

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0834

高俊敏, 张科, 周彬, 等. 2015. 三峡水库水环境中内分泌干扰物 TBT 的多介质迁移和归趋模拟[J]. 环境科学学报, 35(5): 1350-1357

Gao J M, Zhang K, Zhou B, *et al.* 2015. Simulation of multi-media transfer and fate of TBT in the aquatic environment of the Three Gorges Reservoir[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(5): 1350-1357

## 三峡水库水环境中内分泌干扰物 TBT 的多介质迁移和归趋模拟

高俊敏<sup>1,\*</sup>, 张科<sup>1</sup>, 周彬<sup>1</sup>, 金芬<sup>2</sup>, 郭劲松<sup>1,3</sup>, 欧阳文娟<sup>3</sup>, 赵纯<sup>1</sup>

1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

2. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所农产品质量与食品安全重点实验室, 北京 100081

3. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院水库水环境重点实验室, 重庆 400714

收稿日期: 2014-06-17

修回日期: 2014-07-14

录用日期: 2014-07-14

**摘要:** 运用环境多介质 QWASI 等量浓度模型模拟了三峡水库水环境中内分泌干扰物 TBT 在各环境介质中的浓度分布及迁移归趋, 同时讨论了三峡水库运行方式对库区水环境中 TBT 环境行为的影响。结果表明, QWASI 模型能够较为合理地给出各个物理化学过程的速率参数, 可对 TBT 在三峡水库这种超大型河道型水库中跨介质间的迁移传输、各环境相分布等作出定性和定量的模拟估计, 模型输出结果与实测结果较为吻合。研究表明, 三峡水库的运行方式对 TBT 在库区水环境中沉积物和水相间的迁移转化有重要影响。

**关键词:** 三峡水库; TBT; 多介质 QWASI 等量浓度模型; 迁移及归趋

文章编号: 0253-2468(2015)05-1350-08

中图分类号: X171.524

文献标识码: A

## Simulation of multi-media transfer and fate of TBT in the aquatic environment of the Three Gorges Reservoir

GAO Junmin<sup>1,\*</sup>, ZHANG Ke<sup>1</sup>, ZHOU Bin<sup>1</sup>, JIN Fen<sup>2</sup>, GUO Jingsong<sup>1,3</sup>, OUYANG Wenjuan<sup>3</sup>, ZHAO Chun<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045

2. Key Lab of Agro-product Quality and safety, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081

3. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714

Received 17 June 2014;

received in revised form 14 July 2014;

accepted 14 July 2014

**Abstract:** In the study, the distribution, transfer and fate of the endocrine disruptors TBT in various environmental media of the Three Gorges Reservoir (TGR) water environment were simulated by a multimedia environmental QWASI equivalent model. The impacts of operation mode of TGR on TBT environment behavior were also discussed. The results showed that QWASI model not only gave reasonable rate parameters of various physical and chemical processes, but also made qualitative and quantitative simulation estimates of transfer and distribution for TBT among multimedia in the TGR, a large river-type reservoir. The output of model was basically consistent with the monitoring results. Moreover, the operation mode of the TGR showed an important influence on the environmental behavior of TBT in sediment and water of TGR.

**Keywords:** Three Gorges Reservoir (TGR); TBT; multimedia QWASI equivalent model; transfer and fate

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金 (No.21107147); 中央高校基本科研业务项目 (No.106112012CDJZR210007); 中国科学院水库水环境重点实验室开放研究基金 (No. RAE2014AA04B)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China ((No.21107147), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 106112012CDJZR210007) and the Open Fund of the Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Science (No. RAE2014AA04B)

**作者简介:** 高俊敏 (1972—), 女, 副教授 (博士), E-mail: gao-junmin@cqu.edu.cn; \* 通讯作者 (责任作者)

**Biography:** GAO Junmin (1972—), female, associate professor (Ph.D.), E-mail: gao-junmin@cqu.edu.cn; \* Corresponding author

## 1 引言 (Introduction)

有机锡化合物 (Organotin Compounds, OTs) 是一类典型的具有雄激素样作用的内分泌干扰物 (ECDs), 由于曾经被广泛用作塑料制品中的稳定剂、船舶油漆的防污剂、工业催化剂、农林业杀虫杀菌剂及用于木材的防腐保存等, 因而世界各地水环境普遍受到有机锡污染 (Radke *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2013; Okoro *et al.*, 2013; Furdek *et al.*, 2012). 其中, 用于船只防污涂料的三丁基锡 (TBT) 和三苯基锡 (TPT) 是目前已知内分泌干扰物质中仅有的金属化合物, 也是人为引入水环境最毒的化学物质之一. TBT 对水生生物的影响很大, 一些水生生物对其有很强的富集能力, 在浓度很低的情况下就能引起发生累积性中毒或生殖逆向性变化 (Negri *et al.*, 2009; Antizar-Ladislao, 2008). TBT 对人类同样有较大的风险, 研究表明,  $2 \sim 20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 TBT 会抑制妇女卵巢细胞的芳化酶活性和产生雌二醇的能力 (Saitoh *et al.*, 2001); 暴露于  $1 \sim 100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TBT 后, 会促进与雄性激素有关的基因表达和前列腺癌细胞增殖 (Yamabe *et al.*, 2000); 其他作用机理可能还会引起人类生育和免疫方面的疾病. TBT 进入水环境以后, 其降解速度很慢, 并在不同环境介质间迁移转化, 存在着对生物不良遗传影响的加合性, 给生态环境造成难以修复的长期破坏. 因此, TBT 在水环境中的迁移转化行为及其对生态环境的影响是环境科学研究的热点问题之一 (Furdek *et al.*, 2012; Sousa *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013).

