

五氯酚在表面微层水与表层水间的分配行为*

迟杰 黄国兰 杨彬

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要 利用玻璃板采样器采集并分析天津市南排污河下游至渤海湾入口处水体表面微层(SM)中五氯酚(PCP)的富集系数, 然后在实验室中进行了微宇宙模拟实验, 初步探讨了富集原因。现场监测结果表明: PCP在水体表面微层中有一定程度的富集, 一般富集系数在1.16~4.11之间; 其富集可能与悬浮颗粒物在SM中的富集、盐度、大气沉降过程等有关, 与TOC无关。实验室研究表明: PCP在水体表面微层中富集倍数随悬浮颗粒物浓度和盐度增大而提高, 紊动对富集程度无影响。

关键词 五氯酚, 表面微层, 富集, 模拟实验。

Distribution of Pentachlorophenol between Surface Microlayer and Subsurface Water*

Chi Jie Huang Guolan Yang Bin

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The surface microlayer (SM) water samples and subsurface water samples were collected using a glass plate from South Wastewater Canal, Tianjin, China. The enrichment phenomenon of pentachlorophenol (PCP) in SM samples was studied, and microcosm technique was also used. The results from field samples showed that the enrichment factors of PCP in SM samples were mostly in the range of 1.16~4.11, and may be influenced by the enrichment of suspended particulate, salinity and air particle deposition, but weren't related to TOC. The results in laboratory showed that the enrichment factors of PCP in SM samples increased with increasing suspended particulate concentration and salinity, but wasn't related to turbulence.

Keywords pentachlorophenol, surface microlayer, enrichment, simulative experiment.

水表面微层(Surface Microlayer, SM)是具有特殊物理、化学和生物性质的界面层, 是化学物质富集的地方^[1~3]; 大气和水间物质、能量交换正是通过该界面进行的, 该过程在物质的地球化学循环中起着极其重要的作用^[4,5]。SM还是生物栖息、生长、繁殖的水层, 它们必然要受到SM中较高浓度污染物质的作用, 产生各种毒性效应。目前, 国内外对SM的研究报道日见增多, 但有关五氯酚(Pentachlorophenol, PCP)在表面微层中的环境行为的研究尚未见报道。

PCP被美国EPA列为优先检测污染物和潜在致癌物^[6], 也是我国优先监测污染物之一^[7]。本文对天津南排污河下游至渤海湾入口处PCP在SM与表层水(Subsurface Water, BW)间的分配情况进行了调查和采样分析, 初步探讨了PCP在SM中的富集原因, 并在实验

室进行了模拟实验。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1) 试剂 PCP, 98%, 美国ALDRICH公司提供; HPLC流动相使用Milli-Q超纯水和色谱纯甲醇; 其余试剂均为分析纯。

阴离子交换树脂: 201×4(CI型), 20~50目, 南大化工厂生产。

(2) 仪器 Waters 244型HPLC, 配以481型可变波长紫外检测仪; 730型数据处理机; 680型自动梯度控制器; pH5-3C型精密pH计(上海雷磁仪器厂); K-D浓缩器; 玻璃交换柱 ϕ mm i. d. × 250mm。

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China)批准号: 29777016

作者简介: 迟杰(1965~), 女, 博士生, 工程师

收稿日期: 1999-01-31

(3) HPLC-UV 色谱条件 色谱柱: Irregular-HC₁₈10 micron 4.6mmi. d. × 25cm; 柱温: 25 ± 0.05 ; 流量: 1ml/min; 量程: 0.01A UFS; 紫外检测波长: 280nm; 流动相: 80% 甲醇和 20% HAc-Ac-缓冲溶液(pH= 4)

1.2 实验方法

(1) 水质参数测定 各项水质参数的测定方法参照文献[8].

(2) 样品的采集 表面微层水, 玻璃刮板采样法, 采样厚度 60 ~ 80μm; 表层水, 采水器采集水下 0.5m 处水.

