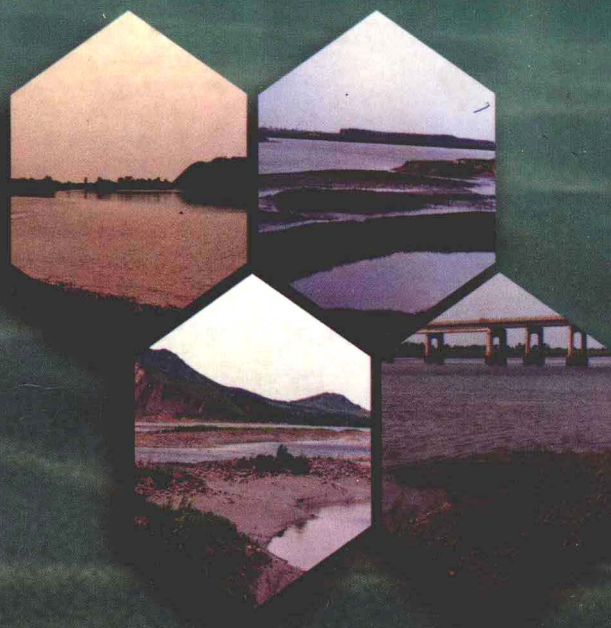


松花江中 有机物的 变化及毒性

郎佩珍 等著



REACTION AND TOXICITY
OF ORGANIC POLLUTANTS
IN THE SONGHUA RIVER

吉林科学技术出版社

松花江中 有机物的变化及毒性

郎佩珍 袁 星 丁蕴铮 等著
赵元慧 王敏健 龙凤山

吉林科学技术出版社

内 容 简 介

本书为研究有毒有机物在松花江(哨口—松花江村段)中变化及毒性的一部专著。内容包括对江中有机物的鉴定、调查、评价;挥发、吸附、光解、生物降解、生物浓缩等迁移转化过程的实验与理论模拟;环境行为、归宿的综合模拟;对水生生物的毒性及 QSAR 研究,以及有机物分析方法研究等,全书共分十章。

本书具有系统性、针对性、理论性特点。

本书可供高等学校环境科学、化学、化工专业的师生参考,也可供从事环境科学研究、环境保护工作者阅读和借鉴。

松花江中有机物的变化及毒性

郎佩珍等著

责任编辑:杨晓蔓

封面设计:刘运符 张锐锋

出版 吉林科学技术出版社
发行

787×1092 毫米 16 开本 350 000 字 14.25 印张
1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月第 1 次印刷

印刷 长春电影制片厂印刷厂

ISBN 7-5384-1660-9/X·26 定价:24.00 元

地址 长春市人民大街 124 号 邮编 130021 电话 5635183 传真 5635185

电子信箱 JLKJCBS @ public.cc.jl.cn

前 言

有毒有机污染物,如合成染料、塑料、树脂、药物、杀虫剂、洗涤剂等的产品、原料、中间体、添加剂等生产量大、品种多,在生产、运输、消费等过程中,进入环境的量也日趋增加。对进入环境的这些化学物质,特别是其中的持久性有毒化合物,它们在环境中的量、变化及其生态效应、潜在毒性一直引起人们关注。

最近,美日等科学家发现,环境中一些有机毒物(大多为氯化物),如多氯联苯、二噁英、滴滴涕等均属类激素物质。这些物质不知不觉摄入体内后,破坏生物的激素平衡,导致发育与生殖功能异常。因此,水环境中低浓度、多组分有机毒物毒效应对水生生物、人类健康风险性研究日益迫切提到日程上来。已有科学家提出要重新评价环境中低浓度化学品的安全性了。

为研究受化学品污染水体的潜在毒性,首先要进行水体中化学毒物的监测、调查、进行其环境行为、毒效应及风险性评价研究,在此基础上研究控制、防治措施。

作者自70年代中期以来至今,进行了哨口—松花江村段水中有机毒物的监测,环境行为、毒效应研究。大量数据与规律表明,江中有机毒物为ppb及亚ppb级;主要污染物有点源排放;大多数为持久性毒物;江段中消除率低,尤其在封冰期、枯水期(约占7~8个月时间),有机毒物基本上随水流流至下游。潜在毒性研究尚待深入进行。加强污水治理、控制、直至消除点源排放,是减少污染、恢复生态平衡至关重要的。

作者能够在近20年时间,坚持不懈进行松花江有机毒物污染研究,主要是得到国家基金委、国家教委、吉林省科委、省环保局的重视与资助。特别是1992年6月至1996年10月参加了国家自然科学基金重大项目《典型化学污染物在环境中变化与生态效应》中两个子题《硝基芳烃在水环境中变化与生态效应》及《松花江中重点有机物的生态毒理学研究》。在本书即将出版之际,作者谨向他们致以衷心的感谢。中国科学院院士、东北师大郝水教授在百忙中为本书作序,这是对本工作的鼓励和鞭策,作者在此一并表示感谢。

本书中已有10篇文章经美国科学引文索引(SCI)检索、引用。多数经美国化学文摘(CA)检索。某些文章,被国内学术会议、刊物、词书收录、转引。在国内外学术界产生了影响。

作者希望,本书的出版,对松花江有机毒物污染的研究与防治,我国受有机物污染水域研究,有所裨益,对我国理论水环境化学研究的发展有所促进。

郎佩珍

1998年3月

序

流经吉林省境内的松花江(亦称第二松花江),为吉林省工农业生产主要水资源,堪称本省经济大动脉。但是随着现代工业的兴起,特别是吉林市化工基地的兴建,松花江吉林江段开始受到严重污染,原来的渔米之乡现已基本鱼虾绝迹。哈达湾至九站江段约30公里,由于两岸工厂工业污水的排放,已演变成排污水道。作者所研究的江段(哨口—松花江村段),长138公里,处于九站下游,沿江地区属国家粮食生产基地,没有大的工业企业,不存在新的有机毒物排放源。该江段既是有机物污染江段,又很适于研究有机物的变化及效应。作者以此为研究基地,经过二十余年努力,积累了丰硕的有关污染状况、有机物江中变化规律及毒效应的研究成果,这些成果对于松花江有机物污染控制与治理,提供了重要数据与依据,对我国类似的污染江河的治理也有一定参考价值。