三峡工程是目前世界上最大的水利工程, 三峡库区的生态环境问题也因此备受国内外学者的广泛关注. 研究表明, 三峡库区水环境历年来均受到一定程度的 TBT 污染, 1999 年江桂斌在三峡库区的巫山码头检出了  $0.80 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 Sn 计) 的 TBT (江桂斌, 2001); 2003 年高俊敏在大溪沟和晒网坝分别检测到  $33.4$  和  $63.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 Sn 计) 的 TBT (Gao *et al.*, 2006), 2010 年在大溪沟又检出 TBT, 但浓度达到  $161.82 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 Sn 计) (Gao *et al.*, 2013). 种种数据表明, 三峡库区水环境已受到一定的 TBT 污染, 且有些地方 TBT 浓度远高于西方国家规定的残留标准, 这将对三峡库区水生生物造成严重危害, 并威胁到饮用水安全. 三峡水库自 2009 年建设完成正式蓄水后, 每年水库水位在  $145 \sim 175 \text{ m}$  之间有规律地交替变化. 一年中水库水位呈周期性涨落, 且与

天然河流的涨落季节相反, 流速和水体含沙量也周期性变化, 且变化幅度很大 (马志敏等, 2009). 三峡水库的这种运行方式可能会影响到 TBT 及其他污染物在库区水环境不同介质间的迁移转化行为. 但是, TBT 在三峡水库水环境不同介质间是如何迁移转化的, 三峡水库的这种调度运行方式是否会对 TBT 在三峡水库多介质间的迁移转化产生影响, 目前有关上述研究尚未见报道.

近年来, 国内外学者应用环境多介质模型在天然水体 (如湖泊、河流等) 领域进行了广泛的研究, 并取得了许多有意义的成果. 逸度模型作为研究多介质环境污染的工具, 被广泛应用于对持久性有机污染物环境行为的模拟和预测 (王喜龙等, 2003; 董继元等, 2013; 田慧等, 2013). Mackay 等 (2000) 运用多介质 QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) 模型对多环芳烃 (PAHs) 在湖泊中的空气-水-沉积物相间跨介质行为进行了研究, 并描述了污染物在环境中的最终归趋和在各相中的分布, 预测结果令人满意. 吴昊 (2004) 运用 QWASI 模型对不同形态汞在三峡水库中的多介质环境行为进行了研究, 并对汞的跨介质迁移传输和在各环境相中的分布情况等作出定性和定量的模拟与估计, 给出了合理的预测结果. 为了弄清 TBT 在三峡水库水环境中的环境行为机制, 本文针对三峡水库所特有的地质、地理、气候和水文特征, 同时结合污染物 TBT 的物理化学性质和库区污染源分布等构建出适宜三峡水库 TBT 污染物环境行为的多介质环境模型; 然后结合国内外模型研究成果和库区水环境中 TBT 的实际监测数据, 在模型中引入等量浓度平衡判据, 从而定量研究和表征三峡水库水环境系统中 TBT 在不同环境介质相中的运动规律和演化行为; 最后针对三峡水库特定动态水位调度运行方式适时调整模型输入参数, 研究三峡水库运行方式对 TBT 环境行为的影响.

## 2 QWASI 等量浓度模型简介 (Synopsis of QWASI equivalent model)

QWASI 模型是由加拿大环境建模中心采用 BASIC 语言编写的计算机程序. 模型建立在质量守恒、水体混和均匀的基础之上, 其主要目的在于解析和计算化学物质在环境中的变化趋势. 首先定义一系列  $Z$  值 (逸度容量) 和  $D$  值 (迁移转化参数), 然后用逸度作为平衡判据, 对水体相、沉积物相、空气相和流入水相分别建立质量平衡方程, 计算出各

自的逸度 $f$ ,再通过 $C=f \times Z$ 得出污染物在各个相中的浓度值,最终可得出污染物在各环境相的分配、各种过程速率及滞留时间等参数值.已经证实QWASI逸度模型是研究水环境中污染物(特别是有机污染物)环境行为的有效手段(Mackay, 2001),但对于非挥发性物质或难挥发性物质,如重金属、某些金属有机物、离子化合物等,逸度判据使用并不方便.这是因为它们在空气相中的浓度几乎可以忽略,而且空气-水的分配系数也无法计算.因此,QWASI模型在研究这类污染物质在水环境中的行为时有一定局限性.为了突破这一限制,Mackay和Diamond提出了另一种平衡判据“等量浓度(Aquivalence)”来代替逸度.运用等量浓度作平衡判据时,只需要重新以 $Z_w$ 值(水相逸度容量)为1.00作为基础,定义其它环境相的 $Z$ 值,这样就使得已建立的逸度模型仍然适用,从而扩大了QWASI模型的应用范围(Mackay *et al.*, 1989).通过与各种水环境的实测数据对比,运用等量浓度QWASI模型的输出结果与实测数据符合性很好,这也肯定了该方法在研究非挥发性物质在不同介质相间分布和归趋

的普适性(Mackay *et al.*, 1989; Diamond *et al.*, 2000).

