

## 滇池水域双酚 A 的环境多介质迁移和归趋模拟\*

陈蓉, 刘华英, 黄斌\*\*, 杨小霞, 李晓曼, 孙雯雯, 潘学军

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

**摘要:** 以双酚 A 为研究对象, 利用四级多介质逸度模型模拟非稳态非平衡条件下 1991—2011 年间双酚 A 在滇池水域水相、表层沉积物相和中层沉积物相中的浓度分布、相间的迁移通量, 确定主要迁移过程; 结合实测数据, 对模型进行可靠性验证; 并对常数之外的 12 个模型参数进行灵敏度分析。结果表明: 入滇总量 98% 的双酚 A 主要通过水体降解去除, 滇池出水去除量和水体残留量共约占 1%, 余下部分进入沉积物相; 沉积物相是残留双酚 A 最主要的汇, 其中, 表层沉积物相中双酚 A 浓度最高, 3 相中浓度变化趋势受外界输入影响较大; 水相→表层沉积物相的迁移为双酚 A 在滇池的主要迁移过程, 其次为表层沉积物相→中层沉积物相; 双酚 A 在水中的降解速率、有机碳分配系数, 各环境相中有机碳含量、固相体积比等参数灵敏度较高, 对模型的影响较为显著; 模型计算浓度与实测浓度吻合较好, 表明建立的四级多介质逸度模型适用于滇池水域双酚 A 环境多介质迁移和归趋模拟。

**关键词:** 双酚 A; 多介质归趋; 逸度模型; 滇池

## Simulation of multimedia transfer and fate of Bisphenol A in Lake Dianchi

CHEN Rong, LIU Huaying, HUANG Bin, YANG Xiaoxia, LI Xiaoman, SUN Wenwen & PAN Xuejun

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China)

**Abstract:** A multimedia fugacity model (Level IV) was applied to simulate the concentration distribution and transfer fluxes of Bisphenol A (BPA) in three environmental compartments including water, up-sediment, middle-sediment in Lake Dianchi from 1991 to 2011. The reliability of this model was analyzed by comparing modeling results with measured data and the key parameters were selected by means of sensitivity analysis. The study results showed that sediment was the main reservoir of BPA in Lake Dianchi. The highest concentration of BPA was observed in the up-sediment. 98% of the total BPA that discharged into Lake Dianchi was removed by its degradation in water with ~1% was removed by water flow or as residual in sediments. The flux from water to sediment was the main process of migration among different media. The study results also indicated that the degradation rate of BPA in water, organic carbon partition coefficient of BPA, organic carbon content of sediment and solid phase volume ratio had significant influences on the sensitivity of the model. The reliability of the model was verified by the agreement between calculated and measured concentrations. The study showed that the established model was suitable for simulating the multimedia transfer and fate of BPA in the Lake Dianchi.

**Keywords:** Bisphenol A; multimedia fate; fugacity model; Lake Dianchi

双酚 A (Bisphenol A, BPA) 是一种重要的化工原料, 主要用于生产环氧树脂、聚碳酸酯等多种高分子材料, 也用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、涂料等精细化工产品。BPA 产量及用量随着社会发展而大量增加的同时<sup>[1]</sup>, 不可避免造成严重的环境污染。研究发现, BPA 可明显增加动物乳腺癌、卵巢癌、前列腺癌、白血病等癌症的发生<sup>[2-4]</sup>, 具有一定的胚胎毒性和致畸性<sup>[5]</sup>, 且能导致动物性早熟、精子数目下降等<sup>[6]</sup>。

\* 国家自然科学基金项目(41401558, 21267012)、中国博士后科学基金项目(2014T70887, 2013M531987)、云南省应用基础研究计划项目(2012FB124)和中国科学院环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金项目(KF2013-04)联合资助。2014-09-04 收稿; 2015-01-22 收修改稿。陈蓉(1990~), 女, 硕士研究生; E-mail: chenrntt@163.com。

\*\* 通信作者; E-mail: huangbin@kmust.edu.cn。

多项研究表明,在人类血清、尿液、羊水、乳汁内均可检测到 BPA<sup>[7-8]</sup>. 尽管 BPA 在环境中有一定的降解速率,但随着大量 BPA 进入环境,研究 BPA 在环境相中的迁移转化行为对预测其变化趋势和预防其引发的环境污染具有重要意义,也可为区域风险评估提供基础数据.

Mackay<sup>[9]</sup> 提出的逸度模型被广泛地应用于有机物归趋行为的模拟和预测. 如董继元等<sup>[10-11]</sup> 和田慧等<sup>[12]</sup> 运用逸度模型模拟稳态条件下兰州区域 DDT、PAHs 和硫丹的多介质环境归趋行为,指出其主要储库为土壤和沉积物,此外还有苯并(a)芘等的迁移归趋研究<sup>[13]</sup>. 此前本实验室已对滇池水域 BPA 污染状况进行监测分析<sup>[14]</sup>,然而短期而低频的监测并不能体现出 BPA 污染状况的变化趋势. 对滇池水域 BPA 污染状况进行模拟可以掌握其迁移转化趋势并预测污染状况的变化,但运用四级逸度模型模拟 BPA 在特定区域环境相中归趋行为的相关研究还未见报道. 四级逸度模型建立在非稳态非平衡条件下,直观地表现出有机物的动态归趋变化. 因而本文选用四级逸度模型,以滇池为研究区域,在模拟输入的情况下,计算得到各环境相对 BPA 的容纳能力及估算含量,研究 BPA 在滇池水域的动态归趋以及影响归趋行为的主要参数,对滇池水域的生态保护以及评价环境内分泌干扰物的环境生态风险具有重要意义.