由于多次得到国家基金委资助,有20余名硕士研究生参加研究工作,使本书内容更具基础研究特色。本书从江河污染研究出发,又具有探索规律,进行预测研究的性质,反映了化学变化的一个重要方面。

相信本书的出版将对松花江乃至我国水环境有机物污染研究与治理,水环境化学的理论研究提供可资借鉴的系统资料。

郝水

1998.3.16

目 录

第一章 江中有机污染物的调查、监测	(1)
1. 松花江中游(哨口—松花江村段)水中有毒有机物污染研究 郎佩珍 龙凤山 袁 星 丁蕴铮 王敏健 赵元慧 (1)	
2. 第二松花江(哈达湾—松花江村段)沉积物中有机物污染研究 丁蕴铮 郎佩珍 龙凤山 袁 星 (10)	
3. 第二松花江中游鱼类有机污染的研究 王敏健 郎佩珍 龙凤山 丁蕴铮 袁 星 (16)	
第二章 江中有机污染物的挥发过程	(24)
1. 江水中有机污染物挥发速率的预测	全 雯 郎佩珍 (24)
2. 挥发性有机物挥发速率的影响因素	全 雯 郎佩珍 (29)
3. 模拟实验测定江河中有机物的挥发速率	赵元慧 郎佩珍 龙凤山 (34)
第三章 江中有机污染物的吸附过程	(40)
1. 应用兰格缪尔模型探讨有机物在自然沉积物上的吸附规律 赵元慧 郎佩珍 (40)	
2. 有机污染物在自然沉积物上的吸附行为——固体浓度对吸附分配系数的影响 赵元慧 郎佩珍 (44)	
3. 有机物在沉积物上吸附与解吸动力学常数的计算与测定 赵元慧 王连生 丁蕴铮 孙维星 郎佩珍 (50)	
第四章 水中有机污染物的光分解过程	(54)
1. 五种硝基芳烃化合物的水中光解 郎佩珍 王毅 林桐枫 张笑天 朱秀华 于瑞莲 李金昶 (54)	
2. 水中硝基氯苯光解动力学	朱秀华 郎佩珍 (59)
第五章 江中有机污染物的生物降解	(65)
1. 硝基苯在江水中生物降解动力学模拟	袁 星 郎佩珍 (65)
2. 混合有机污染物在松花江水体中生物降解模拟研究 袁 星 丁蕴铮 郎佩珍 (71)	
第六章 有机物在鱼体内的生物富集、消除与代谢	(76)
1. 12 种有机物在鲤鱼体内富集与释放行为的研究	朱志宁 郎佩珍 (76)
2. 鲤鱼对三种硝基芳族化合物的摄取、释放和生物富集 赵晓明 郎佩珍 张笑天 包 明 (83)	
3. 鲤鱼对硝基苯的生物积累、消除与代谢研究 郎佩珍 王 毅 杨 波 王 宁 于瑞莲 龙凤山 (88)	
4. 鲤鱼对 2,6-二硝基甲苯的生物浓缩、消除与代谢研究 郎佩珍 王 毅 王 宁 罗雪梅 包 明 丁蕴铮 (94)	
5. 2,4-二硝基甲苯在鲤鱼体内的生物浓缩、消除与代谢研究 郎佩珍 陈道碧 王 宁 王 毅 丁蕴铮 (99)	

6. 2,4-二硝基甲苯在鲤鱼体内的代谢研究	王 宁 丁蕴铮 李金和 郎佩珍	(103)
第七章 江中有机污染物环境行为的综合模拟		(109)
1. 江河有机污染物迁移转化过程的实验室模拟	郎佩珍 赵元慧 丁蕴铮	(109)
2. 松花江水中 23 种有机污染物的迁移转化研究——应用野外实验池方法	郎佩珍 赵元慧 丁蕴铮 王敏健 袁 星 龙凤山	(116)
3. 第二松花江(哨口—松花江村段)20 种有机污染物的迁移转化研究	王敏健 郎佩珍	(125)
4. 模糊混合聚类法对污染物优先排序及分类的探讨	全 莹 许建峰 杨凤林 郎佩珍	(134)
第八章 硝基芳烃化合物对水生生物毒性及 QSAR 研究		(141)
1. 硝基芳烃对发光菌毒性的 QSAR 研究	袁 星 郎佩珍	(141)
2. 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性及 QSAR 研究	袁 星 赫 奕 郎佩珍	(146)
3. 硝基芳烃对鲤鱼肝脏过氧化氢酶的抑制及构效关系研究	徐静波 郎佩珍	(151)
4. 硝基芳烃类对斜生栅列藻的急性毒性及 QSAR 研究	郎佩珍 陆光华 刘静玲	(155)
5. 硝基芳烃类对斜生栅列藻的毒性及中毒症状	刘静玲 郎佩珍	(160)
6. 硝基芳烃对斜生栅列藻的毒性与结构相关性研究	陆光华 郎佩珍	(164)
7. 硝基芳烃类对隆线蚤的毒性及 QSAR 研究	金琼贝 丁蕴铮 马逊风 郎佩珍	(167)
8. 苯的硝基衍生物对鲤鱼急性毒性及 QSAR 研究	马逊风 郎佩珍 陆光华 边 勇	(173)
9. 苯的硝基衍生物结构与虹鲢鱼毒性的活性相关性研究	郎佩珍 马逊风 黄宗浩 陆光华	(178)
10. 部分硝基芳烃对鲤鱼的急性毒性及定量构效关系	陈景文 王连生 马逊风 郎佩珍	(181)
11. 硝基芳烃对黑呆头鱼毒性定量构效关系研究	郎佩珍 陆光华	(185)
第九章 取代芳烃对水生生物毒性及 QSAR 研究		(190)
1. 2,4-二硝基甲苯与共存化合物对发光菌的联合毒性	袁 星 郎佩珍	(190)
2. 硝基苯、苯酚衍生物对发光菌毒性定量构效关系研究	袁 星 赵晓明 赵元慧 郎佩珍	(193)
3. LSER 法研究有机污染物对三种水生生物的急性毒性	赵元慧 郎佩珍 王连生	(196)
第十章 水中有机污染物的分析方法		(200)
1. 应用高分子微球 GDX-502 富集——气相色谱法分析水中痕量苯胺及甲基苯胺	郎佩珍 段玉珠 龙凤山 李青山 于维烨 丁蕴铮	(200)
2. 水中痕量有机污染物的冰冻浓缩	郎佩珍 叶清林 徐书坤 王宗孝	(208)
3. 鱼和蚌体中多种有机污染物的提取和净化方法	郎佩珍 王敏健 龙凤山 袁 星	(213)
4. 化工废水排污沟底泥中多种有机污染物的气相色谱分析	赵德仁 龙凤山 郎佩珍	(219)