(3) 水样处理 取一定体积的水样, 水样用 2mol/L NaOH 水溶液调 pH= 11. 中速滤纸过滤. 滤液过 201 × 4(Cl 型) 树脂交换柱, 树脂装

填高度 100mm, 流速 20ml/min. 水样过柱后依次用 10ml 去离子水、5ml 甲醇(流速 1ml/min) 洗柱. 用 30ml 0.1mol/L HCl 甲醇溶液以 0.5ml/min 流速洗脱 PCP. 洗脱液经 K-D 浓缩器浓缩至 1ml 后, 用 HPLC-UV 分析.

2 结果与讨论

2.1 天津市南排污河下游至渤海湾入口处 PCP 现场调查结果

5 个采样点设于天津市南排污河下游至渤海湾入口处. 每个采样点采集表面微层水和表层水. 共进行了 5 次现场调查, 调查的环境参数见表 1, 水样中 PCP 浓度和富集系数见表 2.

由表 2 结果可以看出: PCP 在自然水体

表 1 环境参数(1998 年采样)¹⁾

采样点	日期/月-日	层次	pH	水温/	DO/mg · L ⁻¹	盐度/‰	SPM/mg · L ⁻¹	TOC/mg · L ⁻¹
1	02-26	SM	7.61	未监测	未监测	未监测	未监测	未监测
		BW	7.55					
	04-17	SM	8.00	17.1	2.5	2.69	27.23	未监测
		BW	7.96					
	06-04	SM	7.80	21.3	0.1	8.33	120	30.24
		BW	7.60					
10-10	SM	7.59	21.8	0.3	2.96	126.6	47.60	
	BW	7.38						3.08
2	05-06	SM	7.20	20.5	0.2	8.14	138.0	
		BW	7.10					7.24
	06-04	SM	7.87	20.1	0.1	10.67	88.1	
		BW	7.45					10.75
	10-10	SM	7.60	21.8	0.4	3.12	238.3	
		BW	7.61					3.37
3	10-10	SM	7.76	21.5	0.4	4.31	261.9	
		BW	7.70					3.88
4	05-06	SM	7.25	21.0	0.1	8.77	90.0	
		BW	7.00					7.82
	06-04	SM	8.02	22.2	0.9	7.60	160	
		BW	8.10					7.70
	10-10	SM	7.70	21.1	0.1	4.66	110.1	
		BW	7.57					4.90
5	04-17	SM	7.61	19.1	6.2	14.3	88.5	
		BW	7.56					14.5
6	02-26	SM	7.51	未监测	未监测	未监测	未监测	
		BW	7.44					未监测
	04-17	SM	7.57	18.8	2.6	19.5	518	
		BW	7.51					19.6

1) 采样时天气情况: 02-26 晴; 04-17 多云; 05-06 多云; 06-04 晴天多云

SM 与 BW 间富集系数(Enrichment Factor, EF) 在 0.74 ~ 4.11 之间, 其中多数情况 EF 值

在 1.16 ~ 4.11 之间, 说明 PCP 在水体 SM 中有一定富集.

表 2 PCP 在 SM 和 BW 中的浓度以及 PCP、SPM、TOC 在 SM 中的富集情况(1998 年采样)

采样点	日期/月-日	PCP			SPM 的 EF 值	TOC 的 EF 值
		SM/mg · L ⁻¹	BW/mg · L ⁻¹	EF 值		
1	02-26	2.61	3.03	0.86	未监测	未监测
	04-17	2.82	1.96	1.44	1.03	未监测
	06-04	0.35	0.47	0.74	2.0	1.22
	10-10	0.588	0.533	1.10	1.16	0.87
2	05-06	1.00	0.58	1.72	1.64	未监测
	06-04	0.24	0.29	0.83	1.73	未监测
	10-10	0.664	0.454	1.46	1.94	1.09
3	10-10	0.869	0.443	1.96	1.72	0.94
4	05-06	0.65	0.61	1.07	0.95	未监测
	06-04	0.55	0.29	1.89	2.49	1.21
	10-10	0.333	0.425	0.78	0.91	1.09
5	04-17	0.46	0.44	1.05	1.07	未监测
6	02-26	1.35	0.60	2.25	未监测	未监测
	04-17	0.78	0.19	4.11	8.14	未监测

