

# 多氯联苯污染沉积物质量 评价研究进展

陶庆会 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要** 介绍了多氯联苯污染沉积物质量评价的研究进展, 其中, 简单介绍了多氯联苯的有关概况及环境行为、沉积物质量评价方法及基准研究进展; 最后, 重点介绍了包括多氯联苯在内的憎水性有机物污染沉积物质量评价的研究现状及存在问题。

**关键词** 多氯联苯 吸附 评价方法 基准

## The research progress on the quality assessment of the sediment contaminated by polychlorinated biphenyls

Tao Qinghui Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** The research progress on the quality assessment of sediments contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs) was reviewed in this paper. The characteristics, distribution, environmental behavior and toxicity of PCBs were simply evaluated. Advances on the research of assessment methods of the sediment and sediment quality criteria were also discussed in details. Finally, present status and existing problems of the quality assessment of sediments contaminated by hydrophobic organic compounds, including polychlorinated biphenyls, were summarized emphatically in the review.

**Key words** polychlorinated biphenyls; sorption; assessment method; sediment quality criteria

有机物污染已成为全球的一个普遍问题, 美国环保局从7万种常见化合物中筛选出需优先控制的129种有毒污染物, 其中有机物占114种<sup>[1]</sup>。有机化合物进入环境后, 会与土壤或沉积物中的有机质、矿物质等发生一系列物理化学反应, 如物理吸附、化学吸附和再分配等, 致使水中溶解性部分浓度下降而转入固相中去。在一定的条件下, 吸附到土壤和沉积物上的有机化合物又会发生各种转化, 重新进入水中, 甚至危及水生生物和人体健康。评估难降解有机污染物的环境毒性、治理技术和管理法规、标准等, 都要求我们准确了解这些污染物在土壤和沉积物环境中的分布特征, 以及与之相结合的水、胶体、沉积物和土壤的特征。

水体沉积物(底泥)是江河、湖泊、水库和海湾等水体底部积存的沉泥。它是水体多相生态系统的主要成分, 是环境污染物在广泛空间和长期时间内的聚集处。沉积物中各类污染物与周围水溶液之间复

杂的界面反应过程, 对水质状况具有决定性作用, 沉积物的质量状况直接关系到水质的优劣, 因此, 评价沉积物质量的重要性当不言而喻。

### 1 多氯联苯的有关概况及环境行为

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是目前国际上关注的12种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)之一, 也被称为似二噁英类化合物。早在1995年5月联合国环境规划理事会第5次会议便通过关于持久性有机污染物的18/32号决议, 对持久性有机污染物进行评估, 计划于2000年制定全球性管理公约。我国已进行这方面的工作, 并积极支持国际POPs活动。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20037010)

收稿日期: 2003-02-26; 修订日期: 2003-09-09

作者简介: 陶庆会(1976~), 女, 在读博士生, 主要从事沉积物质量

评价方面的研究工作

## 1.1 PCBs的基本性质及分布

PCBs是一组由一个或多个氯原子取代苯分子中的氢原子而形成的具有广泛应用价值的氯代芳烃类化合物<sup>[2,3]</sup>。根据联苯分子中的氢原子被氯取代的不同方式, PCBs有209种同系物, 它们的结构通式如图1所示。

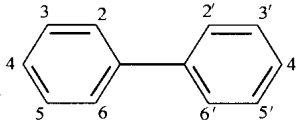


图1 PCBs的结构通式

Fig. 1 Molecular structure of PCBs

苯环上的氢可由1—10个氯原子取代。PCBs混合物的流动性随氯代程度的增加而下降, 其状态由低氯代的液态变为高氯代的糖浆状或树脂状。PCBs的物理化学性质十分稳定, 它耐酸碱、耐腐蚀和抗氧化性质, 对金属无腐蚀作用, 耐热和绝热性好。常温下PCBs蒸气压很小, 挥发性弱, 但其蒸气压受温度影响较明显。PCBs是非极性化合物, 有高的辛醇-水分配系数( $K_{ow} > 10^4$ ), 显示出低的水溶性和高的憎水性<sup>[4]</sup>。PCBs由于对沉积物和有机质部分具有较强的亲和性, 因而在环境中其溶解度也受到一定的影响。水环境中的PCBs吸附在悬浮沉积物和底泥中, 将会使其在水相中的浓度降低; 另一方面, 当PCBs吸附在水中溶解性有机质上时, 可能会提高其在水中的浓度。