由于TBT的物理化学性质(见表1)决定在运用模型时适用等量浓度来判据,因此,本文选用改进QWASI等量浓度模型对TBT在三峡水库中的环境行为进行讨论.多介质QWASI等量浓度模型主要考虑的过程有:平流(流动)、化学反应、扩散、质量传输等过程,该模型所讨论的迁移转化过程及定义的 $D$ 值和 $A$ 值如表2所示.

表1 TBT的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of TBT

物化参数	单位	取值
摩尔质量	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	325.488
蒸汽压	Pa	0.0133
熔点	$^{\circ}\text{C}$	-9
沸点	$^{\circ}\text{C}$	145
水中溶解度	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0
水-辛醇分配系数( $\log K_{ow}$ )		2.60
水中半衰期	d	30
沉积物中半衰期	d	730

注:表中参数来自文献(Okoro *et al.*, 2011; Konstantinou, 2006).

表2 改进QWASI等量浓度模型的 $D$ 值定义及对应等量浓度 $A$ Table 2 Definition of  $D$  values in the modified QWASI model and their relevant equivalence  $A$ 

过程描述	$D$ 值表达式	速率表达式	对应的等量浓度 $A$ / ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
沉积物掩埋(Sediment Burial)	$D_B = G_B Z_S$	$F_B = D_B A_S$	$A_S$
沉积物相中的反应(Sediment Transformation)	$D_S = G_S Z_{BS}$	$F_{SR} = D_S A_S$	$A_S$
沉积物再悬浮(Sediment Resuspension)	$D_R = G_R Z_{BS}$	$F_R = D_R A_S$	$A_S$
沉积物向水相扩散(Sediment to Water Diffusion)	$D_T = G_T Z_W$	$F_{SW} = D_T A_S$	$A_S$
水相向沉积物扩散(Water to Sediment Diffusion)	$D_T = G_T Z_W$	$F_{WS} = D_T A_W$	$A_W$
沉积物沉降(Sediment Deposition)	$D_D = G_D Z_P$	$F_D = D_D A_W$	$A_W$
水相中的反应(Water Transformation)	$D_W = G_W Z_W$	$F_{WR} = D_W A_W$	$A_W$
挥发(Volatilization)	$D_V = G_V Z_W$	$F_{VW} = D_V A_W$	$A_W$
吸附(Adsorption)	$D_V = G_V Z_W$	$F_{VA} = D_V A_A$	$A_A$
流出水(Water Outflow)	$D_J = G_J Z_W$	$F_J = D_J A_W$	$A_W$
水中微粒流出(Water Particle Outflow)	$D_Y = G_Y Z_P$	$F_Y = D_Y A_W$	$A_W$
降雨溶解(Rain Dissolution)	$D_M = G_M Z_W$	$F_M = D_M A_A$	$A_A$
湿沉降(Wet Particle Deposition)	$D_C = G_C Z_Q$	$F_C = D_C A_A$	$A_A$
干沉降(Dry Particle Deposition)	$D_Q = G_Q Z_Q$	$F_Q = D_Q A_A$	$A_A$
流入水(Water Inflow)	$D_I = G_I Z_W$	$F_I = D_I A_I$	$A_I$
水中微粒流入(Water Particle Inflow)	$D_X = G_X Z_P$	$F_X = D_X A_I$	$A_I$
向水中的直接排放(Emission)	—	$E_W$	—

注:下标A、W、S、I分别表示空气、水、沉积物和流入水相; $G$ 为环境介质的体积流量( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), $Z$ 为逸度容量(无量纲), $D$ 值单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,速率单位为 $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ;表中参数来自文献(Mackay *et al.*, 1989; Diamond *et al.*, 2000; Woodfine *et al.*, 2000).