第一章 江中有机污染物的调查、监测

松花江中游(哨口—松花江村段)水中 有毒有机物污染研究*

郎佩珍 龙凤山 袁 星 丁蕴铮 王敏健 赵元慧

国内外江河水体中有机物污染研究工作^[1~6]多集中于调查分析鉴定有机污染物的种类、含量。由于鉴定有机物品种多、含量低,难于明确污染物来源。采样方法、工作量大也限制了对有机污染物来源,污染物在水体江段中浓度分布以及不同水文时期有机物污染状况比较等深入研究。

松花江中游位于吉林省中部,该流域是我国东北平原重要的商品粮食基地之一。哨口—松花江村段自吉林市下游 28 公里开始,全长 138 公里。由于该段受纳集中于吉林化工区的工业废水,尤其是染料、石油炼制、造纸、制药等工业排放的有机废水,使其有机污染较为突出。据调查研究表明,已检出有机污染物 300 余种。在[7]工作基础上,1983~1990 年,我们在平水期、丰水期、冰封期分别进行了七次多断面追踪水团现场采样,同时监测各主要入江污水口样品,采用以国产高分子微球 GDX—502 富集为主的前处理手段,气相色谱定性定量,GC/MS 验证。在检出的众多有机污染物中筛选出 65 种主要有毒有机污染物,并研究了这些污染物主要来源、历年江段暴露浓度分布和冰封期与平水期浓度变化差异。这些均为进一步研究松花江中游有机污染的生态影响和评价提供了科学依据。

实 验 部 分

1. 主要仪器和试剂

(1) 仪器

GC—7AG 气相色谱仪,日本岛津公司,配 C—R3A 型数据处理系统, FID、ECD 检测器, SP—2250、SP—2401 + SE—30.3 米玻璃填充柱; OV—17、阿皮松—L、OV—101 毛细管柱。

* 本工作为国家自然科学基金资助项目,本文发表在环境科学进展, 1(6), 47(1993)

JMS—D100 色谱—质谱仪, JEOL 公司, 配 JMA—2000 数据处理系统, OV—17、OV—101 毛细管柱。

自制简易手动连续采样器。

(2) 试剂

GDX—502, 60—80 目, 天津试剂二厂, 经石油醚—丙酮混合溶剂索氏提取 6 h 后用于装填吸附富集柱。

石油醚、丙酮、乙醚、苯、二硫化碳等溶剂经重蒸馏精制, 并由 GC 测定无干扰。

主要有机物标样为市售品, 经精制后质谱验证其纯度。

2. 采样

采样断面(点)分布见图 1-1。

松花江中游以下, 江水流量一般情况下受丰满水坝放流控制。由于丰满电站承担东北电网高峰用电负荷的调节任务, 使中下游水流量日变化幅度较大; 加上化工企业排污量变化的随机性, 使江水中有机物浓度及总量整体上变动较大。采取追踪水团, 连续与瞬时结合采样方式, 有利于采样的代表性及数据的可比性。

历年的 7 次采样中, 1986 年 5 月、1987 年 6 月属丰水期, 平均流量 $400 \sim 600 \text{ m}^3/\text{s}$; 1983 年 10 月、1984 年 5 月、1984 年 10 月、1990 年 5 月属平水期, 平均流量为 $150 \sim 300 \text{ m}^3/\text{s}$; 1985 年 2 月属枯水期(冰封期), 平均流量为 $148 \text{ m}^3/\text{s}$ 。

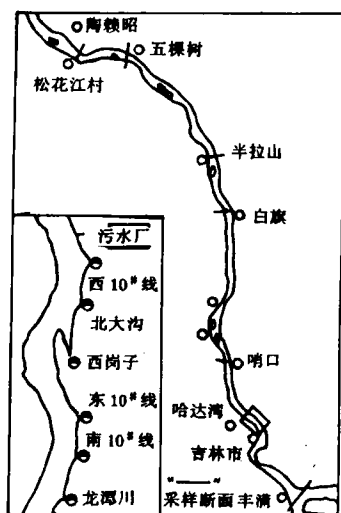


图 1-1 松花江中游简图(左图标出入江污水口位置) 各断面距离:

哨口 51.9 km 白旗 22.6 km 半拉山 41.7 km
五棵树下 21.9 km 松花江村

3. 样品处理和分析

(1) 样品处理 连续采样处理在现场采

用手动采水器, 控制流速 $50 \sim 100 \text{ mL}/\text{min}$, 直接经过 GDX—502(干吸附剂 2 g) 吸附柱, 处理水样量 $40 \sim 60 \text{ L}$, 每一水样双柱, 分别以苯(或石油醚)、二硫化碳(或乙醚)作为洗脱剂, 经 K—D 浓缩后供 GC—FID、GC—ECD、GC—MS 测定用。主要有机物方法回收率 FID $75\% \sim 99\%$ (除烷烃外), ECD $77\% \sim 97\%$ 。