## 1 研究方法

### 1.1 研究区域概况

滇池地处云贵高原中部,属长江流域金沙江水系,为断陷构造湖泊,是云贵高原上最大的淡水湖泊. 流域面积约 2920 km<sup>2</sup>,山地居多,水域面积约 300 km<sup>2</sup>,平均水深约 4.6 m,主要入滇河流有 22 条. 滇池流域属于特殊的高原型亚热带季风气候,流域多年平均气温为 15℃,平均降雨量为 1000 mm,其中 80% 集中于 5—10 月. 流域内共有乡镇企业 7000 多家,自 1980s 以来,其年增长速度约为 40%. 由于城市经济和流域工业的快速发展,1980s 初滇池水体逐渐被污染,1990s 迅速恶化,整个滇池水体处于富营养化状态,底泥也呈现出厌氧状态. 1990s 后期由于滇池水质污染严重,被纳入国家重点治理的 3 大湖泊之一.

### 1.2 模型框架

逸度 (fugacity) 概念常作为热力学平衡的判断标准<sup>[15]</sup>. 本研究以 Mackay<sup>[9]</sup> 的多介质逸度模型为基础,结合滇池水域构建四级多介质环境归趋模型. 在本研究所计算的四级逸度模型中,因 BPA 主要存在于水相和沉积物相,而大气相中含量较小,BPA 通过雨水冲刷等方式进入水体是单向过程,水体的 BPA 很难通过分子扩散等方式进入周边土壤,故本模型主要研究 BPA 在滇池水域的环境行为及其主要影响因子,所涉及的环境主相主要包括水相、表层沉积物相(0~5 cm)和中层沉积物相(5~10 cm),而各个主相又包括水相和固相. 因滇池水体中的鱼类总量自 1980 年以来急剧下降<sup>[16]</sup>,尽管后来有所保护,但通过计算发现,滇池鱼类对 BPA 的富集影响相对较小<sup>[17]</sup>,故本研究没有考虑水体鱼类. 本研究根据滇池环境恶化状态<sup>[16]</sup> 及我国 BPA 使用情况<sup>[18]</sup>,设计模拟时间段定为 1991—2011 年. 各环境相中营养盐浓度  $C$  (mol/m<sup>3</sup>) 为逸度  $f$  (Pa) 和逸度容量  $Z$  (mol/(m<sup>3</sup>·Pa)) 的乘积,即  $C_i = f_i \cdot Z_i$ . 营养盐在各环境相中的迁移通量  $T$  (mol/h) 为逸度  $f$  和迁移速率  $D$  (mol/(h·Pa)) 的乘积,即  $T_{ij} = f_i \cdot D_{ij}$ . 降解通量  $T_R$  (mol/h) 为营养盐在各环境相中的迁移通量,为逸度  $f$  和降解速率  $D_R$  (mol/(h·Pa)) 的乘积,即  $T_{Ri} = f_i \cdot D_{Ri}$ . 其中  $Z$ 、 $D$  和  $D_R$  的计算方法详见文献[12, 19-20].

模型假设营养盐在各环境相间处于非稳态非平衡状态,并据质量守恒定律,建立质量平衡微分方程组,则四级逸度模型转化为一组微分方程组成的数学表达式. 各环境主相中的质量平衡方程为:

$$\text{水相: } V_w \cdot Z_w \cdot \frac{df_w}{dt} = Q_{ow} + D_{Aw} \cdot f_A + D_{S1w} \cdot f_{S1} - (D_{WA} + D_{WS1} + D_{RW} + D_{W0}) \cdot f_w \quad (1)$$

$$\text{表层沉积物相: } V_{S1} \cdot Z_{S1} \cdot \frac{df_{S1}}{dt} = D_{WS1} \cdot f_w + D_{S2S1} \cdot f_{S2} - (D_{S1S2} + D_{S1W} + D_{RS1}) \cdot f_{S1} \quad (2)$$

$$\text{中层沉积物相: } V_{S2} \cdot Z_{S2} \cdot \frac{df_{S2}}{dt} = D_{S1S2} \cdot f_{S1} - (D_{S20} + D_{S2S1} + D_{RS2}) \cdot f_{S2} \quad (3)$$

式中,  $V_w$ 、 $V_{S1}$ 、 $V_{S2}$  分别表示滇池水相、表层沉积物相、中层沉积物相的体积(m<sup>3</sup>),  $Z_w$ 、 $Z_{S1}$ 、 $Z_{S2}$  分别表示滇池水相、表层沉积物相、中层沉积物相的总逸度容量(mol/(m<sup>3</sup>·Pa)),  $f_w$ 、 $f_{S1}$ 、 $f_{S2}$  分别表示滇池水相、表层沉积物相、中层沉积物相的逸度(Pa),  $D_{Aw}$ 、 $D_{WA}$ 、 $D_{S1w}$ 、 $D_{WS1}$ 、 $D_{S1S2}$ 、 $D_{S2S1}$ 、 $D_{W0}$ 、 $D_{S20}$  分别表示气相到水相、水相到气相、

表层沉积物相到水相、水相到表层沉积物相、表层沉积物相到中层沉积物相、中层沉积物相到表层沉积物相、水相到出水去除、中层沉积物相到底层沉积物相的环境过程迁移速率 ( $\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{Pa})$ ),  $D_{\text{RW}}$ 、 $D_{\text{RS1}}$ 、 $D_{\text{RS2}}$  分别表示 BPA 在水相、表层沉积物相、中层沉积物相中的降解速率 ( $\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{Pa})$ )。

