

十二烷基苯磺酸钠对有机氯农药在模拟的静海水水面挥发的影响

吴水平^{1,2}, 王新红^{1,2}, 洪华生^{1,2}, 闫景明^{1,2}

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要: 研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 17 种有机氯农药(OCPs)在模拟静海水水面挥发的影响及机制. 结果表明, 低浓度 SDBS 的存在能抑制 OCPs 的挥发, 抑制能力有随 SDBS 浓度增加而增加的趋势, 且经盐常数校正后的气-水分配系数与挥发速率常数在对数散点图上存在很好的正相关关系. OCPs 化合物挥发阻力分析表明, 低浓度 SDBS 形成的表面膜不会对 OCPs 的挥发阻力产生直接影响, 但却增加了大气中 OCPs 化合物在液面的沉降, 造成净挥发量减少, 且挥发性相对较强的化合物受表面活性膜的影响更大.

关键词: 表面活性剂; 有机氯农药; 静水面; 挥发速率

中图分类号: X145 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2371-05

Effect of Surfactant on the Volatilization of Organochlorine Pesticides from Still Artificial Seawater

WU Shui-ping^{1,2}, WANG Xin-hong^{1,2}, HONG Hua-sheng^{1,2}, YAN Jing-ming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The effect of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) on the volatilization of 17 organochlorine pesticides (OCPs) from still artificial seawater has been examined. The results show that SDBS at low concentration can retard the volatilization of OCPs compared to "clean" surface. The retarding influence is more pronounced for high level of SDBS than it is for low level of SDBS. A good positive correlation between the gas-seawater partition coefficients and the measured volatilization rates of OCPs is observed. Although the SDBS films present no significant direct resistance to transfer, the films can absorb more OCPs from the above atmosphere with respect to the "clean" surface and reduce the net volatilization flux from the still artificial seawater. The effect of the film is more pronounced for volatilization of more volatile OCPs than it is for less volatile OCPs.

Key words: surfactant; organochlorine pesticides (OCPs); still water; volatilization rate

天然及人为来源的表面活性物质可以在海水表面富集而形成一层有机薄膜^[1,2]. 这层有机薄膜的存在除可增加气-水迁移阻力直接影响气体传输外, 还能改变水面的动力学, 形成光滑水面, 使由涡流引起的到达水面的溶质减少而间接影响气体传输^[3]. 近岸地区因具有较高的生物生产力和大量人为有机物的输入, 表面活性膜的存在更为普遍, 厚度也比外海海域大, 对半挥发性化合物在海洋-大气之间的传输起着更加重要的作用. 已有研究表明, 表面活性膜能富集水体中半挥发性持久性有机污染物 (POPs), 使得以表层水体浓度计算得到的 POPs 海-气交换通量偏低(海水向大气挥发)或偏高(大气向海水吸收)^[3,4], 但有关 POPs 海-气交换过程中表面活性膜本身增加的迁移阻力却鲜见报道.

本实验的主要目的是研究有、无阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在条件下, 17 种有机氯农药(OCPs)在设定温度和静水条件下的挥发

速率差异, 进而探讨表面活性剂的存在对有机氯农药在静水面的挥发影响及作用机制.

1 材料与方法

为模拟海水中 OCPs 的挥发, 配置盐度为 30‰ 的氯化钠溶液(分析纯, 上海国药集团)作为挥发实验中的人工海水(考虑盐对 OCPs 水溶解度的影响). 在每个筒型玻璃挥发器(口径 6 cm, 高 8 cm)中添加 20 ng 用甲醇配置的 OCPs 标准溶液(M-8080, AccuStandard), 使其挥发初始浓度皆为 200 ng/L. 本实验分 2 次进行, 第 1 次实验 2 组挥发容器(每组 8 个)中 SDBS 的浓度分别设定为 0 mg/L 和 0.5 mg/L, 第 2 次实验 SDBS 的浓度分别设定为 0 mg/L 和 2.0

收稿日期: 2008-09-14; 修订日期: 2008-11-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(40603020); 中国博士后科学基金项目(20060390186)

作者简介: 吴水平(1974~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

mg/L. 恒温挥发装置(TQZ-312 型台式全温摇床, 上海精宏)设定温度 25℃, 相对湿度约在 80% 左右. 第 1 次实验取样时间分别为 0、5、9、24、33、48、57、72 和 96 h, 第 2 次实验取样时间设定为 0、3、20、28、45、53、70、78 和 96 h. 实验前将添加了 SDBS 的水溶液经过同样时间的暴露后对阴离子表面活性物质的损失进行了检测, 结果表明 SDBS 在实验时间内能稳定存在, 排除了不同时间取样表面活性膜的差异影响. 另外, 在实验过程中, 根据设定条件下的水汽蒸发及时补充适量高纯水, 以使每个挥发容器中的溶液体积保持在 100 mL 左右.