瞬时采样时采取左中右江水样品, 等体积混合后同连续采样方法处理。

排放口样品取自入江污水口(位置见图 1-1), 水样量 $5 \sim 10 \text{ L}$, 经 GDX—502 吸附富集, 同江水样品相同方法处理和测定。

表 1-1 列出七次采样点分布和采样方式

时 间	1983 年 10 月	1984 年 5 月	1984 年 10 月	1985 年 2 月	1986 年 5 月	1987 年 6 月	1990 年 5 月
采样点 分布	江水五断面 四个污水口	江水五断面 四个污水口	哨口、半拉 山、松花江 村	江水五断面	江水五断面 四个污水口	哨口、半拉 山、松花江 村	江水五断面
采样方式	追踪水团左 中右混合采 样	追踪水团左 中右混合采 样	追踪水团手 连续采样	追踪水团左 中右 5 次混 合采样	追踪水团连 续与瞬时结 合采样	追踪水团瞬 时采样	追踪水团瞬 时采样

(2) 分析方法 将经富集浓缩后的江水样品、污水口样品分别经 OV—17, OV—101, 阿皮松—L 毛细管柱, SP2250, SP2401 + SE—30 玻璃填充柱分离定性定量, 选取典型断面江水样、污水口水样经质谱定性分析验证。

结 果 与 讨 论

1. 江段中主要有机污染物

筛选出 65 种主要有机污染物列于表 1-2。包括氯代链烃 5 种、氯苯类 9 种、硝基芳烃类 15 种、有机氯农药 6 种、苯系物 9 种、烷烃 9 种、酞酸酯 2 种、苯甲酸酯类 2 种和其它有机物 8 种。各类化合物年度总浓度统计见表 1-3。1983—1990 年各化合物平均检出率 50%, 70% 以上 24 种占 37%, 50% 以上 37 种占 57%。

表 1-2 1983—1990 年 65 种有机污染物检出一览表 (单位: $\mu\text{g/l}$)

编 号	化 合 物	江段中有机物污染平均浓度						平 均 值	最大 浓度 (时间)	检 出 率 (%)	允 许 浓 度 [8]	污 染 物 来 源	EPA 优测物 I—IV 我国 黑名单 ✓	… 三 致 物
		1983 年	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1990 年							
1	三氯乙烯	2.8	0.44	7.7		0.070	0.049	1.84	13.1(83)	66.7	500	abcd	IV✓	AD
2	四氯乙烯	4.6	1.2	2.4	0.011	0.01	0.071	1.38	12.1(83)	100	10	abede	IV✓	BD
3	1,1,2,2-四氯乙烷	2.4	1.4	3.2	0.42	0.19	0.077	1.28	7.0(83)	100	200	abce	IV✓	AD
4	六氯乙烷	4.8	0.16	0.44	0.0052	0.0052	0.0074	0.90	10.8(83)	96.7	10	abce	IV	AB
5	六氯丁二烯	1.8		0.31	0.0096	0.013		0.35	2.5(83)	56.7	10	abce		AD
6	氯苯	20.2	1.1	1.3				3.7	39.1(83)	36.7	20	cde	II✓	AB
7	1,3-二氯苯	0.39	3.1	4.1		1.6	1.59	1.80	15.9(84)	70		ace	II	
8	1,4-二氯苯			0.91				0.15	2.5(85)	16.8	2		II✓	
9	1,2-二氯苯			0.31				0.051	1.3(85)	16.8	2	bc	II✓	
10	1,3,5-三氯苯	0.12	0.3				0.28	0.12	1.9(90)	23.3		abcde		
11	1,2,4-三氯苯	3.1	0.51					0.60	5.9(83)	36.7	30	abce	II	
12	1,2,3-三氯苯	0.76	0.18	0.14	0.02	2.7	0.015	0.64	7.1(87)	50.4		abce		
13	1,2,4,5-四氯苯				0.024	0.65	0.025	0.12	0.87(87)	26.7	10	abcde		