PCBs在环境样品中广泛分布<sup>[5]</sup>。由于PCBs低的挥发性和高的辛醇/水分配系数, 所以它在大气和水中含量较低。例如在美国, 大气中PCBs的浓度通常为 $1-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 水体中PCBs的残留量很少超过 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 过滤水样所得的颗粒物通常拥有较高的残留量, 无论是海水还是淡水, 均有浓度高于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的报道。地下水中发现PCBs的可能性与地表水相当, 这有可能对工业地区饮用水的供应造成长期危害。

## 1.2 PCBs的环境归宿

由于PCBs分布广泛, 难以降解且具有毒性, 所以PCBs在环境中的迁移转化备受关注。影响PCBs水平迁移和在地表水体中迁移的主要因素有: 土壤、沉积物和悬浮颗粒物对PCBs的吸附, PCBs向大气中挥发、降解以及生物累积。定量描述这些过程影响下PCBs的迁移, 对于预测PCBs在环境中的迁

移和归宿是十分必要的。除工业处理之外, 土壤和水是PCBs的重要消纳场所。由于PCBs不易溶于水, 水底沉积物中PCBs的浓度常常会高于水溶液的浓度; 因此沉积物是水中PCBs的最终储存库, 研究PCBs在沉积物中的行为对环境质量评价具有重要的意义。

由于PCBs的高度憎水性, 它们的环境行为将强烈地依赖于吸附现象<sup>[6]</sup>。吸附质、吸附剂的组成与结构以及能够影响它们之间相互作用的各种因素, 都可能对吸附作用的类型和动力学产生影响。这些因素包括: 吸附质与吸附剂的化学组成、表面特征、结构特征、有机共溶剂、pH值、离子强度、相对湿度和温度等<sup>[7-13]</sup>。这些因素都是通过分子结构的空位效应或电子效应直接或间接地对吸附过程产生影响。此外, 沉积物颗粒大小对于PCBs的吸附有显著影响<sup>[14]</sup>。PCBs优先聚集在小颗粒上, 并且大颗粒( $\phi > 63 \mu\text{m}$ )主要吸附低氯代的PCBs, 而高氯代的组分吸附于小颗粒上( $\phi < 63 \mu\text{m}$ )。胶体对于PCBs的吸附也有明显影响。由于胶体的存在, PCBs在孔隙水中的浓度常常超过它的溶解度; 这种吸附降低了PCBs的生物可利用性, 增加了它的流动性<sup>[15]</sup>。随底泥深度增加, PCBs与孔隙水中胶体作用加强。这影响了其在底泥中的分布<sup>[16]</sup>。温度对PCBs在沉积物中的吸附/解吸也有重要影响, 它从沉积物到水体的迁移水平夏季高于冬季<sup>[17]</sup>。解吸速率应该与流过沉积物的水流速度相关, 因此, 通过研究水体流速与解吸速率之间的关系, 可以预测PCBs在河床中表层孔隙水中的浓度。

## 1.3 PCBs对动物及人体的毒性

已有证据表明, PCBs能引起人的器官中毒。不同国家的PCBs产品中, 所含微量杂质有很大的区别, 其中PCDDs和PCDFs, 特别是2, 3, 7, 8-位置取代的异构体具有强烈的致畸和致癌作用, 是目前已知最毒的有机氯化合物。PCBs在环境中常以混合物的形式存在, 各同类物结构相似, 理化性质相似, 但毒性差异很大。其中, 苯环邻位上没有氯的PCBs具有类似于二噁英的毒性特征, 它们的毒性与中等毒性的PCDD/PCDF同类物的毒性相似。PCBs能刺激微粒体酶活性, 它们能增强那些经微粒体酶激活的化学物质的作用, 并且能降低那些经微粒体酶解毒的化学物质的作用。PCBs在哺乳动物中以肝脏为其代谢的主要场所, 它可诱导一系列症状, 如腺瘤和癌症的产生。除了致癌特性, PCBs还是已知的致畸