在现场调查中同时对 pH、水温、溶氧(DO)、盐度、悬浮颗粒物(Suspended Particulate Matter, SPM)、总有机碳(TOC)以及天气情况等环境因素进行了监测。

(1) 颗粒物在 SM 中有一定富集, 其变化趋势与 PCP 的分配情况有一定相关性(相关系数为 0.91); 现场盐度的变化范围很大, 在 2‰~20‰间, 多数情况大于 7‰, 盐度较高。其中 1998-04-17 的 4 号采样点盐度高达 19.5‰, 而且颗粒物在 SM 中富集倍数也较高, 这些可能有助于 PCP 在 SM 中的富集(该点 PCP 的 EF = 4.11)。

(2) SM 与 BW 中 TOC 之比 EF = 0.87 ~ 1.22, 其中多数情况大于 1(见表 2)。将 PCP 在 SM 与 BW 之间的 EF 与 TOC 在 SM 与 BW 之间的 EF 进行比较, 其相关性很差(相关系数为 0.14), 说明 PCP 在 SM 中富集与 TOC 无关。

(3) 现场水体 pH 值为 7.00 ~ 8.21、水温在 17.1 ~ 22.2 之间, 变化不大。

(4) 现场水流变化比较复杂, 这是环境中一个不稳定因素, 其中 1998-02-26 的 1 号采样点 PCP 的 EF = 0.86, 小于 1, 这可能是因湍流过急, 致使不能形成稳定的水表面微层造成的。

另外, 现场附近有 PCP 生产源, 大气沉降也可能是造成 PCP 在 SM 中富集原因之一。

2.2 实验室模拟研究环境因素对 PCP 在表面微层中的富集行为的影响

(1) 环境因素的选择 颗粒物在 SM 中有一定富集, 其变化趋势与 PCP 的分配情况有一定相关性; 现场盐度的变化范围很大且多数情况盐度较高, 这些可能有助于 PCP 在 SM 中的富集。据文献报道^[9], 离子强度是影响 PCP 在颗粒物上吸附的一个重要因素, 因此它对 PCP 在 SM 中的富集也可能产生一定影响; 在自然水体中, 水流是一个重要的不稳定因素。选择 SPM 浓度、盐度、紊动 3 个因素研究它们对 PCP 在 SM 水中的富集行为的影响。

(2) 实验方法 本实验采用正交实验设计, 选取 3 个因素(SPM、盐度、紊动), 3 个水平进行 2 组平行实验。实验设计见表 3。

表 3 表面微层影响因素实验计划及实验结果¹⁾

SPM/mg · L ⁻¹	盐度	紊动/r · min ⁻¹	EF
空白	空白	0	1.26
空白	5	40	1.31
空白	19	70	1.34
40	空白	40	1.58
40	5	70	1.40
40	19	0	1.77
87	空白	70	1.69
87	5	0	1.80 ²⁾
87	19	40	2.02

1) 结果为 2 次实验平均值 2) 表中数据 1.80 是利用数据结构式和参数估计的方法得到的(参见参考文献[10]), 因静止、高悬浮颗粒物浓度状态很难达到

实验在 40L 微宇宙中进行, SPM 为风干排污河底泥样, 除去杂物, 经研磨、过 260 目筛取小于 260 目的使用。以搅拌器搅拌来模拟紊动。实验是将一定量 PCP 标样加入微宇宙中, 调

pH 至 7.5 ± 0.1 。实验条件见表 3(其中空白值为自来水本底值)。

(3) 影响 SPM 浓度、盐度、紊动 3 个因素对 PCP 在表面微层水中富集系数影响实验结果见表 3。以平均富集倍数对因子水平作图得 PCP 在 SM 水中 EF 随 SPM 浓度、盐度、紊动 3 个因素变化曲线(见图 1)。