续表 1-2

编号	化合物	江段中有机物污染平均浓度						平均值	最大浓度(时间)	检出率(%)	允许浓度[8]	污·染物来源	EPA 优测物 I—IV 我国 黑名单 ✓	… 三致物
		1983 年	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1990 年							
14	六氯苯	0.01	0.06		0.011	0.034	0.014	0.022	0.087(90)	36.7	500	abcde	II ✓	A
15	硝基苯	10.7	0.86	7.5	0.82	0.76	0.94	3.60	8.9(85)	100	200	abcde	II ✓	B
16	邻-硝基甲苯	8.6	3.6	2.8	0.15		1.1	0.70	21.6(83)	90	50	abcde		
17	间-硝基甲苯	1.9	0.4	0.29	0.031		0.043	0.44	5.1(83)	90	10	abcde		
18	对-硝基甲苯	6.9	1.9	1.1	0.10	0.77	0.47	1.67	15.7(83)	96.7	10	abcde	✓	
19	间-硝基氯苯	9.4	0.28	0.42	0.041	0.091	0.088	1.72	39.9(83)	96.7	50	abcde		
20	对-硝基氯苯	16.3	4.3	1.1	0.17	0.18	0.21	3.71	28.4(83)	96.7		abcde		
21	邻-硝基氯苯	24.8	3.4	1.5	0.18		0.12	5.00	83.3(83)	90		abcde		
22	间-硝基苯甲醛		0.17	0.10	0.011		0.051	0.055	0.25(84)	50		abce		
23	邻-硝基苯甲醛	0.3	0.38	0.47	0.079	0.21	0.028	0.24	1.1(84)	86.7		abce		
24	对-硝基苯甲醛	0.52	0.46	0.49	0.064	0.27	0.11	0.32	1.2(84)	100		acde		
25	对-硝基苯乙醚	0.15	0.36		0.016		0.05	0.096	1.1(84)	33.3		abce		
26	2,5-二氯硝基苯	0.24	0.37		0.022	0.051	0.018	0.117	0.58(83)	46.7		abcde		
27	2,6-二氯硝基苯	0.062	0.3	0.064	0.0056	0.02	0.031	0.097	0.15(90)	70	500	abcd	II	
28	2,4-二硝基甲苯	0.10	0.42	0.031	0.10		0.097	0.125	0.88(90)	60		abce	II	B
29	邻-二硝基苯			0.046	0.0017	0.051	0.028	0.021	0.14(90)	43.3	500	abce		
30	α -六六六	0.12	0.16	0.15	0.11	0.095	0.001	0.106	0.21(83)	76.7	20	abce	II ✓	AD
31	γ -六六六	0.083	0.069	0.40	0.19	0.084	0.046	0.138	0.86(86)	76.7		abce	IV ✓✓	AD
32	β -六六六				0.037	0.24	0.0081	0.048	0.28(87)	26.7		abce	✓	
33	δ -六六六	0.097			0.026	0.11	0.001	0.039	0.16(83)	50		abce	✓	
34	p,p'-DDE		1.1					0.183	1.2(84)	10			✓	
35	p,p'-DDT		3.1					0.52	4.6(84)	10	100		✓	
36	苯		2.0	1.6		2.9		1.08	3.9(84)	50	500	abce	IV ✓	BD
37	甲 苯	5.8	3.3	2.8	4.0	1.2	0.42	2.92	24.4(83)	100	500	abce	IV ✓	B
38	乙 苯	10.4	0.85		1.7	1.2	2.5	2.78	22.7(83)	80	10	abde	IV ✓	B
39	对-二甲苯	2.2	0.74		0.13		0.34	0.57	4.6(83)	53.3	50	abcde	✓	
40	邻-二甲苯	7.3	1.1	0.54	0.12		3.0	2.01	40.2(84)	66.7	50	abce	✓	
41	间-二甲苯	0.64	2.3					0.49	2.9(90)	20	50		✓	
42	1,3,5-三甲苯		0.56	0.69	0.52		0.71	0.41	1.5(87)	43.3	20	abe		
43	1,2,4-三甲苯	0.69	0.48	0.30	0.11	2.7	1.07	0.89	3.7(90)	63.3		abce		
44	联 苯				0.19		0.73	0.15	2.6(90)	16.7		ace		
45	壬 烷		0.23				8.7	1.50	26.8(90)	10		ace		
46	癸 烷					1.3	11.0	2.05	28.6(90)	56.7		abce		B
47	十二烷				0.10	0.19	8.1	1.40	38(90)	53.3		abe		B
48	十四烷				0.21		10.0	1.70	20(90)	56.7		abce		C

续表 1-2

编号	化合物	江段中有机物污染平均浓度						平均值	最大浓度(时间)	检出率(%)	允许浓度[8]	污·染·物·来源	EPA 优·测·物 I—IV 我国 黑名单 ✓	… 三 致 物
		1983 年	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1990 年							
49	十六烷				0.23	1.1	13.3	2.44	29(90)	76.7		abce		c
50	十七烷				0.35	1.0	1.75	0.52	3.1(90)	76.7		abce		
51	十八烷				0.34	0.36	2.1	0.47	3.6(90)	76.7		abce	c	
52	廿 烷				0.22	0.65	2.6	0.58	3.8(90)	70		abce		c
53	廿一烷				0.86		3.5	0.73	8.4(90)	56.7		abce		
54	苯甲酸甲酯				0.26		1.3	0.26	2.4(90)	33.3	1.0	abce		
55	苯甲酸乙酯				1.1			0.18	1.6(86)	16.7		ac		
56	邻苯二甲酸二乙酯				0.22	0.88	1.5	0.76	5.5(90)	23.3		abce	I	
57	邻苯二甲酸二丁酯		1.8	2.4	1.6	5.7	5.1	2.77	12(90)	76.7	20	abce	I ✓	D
58	茚			2.5	0.17		0.67	0.56	8.3(85)	23.3		abc	IV	D
59	萘			0.76	0.70	2.4	2.7	1.10	6.3(90)	43.3	50	abce	I	B
60	β-甲基萘			1.8	0.21	0.32	0.78	0.44	2.2(85)	40		abce		
61	樟 脑				1.3		2.6	0.65	7.4(90)	16.7		abce		
62	苯并噻唑	0.96						0.16	3.1(83)	20				
63	α-蒎烯			0.18				0.03	0.43(84)	10				
64	辛醇-2	3.8		0.93				0.79	6.0(83)	30	50	ac		
65	2-乙基己醇	5.6		1.5				1.18	7.1(83)	23.3		abd		
	平均值	2.44	0.67	0.82	0.27	0.46	1.38	1.01	10.25	49.56				

* : abcd 位置见表 1-4
* * : 文献[9]
* * * : A. 致癌. B. 可疑致癌. C. 助癌、促癌. D. 致突变. 见文献[10. 11]

表 1-3 各类有机物年度总浓度统计 (单位: mg/l)

编号	化合物类	江段各类有机物总浓度					
		1983 年	1984 年	1985 年	1986 年	1987 年	1990 年
1	氯代链烃	16.4	3.2	14.05	0.4458	0.2882	0.2044
2	氯苯类	24.58	5.25	6.76	0.055	4.984	1.924
3	硝基芳烃类	79.97	17.2	15.91	1.79	2.505	3.38
4	有机氯农药	0.30	4.43	0.55	0.363	0.529	0.0138
5	苯系物	27.03	11.33	5.93	6.77	8.0	8.77
6	烷烃类		0.23		2.31	4.6	61.05
7	酞酸酯		1.8	2.4	1.84	6.58	6.6
8	苯甲酸酯				1.36		1.3
9	其 它	10.36	0.18	7.49	2.38	2.72	6.75
	总计	158.64	43.62	53.09	17.29	29.95	89.99
	总计(扣除烷烃)	158.64	43.39	53.09	14.98	25.35	28.94