### 1.3 过程和参数识别

BPA 在研究区域内迁移交换过程包括:污染物的平流输入、输出,污染源的排放,污染物在各环境介质间的迁移,相内的降解反应等。本研究共收集两组数据,一组为模型输入参数,包括 BPA 理化性质及降解速率常数(表 1)、迁移转化参数<sup>[21]</sup>、滇池流域环境属性参数(表 2);另一组数据为滇池流域 BPA 实测浓度值,用于模拟结果验证。本研究中,关于云南地区的 BPA 用量以及排放量数据均缺乏,故根据全国 BPA 使用量和 2010 年滇池部分入流量来估算 BPA 在滇池的排放趋势<sup>[17,22]</sup>。由于滇池表层沉积物相处于厌氧状态,而 BPA 在沉积物相中的降解主要依靠好氧微生物,所以本研究以表层沉积物相中固相部分 BPA 的降解速率为零,水相部分降解速率与水相一致计,中层沉积物相中以完全没有降解计。为保证模拟结果的精度,尽可能收集较多文献数据,根据所得参数值的分布类型计算参数均值。

表 1 BPA 的理化性质参数<sup>[23-25]</sup>

Tab. 1 Physico-chemical properties of BPA

| 参数            | 符号                  | 单位  | 均值                    |
|---------------|---------------------|---|-----------------------|
| 亨利系数          | $H$                 | $(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol}$ | $7.07 \times 10^{-6}$ |
| 相对分子质量        | —                   | 无量纲                                       | $2.28 \times 10^2$    |
| 蒸气压           | $P_s$               | Pa  | $1.28 \times 10^{-5}$ |
| 溶解度           | $S$                 | mg/L                                      | 2.10                  |
| 辛醇-水分配系数      | $\lg K_{\text{ow}}$ | 无量纲                                       | 3.47                  |
| 有机碳分配系数       | $K_{\text{oc}}$     | 无量纲                                       | $6.16 \times 10^2$    |
| 水中降解速率常数      | $K_w$               | $\text{h}^{-1}$                           | $8.13 \times 10^{-3}$ |
| 表层沉积物相中降解速率常数 | $K_{s1}$            | $\text{h}^{-1}$                           | 0                     |
| 中层沉积物相中降解速率常数 | $K_{s2}$            | $\text{h}^{-1}$                           | 0                     |

表 2 滇池流域主要环境参数<sup>[26-32]</sup>\*

Tab. 2 Environmental parameters of Lake Dianchi

| 参数            | 符号                  | 单位                     | 均值                    | 参数              | 符号                | 单位  | 均值                     |
|---------------|---------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|-----|------------------------|
| 温度            | $T$                 | K                      | $2.88 \times 10^2$    | 固相在气相中的体积比      | $V_{\text{pa}}$   | 无量纲 | $1.21 \times 10^{-10}$ |
| 水面积           | $A_w$               | $\text{m}^2$           | $2.91 \times 10^8$    | 固相在水相中的体积比      | $V_{\text{pw}}$   | 无量纲 | $2.46 \times 10^{-5}$  |
| 沉积物面积         | $A_s$               | $\text{m}^2$           | $2.62 \times 10^8$    | 固相在表层沉积物相中的体积比  | $V_{\text{ps1}}$  | 无量纲 | 0.243                  |
| 水体深度          | $h_w$               | m                      | 4.61                  | 固相在中层沉积物相中的体积比  | $V_{\text{ps2}}$  | 无量纲 | 0.394                  |
| 表层沉积物相厚度      | $h_{s1}$            | m                      | $5.00 \times 10^{-2}$ | 水相在表层沉积物相中的体积比  | $V_{\text{ws1}}$  | 无量纲 | 0.757                  |
| 中层沉积物相厚度      | $h_{s2}$            | m                      | $5.00 \times 10^{-2}$ | 水相在中层沉积物相中的体积比  | $V_{\text{ws2}}$  | 无量纲 | 0.606                  |
| 固相在气相中的密度     | $\rho_{\text{pa}}$  | $\text{kg}/\text{m}^3$ | $2.41 \times 10^{-7}$ | 有机碳在水相固相中的含量    | $f_{\text{ocw}}$  | 无量纲 | 0.480                  |
| 固相在水相中的密度     | $\rho_{\text{pw}}$  | $\text{kg}/\text{m}^3$ | $4.91 \times 10^{-2}$ | 有机碳在表层沉积物固相中的含量 | $f_{\text{ocs2}}$ | 无量纲 | $5.38 \times 10^{-2a}$ |
| 固相在表层沉积物相中的密度 | $\rho_{\text{ps1}}$ | $\text{kg}/\text{m}^3$ | $4.83 \times 10^{2a}$ | 有机碳在中层沉积物固相中的含量 | $f_{\text{ocs2}}$ | 无量纲 | $4.06 \times 10^{-2a}$ |
| 固相在中层沉积物相中的密度 | $\rho_{\text{ps2}}$ | $\text{kg}/\text{m}^3$ | $7.84 \times 10^{2a}$ |                 |                   |     |                        |