引发剂,对动物受精卵及幼虫产生一定毒性<sup>[18,19]</sup>。人体中 PCBs 含量达 0.5—2.0 g 时即会中毒。

由此可见,对 PCBs 污染沉积物环境质量进行评价,无论是对人类的健康还是对整个生态系统的稳定都是非常必要的,将会产生深远的影响。

## 2 沉积物质量评价方法及基准研究进展

以美国环保局 20 世纪 70 年代的工作为先导,世界主要国家和组织在 70 年代末和 80 年代初都先后建立了各种水质基准(WQC),并在此基础上制定了各种水质标准,为水质评价、污染控制和其他管理和立法措施提供了重要的技术基础。然而在所有这些研究中,研究焦点都局限于上覆水中,即只考虑水相中的污染物。由于忽视了水体沉积物对水质的重要影响,以及沉积物作为水体的一部分其自身环境质量的重要性,这些水质基准的实际应用价值已越来越受到怀疑和指责。因此,对水环境质量的有效保护,不仅依赖于上覆水 WQC,还需要建立相应的沉积物质量基准(SQC)。只有在 SQC 基础上建立各种质量标准,才能更科学、更客观地进行沉积物及水环境质量评价,并为污染源控制、底质疏浚等治理和立法措施提供依据。然而由于沉积物及其结合的污染物异常复杂,有关的研究进展缓慢。SQC 的研究直到 20 世纪 80 年代中后期才开始取得有意义的进展,目前已成为水环境研究的热点,也是水环境管理的迫切需要。由于沉积物中生活的主要生物是底栖生物,因此,正如 WQC 的目标是保护上覆水生物,SQC 是指为保护底栖生物而对沉积物中特定化学物质(包括有毒化学物质、营养物质等)含量所限定的临界水平,是沉积物中底栖生物剂量-效应关系的反映<sup>[20]</sup>。由于沉积物对底栖生物的致毒、致害效应可以通过食物链和生物放大等过程影响上覆水生物、陆生生物以至人类,因此,SQC 也间接地保护其他生物和人类的健康。

相对而言,WQC 的建立原则和逻辑程序已经比较完善。美国环保局自 1965 年开始,30 多年来已先后发布和修正了 100 多种水体污染物和水质参数的 WQC。一般地,上覆水溶液中化学物质均具有生物有效性,因而 WQC 可以各物质在水相中的总浓度来表示,而且以总浓度表示的 WQC 对不同水体变化不大。然而遗憾的是,建立 WQC 的原则和方法在很大程度上并不能适用于 SQC,因为沉积物以及沉积物中结合的化学物质的生物效应比上覆水的情况

复杂得多。一般地,沉积物化学物质的生物效应并不与沉积物中该物质的总浓度相关<sup>[20]</sup>,而是与化合物的形态直接相关。相同浓度的化学物质在不同的沉积物中表现出的生物效应相差很大,可达几十倍、几百倍甚至几千倍以上。在已提出的十几种可能用于建立 SQC 的方案和途径中,比较重要的有背景值法、水质基准法、表现影响域值法、筛选水平浓度法、加标生物检测法、平衡分配法和沉积物质量三合一法<sup>[21]</sup>。到目前为止,平衡分配法和沉积物质量三合一法被认为是很有前途的方法。前者充分利用了水质基准的研究成果,简单易行,能得到数值型的基准值,便于应用。而后者建立在沉积物化学监测、生物监测和野外生态观测 3 者的统计基础上,充分考虑了沉积物中污染物的生物效应,但操作复杂,需要进一步的规范化研究。对于非离子型有机物,当沉积物中有机碳质量分数 $>0.5\%$ 时,有机碳是沉积物中非离子型有机物惟一重要的吸附相;根据这种有机碳单相吸附模型,运用平衡分配法已建立了十几种非离子型有机物的初步基准值。

## 3 PCBs 污染沉积物质量评价的研究现状及存在问题

由于 PCBs 类化合物的高度憎水性,使得绝大部分的化合物主要通过吸附、沉降等方式结合在水体沉积物中。因此,沉积物中的化合物与水体之间的各种反应过程如吸附、解吸等,决定其在水环境系统中的分布、转归和潜在生物毒性。对沉积物质量进行评价,建立适当的质量基准,对于指导沉积物的污染治理、水环境质量的准确评价以及正确的管理决策等都具有举足轻重的作用。

### 3.1 平衡分配(EqP)法在沉积物质量评价中的应用

目前,在对沉积物质量评价中,最常用的方法是 EqP 法和沉积物质量三合一法。由于憎水性,有机污染物通常是中性偏碱性化合物,不发生酸碱反应或金属络合型平衡反应(产生多种形态),因此,通常只存在一种重要的污染物,使得应用 EqP 法成为可能。平衡分配法已被美国环保局列为首选方法<sup>[22]</sup>,该方法的应用需要知道以下内容:

