土壤中 PCBs 污染特征及来源研究[J].农业环境科学学报,2010,29(5): 899-903

- [13] 周霞,李拥军,李选统,等.珠江三角洲典型地区菜地土壤中多氯联苯污染状况[J].广东农业科学,2011,38(4):130-132
- [14] 高永飞, 王璞, 陈卫海, 等. 喜马拉雅山区葇籽草和棘豆样品中 PCBs、PBDEs 和 PCDD/Fs 的分析[J]. 环境化学, 2012,31(1): 26-30
- [15] Hayley H, Pierrette B, Gary P, et al. Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(6): 1041-1050
- [16] Alessandra S, Simonetta C, Nicoletta B, et al. Contamination profiles of selected PCB congeners, chlorinated pesticides, PCDD/Fs in Antarctic fur seal pups and penguin eggs[J]. Chemosphere, 2009, 76(2): 264-269
- [17] Corsolini S. Antarctic: Persistent organic pollutants and environmental health in the region [J]. Encyclopedia of Environmental Health, 2011: 83-96
- [18] Hong Q, Wang Y, Luo X, et al. Occurrence of polychlorinated biphenyls (PCBs) together with sediment properties in the surface sediments of the Bering Sea, Chukchi Sea and Canada Basin[J]. Chemosphere, 2012, 88(11): 1340-1345
- [19] 任婷,马祥林,杨志群,等.兰州地区典型有机污染物长距离迁移及其总持久性模拟[J].环境科学研究,2010,23(1):62-67
- [20] 马子龙,高宏,方利江,等. 兰州地区 PCBs 的长距离传输潜力及其总持久性模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 60-66
- [21] 丁中原,方利江,吴有方,等. 兰州地区 16 种多环芳烃的长距离迁移潜力和总持久性模拟研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32 (4):916-924
- [22] 方利江,吴有方,丁中原,等. 南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2330-2334
- [23] 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
- [24] 齐丽,任玥,周志广,等.基于筛选层面的北京地区典型二噁类的生态风险评价[J].中国环境科学,2012,32(9):1709-1714
- [25] Beyer A, Wania F, Gouin T, et al. Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2002, 21(5): 941-953
- [26] Mackay, D. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals [M]. U. S. A.: Lewis Publisher Inc, 1992
- [27] 张仁健, 王明星, 张文, 等. 北京春季沙尘暴粒子的分粒径化学特征[J]. 过程工程学报, 2002, 2(增刊): 293-296
- [28] Bennett D H, Mckone, T E, Matthies M, et al. General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment[J]. Environmental Science Technology, 1998, 32(24): 4023-4030

Simulation of long-range transport potential of PCDDs and PCBs in Beijing——Application of TaPL3 model

QI Li* LI Nan REN Yue ZHOU Zhiguang XU Pengjun ZHANG Hui ZHENG Sen ZHAO Hu FAN Shuang HUANG Yeru

(State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing, 100029, China)

ABSTRACT

Long-range transport potential (LRTP) and overall persistence (Pov) of 4 PCDDs and 7 PCBs through air and water in Beijing were estimated using TaPL3 model. The characteristic travel distance (CTD) and Pov of PCDDs and PCBs with different numbers of substituted chloride were compared and the relationship between CTD and Pov was discussed. In addition, sensitivity analysis was performed on the selected key parameters using PCB180 as an example. The results indicated that the CTD_{air} ranged from 714 km to 874 km for PCDDs and 1771 km to 8517 km for PCBs, respectively. The Pov_{air} ranged from 1422 d to 5169 d for PCDDs and 1210 d to 35687 d for PCBs, respectively. Similarly, the CTD_{water} are 1232—1385 km and 643—4222 km for PCDDs and PCBs, respectively; the Pov_{water} are 4900—5618 d and 1831—35922 d for PCDDs and PCBs, respectively. The CTD and Pov increase with the number of substituted chloride of PCDDs. Pov of PCBs exhibits similar trend as PCDDs while the variation of CTD_{air} and CTD_{water} differ. No direct relationship between CTD and Pov was found. Compared with other similar studies, the CTD and Pov in Beijing are comparable to those overseas, whereas the CTD_{air} is higher and CTD_{water} is lower than those in Lanzhou.

Keywords: PCDDs, PCBs, TaPL3 model, long-range transport potential, overall persistence.