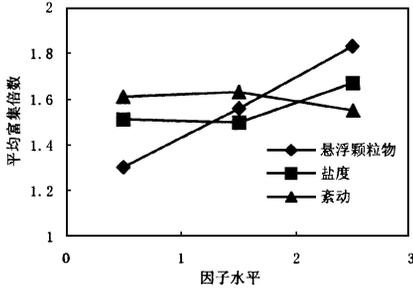


图 1 3 因子与 PCP 在水体 SM 中富集关系

SPM 对 PCP 在水体表面微层中富集的影响: SPM 的 F 检验值为 23.63, 大于 $F_{0.01}(2, 4) = 18.0$, 说明悬浮颗粒物对 PCP 在水体 SM 中富集具有显著影响。由图 1 可以看到: SPM 浓度越大, PCP 富集倍数随之增大。这可能是由于 SPM 在水体 SM 中的富集以及 PCP 在水体颗粒物上有一定吸附能力^[11~14], 使 PCP 在 SM 中的富集程度随 SPM 浓度的增加而增大。

盐度对 PCP 在水体表面微层中富集的影响: 盐度的 F 检验值为 4.51, 在 $F_{0.05}(2, 4) = 6.94$ 和 $F_{0.1}(2, 4) = 4.32$ 之间, 说明盐度对 PCP 在水体表面微层中富集有一定影响。由图 1 可以看到: 随盐度增大, PCP 富集倍数也随之增大。这可能是由于随着盐度(即离子强度)的增大, PCP 在颗粒物上的吸附程度也随之增大, 因此, 盐度升高促进了 PCP 在颗粒物上的吸附, 从而有助于 PCP 在 SM 中的富集。

紊动对 PCP 在水体 SM 中富集的影响: 紊动的 F 检验值为 2.42, 小于 $F_{0.1}(2, 4) = 4.32$, 说明紊动对 PCP 在水体 SM 中富集没有明显影响。由图 1 可以看到: PCP 在水体 SM 中的富集倍数受紊动影响不大, 只是在紊动较大时, PCP 的 EF 略有降低。这可能是因为在实验时以搅拌产生紊动, 当转速较高时, 有一定程度涡流

产生, 这会破坏水体 SM 的结构, 影响 PCP 在 SM 中的富集。

参 考 文 献

- Dai Shugui, Huang Guolan, Lei Hongxia. Study on the environmental chemistry of surface microlayer of water body. *Environmental Science*, 1994, 13(4): 287 ~ 295 (CN)
- Hardy J T et al. Aquatic surface microlayer contamination in Chesapeake Bay. *Mar. Chem.*, 1990, 28(3/4): 333 ~ 351
- Kewen L and Rebecca M D. Surface microlayer enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(10): 2777 ~ 2781
- Xianliang Zhou, Kenneth Mopper. Photochemical production of low molecular weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange. *Marine Chemistry*, 1997, 56(3/4): 201 ~ 213
- James P S and Gordon T W. Flux of surface-active organic complexes of copper to the air-sea interface in coastal marine waters. *J. of Geophysical Research*, 1996, 101(C5): 12017 ~ 12026
- U S EPA. PCP Carcinogenicity Summary Table. AWBERC library: Cincinnati, OH, 1990.
- 中国环境优先检测研究课题组编. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 23
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1982. 90
- Li Tie, Ye Changming. Experimental research of adsorption of phenolic compounds on suspended particulates in water. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(3): 227 ~ 232 (CN)
- 上海市科学技术交流站组编. 正交实验设计法——多因素的实验方法. 上海: 上海人民出版社. 1975. 109
- Shimizu Y, Yamazaki S and Terashima Y. Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments: the pH effect. *Wat. Sci. Tech.*, 1992, 25(11): 41 ~ 48
- Schellenberg K C et al. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18(9): 652 ~ 657
- Klaus L E Kaiser and Ilze Valdmanis. Apparent octanol/water partition coefficients of pentachlorophenol as a function of pH. *Can. J. Chem.*, 1982, 60(10): 2104 ~ 2106
- John C W et al. Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19(2): 193 ~ 198