用 30 mL 二氯甲烷分 3 次对试样进行液-液萃取, 萃取液用无水 Na₂SO₄ 除水后直接浓缩至 1mL 上机检测. HP5890 GC-ECD 检测条件: HP-5 毛细管交联柱 60 m × 0.32 mm × 0.25 mm; 升温程序, 初温 80℃, 以 10 °C/min 升至 160℃, 再以 2 °C/min 升至 250℃, 最后以 5 °C/min 升至 300℃, 保留 2 min; 进样口温度 205℃, 检测器温度 325℃, 1 μL 无分流进样, 高纯 N₂ 作载气. 样品液-液萃取前添加回收率指示物 四 氯 间 二 甲 苯 和 PCB209 (CLP-032-R, AccuStandard), GC-ECD 分析前加入适量内标 PCB166 (C-106S-TP, AccuStandard)作体积校准和定量.

2 结果与讨论

2.1 SDBS 对 OCPs 挥发速率的影响

在低浓度条件下, 水中有机物的挥发遵从一级

动力学过程. 因此, 可以通过测定 OCPs 化合物水相浓度 c_w 随时间降低的函数来获得挥发速率常数.

$$c_w(t) = c_w(0) \cdot e^{-k \cdot t} \tag{1}$$

式中, $c_w(t)$ 和 $c_w(0)$ 分别为 t 和初始时刻 OCPs 化合物的水相浓度, ng/L; k 为挥发速率常数, h⁻¹; t 为取样时间, h. 2 次 96 h 的挥发实验获得的 OCPs 挥发速率常数 k 值见表 1. 2 次实验的数据比较可以看出, 在相同外界条件下, SDBS 的存在能延缓挥发容器中 OCPs 的挥发, 且随 SDBS 浓度的增加其抑制能力呈增加趋势. SDBS 是典型的阴离子表面活性剂, 其分子为“两亲”分子, 有自溶液中“逃逸”的趋势, 故容易富集在溶液表面而发生吸附, 而且当浓度增加到一定程度时可在气-水界面发生定向排列, 以疏水基朝向气相, 亲水基插入水中, 形成排列紧密的单分子吸附层, 降低溶液的表面张力^[5~7], 造成额外的迁移屏障, 使 OCPs 溶质分子从溶液表面挥发进入大气中的挥发速率降低^[3]. 沈学优等^[8,9]研究了表面活性剂对萘和苯系物在静水面挥发的影响, 认为表面活性剂胶束的形成并增加, 减少了化合物在液膜和液相中的浓度比, 是萘在静水面挥发速率降低的主要原因, 但没有考虑表面活性膜的存在增加额外阻力影响. 苑世领等^[10]用分子动力学方法研究了十二烷基硫酸钠(SDS)在气-液界面上的结构和动力学性质, 提出 SDS 单层附近水分子(包括疏水链之间的捕获水和极性头附近的结合水)较本体溶液中的水分子有较弱的迁移能力, 水分子在逸出水面

表 1 不同 SDBS 浓度下 OCPs 挥发速率常数 k 值¹⁾/h⁻¹

有机氯农药		第 1 次实验			第 2 次实验		
英文名称	中文名称	k_0^1	$k_{0.5}$	$k_0^1/k_{0.5}$	k_0^2	$k_{2.0}$	$k_0^2/k_{2.0}$
α -HCH	α -六六六	0.026 8	0.025 5	1.05	0.039 5	0.035 3	1.12
β -HCH	β -六六六	0.002 8	0.001 8	1.56	0.002 4	0.001 0	2.40
γ -HCH	γ -六六六	0.013 2	0.012 0	1.10	0.014 4	0.011 5	1.25
δ -HCH	δ -六六六	0.004 3	0.003 9	1.10	0.007 6	0.006 6	1.15
Heptachlor	七氯	0.200 7	0.133 1	1.51	0.200 9	0.131 0	1.53
Aldrin	艾氏剂	0.095 3	0.075 3	1.27	0.138 7	0.091 0	1.52
Heptachlor epoxide (B)	环氧七氯 (B)	0.051 9	0.045 2	1.15	0.064 4	0.056 0	1.15
Endosulfan I	硫丹 I	0.034 1	0.032 2	1.06	0.038 8	0.034 4	1.13
Dieldrin	狄氏剂	0.039 7	0.036 1	1.10	0.054 3	0.048 7	1.11
p, p' -DDE	p, p' -滴滴依	0.072 1	0.057 4	1.26	0.104 9	0.071 3	1.47
Endrin	异狄氏剂	0.027 9	0.024 7	1.13	0.040 8	0.033 1	1.23
Endosulfan II	硫丹 II	0.004 8	0.004	1.20	0.005 4	0.003 5	1.54
p, p' -DDD	p, p' -滴滴滴	0.035 5	0.028 3	1.25	0.050 8	0.033 7	1.51
Endrin aldehyde	异狄氏醛	0.002 7	0.002 0	1.35	0.004 3	0.003 2	1.34
Endosulfan sulfate	硫丹硫酸盐	0.001 4	0.001 1	1.27	0.001 3	0.001 0	1.30
p, p' -DDT	p, p' -滴滴涕	0.055 4	0.035 3	1.57	0.075 2	0.047 0	1.60
Methoxychlor	甲氧滴滴涕	0.003 8	0.003 6	1.06	0.003 3	0.003 1	1.06