- (1) 相关化合物的分配系数:有机物的辛醇/水分配系数;
- (2) 化合物的 WQC;
- (3) 沉积物中有机质含量

EqP 法认为, 某生物地球化学相中的污染物浓度是由其他生物地球化学相中污染物相应浓度的连续变化所控制, 这种异相间的交换必须足够迅速且可逆, 处于热力学平衡或稳态。EqP 方法将孔隙水、沉积物和底栖生物视为污染物的主要贮存库, 通过规定污染物在水相(以孔隙水为主)或底栖生物组织相中的允许阈值来建立沉积固相中的相应基准值, 其相互关系可利用分配系数  $K_P$ 、生物富集因子 (BCF 或 BAF) 以及沉积物相对积累系数 (ARS) 分别加以描述, 如式(1)所示; 其中,  $C_S$ 、 $C_W$  和  $C_T$  分别代表化学物质在沉积物固相、孔隙水相和底栖生物组织相中的平衡浓度。

$$K_P = \frac{C_S}{C_W}; \quad \text{BCF} = \frac{C_T}{C_W}; \quad \text{ARS} = \frac{C_T}{C_S} \quad (1)$$

EqP 法建立在 3 个经验依据基础之上: (1) 沉积物中化学物质的生物有效性与间隙水中该物质的自由态浓度相关, 而与总浓度无关; (2) 底栖生物和上覆水生物对化学物质具有相近的生物敏感性, 因而可以借鉴已有的 WQC; (3) 化学物质在沉积物和间隙水间的交换快速而可逆, 处于热力学平衡状态。因此, 当与沉积物处于平衡的间隙水中物质浓度达到 WQC 时, 其在沉积物中的浓度即可视作为该物质的 SQC, 即:  $\text{SQC} = K_P \text{WQC}$ , 其中  $K_P$  为沉积物-水分配系数。EqP 法的优势在于可直接依靠现存的大量 WQC 数据库, 某些大型数据库具有较为严格的数据筛选标准, 适应性和稳定性都较高; 同时, EqP 方法在引用 WQC 中考虑了生物可利用性问题(如急性/慢性生物毒性的 WQC), 理论基础与实施路线明确, 易于现场及实验室验证, 适用于不同类型沉积物, 具有建立国家级统一标准的潜力。该方法的关键在于获得各吸附相的平衡分配系数  $K_P$ , 影响因素包括沉积物的吸附特性或称“指纹特征”(例如机械组成和粒径分布等)、界面环境条件(如 pH、Eh、温度和水文地质条件)等, 均具有易变性和复杂性。对于非极性有机化合物在沉积物-孔隙水界面的相分配行为已研究多年, 大多采用单相吸附模型, 即假定沉积物固相有机碳分数  $f_{OC} > 0.5\%$  时, 有机碳成为最主要的吸附组分, 通常使用经有机碳含量(OC)标准化的公式:  $C_{\text{SQC-OC}} = K_{OC} \times \text{FCV}$ ,  $C_{\text{SQC-OC}} = C_{\text{SQC}} / f_{OC}$ , FCV 代表从 WQC 推导而来的最终慢性毒性数值。但在实际水环境中, 有机碳含量并不是决定  $K_P$  的惟一因素, 在许多情况下, 其他一些因素会对 SQC 产生很大的影响。例如,  $K_P$  的大小会受到沉积物

有机碳结构和性质的影响, 水体中 DOC 以及不可逆吸附存在的影响等等; 所以在制定 SQC 时, 必须考虑这些因素, 对  $K_P$  值进行校正, 以提高 EqP 法对污染沉积物真实质量状况的预测能力。

### 3.2 $K_{OC}$ 对 $K_P$ 的影响

$K_{OC}$  与沉积物有机碳芳香度之间的关系密切<sup>23</sup>。沉积物有机碳的性质会影响非极性有机污染物的分配,  $K_{OC}$  随着沉积物有机质芳香度的增加而增加, 并且沉积物总有机碳含量与沉积物的芳香度没有明显的关系; 且沉积物中有机碳的相对芳香程度是不同的, 在不同来源沉积物间差异明显, 对某一特定化合物的  $K_{OC}$  值在不同沉积物间变化很大。另外, 固体浓度<sup>81</sup>、DOC<sup>24</sup>、共溶剂<sup>25, 26</sup> 等都不同程度地影响  $K_{OC}$  的值。平衡分配模型假设所有有机碳在吸附能力上是相等的这种假设需要用有机碳芳香度来校正。因此, 研究沉积物有机碳芳香度对 PCBs 的  $K_P$  的影响, 对于准确制定 SQC 是非常必要的。

