

海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律

丁辉¹, 王胜强¹, 孙津生¹, 李鑫钢^{1*}, 孙贻超², 邵晓龙², 沈伟然²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要:为调查海河干流底泥中六氯苯的污染程度及底泥悬浮后六氯苯的释放规律, 利用 Malven Mastersizer 激光粒度分布仪测定海河干流 5 个断面底泥的粒径分布。结果表明:底泥粒径 $< 125 \mu\text{m}$ 的占总质量 50% 左右, 而 $> 500 \mu\text{m}$ 只占 10% 左右, 得出海河底泥的粒径较细, 为淤泥质底泥;海河干流 5 断面底泥总有机碳含量在 0.64% ~ 3.40% 之间;底泥中残留六氯苯浓度范围为 6.8 ~ 16.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为长江南京段底泥中六氯苯含量的 2.9 倍, 远低于淮河流域底泥中六氯苯含量。考察了温度、总有机碳含量、底泥粒径以及吸附时间对六氯苯释放的影响, 结果表明各因素对六氯苯的释放均有显著影响。快、慢 2 段一级动力学模型较好地拟合了六氯苯释放的实验数据, 并得出了释放动力学参数:快速和慢速释放部分所占的质量分率 F_{rap} , F_{slow} 分别为 37.6% 和 62.4%; 快速和慢速释放速率常数 k_{rap} , k_{slow} 分别为 0.066 h^{-1} 和 0.0005 h^{-1} 。

关键词:六氯苯;底泥;释放;海河

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)03-0533-05

HCB Residue and Desorption Kinetics of HCB in Sediments from Haihe River Main Branch

DING Hui¹, WANG Sheng-qiang¹, SUN Jin-sheng¹, LI Xin-gang¹, SUN Yi-chao², SHAO Xiao-long², SHEN Wei-ran²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China)

Abstract: The HCB residue in sediments from Haihe River main branch and desorption rules were investigated. The particle sizes of sediments from five sections in Haihe River main branch were mensurated by Malven Mastersizer. The particles less than $125 \mu\text{m}$ accounted for about 50% in mass, while more than $500 \mu\text{m}$ took up about 10%. This showed those particles sizes of sediments are fine so sediments belong to silt. The TOC contents in sediments ranged from 0.64% to 3.40%. Concentrations of HCB contamination in sediments from Haihe River were 6.8 ~ 16.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, average of which was 2.9 times higher than that in Nanjing reach of Yangtze River and far lower than that in Huaihe River. The effects of temperature, TOC, particle size of sediment and sorption time on desorption of HCB from sediments were also investigated. The results show that above all factors have remarkable influence on desorption of HCB. Experiment data of HCB desorption were simulated better by fast-slow two stage first-order kinetics model and dynamic parameters of HCB desorption were also calculated. F_{rap} and F_{slow} , the fractions of contaminant present in the rapidly and slowly desorbing sediment compartment, were respectively 37.6% and 62.4%; k_{rap} and k_{slow} , the rate constants of rapid and slow desorption, were 0.066 h^{-1} and 0.0005 h^{-1} , respectively.

Key words: HCB; sediment; desorption; Haihe River

底泥有机污染是城市河流污染的重要研究内容之一^[1~3],也是世界范围的一个突出的环境问题。无论国内外,城市河流底泥中普遍积累的二噁英、多氯联苯、DDT 和 HCH 等持久性有机污染物 (POPs),其含量往往比背景值高出一至几个数量级^[4]。一旦底泥受到生物扰动或者水力条件的剧烈变化,底泥中污染物的释放量就会增加,其对河水的二次污染也会增大。当前,海河干流天津市区段正在进行为期 2a 的底泥疏浚工程,这一人为的强烈扰动,必然会使底泥中的污染物大量释放。这更加要求人们去了解污染物释放的机理尤其是对生态环境危害严重的 POPs 类物质加以关注。

六氯苯 (hexachlorobenzene, HCB) 是 UNEP 国际公约中首批控制的 12 种 POPs 之一,目前已被列入环境内分泌干扰物,其健康危害已越来越引起广泛的重视^[5,6]。近年来,国内环境工作者对残留环境中的 HCB 等有机氯农药含量、分布特征等开展了大量工作^[7~10]。但是,对于海河干流底泥中 HCB 的分布及其释放规律的研究还鲜有报道。由于 HCB 和其它持久性有机污染物有一定的共通特征,因此本文