1) k_0^1 (k_0^2), $k_{0.5}$ 和 $k_{2.0}$ 表示 SDBS 浓度分别为 0、0.5 和 2.0 mg/L 时 OCPs 化合物的挥发速率常数

时所受到的阻力比没有表面活性膜存在时的阻力更大.借助于此模型,可以认为当 SDBS 分子定向排列于溶液表面形成单层膜时,其疏水链之间 OCPs 分子扩散所受到的束缚力要强于本体溶液中的 OCPs 分子,使其从液相到气相的传输阻力比“干净”水面(无表面活性膜)更大,进而对 OCPs 在静水面的挥发产生抑制作用.根据 Gibbs 吸附等温线^[6],当溶液中 SDBS 浓度较低时,尽管 SDBS 分子也在溶液表面聚集,但是气-液界面 SDBS 分子没有达到占有面积较小且饱和的状态,趋于以无序形式聚集的疏水链会随着 SDBS 浓度的增加而减少,而有序排列的疏水链会增多,造成 OCPs 化合物分子从水面挥发的阻力增大和通道的减少,其挥发受抑制的程度也必然增加.但是,SDBS 是一种水溶性较好的阴离子表面活性剂,难于在溶液表面形成一层类似于“油膜”一样的严格紧密堆积的不溶性薄膜^[7,11],不会对 OCPs 化合物的挥发产生直接阻碍作用,表面活性膜存在条件下 OCPs 化合物挥发量降低的具体原因将在下面进行阐述.

2.2 气-水分配系数对 OCPs 挥发速率的影响

化合物在气-水之间的分配受亨利定律常数支配,而亨利定律常数又受化合物化学结构(如蒸汽压、水溶解度)和环境因素(如温度、水相中存在盐和有机共溶剂)共同影响.在设定温度(25℃)和水溶液组成(盐浓度为 0.5 mol/L)的条件下,对化合物的气-水分配系数进行校正^[3,12].

$$K_{aw} = K_H / RT \tag{2}$$

$$K_{aw, salt} = K_{aw} \cdot 10^{+K_1^s [\text{salt}]_{\text{tot}}} \tag{3}$$

式中, K_H 为亨利定律常数(Pa·m³/mol); K_{aw} 为气-水分配系数; R 为理想气体常数[8.314 J/(mol·K)]; T 为环境温度(K); $K_{aw, salt}$ 为受盐影响的气-水分配系数; K_1^s 为 Setschenow 常数或盐常数(L/mol); $[\text{salt}]_{\text{tot}}$ 为总盐浓度(mol/L).根据 17 种 OCPs 化合物的亨利定律常数^[13]、盐常数^[12]及实验温度(25℃)和盐浓度(0.5 mol/L),计算得到各化合物的理论气-水分配系数 $K_{aw, salt}$.将实验获得的 OCPs 化合物挥发速率常数与其理论气-水分配系数作对数散点图(图 1),发现除 Endosulfan II 外其它化合物都存在较好的相关性(可决系数 R^2 在 0.620 9 ~ 0.707 1 之间),说明气-水分配系数在控制 OCPs 挥发过程中起决定性作用. Endosulfan II 因具有最大的盐常数(1.8),使校正后的气-水分配系数增大了 7 倍,又因其实测挥发速率低,致使其在图 1 中离群于其它化合物.