### 3 模型输入参数(Input parameters of model)

三峡水库成库后其河道型水域环境系统具有明显的季节性、周期性涨落行为和静流水文状态等

特征.在这种复杂流域生态环境系统中,各种污染物质在不同介质系统之间的传递、分布和归趋动力学行为也符合多介质QWASI等量浓度模型的应用范围和边界条件.QWASI计算模型是建立在大量参数



的基础之上,模型构建主要涉及环境和污染物的物理化学性质两大类参数,其中,环境参数主要包括体系水文、地质地理、气候特征等;污染物物理化学参数主要包括半衰期、分配系数(如悬浮颗粒物-水分配系数、沉积物-水分配系数)等.在实际模型计算中,可以根据特定的环境条件调整模型参数,以最大程度地模拟真实的情况.表 1 和表 3 分别给出了本文运用的 QWASI 等量浓度模型所需输入的污染物 TBT 的物理化学参数和三峡水库环境及模型使用的特征参数.由于 TBT 的蒸汽压较低,不具有很好的挥发性,因此,不易向空气相中转移,本文在模型计算中将空气相初始值设定为 0,即忽略空气相与水相之间的迁移.由于三峡水库中 TBT 的点源污染主要来自于船舶防污油漆的渗漏,为了便于计算,本文在 QWASI 等量浓度模型计算中对于污染物直接排放量参数采用商业港湾船舶停靠和船舶航行路线中泄露出来的 TBT 量.根据日本伊势湾

(Yamamoto *et al.*, 2009) 的数据,当港口内停留的船舶为 11868 艘时,停泊时从船体泄露出来的 TBT 为  $1.61 \times 10^{-4} \sim 1.96 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ ,航行时从船体泄露出来的 TBT 为  $3.27 \times 10^{-5} \sim 3.48 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ .据统计,三峡水库主要码头数量共有 155 个,而三峡水库航行和停泊的各类船舶每年约有 3 万余艘(重庆新华网,2004),约为日本伊势湾的 3 倍.为了简便计算,本文忽视两地船舶的吨位差异,设置三峡水库停泊时从船体泄露出来的 TBT 值为日本伊势湾的 3 倍,即  $4.83 \times 10^{-4} \sim 5.88 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ ,航行时从船体泄露出来的 TBT 值也为日本伊势湾的 3 倍,即  $9.81 \times 10^{-5} \sim 1.04 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ .根据计算,得出每年三峡水库中船体停泊和航行时的最大泄露量分别约为  $33.26 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$  和  $22.77 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ,即三峡水库中 TBT 的最大直接排放量为  $56.03 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ,并将此数据作为模型中向水体中的直接排放量.

表 3 三峡水库及模型特征参数

Table 3 Characteristic parameters of the model and the Three Gorges Reservoir

库区特性参数	取值	流动数据	取值
库区流域面积 ( $\text{m}^2$ )	$1.0 \times 10^9$ <sup>a</sup>	流入水的速率 ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	$1.0 \times 10^7$ <sup>b</sup>
库区平均水深 (m)	30 <sup>a</sup>	流出水的速率 ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	$1.5 \times 10^7$ <sup>b</sup>
库区体积 ( $\text{m}^3$ )	$30.0 \times 10^9$ <sup>a</sup>	悬浮物沉降速率 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	1.5 <sup>c</sup>
沉积物活性层深度 (m)	0.05 <sup>c</sup>	沉积物埋葬速率 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	0.3 <sup>c</sup>
水中固体物浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10 <sup>c</sup>	沉积物再悬浮速率 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	0.5 <sup>c</sup>
流入水中固体物浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	50 <sup>c</sup>	传质系数	
气溶胶中固体物浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	30 <sup>c</sup>	气溶胶干沉降速率 ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	7.2 <sup>c</sup>
沉积物中固体物浓度 ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ )	0.15 <sup>c</sup>	消除速率(空气体积/雨水体积)	20000 <sup>c</sup>
水中固体物密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1500 <sup>c</sup>	降雨量 ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ )	1.2 <sup>d</sup>
沉积物中固体物密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	2400 <sup>c</sup>	空气一侧挥发传质系数 ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	3.00 <sup>c</sup>
气溶胶中固体物密度 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1500 <sup>c</sup>	水体一侧挥发传质系数 ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0.03 <sup>c</sup>
水中固体物有机碳含量	0.02% <sup>c</sup>	沉积物-水质量传输系数 ( $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$2.0 \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>
沉积物中固体物有机碳含量	0.04% <sup>c</sup>	沉积物-水分配系数 ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	3869 <sup>c</sup>
流入水中固体物有机碳含量	0.02% <sup>c</sup>	悬浮微粒-水分配系数 ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	9636 <sup>c</sup>
再悬浮固体物有机碳含量	0.04% <sup>c</sup>	污染物数据	
		向水体中的直接排放量 ( $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ )	56.03 <sup>f</sup>
		流入水相中的初始浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	22.87 <sup>g</sup>
		空气相中的初始浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0 <sup>h</sup>

注:a.中国科学院环境评价部和长江水资源保护科学研究所(1996); b.赵海瑞等(1995); c. Diamond(1999); d.黄时达等(1994); e.为课题组 2013 年 1 月库区水环境中 TBT 实测数据的计算值; f.为根据文献(Yamamoto *et al.*, 2009; 重庆新华网, 2004)的估算值; g.为课题组 2013 年 1 月库区水环境中 TBT 实测的最大浓度值; h.本文的初始设定值.