收稿日期:2005-04-29;修订日期:2005-06-30

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA648010)

作者简介:丁辉(1976~),男,博士研究生,主要研究方向为环境化学、环境化工, E-mail: yating21@eyou.com

* 通讯联系人

将首先调查海河干流市区段底泥中 HCB 分布特征,继而研究其释放规律,对认识 POPs 类污染物质在天然水体中的迁移转化规律具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

底泥分别采自海河干流天津市区段的 5 个断面(S1~S5)采样,分别是:金刚桥、广场桥、大光明桥、刘庄桥、光华桥。采集时间为 2004-03。采用青岛海洋大学仪器厂的 QNC2-2 型重力采泥器抓取 0~10cm 表层底泥,每个断面在河流左、中、右 3 处采集样品,混合后装入聚乙烯塑料袋中密封,带回实验室后在冰箱中 4℃ 保存。底泥样品置于背光通风处自然风干,剔出砾石、贝壳、杂草等杂物,样品用玛瑙研钵研磨,过 20 目筛。筛下底泥放于棕色广口瓶中,贴上标签冷藏保存待用。

1.2 底泥样品的预处理

取 30g 过 200 目筛的底泥样品,每次加入 20mL 体积比 1:1 的正己烷、二氯甲烷(HPLC 级,天津市福晨化学试剂厂)提取液,加 1g 铜粉除硫,浸泡 12h 后超声波(KQ-100 型)萃取 1.5h,经过液-固超声提取 2 次后,混合 2 次提取液后再经过真空抽滤装置,得到提取溶液经旋转蒸发仪(Laborota 4000 型)浓缩至约 1mL,依次通过无水硫酸钠层析柱除水及活化后的 1000mg Florisil 固相萃取小柱(北京绿绵巨贸有限公司惠赠),用 20mL 体积比 1:1 的二氯甲烷、正己烷洗脱剂洗脱,洗脱液转入旋转蒸发浓缩器,浓缩至约 1mL,准确定容后,备化学分析。

1.3 分析测定条件

气质联用仪 HP GC-MS5971 用于 HCB 的定性分析,色谱柱为 HP-5 毛细管柱 30m×0.32mm×0.25μm。升温程序为:60℃ 保持 2min,然后以 12℃/min 的速度升温至 140℃,最后再以 8℃/min 升温至 280℃,并在 280℃ 时保持 5min。进样器和检测器温度分别为 250℃ 和 280℃,进样量为 1μL。质谱分析条件:EI 离子源,温度 230℃;电子能量

70eV;SCAN 采集方式,质量范围:29~350u;四极杆温度:150℃。

气相色谱仪 Agilent 6890 用于 HCB 的定量测定,HP-5 毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm),⁶³Ni 电子捕获检测器。升温程序:柱初温 60℃,恒温 4 min 后以 10℃/min 的速率程序升温至 140℃,继续以 30℃/min 升温至 260℃,恒温 25min;进样口和检测器温度分别为 230℃ 和 300℃,进样量为 1μL。外标法峰面积定量,相关系数($R^2=0.999$),方法检出限 0.08 ng/g。

总有机碳测定仪(TOC-VCHP 型,日本岛津)测定底泥样品中的总有机碳(TOC)含量;pH 计(PHS-3C pH 计,上海雷磁分析仪器厂)测定水样 pH 值;粒径质量分布由 Malven Mastersizer 激光粒度分布仪(天津大学结晶中心)测定,结果见表 1。

1.4 底泥中 HCB 释放实验

将 0.5g Tenax TA 吸附剂和过 200 目筛的 2g 冻干底泥样品置于 250mL 具塞锥形瓶中,加入 120mL 高纯水,密封瓶口,然后置于水浴恒温振荡器中振荡混合,频率为 30r/min,水浴温度为 20℃。分别在不同时间间隔点取样,将泥浆过滤,取出 Tenax TA,同时重新加入 0.5g 的 Tenax TA 继续解吸实验。用 10mL 正己烷 2 次萃取 Tenax TA,气相色谱测定正己烷中 HCB 浓度,累加不同间隔测定的 HCB 浓度值并与初始 HCB 浓度作比,得出 HCB 残留比。