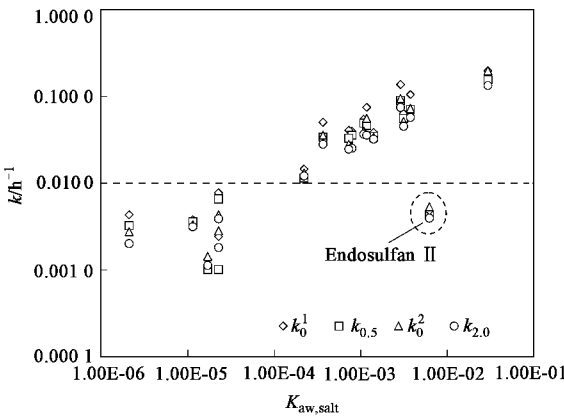


图 1 OCPs 气-水分配系数与挥发速率常数之间的关系

Fig. 1 Log-log plot of the relationship between measured volatilization rates and gas-seawater partition coefficients of OCPs

2.3 OCPs在静水面挥发的阻力分析

一般来说,穿过气-水界面的任何气体的净交换都是由其在气相和水相中的浓度梯度 Δc 来驱动,气体穿过气-水界面的交换通量 F 的大小和方向与 Δc 的数值和符号相关,即:

$$F = k_{ol} \cdot \Delta c \tag{4}$$

式中, k_{ol} 为化合物在大气-水体之间的总质量传输系数. OCPs 化合物从静水面的挥发是 OCPs 分子从液相到气相的过程,在逸出水面时,除了会受到因与气相分子相遇碰撞所产生的阻力 R_a 外,还会受到表面活性剂单分子膜溶剂化所产生的界面阻力 R_f ^[14] 和本体溶液中的扩散阻力 R_w ,其气-水交换的总阻力 $R = R_w + R_a + R_f$.通常将传输阻力表示为质量传输系数的倒数^[15],根据 Whitman^[16] 的双膜模型并考虑表面膜的影响^[3],则化合物气-水交换的总传输阻力为:

$$R = \frac{1}{k_{ol}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_a K_{aw, salt}} + \frac{1}{k_f K_{fw}} \tag{5}$$

式中, k_w 为化合物在本体溶液中的传输系数, k_a 为化合物在气相一侧的传输系数, k_f 为化合物在表面膜中的传输系数, K_{fw} 为化合物在表面膜中的分配系数. k_a 和 k_w 可分别根据水汽和 CO₂ 在大气和水体中的经验质量传输系数和环境条件计算得到^[17,18]. OCPs 化合物在表面膜中的传输系数可以由表面膜中 OCPs 的分子扩散率与表面膜厚度之比计算得到.以所加入的 SDBS 全部聚集于溶液表层的理想状况来计算表面膜的厚度,都处于单分子层厚度的数量级范围(10⁻⁹ ~ 10⁻¹⁰ m)^[6],则表达式(5)中右边第 3 项可忽略不计($R_f/R < 0.1\%$),说明 SDBS 形成

的表面活性膜不会对 OCPs 的挥发阻力造成直接影响. 从表达式(4)可以得知, OCPs 化合物的挥发损失还与 OCPs 在气、水两相中的浓度梯度 Δc 有关. 按 Whitman 的双膜理论, 浓度梯度 Δc 为化合物本体水相浓度 c_w 与平衡于大气分压的液膜浓度 c^* 之差^[16], 即:

$$\Delta c = c_w - c^* \quad (6)$$

式中, $c^* = c_a / K_{aw, salt}$, c_a 为化合物的大气浓度. OCPs 化合物在从静水面挥发的同时, 也吸收大气的沉降, 具有双向交换特征. 在挥发实验的初始, 可以忽略 c^* 的影响, 随着时间的增加, 由于挥发实验空间的局限, OCPs 化合物在溶液上面的空气中存在一定的累积, 使液膜中的平衡浓度 c^* 值增加. 相比于“干净”的液面, 表面活性膜的存在更易于吸收 OCPs 化合物的大气沉降, 使 c^* 值变得更大, 进而降低 OCPs 的净挥发通量. 大气颗粒物中的表面活性物质已经证明可以吸收大气中的憎水性有机污染物(HOs)^[19], 但海洋中有机表面活性膜对大气中 HOs 的吸收还未见报道, 需要进一步的研究予以证实.