\* 上标“a”表示为实验室测定数据。

### 1.4 模型求解与验证

用 Matlab 编程解上述微分方程,以各参数均值及 BPA 排放数据为模型输入数据,计算得到 BPA 的浓度和迁移通量数据,并将计算所得浓度与不同时段实测浓度数据进行对比验证。对模型可靠性验证的实测值,本研究通过实验室所测得的 2010 年 BPA 在滇池水相、表层沉积物相、中层沉积物相中的浓度来验证模型。为确定对研究区域 BPA 环境行为有重要影响的过程和参数,还对输入参数进行灵敏度分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滇池中 BPA 的输入量

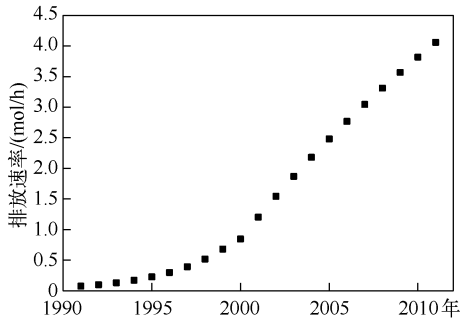


图1 滇池水域 1991—2011 年 BPA 排放速率

Fig. 1 The input rate of BPA to Lake Dianchi during 1991—2011

表3 滇池逸度容量值

Tab. 3 Z values of BPA in Lake Dianchi

| 主相    | 子相    | Z 值/(mol/(m <sup>3</sup> ·Pa)) |
|-------|-------|--------------------------------|
| 大气    | 气相    | $4.18 \times 10^{-4}$          |
|       | 颗粒相   | $1.96 \times 10^8$             |
|       | 总相    | $2.40 \times 10^{-2}$          |
| 水     | 水相    | $1.42 \times 10^5$             |
|       | 悬浮颗粒相 | $2.06 \times 10^6$             |
|       | 总相    | $1.42 \times 10^5$             |
| 表层沉积物 | 固相    | $2.27 \times 10^9$             |
|       | 总相    | $5.50 \times 10^8$             |
| 中层沉积物 | 固相    | $2.78 \times 10^9$             |
|       | 总相    | $1.09 \times 10^9$             |

### 2.2 不同环境相对 BPA 容纳能力和 BPA 浓度

根据环境属性参数和 BPA 的理化性质参数,计算各环境相对 BPA 的容纳能力,即 Z 值,计算结果如表 3 所示.滇池水体中,各环境主相中的逸度容纳能力表现为:中层沉积物相( $Z=1.09 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ) > 表层沉积物相( $Z=5.50 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ) > 水相( $Z=1.42 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ).而各环境子相逸度容量值比较,固相( $2.06 \times 10^6 \sim 2.78 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ) > 水相( $1.42 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ) > 气相( $4.18 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ).逸度容量值主要受污染物的有机碳分配系数、环境相有机碳含量和固相体积比的影响,所以 BPA 在固相中的 Z 值最大.尽管表层沉积物相中有机碳含量略高于中层沉积物相,但中层沉积物相中固相含量高,所以其 Z 值大于表层沉积物相.与水相和沉积物相比,气相的 Z 值较低,这与气相中颗粒物含量低,对 BPA 容纳能力不高相一致.

BPA 在表层沉积物相中浓度最高,其次为中层沉积物相,水相中浓度最低.以 2010 年为例,表层沉积物相、中层沉积物相、水相中 BPA 浓度分别为  $1.99 \times 10^{-4}$ 、 $1.31 \times 10^{-4}$ 、 $3.50 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^3$ ,表层沉积物相的 BPA 浓度约为中层沉积物相浓度的 1.5 倍,为水相浓度的 575 倍.这主要是因为 BPA 有较大的有机碳分配系数,其浓度与有机质浓度呈正比,且沉积物相对 BPA 的容纳能力远高于水相,使得 BPA 在水相中浓度远低于沉积物相.尽管中层沉积物相对 BPA 的容纳能力强于表层沉积物相,但由于水相中 BPA 持续迁移至表层沉积物相中,同时 BPA 在沉积物相中的迁移能力不强,且中层沉积物相 BPA 浓度受表层沉积物相控制,

BPA 主要通过入滇河流、雨水冲刷、大气沉降和雨水溶解方式进入滇池.因缺乏相关资料,本文根据 1996—2002 年<sup>[18]</sup>、2005 年<sup>[22]</sup> 全国 BPA 及其下游产品的生产量和进口量以及相关资料估算滇池水域在 1991—2011 年间对 BPA 的纳污量.具体估算参数如下:滇池流域 BPA 实际使用量与全国 BPA 及其下游产品的实际使用量比值以滇池流域面积所占全国面积比例计;而形成污染物排放到环境中的 BPA 浓度以 BPA 及其下游产品总量的 10% 计<sup>[33]</sup>;污染物 BPA 可进入水体、土壤等环境,且 BPA 在进入污水处理厂沿途会消耗降解,故本研究假定修正系数为 0.3;经滇池流域各污水处理厂处理之后,BPA 残留率为 20%<sup>[14]</sup>.

全国 BPA 及其下游产品的实际使用量包括 BPA 的表观消费量(约占 26.3%)、下游产品环氧树脂和聚碳酸树脂的净进口量(约占 73.7%)两部分<sup>[18]</sup>.因相应文献中只有 1996—2002 年全国 BPA 及其下游产品的生产量和进口量资料,故本研究参考李小平<sup>[22]</sup>对 2005 和 2010 年 BPA 的表观消费量的预测信息,假设 1991—1999 年的 BPA 及其下游产品消费总量符合文献[22]中 1996—1999 年的增长趋势,而之后符合 2000—2002 年的增长趋势.1991—2011 年间估算所得滇池 BPA 排放速率如图 1 所示.