### 3.3 $K_{DOC}$ 对 $K_P$ 的影响

憎水性有机化合物(HOCs)在水生态系统中的生物有效性、归宿和行为直接受其中溶解性和颗粒有机碳的影响。为了解和定量测定溶解性有机碳(DOCs)的重要性, 许多学者利用各种 DOCs 研究 HOCs 对 DOC 的键合和吸附作用。测定  $K_{DOC}$  要求计算吸附在 DOC 上化合物和溶解在水相中自由态化合物的浓度。现已研究出许多分析方法用于测定含有 DOC 水溶液的化合物自由态浓度(通常是水体中生物可直接获得的部分, 即具有生物有效性), 例如荧光猝灭法、固相微萃取技术、平衡渗透技术、提高溶解度技术、反相高效液相色谱分离和液-液提取技术等。其中一些是直接测定化合物自由态浓度, 另一些则是将结合在 DOC 中的化合物从自由态中分离出来, 但所有这些方法都有一定的局限性, 使得测定的  $K_{DOC}$  有很大的不确定性。目前认为准确性较高的测定技术有荧光猝灭法和固相微萃取法等。化合物自由态浓度可用三相分配模型来计算:

$$f_{fd} = 1 / (1 + [\text{POC}] K_{\text{POC}} + [\text{DOC}] K_{\text{DOC}}) \quad (2)$$

$$C_w^{fd} = C_w^t f_{fd} \quad (3)$$

其中(2)式中 POC 表示颗粒有机碳, DOC 表示溶解性有机碳; (3)式中左边项表示水中自由态溶解浓度, 右边第一项表示水中化合物的总浓度(包括吸附在 POC+DOC 上结合态化合物浓度和自由态浓度之和), 右边第二项表示自由态百分数。对于憎水性

有机化合物  $K_{\text{DOC}}$ , Kopinke 等推荐  $K_{\text{DOC}}$  与  $K_{\text{OW}}$  之间的关系为:  $K_{\text{DOC}} = 0.135K_{\text{OW}}^{1.271}$ , 而美国环保局则推荐使用  $K_{\text{DOC}} = 0.1K_{\text{OW}}^{1.28}$ ; 对于 PCBs 则推算为  $K_{\text{DOC}} = 0.06K_{\text{OW}}^{1.29}$ 。不同学者所得结果不同是因为影响  $K_{\text{DOC}}$  大小的因素不仅仅是化合物的憎水性, 还有很多其他不确定因素(如有机碳的结构、组分等的影响)。为此, 需对溶解性有机碳的结构、组成等进行更深入的研究, 在应用平衡分配方程计算 SQC 时需将  $K_{\text{DOC}}$  的影响考虑在内。

### 3.4 不可逆吸附对 $K_P$ 的影响

沉积物对污染物的不可逆吸附对于 SQC 值的确定有重要的参考意义。许多吸附到天然沉积物中的憎水性化合物可由 2 部分组成: 可逆部分和不可逆部分<sup>[30-35]</sup>; 这 2 个部分在化合物发生解吸时表现出不同的行为, 并显著地影响化合物在水体中的最终平衡浓度。对于真实存在不可逆吸附的化合物, 不能只按照 EqP 法所得结果来推算 SQC, 必须考虑不可逆部分; 否则, 可能会过高估计了化合物的解吸和对生物的危险性, 并不能反映实际情况。

对于与沉积物结合的 HOCs 来说, 由于不可逆吸附显著地影响着化合物的归宿、毒性、对水生生物和人的危险以及大多数修复技术效率等, 所以在沉积物质量评价研究中是非常重要的, 但也是不确定的<sup>[34, 36-37]</sup>。因此, 需要对不可逆部分内在的解吸特点进行探讨, 以寻找一种更为合适的吸附-解吸模型<sup>[36-39]</sup>。已有研究表明<sup>[34, 37-41]</sup>, 对于绝大多数结合在沉积物上的化合物来说, 都存在不可逆现象, 而且不可逆部分还有一个最大吸附容量。在达到最大吸附容量后, 随后的吸附是可逆的。最大吸附容量对于不同的化合物-沉积物体系是不同的。对于大多数化合物-沉积物体系来说, 与不可逆相关的  $K_{\text{OC}}$  值基本上是恒定的。近来有学者认为<sup>[39, 40]</sup>, 将不可逆部分的影响加入到传统的线性吸附解吸模型中可以更好地模拟化合物在沉积物与水之间的真实行为特征。有人推荐将 Langmuirian type 表达式加入线性模式中, 可以模拟具有不可逆吸附特性化合物的吸附-解吸过程<sup>[42]</sup>。

不少学者在研究过程中发现, 不可逆现象确实是存在的, 并且体系的 pH、盐度、化合物水溶性及沉积物有机碳含量都会对不可逆吸附的程度存在一定的影响<sup>[43]</sup>。当不可逆吸附存在时, 在平衡状态下, 化合物在水中的浓度通常会比预测值要低得多(预