#### 4 结果和讨论(Results and discussion)

将模型所需输入参数代入 QWASI 等量浓度模型计算,得到各环境相中内分泌干扰物 TBT 的浓度、跨环境介质的物质传输速率及各环境相中的转化速率和滞留时间.表 4 给出了模型输出结果中各

环境相的逸度容量  $Z$  值、过程传输参数  $D$  值、浓度  $C$  值、等量浓度  $A$  值、半衰期及滞留时间.

根据前面模型所述,溶解水相的  $Z$  值是以定义值方式给出的, TBT 在溶解水相中的逸度容量设为 1.00.从表 4 可以看出,在单一环境介质中,悬浮物和沉积物的  $Z$  值较大,对 TBT 在环境体系中的化学

归趋有很大影响.对于混合相来说,沉积物混合相因其  $Z$  值最大,对TBT环境行为的影响效果最强.TBT在各个传输过程中的  $D$  值差异较大,对水相和沉积物相而言,综合考虑其相互间的所有传输过程,可以得到净传输方向是水到沉积物.也就是说,水相为TBT的主要来源,沉积物相成了部分TBT的最终归宿.基于此,讨论TBT在多介质环境中的迁移和归趋行为时,必须将沉积物相放在优先考虑的地位.

从表4还可以看出,模型输出结果的水相中

TBT的浓度为  $5.28 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,沉积物相中TBT的含量为  $4.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这与我们2013年1月研究结果实测值(溶解态水相中TBT浓度为  $\text{ND}\sim 10.35 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,沉积物中TBT含量为  $3.18\sim 17.01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干重计))基本吻合(张科,2014).从表4的数值来看,TBT在水相中的滞留时间远小于沉积物相的滞留时间,这是由于TBT在水相中的反应过程传输参数  $D$  值较大,当TBT进入水环境后大部分会通过一系列反应降解为其他降解产物.

表4 各环境子相及混合相中的逸度容量  $Z$  值与过程传输参数  $D$  值

Table 4  $Z$  and  $D$  values of various environmental sub-phases and mixed-phases

环境相(子相)	逸度容量 $Z$ 值 (无量纲)	过程描述	参数类型	$D$ 值/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$
溶解水相	1.00	沉积物掩埋	$D_B$	48363
空气相	$1.00\times 10^{-6}$	沉积物再悬浮	$D_R$	$1.07\times 10^5$
悬浮微粒相	12275	沉积物向水相扩散	$D_T$	$6.02\times 10^5$
沉积物相	9286	水相向沉积物扩散	$D_T$	$2.00\times 10^5$
空气混合相	$1.00\times 10^{-6}$	挥发	$D_V$	3000
沉积物混合相	1394	水体中的反应	$D_W$	$3.17\times 10^7$
流入水混合相	1.48	沉积物中的反应	$D_S$	$2.76\times 10^6$
<b>浓度 <math>C</math>、等量浓度 <math>Q</math> 值</b>		流入水	$D_I$	$1.00\times 10^7$
水相中的浓度( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5.28	流出水	$D_J$	$1.50\times 10^7$
沉积物中的浓度( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	4.80	流入悬浮物	$D_X$	$4.82\times 10^6$
水相中的等量浓度( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$1.48\times 10^{-8}$	流出悬浮物	$D_Y$	$1.46\times 10^6$
沉积物相中的等量浓度( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$3.81\times 10^{-9}$	降雨溶解	$D_M$	$1.37\times 10^5$
<b>环境相中的滞留时间</b>		湿沉降	$D_C$	$5.48\times 10^{-8}$
水体相滞留时间(d)	28.02	干沉降	$D_Q$	$1.44\times 10^{-7}$
沉积物相滞留时间(d)	933			

图1为三峡水库水环境TBT的模型计算结果示意图.从图1可直观地看到体系中TBT的主要来

源包括:流入水体( $1352 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )、流入悬浮物( $651 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )、水中直接排放( $56.03 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )3个过程.而