故中层沉积物相中 BPA 浓度略低于表层沉积物相. 1991—2011 年滇池各环境相中的 BPA 浓度逐年增加, 但变化趋势有差别. 在水相中 1996 年之前, 受 BPA 排放量的影响, 其浓度变化较缓慢, 但 1996 年之后, 由于 BPA 的广泛应用, BPA 浓度增加趋势变强, 但在 2008 年之后, 随着 BPA 的使用方式达到饱和, BPA 浓度的增加趋势开始变缓. 而表层沉积物相中的变化趋势较水相推迟几年, 在 1998 年之前变化趋势较缓, 之后就呈现出较快的增长趋势. 而在中层沉积物相中, 2000 年以前 BPA 浓度增加较缓慢, 2000 年之后则一直维持较快的增长趋势. 总体来说, BPA 浓度变化趋势表现为中层沉积物相滞后于表层沉积物相, 表层沉积物相滞后于水相(图 2).

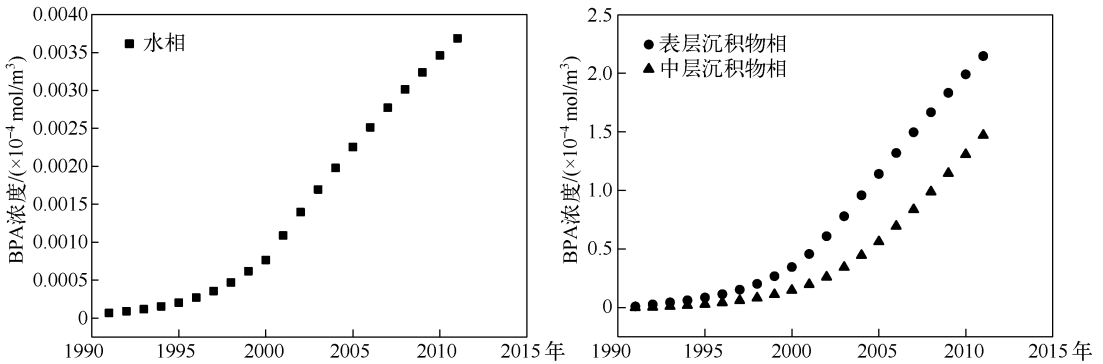


图 2 1991—2011 年 BPA 在滇池不同环境相中的浓度变化趋势

Fig. 2 The concentrations of BPA in different compartments of Lake Dianchi during 1991—2011

### 2.3 相间迁移通量与主要迁移过程

1991—2011 年 BPA 在各相间的迁移通量变化趋势表明, 随着时间的推移, 各相间的迁移通量都呈现出增加的趋势(图 3). 由于迁移通量和浓度计算均是基于逸度, 故 BPA 在相间的迁移通量随时间的变化趋势与其浓度趋势相似. 不同相间迁移过程中, 水相→表层沉积物相的迁移通量最大. 其次是表层沉积物相→中层沉积物相、水相→出水去除两个迁移过程, 且这两个过程的迁移通量大小为: 2007 年之前, 水相→出水去除迁移通量高于表层沉积物相→中层沉积物相, 而 2007 年之后, 则为表层沉积物相→中层沉积物相的迁移通量略大. 这是因为随着时间的推移, 沉积物相中 BPA 浓度逐渐增加, 而表层沉积物相中 BPA 浓度增加速率大于水相中浓度增加速率, 使得 BPA 由表层沉积物相进入中层沉积物相的推动力强于水相. 在表层沉积物相→水相、中层沉积物相→底层沉积物相两个迁移过程中, 前者的迁移通量大于后者, 且迁移通量增加速率相似. 而气相到水相的迁移通量增加速率则低于表层沉积物相→水相和中层沉积物相→底层沉积物相迁移过程, 所以尽管最初气相→水相迁移通量大于另外两个迁移过程, 但 2010 年之后, 其迁移通量呈现出低于表层沉积物相→水相和中层沉积物相→底层沉积物相迁移过程. 在 8 个相间迁移过程中, 中层沉积物相→表层沉积物相和水相→气相过程迁移通量值最小, 相对其他迁移过程, 其值可忽略.

以 2010 年为例, 滇池水域中 BPA 在水相至表层沉积物过程迁移通量为  $4.41 \times 10^{-2}$  mol/h, 表层沉积物相至中层沉积物相迁移通量为  $2.27 \times 10^{-2}$  mol/h, 平流输出为  $2.14 \times 10^{-2}$  mol/h, 以上 3 个环境过程为 BPA 在滇池水域的主要迁移过程. 其余各环境过程的迁移通量如下: 表层沉积物相至水相迁移通量为  $1.57 \times$

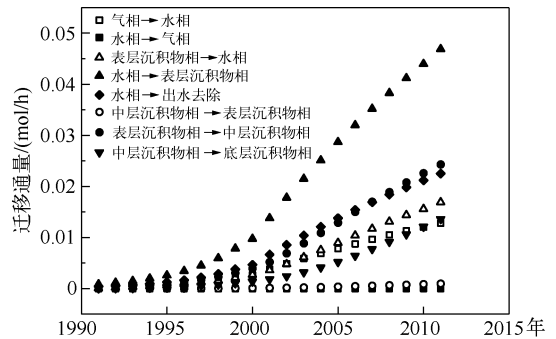


图 3 滇池中 BPA 在 1991—2011 年间的迁移通量

Fig. 3 Transfer fluxes of BPA among different compartments of Lake Dianchi during 1991—2011