2 结果与讨论

2.1 常规理化参数的测定

对研究断面的海河水样的 pH 值,温度现场分析测定,表层底泥的总有机碳含量取回实验室后及时进行分析测定。底泥去除杂质后,充分研磨后过 80 目筛,每个底泥样品称取约 0.01g,用总有机碳测定仪(TOC-VCHP 型,日本岛津)测定底泥样品中的总有机碳(TOC)含量。结果见表 1。

由表 1 可以看出海河天津市区段水样的 pH 值

表 1 海河底泥理化性质

Table 1 Physico-chemical of characteristics sediments from Haihe River

采样点	pH	TOC/%	底泥粒径质量分布/%				
			<75μm	75~125μm	125~200μm	200~500μm	>500μm
S1	7.05	0.75	53.3	9.2	13.9	17.1	6.5
S2	7.02	1.2	31.2	17.8	23.9	14.7	12.4
S3	6.97	2.60	38.3	21.2	20.9	9.1	10.5
S4	7.03	0.64	33.8	13.2	14.6	16.3	22.1
S5	6.97	3.40	48.3	16.3	3.7	16.8	14.9

大都接近中性,因为采样时间为3月末,温度变化不大,在12.5~13℃.总有机碳含量刘庄桥最小为0.64%,最高为光华桥3.40%,所采表层底泥颜色金刚桥和刘庄桥颜色较浅,为淡黑色,而其它3个桥颜色为黑色,且有臭味.由Malven Mastersizer激光粒度分布仪测定的粒径质量分布可以看出,所有采样点的底泥粒径从<75μm至>500μm都有,粒径<125μm的占到总质量的50%左右,对于采样点S1和S5的粒径<125μm的占到总质量的60%以上;125~500μm的占总质量的20%~40%,而>500μm的除S4为22.1%外,一般在10%左右.可

见,海河底泥的粒径较细,为淤泥质底泥.

2.2 海河底泥中 HCB 的定量分析

通过气质联用仪器定性分析及气相色谱的定量检测,测出海河底泥含有 HCB(见表2).结果显示风干海河底泥含量范围为6.8~16.7μg/kg,海河天津市区段底泥中残留有 HCB 含量是长江南京段 HCB 残留量的2.9倍,但远远低于淮海底泥中 HCB 含量,约为其1/20.虽然污染物含量较低,但是由于 HCB 难降解的特性,可能会在一定扰动条件下释放,对环境形成二次污染.继而,进行了底泥中 HCB 的释放研究.

表 2 海河天津市区段和长江南京段、淮海底泥中 HCB 数据的对比¹⁾

Table 2 Comparison of HCB concentrations in sediments from Haihe River with Yangtze River and Huaihe River

采样点	海河		长江南京段 ^[7]		淮河(OC) ^[8]	
	HCB/ng·g ⁻¹	海河(OC) HCB/μg·g ⁻¹	采样点	HCB/ng·g ⁻¹	采样点	HCB/μg·g ⁻¹
金刚桥	6.8	0.9	上新河	6.6	信阳	36.4
广场桥	12.6	1.1	栖霞	1.2	阜阳	16.7
光明桥	9.4	2.6	三江口	3.8	淮南	29.5
刘庄桥	14.1	0.4	谏壁	4.9	蚌埠	9.20
光华桥	16.7	0.5				
平均值	11.9	1.1		4.1		23.0

1)表中 OC 代表河流底泥中 1gTOC 含有的 HCB(μg)

2.3 温度对底泥中 HCB 释放的影响

由图1可以看出,5℃时,底泥在前50h释放出20%的HCB,而在随后的200h内HCB的释放量不到初始值的5%.其他温度条件下,也出现类似的规律即在前50h,HCB的释放速率较快,随着时间的延长,HCB的释放速率逐渐变慢.这一实验现象与底泥中多氯联苯释放规律相一致^[11],HCB的释放分2个阶段:一是快速的释放段,继而是慢速释放段;随着温度的升高,底泥中HCB的释放量随之增加.

