

美国黑石河有机污染物输送入海的一维水质模式研究*

郑金树

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门, 361005)

J. G. Quinn C. G. Carey J. T. Ellis

(美国罗得岛大学海洋研究生院)

摘要 沿着黑石河沿岸城镇和废物处理场设九个取样站, 于1985年夏秋取样三次。在分析和统计的基础上提出黑石河有机污染物一维水质模式, 指出黑石河有机污染物的来源、输送和归宿。

美国东海岸罗得岛州纳拉干西特湾 (Narragansett Bay) 里的有机污染物主要来自注入该湾的河水和废物处理场排废^[1,2]。其中黑石河流经工业区和人口密集的省会后携带大量石油烃、PCBs、酞酸酯和其他有机质进入海湾。为研究其有机污染物的输送和归宿,

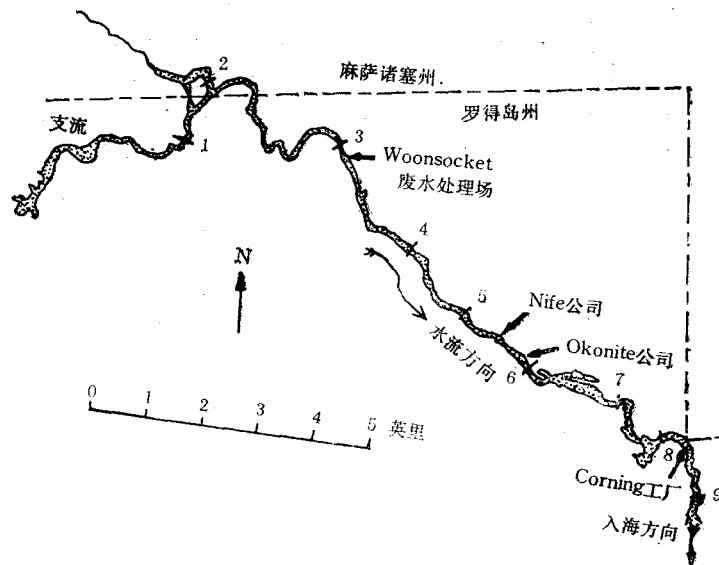


图1 黑石河取样站位

Fig. 1 Sampling locations in the Blackstone River

* 该项目由 Mr. Paul 协助收集样品, Dr. Richard J. Pruell 和 Mr. Curt Norwood 进行色-质联机分析; Dr. Eva. Hoffman 审阅该稿, 均此一并致谢!
收稿日期: 1988年7月2日。

沿着黑石河沿岸,分别设 9 个站(见图 1),取样分析,监测沿岸河水水质和沿岸工厂排污情况;同时也收集了 4 个工厂的废水水样,以资比较和分析。

一、取 样

1985 年 7 月 8 日,8 月 20 日和 10 月 8 日分别三次进行连续 24h 取样,每 6h 取样一次。鉴于河流水位差大,9 个取样站河水上下混合均匀,故只取河水表层水样,即离水面 30cm 河心处取水样。白色聚四氟乙烯取样罐先酸洗,而后分别用蒸馏水和甲醇淋洗三次,每站取样前,用河水淋洗一次,然后取水样 4L,转入洗净的棕色安瓿瓶中。

在取河水样的同时,也收集 24h 的工厂排污水样。四个污水取样站位于:(1) Woonssocket 处理厂、(2) Nife 公司(生产 Ni-Cd 电池的工厂)、(3) Okonite 公司(绝缘电缆厂)、(4) Corning 工厂(生产玻璃器皿灯罩,真空瓶和装饰品等)。

二、化学处理和分析

如图 2 所示,样品运回实验室后,水样用预先灼烧过和称重的玻璃纤维纸过滤,污染水样 4L,未污染水样需 12L。滤纸经室温干燥后称重以计算悬浮质含量。将内标物加入每份过滤液中,混合半分钟后,用 300ml 二氯甲烷萃取,用力摇动 2 min,用分液漏斗分离出有机相,用旋转蒸发器在低于 30°C 蒸馏至 15ml,加入约 60ml 正己烷,再蒸馏至 3ml 左右。