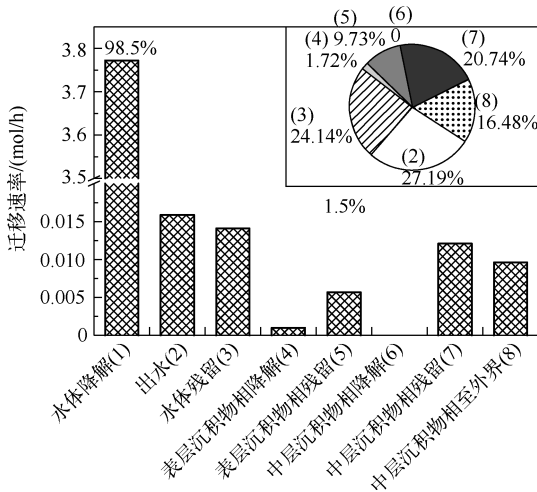


图4 2010年滇池中BPA在不同环境过程的分配

Fig. 4 The distribution of BPA in different environment processes in Lake Dianchi in 2010

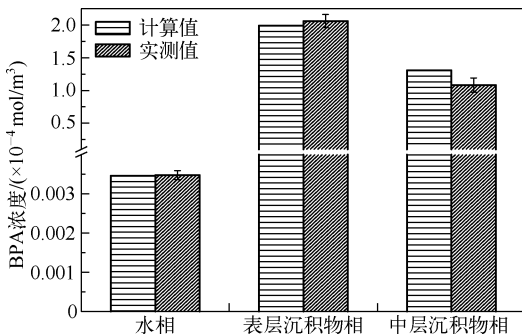


图5 2010年滇池BPA实测值与计算值比较

Fig. 5 Comparison between calculated and measured concentrations of BPA of Lake Dianchi in 2010

10<sup>-2</sup> mol/h, 中层沉积物相至底层沉积物相为 1.22 × 10<sup>-2</sup> mol/h, 气相至水相为 1.19 × 10<sup>-2</sup> mol/h, 中层沉积物相至表层沉积物相为 1.08 × 10<sup>-3</sup> mol/h, 水相至气相为 2.70 × 10<sup>-4</sup> mol/h (图3). BPA 在不同环境过程的分配比例 (图4) 结果表明, 进入滇池的 BPA 主要通过水体降解去除, 约占入滇总量的 98.5%, 是 BPA 的主要去除过程, 而少量余下的 BPA 中平流输出和水体残留占 51.33%, 其余部分进入沉积物相, 沉积物相中表层沉积物相中 BPA 的量高于中层沉积物相.

2.4 模型结果验证

本研究以 2010 年 7 月和 12 月滇池水相、表层沉积物相和中层沉积物相 6 个国控采样点中的 BPA 浓度<sup>[14]</sup>均值为实测值, 与计算所得的各相浓度进行对比验证, 结果如图 5 所示. 在水相中, BPA 浓度计算值与实测值吻合较好, 其偏差小于 0.6%; 表层沉积物相中, 计算浓度值约为实测值的 96.6%, 而中层沉积物相中的计算浓度值则约为实测值的 120%. 在水相模拟值偏差较小的情况下, 表层沉积物相有 3.4% 的模拟值负偏差, 而中层沉积物相中模拟值正偏差达 20%. 主要原因可能是: (1) 模型假定表层沉积物相中固相部分没有 BPA 降解, 而间隙水相中部分 BPA 降解速率与水相主相一致, 但由于滇池表层沉积物相处于厌氧状态, 其水相中 BPA 的降解并不能与水相中降解速率完全一致, 使得表层沉积物相计算浓度略低于实测值; (2) 中层沉积物相中, 研究假设 BPA 没有降解, 但滇池部分污染较轻的区域中层沉积物相中 BPA 有部分降解; (3) 参数的不确定性, 模型中大部分参数来源于相关文献, 而不是滇池实测值. 尽管计算结果有偏差, 但 BPA 浓度在 3 个环境相中的验证结果仍在合理的精度范围.

2.5 参数灵敏度分析

运用灵敏度分析评估模型输入参数的变化对

计算值的影响, 确定对模型计算结果影响较大的参数. 本研究对参数灵敏度的分析采用 Cao 等<sup>[34]</sup>所使用的方法. 不同参数间的灵敏度系数比较, 引入综合灵敏度系数 CS, 该值近似等于变化因子为 1 时的参数灵敏度系数, 其公式为:

$$CS = (C_{F_{0.9}} - C_{F_{1.0}}) / (0.2 \times C_{F_{1.0}}) = (C_{SF_{1.1}} - C_{SF_{0.9}}) / 2 \quad (4)$$

式中, 参数 C<sub>F<sub>0.9</sub></sub>、C<sub>F<sub>1.0</sub></sub> 和 C<sub>F<sub>1.1</sub></sub> 分别为当输入参数乘以变化因子 0.9、1.0 和 1.1 时所对应的计算浓度, C<sub>SF<sub>0.9</sub></sub> 和 C<sub>SF<sub>1.1</sub></sub> 分别为当输入参数乘以变化因子 0.9 和 1.1 时所对应的灵敏度.

本研究主要选择以下参数进行灵敏度分析: V<sub>pw</sub>、V<sub>ps1</sub>、V<sub>ps2</sub>、K<sub>w</sub>、沉积物相中 BPA 的埋葬速率 (U<sub>dp</sub>)、水相中固相的沉降速率 (U<sub>bs</sub>)、H、P<sub>s</sub>、K<sub>oc</sub>、f<sub>ocw</sub>、f<sub>ocs1</sub>、f<sub>ocs2</sub>. 图 6 为 BPA 在各相中的灵敏度系数分数, 值的正负代表相应参数对某相浓度的增大或减小作用.