测值是由 EqP 法算得)。因此, 当沉积物中化合物浓度高于 EqP 法所得 SQC, 由于不可逆吸附的存在, 相应水中化合物的浓度可能会远远低于 WQC, 不会给水生生物或人带来危险, 只需适当治理或自然治理即可, 从而可以节省大量的人力、物力和财力。而通过 EqP 法计算所得浓度一定大于 WQC, 认为需要治理。由此可见, 不可逆吸附的研究对于指导污染治理、正确的管理决策具有极为重要的意义。沉积物中化合物的总浓度  $q_{\text{total}}$  应该由 2 部分组成<sup>[44]</sup>, 即:

$$q_{\text{total}} = q_{\text{可逆}} + q_{\text{不可逆}} (\mu\text{g/g 沉积物}) \quad (4)$$

其中  $q_{\text{total}}$  为吸附总量; 有学者建议用式(5)可以描述不可逆吸附-解吸等温式<sup>[37, 38]</sup>:

$$q = K_{\text{OC}} f_{\text{OC}} C + \frac{K_{\text{OC}}^{ir} f_{\text{OC}} q_{\text{max}}^{ir} fC}{q_{\text{max}}^{ir} f + K_{\text{OC}}^{ir} f_{\text{OC}} C} \quad (5)$$

其中:

$q_{\text{max}}^{ir}$  ——最大不可逆吸附容量;

$f$  ——表示  $q_{\text{max}}^{ir}$  在总吸附量中的百分数;

$f_{\text{OC}}$  ——表示沉积物有机碳百分数;

$K_{\text{OC}}^{ir}$  ——表示经有机碳标准化的化合物固相浓度与完全解吸后的液相浓度之比, 即固-液分配系数, 其大小与化合物和沉积物类型无关。不可逆吸附是烃类分子与沉积物中有机质相互作用的结果, 因此对于在特定沉积物中的吸附、解吸,  $q_{\text{max}}^{ir}$  值是由有机吸附质的特性决定的。有学者报道,  $q_{\text{max}}^{ir}$  与  $K_{\text{OW}}$  值的关系不大<sup>[45]</sup>, 另有报道<sup>[38]</sup>, 成正相关。这些有待进一步研究。同种化合物在不同沉积物中的吸附表明<sup>[42]</sup>, 沉积物中化合物不可逆吸附容量与沉积物有机碳的含量成正比,  $q_{\text{max}}^{ir} = 103.80f_{\text{OC}}$ 。当可逆部分去除后, 不可逆部分将和水相保持平衡, 但平衡浓度远远低于传统分配理论所预测的结果。不可逆吸附现象的发生<sup>[33, 34]</sup>, 可能是因为沉积物在重新排列、聚集和压缩过程中将污染物夹带的结果, 使得这一部分污染物溶解度降低; 也可能是固体有机质与被吸附化合物之间共同作用引起变化的结果。

不可逆现象对 SQC 的影响可由式(6)表示<sup>[42]</sup>:

$$\text{SQC} = K_P \times \text{FCV} \times 10^3 + \frac{K_{\text{OC}}^{ir} f_{\text{OC}} q_{\text{max}}^{ir} \times \text{FCV} \times 10^3}{q_{\text{max}}^{ir} + K_{\text{OC}}^{ir} \times \text{FCV} \times 10^3} \quad (6)$$

且  $K_P = 0.63K_{\text{OW}} f_{\text{OC}}^{1.43}$ ,  $K_{\text{OC}}^{ir} = 10^{5.5}$ <sup>[38]</sup>,  $f = 1$

由(6)式可以看出, 如果考虑了不可逆吸附, 则 SOC 将会增大, 表明许多沉积物污染位点只需进行

适当治理即可,并不会造成环境问题。Griffiths 等研究表明<sup>[46]</sup>,不可逆吸附和极慢的解吸可能存在同样的行为,从等温吸附曲线上可以得出此结论。但对于不可逆吸附现象的研究,目前还只局限于部分含氯化合物和 PAHs,而对 PCBs 是否会有此现象的发生,至今报道很少。如果能开展此方面的研究,对准确制定 PCBs 的 SQC 值将是非常有意义的。