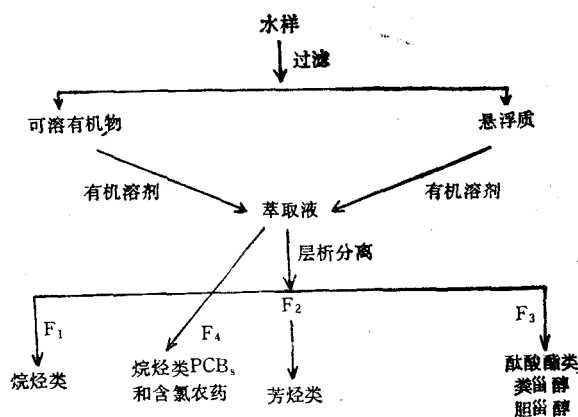


图 2 有机污染物分析流程

Fig. 2 Flow chart for the analyses of organic compounds

带悬浮质的滤纸放入圆底烧瓶,加入内标物,然后加入 100ml 甲醇(以淹没样品为限),在 80°C 回流 2h,冷却后过滤,滤纸用石油醚淋洗,淋洗液和甲醇过滤液混合后加入 100ml 蒸馏水,然后用 20ml 石油醚连续萃取 3 次,有机相合并,减压蒸馏至 15ml,加入 60ml 正己烷,再蒸馏至 3ml 左右。准备 10cm 长、直径约 0.5cm 的层析柱,内填 2g 酸活化过的铜粉,再填 10g 左右 130°C 真空干燥 5h 活化过的 300—400 目的硅胶粉,两端用玻

璃毛堵塞。水样或悬浮质样的正己烷萃取液减压蒸馏至 3ml, 然后加入三分之一该溶液, 在氮气压下用 80:20 正己烷和二氯甲烷淋洗, 得到含芳烃的含氯有机物的组份 F_4 。用二氯甲烷和正己烷淋洗层析柱, 然后加剩下的三分之二样品萃取液, 用正己烷淋洗得饱和石油烃为第一淋出液 F_1 , 用 80:20 正己烷和二氯甲烷淋洗得含不饱和烃和多环芳烃的第二淋出液 F_2 。用 80:20 二氯甲烷和醋酸酯淋洗出的溶液含酞酸酯和有机醇类化合物 F_3 。另外, PCBs 和六六六农药是用已知量的样品萃取液来换算其含量的。

各组分淋出液用旋转蒸发器浓缩后, F_1 , F_2 , F_3 用氢火焰离子化检测器 (FID) 进行气相色谱分析; F_4 用 ^{63}Ni 放射离子化电子捕获器 (ECD) 进行气相色谱分析。本实验用 Hewlett-Packard 带 DB-5 毛细管色谱柱的气相色谱仪分析, 并用该公司的 3388A 和 3390A 积分仪来控制升温程序和计算色谱峰面积。内标物分别为正二十碳烷、间三联苯、正二十三碳醇、八氯化萘。美国国家标准局 (NBS) 的标准物 Arclor 1248, 1254 和 1260 是 PCBs 的外标物。内标物用以计算被测物含量, 外标物用以定性判别化合物。 F_1 和 F_2 之和称石油烃总量。酞酸酯类和粪甾醇、胆甾醇可分别计算其含量。对气相色谱仪注射未加内标物的淋出液, 以计算样品中实际含有与内标物相同化合物的含量^[3]。

若样品中某化合物与已知化合物在气相色谱图上滞留时间不相同, 无法定性时, 可用 Finnigan 4531 型色-质联机测试。

1. 工厂排废污染源

黑石河沿岸四个大工厂排污废水取样分析结果, 见表 1。总的说来, Woonsocket 废水处理场排污中主要有机污染物含量都较高, 而 Corning 工厂含悬浮质和 PCBs 最多, Nife 公司主要有机物在废水中均较低。