水相中,除  $K_w$  灵敏度值较大为  $-1.0$ ,其余参数对 BPA 在水相的浓度影响很小(图 6),说明水相中 BPA 降解速率变化会引起 BPA 在水相的浓度呈相同比例变化,这与入滇 BPA 主要依靠水体降解这一途径去除相一致。对所选择参数,  $V_{pw}$ 、 $H$ 、 $K_{oc}$ 、 $f_{ocw}$  的增大会引起 BPA 在水相中浓度的增大;相反,其余 8 个参数值的增大会引起 BPA 在水相中浓度的降低。表层沉积物中各参数灵敏度系数绝对值之和大于水相中对应值,说明表层沉积物相 BPA 浓度受各参数整体影响大于水相所受影响。表层沉积物相中,除  $U_{dp}$  和  $f_{ocw}$  外,其余参数的增大对污染物都表现出降低作用。 $K_w$ 、 $f_{ocsl}$ 、 $K_{oc}$  灵敏度值较大,分别为  $-1.10$ 、 $-0.95$ 、 $-0.90$ ,这说明水相中 BPA 降解速率变化会引起 BPA 在水相的浓度进而影响表层沉积物相中浓度,由于 BPA 的有机碳分配系数相对较大,因而  $f_{ocsl}$ 、 $K_{oc}$  变化对模型的计算有较大影响。其次为参数  $V_{psl}$ 、 $U_{hs}$ ,其余参数变化对表层沉积物相 BPA 浓度影响较低,可忽略。3 个环境相中,中层沉积物相 BPA 浓度受各参数整体影响最大。中层沉积物相中,参数  $U_{dp}$ 、 $U_{hs}$ 、 $H$ 、 $f_{ocw}$  的增大会引起 BPA 浓度的增大,余下参数的增大则会引起浓度降低。这一结果意味着如果同比例增大所选参数值,中层沉积物相中 BPA 浓度的降低值会远高于增大值。

### 3 结论

1) 本研究模拟滇池区域 BPA 在各环境介质中的浓度水平、相间迁移和环境归趋行为。模拟结果表明:入滇总量 98% 的 BPA 主要通过水体降解去除,滇池出水去除量和水体残留量共约占 1%,余下部分进入沉积物相。沉积物相是残留 BPA 最主要的汇,其中,表层沉积物相中 BPA 浓度最高,3 相中浓度变化趋势受外界输入影响较大。

2) 不同相间的迁移过程中,水相→表层沉积物相的迁移是主要迁移过程,其次是表层沉积物相→中层沉积物相、水相→出水去除两个迁移过程,迁移通量分别为  $4.41 \times 10^{-2}$ 、 $2.27 \times 10^{-2}$ 、 $2.14 \times 10^{-2}$  mol/h。

3) 灵敏度分析结果指出,BPA 在水相中的降解速率、有机碳分配系数、有机碳含量、固相体积比等参数灵敏度系数较大,对模型影响比较显著。模型验证结果指出,模拟浓度与实测浓度吻合较好,表明建立的四级多介质逸度模型适用于滇池流域 BPA 的环境多介质迁移及归趋行为模拟。

### 4 参考文献

- [1] Vandenberg LN, Maffini MV, Sonnenschein C *et al.* Bisphenol A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption. *Endocrine Reviews*, 2009, **30**:75-95.
- [2] Van Waeleghem K, De Clercq N, Vermeulen L *et al.* Deterioration of sperm quality in young healthy Belgian men. *Human Reproduction*, 1996, **11**:325-329.
- [3] Grasselli F, Baratta L, Baioni L *et al.* Bisphenol A disrupts granulosa cell function. *Domestic Animal Endocrinology*, 2010,