2.4 底泥 TOC 含量对 HCB 释放的影响

底泥 TOC 含量对底泥中 HCB 的释放有明显影响(见图2).TOC 含量越低,HCB 的释放速率越快;反之,TOC 含量越高,释放速率越慢.TOC 含量是反映腐殖酸重要指标^[12].河流底泥中腐殖酸是1种非均质的、具有不同基团和不同级分子量的聚合物,一般分为富里酸(FA)和胡敏酸(HA)2大类.腐殖酸具有很高的反应活性,对水体中污染物具有强烈结合能力,使之成为环境重要络合剂和聚沉剂.HCB 具有 POPs 疏水亲脂的显著特性,易吸附于底泥中腐殖酸.当 TOC 含量不同的底泥受扰动悬浮

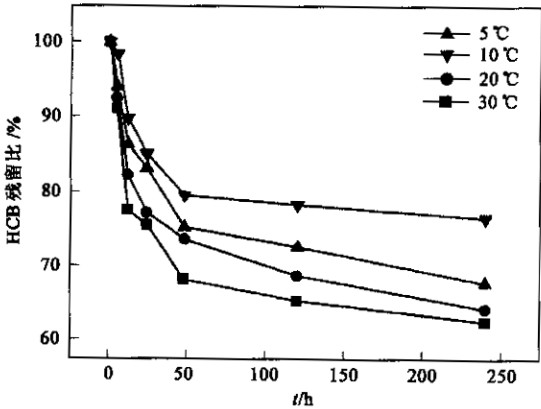


图 1 温度对底泥中 HCB 释放的影响

Fig.1 Effect of temperature on HCB desorption from sediment

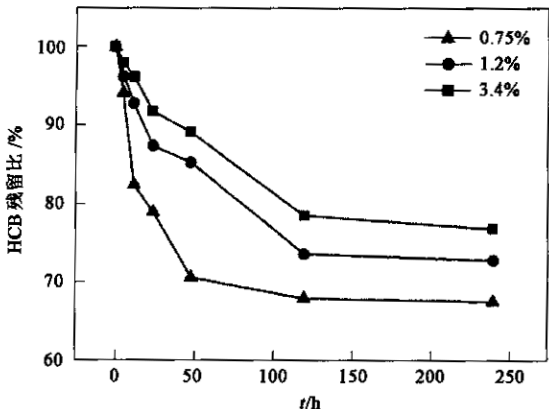


图 2 底泥 TOC 含量对 HCB 释放的影响

Fig.2 Effect of total organic carbon on HCB desorption from sediment

时, HCB 的释放量与 TOC 含量成明显的负相关性. 这一实验现象与其他研究成果相一致^[13,14], 高含量的有机碳的底泥更易吸附有机氯农药. 2.5 底泥粒度大小对 HCB 释放的影响

图 3 考察了 125~500 μm 、75~125 μm 、<75 μm 3 组不同颗粒尺寸底泥对 HCB 释放的影响. 前 12h 释放初期, 粒度对 HCB 的释放速率影响不大; 随着时间的延长, 沉积颗粒物粒径越小, HCB 的释放量越多; 120h 后 75~125 μm 底泥粒径组比 125~500 μm 粒径组多释放出 31% 的 HCB. 这样的实验现象提示: 在短时间内沉积颗粒物上 HCB 的释放速率与颗粒粒度无关, 但随着时间的增加粒度越小的底泥 HCB 的释放速率越快. Carroll^[11] 曾研究底泥中多氯联苯的释放, 其研究结果表明与颗粒粒度无关. 粒度影响 HCB 的释放现象可能由两方面因素综合作用的结果: 一方面, 小颗粒具有较短的扩散路径, 导致污染物较快扩散速率; 另一方面, 粒度小的颗粒比表面积相对较大、有机质含量也较高, 易于吸附疏水性有机污染物.