(1) 65 种主要有机污染物的总浓度的年度变化 统计计算主要有机污染物历年的总浓度(见表 1-3), 趋势为逐年降低, 依次 1983 年(158.64 ppb) > 1990 年(89.99 ppb) > 1985 年(53.09 ppb) > 1984 年(43.62 ppb) > 1987 年(29.95 ppb) > 1986 年(17.29 ppb)。由于 1986 年水流量是其它年份的 2—3 倍, 致使总浓度较低; 1990 年总浓度仅次于 1983 年(1983 年化工区污水处理设施没有完全建成), 原因在于烷烃检出浓度高, 占总浓度的 68%, 如果扣除烷烃量, 1990 年污染物总浓度与 1987 年相当。

统计主要污染源的污染物入江量, 1983 年为 3485.5 t/年, 1984 年为 730.8 t/年, 1986 年为 201.7 t/年, 其中卤代烃、氯苯类、硝基芳烃类、苯系物分别下降 98.9%、92%、95.8% 和 67.6%, 这决定了此类化合物江中浓度的逐年下降, 也是江中污染物总浓度逐年降低的主要原因。

烷烃类化合物浓度逐年增加快是另一个特点, 分析其原因与采样时期江段流域烷烃来源不仅在吉林市, 也存在下游机船量增加, 机井排灌用油等因素的影响。

(2) 该江段主要有毒有机物的确认 与水质标准(基准)比较, 个别年(月份)江段中氯苯、苯甲酸甲酯、四氯乙烯、六氯乙烷、1,4-二氯苯、硝基甲苯、乙苯曾超标, 其余未超标。

65 种主要污染物中属美国环保局优先污染物的 21 种, 占 32%; 属我国建议的优先控制污染物黑名单^[9]的 20 种, 占 30.8%; 属致癌性化合物 7 种, 可疑致癌性 11 种, 助癌、促癌性 3 种, 致突变性化合物 8 种, 不交叉计算具三致性化合物为 21 种, 占 32%。这些化合物主要是三氯乙烯、四氯乙烯、四氯乙烷、六氯乙烷、二氯苯、六氯苯、硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯、有机氯农药、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、酞酸酯、萘等。

(3) 该江段主要有有机污染物的来源 表 1-2 也列出了 65 种有机污染物在吉林化工区主要入江排污口检出情况。五个主要入江排污口总计检出率为 90.7%。表 1-4 列出各污水口污水量, 污染物种类和污染物检出率。

表 1-4 化工区主要污水口污染物种类

污水口	污水量 m ³ /h(多年平均)	污染物种类	检出率 %
北大沟(a)	1650	各类污染物均检出	87.7
南 10 [#] 线(b)	2700	各类污染物均检出, 苯系物较多	80.0
东 10 [#] (c)	7000—10000	各类污染物均检出, 硝基芳烃类为主	84.6
西 10 [#] 线(d)	15000	硝基苯、硝基氯苯、苯系物、醇类	29.2
污水厂出口(e)	4000	各类污染物均检出, 浓度不高	80.0

2. 平水期与冰封期部分有机物浓度比较

表 1-5 列出 1984 年 10 月(平水期)和 1985 年 2 月(冰封期)各断面 30 种有机污染物检出浓度。这 30 种化合物在江段中的检出率为 90% 以上, 其中氯代链烃 3 种、硝基芳烃类 10 种、氯苯类 2 种、有机氯农药 2 种、苯系物 4 种、烷烃 7 种、苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯。表 1-6 对照统计各类有机物断面总浓度。

表 1-5 不同水文期对各断面水中有机物浓度的影响

(单位: mg/l)

编号	化合物	采样时间	断面位置						编号	化合物	采样时间	断面位置					
			哨口	白旗	半拉山	五棵樹	松花江村	平均值				哨口	白旗	半拉山	五棵樹	松花江村	平均值
1	四氯乙烯	84.10	0.10		0.14		0.17	0.14	16	α -六六六	84.10	0.19		0.19		0.10	0.16
		85.2	11.1	0.17	0.17	0.15	0.13	2.34			85.2	0.14	0.14	0.17	0.17	0.11	0.15
2	四氯乙烷	84.10	2.1		0.97		0.46	1.18	17	γ -六六六	84.10	0.041		0.11		0.057	0.069
		85.2	4.3	2.3	2.7	3.1	3.7	3.22			85.2	0.17	0.16	0.092	0.093	0.067	0.40
3	六氯乙烷	84.10	0.34		0.25		0.18	0.25	18	苯	84.10	1.2		0.87		1.1	1.06
		85.2	0.52	0.20	0.58	0.50	0.40	0.44			85.2	1.9	1.7	1.6	1.5	1.3	1.6
4	氯苯	84.10	1.5		0.75		0.96	1.07	19	甲苯	84.10	3.3		2.5		2.3	2.7
		85.2	1.7	1.3	1.0	1.3	1.0	4.32			85.2	3.3	3.2	2.8	2.4	2.2	2.8
5	间二氯苯	84.10	15.9		4.3		1.8	7.33	20	1,3,5-三甲苯	84.10	1.2		0.36		0.19	0.58
		85.2	2.7	3.1	3.9	3.1	7.8	4.12			85.2	0.82	0.77	0.67	0.67	0.60	0.71
6	硝基苯	84.10	2.6		0.91		0.76	1.42	21	1,2,4-三甲苯	84.10	0.29		0.13		0.26	0.23
		85.2	4.8	8.9	7.9	7.7	8.3	7.52			85.2	0.72	0.21	0.18	0.23	0.23	0.31
7	邻硝基苯	84.10	4.3		3.5		5.9	4.57	22	癸烷	84.10	0.65		0.42		0.24	0.44
		85.2	5.3	3.9	1.8	1.5	2.8				85.2	0.94	0.76	1.5	1.4	0.76	1.07
8	间硝基甲基	84.10	1.2		0.63		0.60	0.81	23	十二烷	84.10	0.54		0.49		0.71	0.6
		85.2	0.42	0.42	0.22	0.27	0.14	0.29			85.2	0.71	0.67	0.97	1.1	0.77	0.8
9	对硝基苯	84.10	2.2		1.2		1.1	1.56	24	十四烷	84.10	9.3		6.3		3.2	6.27
		85.2	1.6	1.5	0.76		0.61	1.29			85.2	0.20	0.58	0.19	0.11	0.14	0.23
10	间硝基氯苯	84.10	0.33		0.13		0.01	0.18	25	十六烷	84.10	2.9		3.8		2.2	2.96
		85.2	0.43	0.85	0.20		0.19	0.30			85.2	0.19	0.70	0.76	2.5	1.2	1.10
11	对硝基氯苯	84.10	1.6		0.77		0.79	1.05	26	十八烷	84.10	5.8		4.9		5.1	5.27
		85.2	1.3	1.6	0.77		0.49	1.04			85.2	0.14	0.16	0.34	1.1	1.2	0.59
12	邻硝基氯苯	84.10	2.5		0.71		0.66	1.29	27	二十烷	84.10	1.6		1.7		0.093	1.13
		85.2	1.7	3.5	0.92	0.07	1.1	1.50			85.2	0.62	0.62	1.1	3.4	2.5	1.65
13	间硝基苯甲醛	84.10	0.19		0.20		0.11	0.17	28	二十一烷	84.10	1.6		1.7		0.12	1.14
		85.2	4.8	0.10	0.10	0.094	0.11	0.088			85.2	1.5	1.4	2.1	5.8	3.0	2.76
14	邻硝基苯甲醛	84.10	0.077		0.062		0.034	0.058	29	苯甲酸甲酯	84.10	2.3		0.64		1.1	1.35
		85.2	1.0	0.36	0.07	0.37	0.39	0.48			85.2	0.077	0.077	0.13	0.25	0.17	0.14
15	对硝基苯甲醛	84.10	0.13		0.071		0.021	0.074	30	邻苯二甲酸二丁酯	84.10	1.2		1.1		0.64	0.98
		85.2	0.45	0.42	0.44	0.57	0.59	0.49			85.2	1.5	1.6	2.2	3.4	3.3	2.4