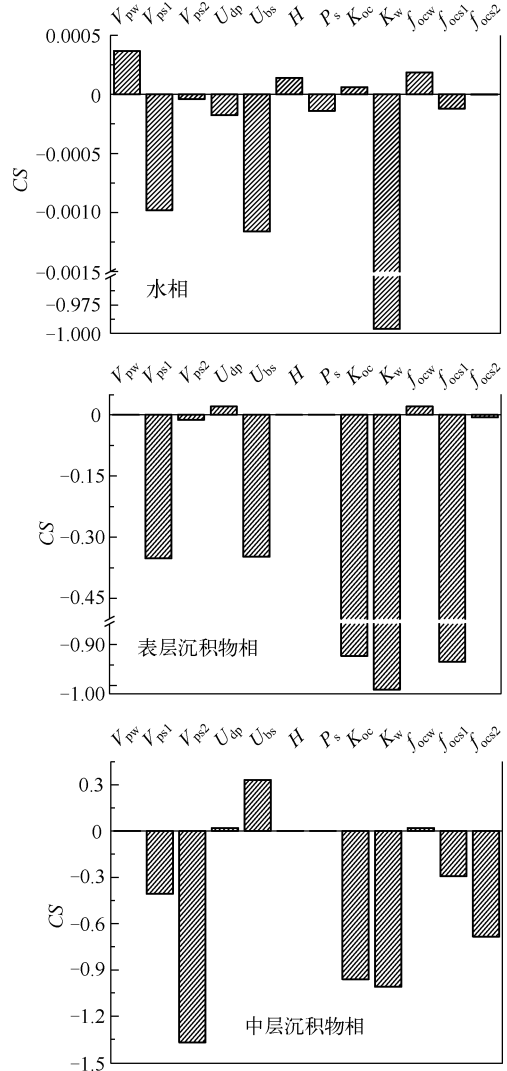


图 6 滇池不同环境相中关键参数灵敏度

Fig. 6 The values of CS in different compartments of Lake Dianchi

- 39(1):34-39.
- [ 4 ] Wang J, Liu X, Wang H *et al.* Expression of two cytochrome P450 aromatase genes is regulated by endocrine disrupting chemicals in rare minnow *Gobiocypris rarus* juveniles. *Comparative Biochemistry and Physiology C: Pharmacology Toxicology and Endocrinology*, 2010, **152**(3):313-320.
- [ 5 ] Wang XC, Dong QX, Chen YH *et al.* Bisphenol A affects axonal growth, musculature and motor behavior in developing zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 2013, **142**:104-113.
- [ 6 ] Durmaz E, Ascı A, Erkekoglu P *et al.* Urinary bisphenol A levels in girls with idiopathic central precocious puberty. *Journal of Clinical Research in Pediatric Endocrinology*, 2014, **6**:16-21.
- [ 7 ] Calafat AM, Ye X, Wong LY *et al.* Exposure of the U. S. population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003 - 2004. *Environmental Health Perspectives*, 2008, **116**:39-44.
- [ 8 ] Zhang Z, Alomirah H, Cho HS *et al.* Urinary bisphenol A concentrations and their implications for human exposure in several Asian countries. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**:7044-7050.
- [ 9 ] Mackay (加) 著. 黄国兰, 陈春江, 孙庆宁等译. 环境多介质模型: 逸度方法. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [ 10 ] 董继元, 王世功, 高宏等. 兰州地区 DDT 的环境多介质迁移和归趋模拟. 生态环境学报, 2009, **18**(2):519-522.
- [ 11 ] 董继元, 王金玉, 张本忠等. 兰州城区多环芳烃的多介质归趋模拟研究. 环境科学学报, 2013, **33**(2):570-578.
- [ 12 ] 田慧, 郭强, 方利江等. 半干旱地区典型 POPs 疏丹环境多介质迁移归趋模拟研究——以兰州河谷盆地为例. 环境科学学报, 2013, **33**(4):1110-1117.
- [ 13 ] 李静, 吕永龙, 王铁宇等. 苯并(a)芘的环境多介质迁移和归趋模拟. 环境工程学报, 2008, (2):279-285.
- [ 14 ] Wang B, Huang B, Jin W *et al.* Seasonal distribution, source investigation and vertical profile of phenolic endocrine disrupting compounds in Lake Dianchi, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**:1275-1282.
- [ 15 ] 齐丽, 周志广, 许鹏军等. 北京地区二噁英类的环境多介质迁移和归趋模拟. 环境科学研究, 2012, **25**(5):543-548.
- [ 16 ] 杨一光, 杨桂华. 滇池生态环境的变迁及其演化趋势. 云南大学学报, 1985, **7**:45-52.
- [ 17 ] Liu JL, Wang RM, Huang B *et al.* Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Lake Dianchi, China. *Environmental Pollution*, 2011, **159**:2815-2822.
- [ 18 ] 高洪波. 国内外双酚 A 的生产现状及发展趋势. 化学工程师, 2003, **97**:35-37.
- [ 19 ] 孙慧超. 大连市部分多环芳烃(PAHs)的来源和多介质环境行为[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [ 20 ] 于晓菲. 应用多介质环境模型评价典型有机污染物的环境行为[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [ 21 ] 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[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [ 22 ] 李小平. 国内苯酚市场状况及发展前景. 石化技术, 2006, **13**:53-56.
- [ 23 ] Kang JH, Kondo F. Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water. *Chemosphere*, 2002, **49**:493-498.
- [ 24 ] Klecka GM, Gonsior SJ, West RJ *et al.* Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments; River die-away. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2001, **20**:2725-2735.
- [ 25 ] Staples CA, Dorn PB, Klecka GM *et al.* A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 1998, **36**:2149-2173.
- [ 26 ] 李发荣. 昆明市空气污染趋势与防治. 云南环境科学, 2000, **19**:50-53.
- [ 27 ] 杨常亮. 昆明市空气污染特征及成因研究. 云南环境科学, 1999, **18**:44-46.
- [ 28 ] 陈红书. 昆明市中心区“九五”期间空气污染情况分析. 云南环境科学, 2002, **21**:59-62.
- [ 29 ] 施坤, 李云梅, 朱利等. 滇池水体总悬浮物散射系数参数化模型. 环境科学学报, 2010, **30**:1479-1485.
- [ 30 ] 卢少勇, 金相灿, 张焯等. 滇池内湖滨带底泥的有机质分布规律. 湿地科学, 2009, **7**:135-139.
- [ 31 ] 彭丹, 金峰, 吕俊杰等. 滇池底泥中有机质的分布状况研究. 土壤, 2004, **36**:568-572.
- [ 32 ] Diamond M, Ganapathy M, Peterson S *et al.* Mercury dynamics in the Lahontan Reservoir, Nevada: Application of the QWASI fugacity/Equivalence multispecies model. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, **117**:133-156.
- [ 33 ] Cousins IT, Staples CA, Klecka GM *et al.* A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2002, **8**:1107-1135.
- [ 34 ] Cao HY, Tao S, Xu FL *et al.* Multimedia fate model for hexachlorocyclohexane in Tianjin, China. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**:2126-2132.