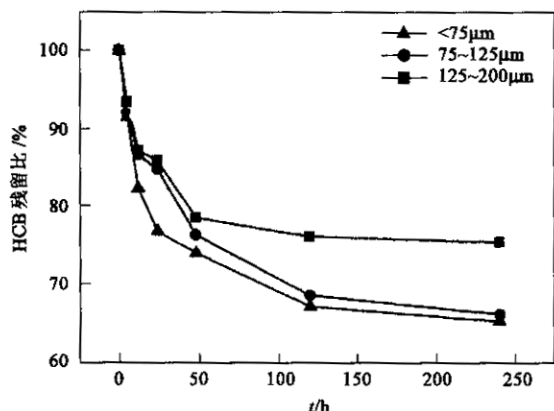


图 3 底泥粒度对 HCB 释放的影响

Fig. 3 Effect of particle size on HCB desorption from sediment

2.6 吸附时间对 HCB 释放的影响

底泥样品经纯净水润湿后, 加入 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCB 标准溶液 1mL, 搅拌均匀后加少量纯净水密封静置. 样品共做 3 组, 静置时间分别为 20d, 40d, 60d, 来考察吸附时间不同对 HCB 释放的影响. 由图 4 可以看出, HCB 和底泥颗粒接触的时间不同, 在同样的扰动情况下, 会有不同的释放量. 孔扩散理论可以定性解释这一实验现象: HCB 在不同的吸附时间条件下, 扩散进入沉积颗粒微孔的深度不同. 吸附时间越短, 滞留在颗粒表面的 HCB 多, 受扰动时就越容易释放出来; 反之, 受 HCB 污染时间越长的底泥,

释放速率越慢.

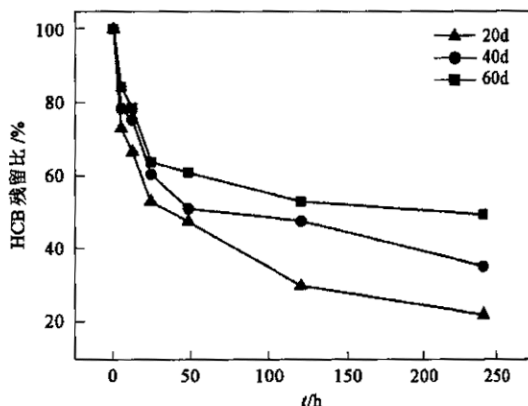


图 4 吸附时间对 HCB 释放的影响

Fig. 4 Effect of sorption time on HCB desorption from sediment

2.7 释放动力学

10 $^{\circ}\text{C}$ 下, 取 5 个采样点的风干泥样, 按照等质量比均匀混合, 处理后测定其中 HCB 在不同时间的残留量, 见图 5. 底泥中持久性有机污染物 HCB 释放利用一级动力学方程(1)进行拟合, 并求解出方程参数.

$$S_t/S_0 = F_{\text{rap}}e^{-k_{\text{rap}} \cdot t} + F_{\text{slow}}e^{-k_{\text{slow}} \cdot t} \quad (1)$$

式中, S_t 和 S_0 分别指在时间 t 和初始时底泥中残留的 HCB 含量; S_t/S_0 为 HCB 残留比(%); F_{rap} , F_{slow} 分别指快速和慢速释放部分所占的质量分率(%); k_{rap} , k_{slow} 分别指快速和慢速释放速率常数(h^{-1}).

图 5 为实验数据及 Matlab 软件回归出的拟合曲线, 计算值和实际测定值相对偏差绝大部分在 $\pm 6\%$ 之内, 说明底泥中 HCB 的释放用方程(1)拟合是合适的, 即悬浮底泥中 HCB 的释放符合快、慢 2 段一级动力学方程. 动力学参数 F_{rap} , F_{slow} , k_{rap} , k_{slow} 分别为 37.6%, 62.4%, 0.0669 h^{-1} , 0.0005 h^{-1} . 释放的机理一种解释为^[15], 快速释放部分是颗粒微孔外向水相的释放属于外扩散, 外扩散控制释放速度. 慢速释放部分是由于 HCB 从微孔内向孔外扩散, 然后再向水体释放, 属于内扩散和外扩散, 由内扩散控制释放速度. 也有解释为和底泥有机物质含量和研究物质的化学性质相关^[16], 根据有机物质和 HCB 的结合力不同分为 2 部分, 结合力弱的在宏观上表现为快速释放部分, 结合力强的表现为慢速释放部分.