表 1 工厂排污有机物平均浓度

Tab. 1 Average concentrations of organics discharged from factories

工 厂	悬浮质 (mg/L)	总烃类 ($\mu\text{g/L}$)	芳烃类 ($\mu\text{g/L}$)	粪甾醇 ($\mu\text{g/L}$)	PCBs (ng/L)	酞酸酯类 ($\mu\text{g/L}$)	六六六 (ng/L)
Woonsocket 废水处理场	38.4	769	0.590	8.72	未检出	197	12.7
Nife 公司	25.9	5.05	3.02	未检出	未取样	4.51	5.79
Okonite 公司	0.910	13.0	0.260	未检出	2.52	81.0	0.68
Corning 工厂	314	88.7	2.08	0.390	14.3	45.5	0.05

2. 河水中有有机物含量分析

在河水中 3 次取样的分析结果, 见表 2。从表 2 可以看出, 小颗粒悬浮质含量从第 1 站的 2.66mg/L 至第 9 站的 9.38mg/L, 变化幅度不大, 由此可推断从废水处理场、Nife 公司、Corning 工厂排出大颗粒悬浮质, 在运移过程中很快沉降进入了河底沉积物^[4,5]。第 2 站水样中总烃含量高达 156 $\mu\text{g/L}$, 类似于一个污染源。这是由于流经工业区后携带大量石油烃的河水从第 2 站汇入黑石河引起的。第 4, 5, 9 三个站含总烃量较高的原因是取样站位于工厂、公司排污口下游, 是工厂排污的结果。PCBs 在第 2 站下游的水样中含量较高, 再次证实第 2 站河水是一个污染源。酞酸酯类、粪甾醇在河水中较稳定, 变化范围不大。所以第 2 站和四个工厂排污废水均可以看作是有机污染物输入黑石河的来源。其中从第 2 站输入大量 PCBs, 使河水中 PCBs 含量高于工厂排污水样的 1—9 倍。

表 2 黑石河沿岸 9 个站排出有机物平均浓度

Tab. 2 Average concentrations of organics discharged from 9 stations along Blackstone River

站 位	悬浮质 (mg/L)	总 烃 ($\mu\text{g/L}$)	芳烃总量 ($\mu\text{g/L}$)	酞酸酯 ($\mu\text{g/L}$)	粪甾醇 ($\mu\text{g/L}$)	PCBs (ng/L)
1	2.66	11.9	0.12	3.17	0.11	6.21
2	6.88	156	0.37	6.91	0.41	37.3
3	6.64	48.1	0.27	4.96	0.28	26.7
4	8.25	79.2	0.34	6.13	0.37	22.5
5	8.46	67.3	0.31	7.17	0.41	22.7
6	7.66	52.9	1.94	7.31	0.27	16.3
7	7.37	53.1	0.66	3.25	0.23	18.7
8	7.89	54.2	0.36	3.16	0.25	19.1
9	9.38	91.8	0.39	3.14	0.23	28.1

三、有机污染物输送量计算

统计工厂排放量后计算出的每日总排放量,见表 3。为计算输送模式,我们把从第 9 站输出黑石河的有机物总量和各排污点输入黑石河总量相除,求得输送百分比,见表 4 和表 5。

表 3 黑石河中污染物的输入量 (kg/d)

Tab. 3 Amounts of pollutants discharged into Blackstone River

污 染 物	1985 年 7 月 8 日	1985 年 8 月 20 日	1985 年 10 月 8 日	平均值
悬浮质	3 650	3 340	16 000	7 663
总烃类	152	60.5	166	126.2
芳烃类	0.185	0.155	0.566	0.302
酞酸酯	17.500	7.880	12.300	12.560
粪甾醇	0.764	0.382	1.250	0.799
PCBs	10.1×10^{-3}	10.8×10^{-3}	82.2×10^{-3}	34.4×10^{-3}
六六六	1.990×10^{-3}	1.364×10^{-3}	4.779×10^{-3}	2.711×10^{-3}