表 1-6 不同水文期各断面有机物总浓度

(单位: mg/l)

类别号	化合物类	采样时间	断 面				
			哨口	白旗	半拉山	五棵樹	松花江村
1	氯代链烃	1984 年 10 月	2.54		1.36		0.81
		1985 年 2 月	15.92	2.67	3.43	3.75	4.23
2	氯苯类	1984 年 10 月	16.90		5.05		2.76
		1985 年 2 月	4.40	4.40	4.90	4.40	8.80
3	硝基芳烃类	1984 年 10 月	15.13		8.18		10.06
		1985 年 2 月	17.10	21.56	13.37	10.79	13.44
4	有机氯农药	1984 年 10 月	0.23		0.30		0.16
		1985 年 2 月	0.31	1.74	0.26	0.26	0.17
5	苯系物	1984 年 10 月	5.99		3.86		3.85
		1985 年 2 月	6.74	5.88	5.25	4.8	4.33
6	烷烃类	1984 年 10 月	22.40		19.31		11.72
		1985 年 2 月	4.40	4.80	6.96	15.41	9.57
7	苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯	1984 年 10 月	3.50		1.74		1.74
		1985 年 2 月	1.58	1.68	2.33	3.65	3.47
总计		1984 年 10 月	66.69		39.80		31.10
		1985 年 2 月	50.45	42.77	36.52	43.06	43.97

两水文期, 流量比为 1:1.22, 相差不大, 但平水期江段中有机物总浓度降低 53.3%, 而冰封期仅降低 14.6%; 从化合物类别看, 氯代烃、氯苯类、硝基芳烃类、苯系物、烷烃类水中浓度差别较大, 冰封期有时出现下游江段化合物浓度明显高于上游江段的现象。这说明在冰封期长的河流中有机物污染出现季节性危害增强的结果。

3. 松花江中游有机污染特征

(1) 主要污染物以点源为主 所筛选的 65 种有机污染物, 从化工区点源排污口检出率高达 90% 以上, 可确认直接由生产岗位产生的污染物数(即为产品、中间体或副产物)占总数的 60% 以上。

自吉化公司污水厂建成以来, 大部分有机工业废水得到治理排放, 大大减轻了对松花江的污染。从所测定的化合物总浓度历年变化来看可明显说明这一点。另一方面江水中石油烷烃、芳烃类化合物浓度不断增加, 这直接与化工区此类化合物生产、使用量增大有关。因此, 也与沿江生产、生活活动排放量增加有关。实施对江水有机污染的控制, 首要的是对污染源的治理。

(2) 各类污染物在江水中的暴露浓度 江水中氯代链烃平均浓度范围在 0.005~4.8 ppb, 与国内外江河相比并不高, 但六氯丁二烯、六氯乙烷等毒物在国内外江河中多数未检出。

氯苯类化合物江中浓度逐年下降, 但有波动。水中浓度范围 0.01~20 ppb, 与国内外江河相比, 氯苯类污染物品种多、浓度偏高, 特别是六氯苯一般江河中未检出, 长江江阴段^[3]检出浓度低于松花江。氯苯类化合物大多不经治理直排入江, 是排放量较大一类污染物。

江中芳烃、石油烷烃也具品种多, 浓度高的特点, 这直接引起江中鱼体、沉积物、悬浮物^[12]的高含量。从浓度上看, 近几年这两类污染物浓度占总浓度的40%~70%, 而且有上升的趋势。

硝基芳烃类化合物品种多, 浓度高是该江段污染特征之一。江段中浓度范围0.01~10 ppb, 品种数及浓度与莱茵河^[2]荷兰段(1981年值)相近, 1983—1985值高于荷兰段, 1986、1987年略低于荷兰段。这类化合物是吉化染料厂主要污染物之一, 经东10#线、南10#线、污水厂入江。近年来, 经过有效的管理和治理措施, 江中浓度有所降低。