3 结论

(1) 监测出海河干流天津市区段的 5 个断面底

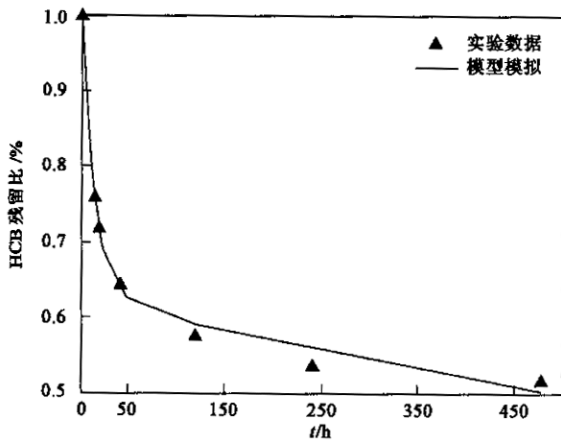


图 5 一级动力学释放模拟

Fig. 5 Simulation of first-order kinetic desorption

泥含有 HCB 含量范围为 $6.8 \sim 16.7 \mu\text{g/kg}$, 含量比长江南京段高, 比淮河流域底泥中含量低。

(2) 底泥中的 HCB 随着温度的升高释放会明显加快, 温度越低 HCB 释放量越少。底泥 TOC 含量越低, HCB 的释放速率越快; 反之, TOC 含量越高, 释放速率越慢。

(3) 在前 12h 释放初期, 粒度对 HCB 的释放速率影响不大; 随着时间的延长, 沉积颗粒物粒径越小, HCB 的释放量越多。底泥中 HCB 的释放还与污染时间的长短有关, 污染时间越长, 释放速率越慢。HCB 在海河干流底泥的释放规律符合快、慢 2 段一级动力学模型。

致谢: 感谢北京中国科学院生态环境研究中心的郑明辉研究员, 张庆华、刘文彬、刘汉霞博士在实验分析上提供的指导。

参考文献:

[1] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 4373~4378.

[2] Doong R A, Sun Y C, Liao P L, et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan[J]. Chemosphere, 2002, 48: 237~

246.

[3] Fernandez M A, Alonso C, Gonzalez M J, et al. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments in the Ebro River (Spain)[J]. Chemosphere, 1998, 38: 33~43.

[4] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China[J]. Chemosphere, 2003, 52: 1423~1430.

[5] 陈晓东, 吕永生, 朱惠刚. 六氯苯与健康危害[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(9): 849~851.

[6] Nascimento N R D, Nicola S M C, Rezende M O O, et al. Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of São Paulo state, Brazil[J]. Geoderma, 2004, 121: 221~232.

[7] 蒋新, 许士奋, 等. 长江南京段水、悬浮物及底泥中多氯有毒有机污染物[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 193~197.

[8] 王子健, 王毅, 等. 淮河信阳和淮南段底泥中 PCBs 的生态风险评估[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 262~265.

[9] 杨嘉谟, 王赟, 苏青青. 长江武汉段水体悬浮物中有机氯农药的残留状况[J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 27~29.

[10] 袁旭音, 王禹, 陈骏, 等. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 121~125.

[11] Carroll K M, Harkness M R, Bracco, A A, et al. Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson river sediments[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(1): 253~258.

[12] 徐尚平, 陶澍. 腐殖酸络合态铜对鱼的生物有效性[J]. 环境化学, 1999, 18(6): 547~551.

[13] Doong R A, Sun Y C, Liao P L, et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan[J]. Chemosphere, 2002, 48: 237~246.

[14] Sarkar A, Nagarajan R, Chaphadkar S, et al. Contamination of organochlorine pesticides in sediments from the Arabian Sea along the west coast of India[J]. Water Res., 1997, 31: 195~200.

[15] Gong Y, Joseph V D, Rhee G Y, et al. Desorption rates of two PCB congeners from suspended sediments-I. experimental results[J]. Wat. Res., 1998, 32(8): 2507~2517.

[16] Cornelissen G, Van Noort P C M, Parsons J R, et al. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(2): 454~460.