表 4 黑石河第 9 站污染物输出量 (kg/d)

Tab. 4 Amounts of pollutants transported from the ninth station in Blackstone River

污 染 物	1985 年 7 月 8 日	1985 年 8 月 20 日	1985 年 10 月 8 日	平均值
悬浮质	4 510	2 840	14 600	7 317
总 烃	47	26	142	72
芳 烃	0.14	0.15	0.63	0.31
酞酸酯	2.4	0.79	3.5	2.2
粪甾醇	未检出	0.07	0.61	0.34
PCBs	0.01	0.01	0.05	0.02

表 5 黑石河污染物的输送百分比(%)

Tab. 5 Percents of transported pollutants in Blackstone River

污染物	1985 年 8 月 7 日	1985 年 8 月 20 日	1985 年 10 月 8 日	平均值①
悬浮质	124	85	92	100±21
总 烃	31	43	86	53±29
芳香烃	76	97	111	95±18
酞酸酯	68	10	28	35±30
粪甾醇	未检出	17	48	22±24
PCBs	100	91	58	83±22
六六六	38	151	170	120±71

① 平均值由三个日期输送百分比平均而得。

从表 5 输送百分比可知,悬浮质、芳烃类、PCBs 基本上达 100%,这就说明悬浮质、芳烃类、PCBs 在输送过程中基本上没有沉降、分解。大颗粒的悬浮质在工厂排污口下游快速沉降量未统计在内。总烃类(主要为烷烃类)有 47% 在输送过程中沉降;酞酸酯类有 65% 沉降;粪甾醇有 75% 沉降;六六六输送百分比变化大,在 38—170% 内变化,计算上的误差是造成输出大于输入的一个可能原因。从各有机物输送百分比可以知道黑石河河水水质实际情况。

参 考 文 献

- [1] EPA of United States, 1986. Quality Criteria for Water. U. S. Government printing Office, Washington, D. C. 20401, 440/5-86-001, 200 pp.
- [2] Hoffman, E. J., G. L. Milos, J. G. Quinn, 1983. Annual input of petroleum hydrocarbons to the coastal environment via urban runoff. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40: 41—53.
- [3] Pruel, R. J. & J. G. Quinn, 1985. Geochemistry of Organic Contaminants in Narragansett Bay sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 21: 295—312.
- [4] Schultz, D. M. and J. G. Quinn, 1974. Measurements of phytol in estuarine suspended organic matter. *Mar. Biol.* 27: 143—146.
- [5] Van Vleet, E. S. and J. G. Quinn, 1977. Input and fate of petroleum hydrocarbons entering the Providence River and upper Narragansett Bay from wastewater effluents. *Env. Sci. & Technol.* 11: 1086—1092.

DEVELOPMENT OF ONE DIMENSIONAL WATER QUALITY MODEL FOR ORGANIC POLLUTANTS TRANSPORTED TO SEA FROM THE BLACK-STONE RIVER

Zheng Jinshu

(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen, 361005)

J. G. Quinn, C. G. Carey and J. T. Ellis

(Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, U. S. A.)

ABSTRACT

This article introduces the study on development of one dimensional water quality model for the organic pollutants transported to Narragansett Bay from Blackstone River, Rhode Island, U. S. A. Samples were taken three times at nine stations along the Blackstone River in Summer and Autumn of 1985. A one dimensional water Quality model for the sources, transport and fate of organic pollutants was developed from their chemical analyses and statistics.

The results of this model show that suspended particle, PAHs, PCBs did not sink to the bottom of the River during the transport, but the total hydrocarbons, phthalates and cholestrol have sunken to the bottom and their sunken percentage were 47%, 65% and 75% respectively. The HCH could not be discussed here.