对 OCPs 化合物挥发阻力的进一步分析发现, 气-水交换过程中水相阻力为主的化合物挥发速率快, 而挥发速率极慢的化合物如 Endrin aldehyde 和 Methoxychlor 的气-水交换阻力的 99% 以上都来自大气一侧. 水相阻力占总交换阻力的百分数与实测挥发速率常数之间存在明显的正相关关系, 其中 Endosulfan II 因具有较大的气-水分配系数和较低的挥发速率常数而偏离主体(图 2). 从图 2 中还可以看出, 随水相阻力所占比例的增大, 比值 $k_0^1/k_{0.5}$ 和 $k_0^2/k_{2.0}$ 有增加的趋势, 说明水相相对阻力大或挥发性强的化合物从静水面的挥发更易受表面活性膜阻力的影响.

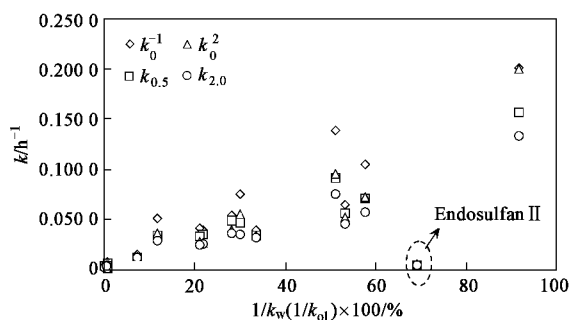


图 2 水相阻力占总交换阻力百分数与挥发速率常数之间的关系

Fig.2 Relationship between the ratio of the resistance in the water to the total resistance and volatilization rate

3 结论

OCPs 化合物的气-水分配系数对其在模拟静海水水面的挥发起决定性作用. 低浓度阴离子表面活性 SDBS 在模拟海水表面形成的表面膜对 OCPs 化合物的挥发阻力不产生直接影响, 但能增加大气中 OCPs 化合物的沉降, 最终造成净挥发量的降低, 且对挥发性较强的化合物的影响更加明显.

参考文献:

- [1] 孙红文, 黄国兰, 金朝晖, 等. 有机污染物在水体表面微层的富集行为[J]. 环境科学, 1999, 20(4): 47-50.
- [2] GESAMP. The Sea Surface Microlayer and its Role in Global Change [R]. WMO Reports and Studies No.59, Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, Geneva, 1995.
- [3] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry[M]. New York: Wiley-Interscience, 2003.
- [4] Wania F, Axelman J, Broman D. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface[J]. Environ Pollut, 1998, 102(1): 3-23.
- [5] 王世荣, 李祥高, 刘志东, 等. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] Myers D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications[M]. New York: Wiley-VCH, 1999.
- [7] Liss P S. Gas transfer: experiments and geochemical implications [A]. In: Liss P S, Slinn W G N. Air-Sea Exchange of Gases and Particles[M]. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1983. 241-298.
- [8] 沈学优, 马战宇, 孙俊杰, 等. 表面活性剂对萘在静水面挥发的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 196-200.
- [9] 沈学优, 孙俊杰, 马战宇, 等. 表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 122-126.
- [10] 苑世领, 崔鹏, 徐桂英, 等. 气液界面上阴离子表面活性剂单层膜的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(16): 1659-1664.
- [11] Wurl O, Karuppiiah S, Obbard J P. The role of the sea-surface microlayer in the air-sea gas exchange of organochlorine compounds [J]. Sci Total Environ, 2006, 369(1-3): 333-343.
- [12] Cetin B, Ozer S, Sofuoglu A, et al. Determination of Henry's law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature[J]. Atmos Environ, 2006, 40(24): 4538-4546.
- [13] Altschuh D H F, Brüggemann R, Santl H, et al. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods [J]. Chemosphere, 1999, 39(11): 1871-1877.
- [14] Valsaraj K T. Hydrophobic compounds in the environment: adsorption equilibrium at the air-water interface[J]. Water Res, 1994, 28(4): 819-830.

-
- [15] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. Nature, 1974, **247**: 181-184.
- [16] Whitman W G. The two-film theory of gas absorption[J]. Chem Met Eng, 1923, **29**: 146-148.
- [17] Wanninkhof R, Ledwell J R, Crusius J. Gas transfer velocities on lakes measured with sulfur hexafluoride[A]. In: Wilhelms S C, Gulliver J S. Air-water mass transfer[M]. New York: American Society of Civil Engineers, 1991. 441-458.
- [18] Smith S, Bomberger D, Haynes D. Prediction of the volatilization rates of high-volatility chemicals from the natural water bodies[J]. Environ Sci Technol, 1980, **14**(11): 1332-1337.
- [19] Law N L, Diamond M L. The role of organic films and the effect on hydrophobic organic compounds in urban areas: an hypothesis[J]. Chemosphere, 1998, **36**(2): 2607-2620.