有机氯农药浓度主要由50~60年代使用农药残毒决定的, 浓度范围与国内太湖、长江江阴段相近。

江水中酞酸酯浓度范围0.22~5.1 ppb, 其中邻苯二甲酸二丁酯检出率76.7%, 平均浓度江中是最高, 其浓度与长江江阴段检出浓度接近。除在主要污水口检出此类化合物外, 还存在其它来源, 有待研究。

苯并噻唑、萘等污染物在国内外许多江河中检出, 松花江中浓度不高于其它江河。

结 论

1. 依据有机物检出率、毒性持久性、有点源排放、分析方法适用等因素筛选出江段中65种有毒有机物作为主要有机污染物。

2. 65种有机污染物中, 芳烃、烷烃浓度高、品种多; 氯代链烃、氯苯类、硝基芳烃类为江段代表性有机污染物; 邻苯二甲酸二丁酯浓度最高, 其污染来源有待研究。

3. 65种有机污染物中, 具致癌、致突变性化合物21种, 属于EPA优测物21种, 属于我国建议的优控污染物黑名单20种。江段中氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯苯、硝基苯、2,4-二硝基甲苯、硝基甲苯、硝基氯苯、邻苯二甲酸二丁酯为首要控制的污染物。

4. 江段中冰封期有机污染明显高于其它水文期。

5. 治理和控制主要污染点源排放是使江中有机污染状况改善的有效措施。

参 考 文 献

- [1] J. C. Perterson et al., Intern J. Environ. Anal. Chem., 1983. Vol. 14:23-41.
- [2] B. C. J. Zoeteman et al., Chemosphere, Vol. 9, 231-249(1980).
- [3] 包志成等, 环境化学, 9(4):1-8(1990).
- [4] 王仁萍, 第二松花江环境科学论文集(吉林人民出版社), 79-97(1982).
- [5] 焦玉英, 环境科学丛刊, 8(4):1-29(1987).
- [6] 戴树桂等, 中国环境科学, 7(1):49-53(1987).
- [7] 二松有机物探查协作组, 第二松花江水中有机污染物探查鉴定材料(主件), (1983), 私人通信.
- [8] 史安祥等译, 国外水和空气质量标准, 中国建筑出版社, 164-204(1980).
- [9] 傅德黔等, 第一届全国有害化学品学术研讨会论文集, 第一册, 1-39(1990).
- [10] 朱振岗, 环境与健康杂志, 3(2):39-43(1986).
- [11] 朱惠刚, 环境保护, (3), 28-30(1985); (4), 21-23(1985).
- [12] 王敏健等, 中国环境科学, 10(2):81-88(1990).

第二松花江(哈达湾—松花江村段) 沉积物中有机物污染研究^{*}

丁蕴铮 郎佩珍 龙凤山 袁 星

引 言

第二松花江(以下简称二松江)全长 790 公里,是吉林省工农业生产及人民生活的主要水利资源。由于工业的发展及城市人口的增加,二松江每日承纳几百万吨的工业废水和生活污水,使江水遭受严重的污染。江水污染及向江内排放大量工业废弃物及生活垃圾,也造成江底及岸边沉积物严重污染。这些被污染的沉积物,不仅危害水体,而且因其向江水释放而成为江水的次生污染源。因此,调查江中沉积物中有机污染物状况,对综合治理二松江、保护水系生态环境具有重要意义。

本文所研究江段长 166 公里。江段河床主要由砾石、粗砂、细砂及亚粘土构成^[1]。丰水季节水淹面积约 350 平方公里,其中砾石、砂石河床约占 50%;草丛和柳丛的边滩、心滩约 41%;而淤泥质沉积物仅占 9%。这些淤泥质沉积物,分布于江边及水流平稳的区域。平水季节水淹面积约 150 平方公里,其中砾石、砂质河床约占 89%,而淤泥质沉积物约占 11%。

由于二松江受丰满水电站放水流量的影响,缓解了水位的季节和年际变化,而产生了水位规律性的日变化。由于一日内流量变化幅度很大。日流量变化相差 2~5 倍,因此,淹水面积变化也很大。这种变化使江边沉积物高水位时淹于水内,低水位时露出水面。

本研究先后采样 4 次,共采样品 89 个,分析结果共检出 13 类 51 种有机污染物。其中致癌有机物^[2,3] 6 种,占检出有机物的 11.7%;可疑致癌有机物 13 种,占检出有机物的 25.5%;致突变物 6 种,占检出有机物的

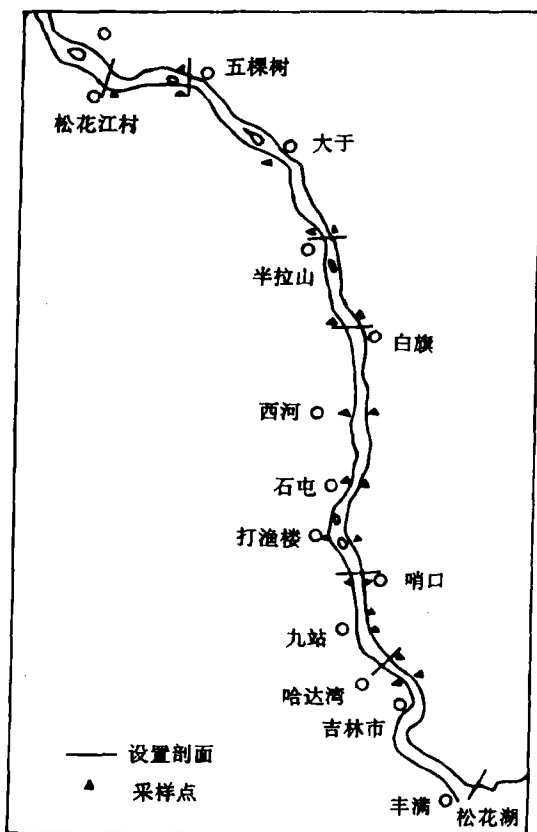


图 1-2 第二松花江沉积物采样点分布图