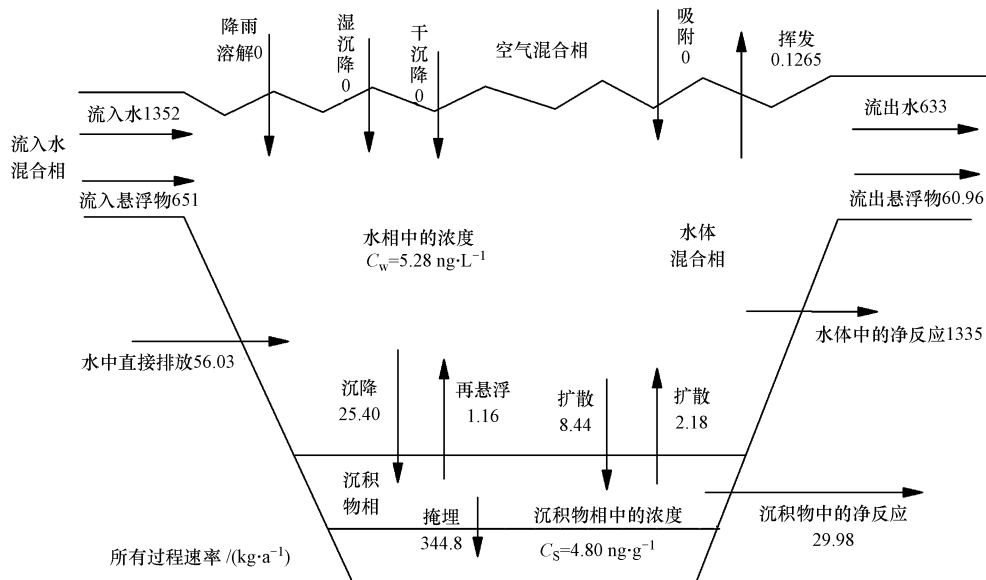


图1 三峡水库水环境TBT的模型计算结果示意图

Fig.1 Illustration of TBT from the model computation in the aquatic environment of the TGR

其离开体系的主要途径为:流出水体( $633 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )、流出悬浮物( $60.96 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )、水体中的净反应( $1335 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )和沉积物中的净反应( $29.98 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ )。对水相和沉积物相而言,综合考虑其相互间的所有传输过程,可以得到净传输方向是水到沉积物,净传输速率约为  $30.51 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ 。由此可见,TBT 进入水相后,一部分会进入沉积物相,不再返回水相。对于水相和沉积物相中 TBT 的反应过程,模型的计算结果也给出了简单说明。对于水相而言,水体中净反应速率为  $1335 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ ,当 TBT 通过流入水体和直接排放进入水环境后,水相中约有 2/3 的 TBT 会通过化学降解、生物降解、紫外降解等作用反应掉,生成 TBT 的降解产物二丁基锡(DBT)和一丁基锡(MBT),另有一部分会通过水体及悬浮颗粒物流出体系,还有小一部分会通过悬浮颗粒物沉降作用及水体向沉积物相扩散作用累积到沉积物中。沉积物中的反应速率为  $29.98 \text{ kg}\cdot\text{a}^{-1}$ ,表明沉积物中的 TBT 在该条件下也会通过反应被消耗部分。沉积物中少部分 TBT 会通过沉积物掩埋累积并最终转移到底层沉积物,这也充分说明了沉积物是水库水环境中 TBT 的一个重要归趋。

QWASI 等量浓度模型中 TBT 的化学行为和归趋取决于水库的环境属性、TBT 的化学形态及模型选用参数。为确定模型关键参数,对模型需进行敏感度分析。敏感度分析采用敏感度因子( $S$ )或 Monte carlo 法,本文采用前者,敏感因子定义为(Mackay, 2001):

$$S = \frac{\Delta \text{ 输出量} / \text{输出量}}{\Delta \text{ 输入量} / \text{输入量}}$$

图 2 为在输入参数值增加 50%情况下,对水-沉积物间的净迁移速率进行敏感度分析的结果。从图 2 可以直观看出,流入水体中 TBT 的初始浓度( $C_w$ )、库区流域面积( $A$ )、库区平均水深( $Y_w$ )、悬浮微粒-水分配系数( $K_{Dw}$ )对计算结果影响较大。除了库区平均水深  $Y_w$  为负值外,其余都为正值,这说明随着水深的增加,水相向沉积物相的传输速率减小,其他参数则与之相反。对于水-沉积物间净迁移转化速率而言,流入水体中 TBT 的初始浓度、库区流域面积、库区平均水深、悬浮微粒-水分配系数这几个参数很敏感。凡是对模型输出结果影响大、敏感度高的输入参数,都需要对其取值进行慎重选择,以保证模型计算结果的可靠性。因此,在确定输入参数时,应尽可能准确地给出它们的数值,以免计算结果产生较大误差。而对那些不敏感,或者说对输出结果值

影响不大的参数,其初始值就不必要求很高的精确度。

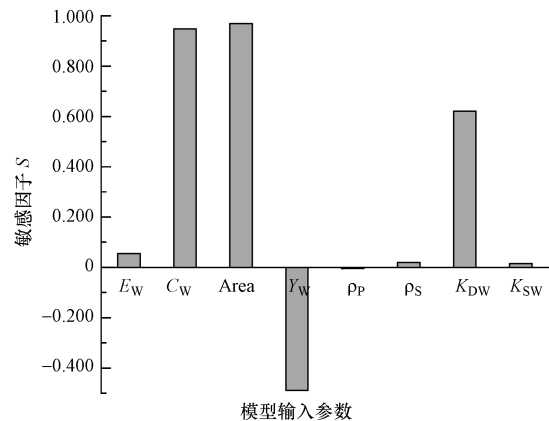


图 2 水-沉积物间的净迁移速率敏感度分析

Fig.2 Sensitivity analysis of net transfer rate of water-sediment

### 5 三峡水库运行方式对 TBT 环境行为的影响 (Impacts of TGR operation mode on environmental behaviors of TBT)

三峡水库采用“蓄清排浑”的运作调度方式:大坝配置有足够的泄洪排沙设施,当汛期上游来沙多时,水库维持在较低水位下运行,使洪水和泥沙能顺畅地排出水库外,以减少库内淤积;在汛后来沙较少时开始蓄水,以供枯水期调节之用。当有洪水时,可调蓄洪水,其后又可降低水位,使蓄洪时淤积在有效库容的泥沙基本排出。按照这种运行方式,水库的大部分库容将会长期地保存下来。