### 3.5 PCBs 的各种质量基准

美国环保局规定饮用水中 PCBs 最大允许浓度为  $0.5 \mu\text{g}$  总 PCBs/L,由此可以推算出每人每天最大允许量为  $59.9 \mu\text{g}$ ,明显小于允许日摄入量;淡水中最大允许浓度为  $0.0079\text{--}0.79 \text{ ng/L}$ (美国环保局,1980),目标是保护人类免遭因饮用或食用被 PCBs 污染的水和水生生物而患癌症的危险;沉积物中最大允许浓度为  $0.195 \mu\text{g/g}$ (1%有机碳标准化)(过渡性指标,美国环保局,1989)。在此基础上推荐 PCBs 的水体、生物体和沉积物质量基准值分别为: $<0.1 \text{ ng/L}$ (淡水); $<0.1 \mu\text{g/g}$  湿重(鱼贝类); $<0.02 \mu\text{g/g}$  沉积物干重(1%有机碳)或 $<2 \mu\text{g/g}$  有机碳(沉积物)。

## 4 小结

PCBs 对环境的污染是全球普遍关注的问题。其 WQC 早已制定出,但由于 WQC 只考虑上覆水中的 PCBs,而忽视了水体沉积物对水质的影响,使得 WQC 的应用具有一定的局限性。PCBs 对沉积物的污染是普遍存在的,因而对水生生物和人类的安全具有潜在的威胁。对 PCBs 污染沉积物质量进行评价已成为当务之急。然而由于沉积物本身的复杂性以及许多影响因素的不确定性,使得这方面的研究工作还处于起步阶段。

综上所述,建议利用  $E_{\text{qP}}$  法开展对 PCBs 污染沉积物质量评价的研究工作。可以从以下几个方面着手:首先可研究 PCBs 在沉积物中的吸附、释放规律,沉积物各组分(含量、特性等)对  $K_{\text{P}}$  的影响,DOCs 对  $K_{\text{P}}$  的影响,不可逆吸附对  $K_{\text{P}}$  的影响,各种水流条件对 PCBs 吸附、解吸的影响等;另外,天然水体是一个复杂的混合体系,沉积物常常是许多污染物的仓库,因此,其他污染物的存在必然对 PCBs 的行为发生影响,为此,还应研究共污染对 PCBs 解吸的影响。在此基础上,对传统的平衡分配模式给予补充,结合已有的 WQC 和毒性资料,制定出适合中国天然环境条件下淡水中 PCBs 污染沉积物的质量基准值

是完全可能的。同时, SQC 还具有特定性,并不是对所有环境条件下的沉积物都是适用的,具体问题还得具体分析;但它至少可以为 PCBs 污染沉积物的管理、治理和质量标准的建立提供必要的参考依据。

## 参考文献

- [1] 樊邦棠. 环境化学. 杭州: 浙江大学出版社, 1991. 46
- [2] 戴树桂, 岳贵春, 王晓蓉, 等. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1997. 269—275
- [3] 王连生. 有机污染化学(下). 北京: 科学出版社, 1991. 233—244
- [4] Shiu Wy, Mackay D. A critical review of solubilities vapor pressures Henry's law constants and octanol-law partition coefficients of the polychlorinated biphenyl. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, 15: 911—929
- [5] 联合国环境规划署, 世界卫生组织. 多氯联苯和多氯三联苯. 北京: 中国环境科学出版社, 1979. 92—98
- [6] Voice T. C., Rice C. P., Weber W. J. Jr. Effect of solids concentration of the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(10): 513—518
- [7] Sigg L., Goss K. U., Haderlein S., et al. Sorption phenomena in subsurface systems. Chimia, 1997, 51(12): 893—899
- [8] Young R. M., Weber W. J. Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(1): 92—97
- [9] Piatt J. J., Backhus D. A., Capel P. D., et al. Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(3): 751—760
- [10] Weber W. J. Jr, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(3): 881—888
- [11] Wu S. C., Gschwend P. M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. Environ. Sci. Technol., 1986, 20(7): 717—725
- [12] Cameron D. R., Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. Wat. Res., 1977, 13(1): 183—188
- [13] Xing B., Pignatello J. J. Dual-model sorption of low-polarity compounds in glassy polymer and soil organic matter. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(3): 792—799
- [14] Pierard C., Budzinski H., Garigues P. Grain-size distribution of polychlorinated biphenyls in coastal sediments. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(9): 2776—2783
- [15] Bugess R. M., Mckinney R. A., Brown W. A. Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: Trends resulting from PCB solubility and chlorination. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(8): 2556—2566
- [16] Fomica S. J., Baron J. A., Thibodeaux L. J., et al. PCB transport in lake sediments. Conceptual Model and Laboratory Simulation, 1988, 22(12): 1435—1440
- [17] Beigen B. J., Nelson W., Puell R. J. Partitioning of polychlorinated biphenyl congeners in the seawater of new Bedford harbor Massachusetts. Environ. Sci. Technol., 1993, 27(5):