三峡水库“蓄清排浑”的运行方式可能会对 TBT 在水库中的化学归趋产生影响。首先,由于汛期水库中泥沙含量骤增,悬浮微粒-水分配系数和悬浮微粒的密度会相应发生变化,而汛末后又逐渐恢复到正常水平。课题组前期的研究表明,三峡水库水环境中丁基锡化合物与悬浮颗粒物浓度间呈显著正相关关系(张科, 2014),因此,三峡水库的这种运行方式可能会影响到 TBT 在三峡水库不同介质中的重新分配。其次,蓄水期水库在高水位状态下运行时,水库起到一个沉淀池的作用,从上游来的污染物容易吸附在泥沙等悬浮物上并最终沉淀到库底;而在水库泄水期,水中的污染物会有一个重新混合的过程,悬浮微粒的沉降和再悬浮的综合作用可能会对 TBT 在环境系统不同介质中的传输速率及滞留时间有重要影响。表 5 列出了汛期(低水位运行下)和非汛期(高水位运行下)可能发生变化的输入参数。

表 5 模拟三峡水库运行方式对模型输入参数的影响

Table 5 Changes of model parameters under special draining mode of the TGR

参数	单位	取值	
		非汛期	汛期
悬浮微粒-水分配系数	$L \cdot kg^{-1}$	9636 <sup>a</sup>	4362 <sup>b</sup>
悬浮微粒密度	$kg \cdot m^{-3}$	1500	4500
沉积物的再悬浮速率	$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	0.5	1.5
悬浮物的沉降速率	$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$	1.5	3

注:a.为课题组 2013 年 1 月库区水环境中 TBT 实测数据的计算值;b.为课题组 2012 年 8 月库区水环境中 TBT 实测数据的计算值;其他数据来自文献(吴昊,2004).

表 6 为模型计算结果中部分重要参数的数值,可以看出,在水体中 TBT 排放量一定的情况下,与非汛期相比,汛期库区水相中 TBT 污染物浓度略微升高,沉积物中 TBT 浓度略有降低.在充分混合和沉积物的再悬浮作用下,水体向沉积物的净迁移速率降低,部分 TBT 会重新进入水相,从而导致沉积物中的 TBT 浓度有所降低.汛期在悬浮微粒的沉降作用及再悬浮作用下,TBT 在水相中的滞留时间和非汛期差别不大,但在沉积物相和环境系统相中的滞留时间有所减小.由此可见,三峡水库的运行方式会对 TBT 在沉积物和水体间的迁移转化行为产生影响.

表 6 汛期和非汛期模型输出结果比较

Table 6 Comparison of calculation results between flood season and non-flood season

输出参数	单位	取值	
		非汛期	汛期
水体中浓度	$ng \cdot L^{-1}$	5.28	5.30
沉积物相中浓度	$ng \cdot g^{-1}$	4.80	4.55
水-沉积物间的净迁移速率	$kg \cdot a^{-1}$	30.51	23.48
水相中的滞留时间	d	28.02	28.03
沉积物相中的滞留时间	d	933	733
环境系统相中总的滞留时间	d	43.40	39.96

## 6 结论(Conclusions)

运用多介质环境 QWASI 等量浓度模型对三峡水库中内分泌干扰物质 TBT 的多介质迁移和最终归趋进行模拟运算,模型能够较为合理地给出各个物理化学过程的速率参数,可对 TBT 在三峡水库这种超大型河道型水库中跨介质间的迁移传输、各环境相分布等作出定性和定量的模拟估计,模型输出结果与实测结果较为吻合.三峡水库采用“蓄清排浑”的运行方式对 TBT 在沉积物和水体间的迁移转

化行为有重要影响.在水体中 TBT 排放量一定的情况下,与非汛期相比,汛期水相中的 TBT 浓度会略微升高,但沉积物相中的 TBT 浓度、沉积物相中的滞留时间和水-沉积物间的净传输速率均略微降低.