- 938—942
- [ 18 ] Kannan K., Nakata H., Stafford R. Bioaccumulation and toxic potential of extremely hydrophobic polychlorinated biphenyl congeners in biota collected at a superfund site contaminated with Aroclor 1268. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(9): 1214—1221
- [ 19 ] Kim Y., Cooper K. R. Interactions of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl(PCB126) for producing lethal and sub-lethal effects in the Japanese media embryos and larvae. *Chemosphere*, **1998**, 36(2): 409—418
- [ 20 ] Dominic M., Di Toro, Christopher S. Zarba, David J. Hansen, et al. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.*, **1991**, 10: 1541—1583
- [ 21 ] Webster and Ridgway J. The application of the equilibrium partitioning approach for establishing sediment quality criteria at two UK Sea disposal and outfall sites. *Marine Pollution Bulletin*, **1994**, 28: 653—661
- [ 22 ] Damian Shea. Developing national sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22(4): 1256—1261
- [ 23 ] Environmental effects of dredging technical notes. Organic matter quality and partitioning of polychlorinated biphenyls, **1997**. EEDP-02-22
- [ 24 ] Gschwend P.M., Wu S.C. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, 19(1): 90—96
- [ 25 ] Martin Krauss and Wolfgang Wilcke. Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35: 2319—2325
- [ 26 ] Michiel T. O., Jonker and Foppe Smedes. Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer. The Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(9): 1620—1626
- [ 27 ] Kopinke F. D., Porschmann J., Stottmeister U. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29: 941—950
- [ 28 ] Ambient Water Quality Criteria Derivation Methodology of Human Health; Technical Support Document. Final Draft; U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water; U. S. Government Printing Office; Washington, DC, **1998**. EPA-822-B-98-005
- [ 29 ] Lawrence P. Burkhard. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(22): 4663—4668
- [ 30 ] Pignatello J. J. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. 2. Mechanistic aspects. *Environ. Toxicol. Chem.*, **1990**, 9: 1117—1126
- [ 31 ] Ball W. P., Roberts P. V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25(4): 1237—1249
- [ 32 ] Pavlostathis S. G., Jaglal K. Desorption behavior of trichloroethylene in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25(1): 274—279
- [ 33 ] Kan A. T., Fu G., Tomson M. B. Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28(5): 859—867
- [ 34 ] Fu G., Kan A. T., Tomson M. B. Adsorption and desorption hysteresis of PAHs in surface sediment. *Environ. Chem. Toxicol.*, **1994**, 13: 1559—1567
- [ 35 ] McGroddy S. E., Farrington J. W. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29(6): 1542—1550
- [ 36 ] Busseau M. L., Rao P. S. C. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Crit. Rev. Environ. Control.*, **1989**, 19: 33—99
- [ 37 ] Kan A. T., Fu G., Hunter M., Chen W., Ward C. H., Tomson M. B. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(7): 892—902
- [ 38 ] Chen W., Kan A. T., Fu G., Vignona L. C., Tomson M. B. Adsorption-desorption behaviors of hydrophobic organic compounds in sediments of Lake Charles Louisiana, USA. *Environ. Chem. Toxicol.*, **1999**, 18: 1610—1616
- [ 39 ] Gustafsson O., Haghseta F., Chan C., MacFarlane J., Gschwend P.M. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31(1): 203—209
- [ 40 ] Kan A. T., Fu G., Hunter M. A., Tomson M. B. Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31(8): 2176—2185
- [ 41 ] Chen W. Sorption and desorption of hydrocarbons to and from historically-contaminated Lake Charles sediments. M. S. Thesis. Rice University, **1997**
- [ 42 ] Chen W., Kan A. T. and Tomson M. B. Irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments; Implications for sediments quality criteria. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(3): 385—392
- [ 43 ] Chen W., Kan A. T. and Tomson M. B. Response to comment on “irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments; implications for sediments quality criteria”. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(20): 4250—4251
- [ 44 ] Mason B. Tomson, Amy T. Kan, Gorgmin Fu, Wei Chen and Margaret A. Hunter. Desorption of nonpolar organic pollutants from historically contaminated sediments and dredged materials. U. S. EPA., **2001**
- [ 45 ] Kanickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.*, **1979**, 13(3): 241—248
- [ 46 ] Richard Griffiths and Charles R. Allison. Comment on “irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments; implications for sediment quality criteria”. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(1): 42—49

(责任编辑: 刘 颖)