**责任作者简介:**高俊敏(1972—),女,博士,副教授,博士生导师,主要从事环境化学与过程污染控制、环境分析监测原理与新技术开发等研究.

## 参考文献(References):

- Antizar-Ladislao B. 2008. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review[J]. *Environment International*, 34(2): 292-308
- 重庆新华网. 2004. 关注三峡库区船舶污染[OL]. <http://www.cq.xinhuanet.com/subject/2004/pollution/news02.htm>
- Diamond M, Ganapathy M, Peterson S, et al. 2000. Mercury dynamics in the Lahontan Reservoir, Nevada: Application of the QWASI fugacity/aquivalence multispecies model[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 117(1/4): 133-156
- Diamond M L. 1999. Development of a fugacity/aquivalence model of mercury dynamics in lakes[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111(1/4): 337-357
- 董继元, 王金玉, 张本忠, 等. 2013. 兰州城区多环芳烃的多介质归趋模拟研究[J]. *环境科学学报*, 33(2): 570-578
- Furdek M, Vahčić M, Ščančar J, et al. 2012. Organotin compounds in seawater and *Mytilus galloprovincialis* mussels along the Croatian Adriatic Coast[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 64(2): 189-199
- Gao J M, Hu J Y, Zhen H J, et al. 2006. Organotin compounds in the Three Gorges Reservoir region of the Yangtze River[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(1): 155-162
- Gao J M, Zhang Y, Guo J S, et al. 2013. Occurrence of organotins in the Yangtze River and the Jialing River in the urban section of Chongqing, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(5): 3831-3837
- 黄时达, 徐小清, 鲁生业, 等. 1994. 三峡工程与环境污染及人群健康[M]. 北京: 科学出版社
- 江桂斌. 2001. 国内外有机锡污染研究现状[J]. *卫生研究*, 30(1): 1-3
- Konstantinou I K. 2006. Antifouling Paint Biocides[M]. Berlin: Springer
- 马志敏, 傅瓦利, 胡宁, 等. 2009. 三峡库区消落带土壤无机磷组分的变化及其对有效磷的影响[J]. *水土保持学报*, 23(3): 107-111
- Mackay D, Diamond M. 1989. Application of the QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) fugacity model to the dynamics of organic and inorganic chemicals in lakes[J]. *Chemosphere*, 18(7/8): 1343-1365
- Mackay D, Hickie B. 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec[J]. *Chemosphere*, 41(5): 681-692
- Mackay D. 2001. Multimedia Environmental Models: the Fugacity Approach (2nd ed)[M]. Boca Raton (FL): CRC Press
- Negri A, Marshall P. 2009. TBT contamination of remote marine



- environments; Ship groundings and ice-breakers as sources of organotins in the Great Barrier Reef and Antarctica [J]. *Journal of Environmental Management*, 90(Supplement 1): S31-S40
- Okoro H K, Fatoki O S, Adekola F A, *et al.* 2011. Human Exposure, Biomarkers, and Fate of Organotins in the Environment//Whitacre D W. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213* [M]. New York: Springer. 27-54
- Okoro H K, Fatoki O S, Adekola F A, *et al.* 2013. Spatio-temporal variation of organotin compounds in seawater and sediments from Cape Town harbour, South Africa using gas chromatography with flame photometric detector (GC-FPD) [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.05.014
- Radke B, Wasik A, Jewell L L, *et al.* 2012. Seasonal changes in organotin compounds in water and sediment samples from the semi-closed Port of Gdynia [J]. *Science of the Total Environment*, 441: 57-66
- Saitoh M, Yanase T, Morinaga H, *et al.* 2001. Tributyltin or triphenyltin inhibits aromatase activity in the human granulosa-like tumor cell line KGN [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 289(1): 198-204
- Sousa A, Laranjeiro F, Takahashi S, *et al.* 2009. Imposex and organotin prevalence in a European post-legislative scenario; temporal trends from 2003 to 2008 [J]. *Chemosphere*, 77(4): 566-573
- 田慧, 郭强, 方利江, 等. 2013. 半干旱地区典型 POPs 硫丹环境多介质迁移归趋模拟研究——以兰州河谷盆地为例 [J]. *环境科学学报*, 33(4): 1110-1117
- 王喜龙, 徐福留, 王学军, 等. 2003. 天津污灌区苯并(a)芘的分布和迁移通量模型 [J]. *环境科学学报*, 23(1): 88-93
- Woodfine D G, Seth R, Mackay D, *et al.* 2000. Simulating the response of metal contaminated lakes to reductions in atmospheric loading using a modified QWASI model [J]. *Chemosphere*, 41(9): 1377-1388
- 吴昊. 2004. 三峡库区水域典型重金属化学行为的多介质环境模型研究与应用 [D]. 重庆: 重庆大学
- Yamabe Y, Hoshino A, Imura N, *et al.* 2000. Enhancement of androgen-dependent transcription and cell proliferation by tributyltin and triphenyltin in human prostate cancer cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 169(2): 177-184
- Yamamoto J, Yonezawa Y, Nakata K, *et al.* 2009. Ecological risk assessment of TBT in Ise Bay [J]. *Journal of Environmental Management*, 90(Supplement 1): S41-S50
- 张科. 2014. 三峡水库动态水位下库区水环境不同介质中有机锡的时空分布及迁移转化 [D]. 重庆: 重庆大学
- Zhang K G, Shi J B, He B, *et al.* 2013. Organotin compounds in surface sediments from selected fishing ports along the Chinese coast [J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(2): 231-237
- 赵海瑞, 储开凤. 1995. 三峡地区水资源评价 [J]. *水文*, (3): 12-19
- 中国科学院环境评价部, 长江水资源保护科学研究所. 1996. 长江三峡水利枢纽环境影响报告书 [M]. 北京: 科学出版社. 18-39