

图书在版编目 (CIP) 数据

黄河兰州段典型污染物迁移转化特性及承纳水平研究/南开大学环境科学与工程学院, 黄河水资源保护科学研究所, 黄河流域水环境监管中心著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 11

ISBN 7-5025-6981-2

I. 黄… II. ①南…②黄…③黄… III. 黄河-污染物-迁移-研究 IV. X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 135541 号

黄河兰州段典型污染物迁移转化特性及承纳水平研究

南开大学环境科学与工程学院

黄河水资源保护科学研究所 著

黄河流域水环境监管中心

责任编辑: 满悦芝

责任校对: 周梦华

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 265 千字

2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6981-2

定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着日益增多的有机化合物排放进入环境造成重要河流、湖泊、海洋等水体的环境质量恶化，可利用水资源逐渐减少，世界各国于 20 世纪 70 年代开始重视研究水体中有毒有机物的污染问题。在对水体中的污染物进行广泛调查和长期监测的基础上，各国逐渐把研究重心转向对重要水体中的有毒有机污染物在区域或流域范围内的迁移转化过程的描述及机制研究，并与水质管理目标相联系，将研究成果用于实际水质管理中去。

例如，1982 年，美国地质调查局（USGS）启动了“有毒化合物水文学项目”，目的是针对全美范围内的地表水及地下水中的有毒化合物的行为提供科学信息，从而避免人体暴露，开发修复措施，防止继续污染。此后，该局更与美国环保局（USEPA）合作，加强研究的深广度，对美国重要水体进行流域范围的区域性研究，以便从较大尺度上定量描述影响污染物迁移、转化的物理、化学、生物学过程和有毒污染物在水文系统中的归趋及对人类和环境的长期效应，为受污染环境的管理和修复提供科学依据，现已取得系列成果。又如 1992 年欧盟（EU）与联合国环境规划署（UNEP）合作，组织了由 11 个国家参加的“多瑙河（Danube River）流域环境项目”研究，以期提高水质、保护生态环境，实现水资源的可持续利用，该项目研究重点选择流域中的各种无机和有机的微污染物。此外，法国还相继开展了塞纳河（Seine River）流域中的多氯联苯（PCBs）和马恩河（Marne River）流域中的除草剂时空分布及迁移机制与归趋研究。

我国对水环境中的有毒有机物污染问题也日益加强了重视的力度并相应开展了不少研究，取得了令人瞩目的成果。

中国科学院生态环境研究中心徐晓白院士与高校专家合作在“八五”国家重大基金项目“典型化学污染物在环境中的变化及生态效应”中，选择了单甲脒、有机锡、氯代芳烃、多环芳烃及其衍生物、氯代二噁英等典型污染物，结合环境化学、生态学、毒理学、环境卫生学等多学科内容和方法，对其在多介质环境（包括水体环境）中的行为和毒性效应进行了深入研究，并建立了多介质循环模型和危害性预测模式，在研究内容和方法学上都有一定的创新性。关于江河水体中有毒有机化合物的污染调查及系统研究方面研究人员也进行了一些工作。比如南开大学戴树桂等曾对天津蓟运河以及南、北

排污河中的污染物做了广泛研究，在南排污河中监测出百余种有毒有机污染物。东北师范大学郎佩珍等结合野外实验池方法研究了松花江中的有机污染物的迁移转化特性，并对第二松花江（中游）有机毒物的环境容量进行了研究。南京大学王连生等与中国科学院南京土壤所合作，对长江南京段水、悬浮物、沉积物中的多氯有毒有机污染物和多环芳烃做了分析研究。近年来，中国科学院有机地球化学研究所傅家谟院士领导的研究组对珠江三角洲区域的有毒有机物的污染进行了富有成效的研究。

值得提出的是，2005年11月欧盟科学技术委员会、南京大学、江苏省科委、江苏省环保局联合主办了“河流流域中优先污染物的管理政策和控制措施”的国际学术讨论会。会议在我国环保工业城宜兴市举行，会议主题涉及河流流域中用于优先污染物控制的削减、修复技术，河流流域中优先污染物的风险评价、传输过程、模拟和模型，对优先污染物管理以科学为基础的决策制定方法学等。来自我国有关高校和科研部门的众多著名学者与欧盟的专家代表进行了广泛地交流。

由于水资源的严重缺乏和水污染的加剧，大江大河的环境保护任务日益紧迫，近年来“保护母亲河”的行动已积极展开。我国对黄河、长江也进行过诸如“水中沉降物化学研究”、“泥沙对黄河水质的影响及重点河段水污染控制研究”、“黄河中游泥沙对重金属迁移转化规律影响的研究”、“黄河干流孟——花段有机污染物的自净能力和水环境容量研究”、“长江近岸水域污染物调查”等研究工作，给进一步深入研究奠定了基础、积累了经验。

与世界先进国家相比，我国对水体环境中的有毒有机污染物的研究还显不足，对重要水体中的有机污染物在流域范围尺度上的时空分布和迁移转化过程特征尚缺乏深入了解，已取得的成果不能满足重要河流水环境保护任务的需要。

本部专著是在总结“黄河兰州段典型污染物迁移转化特性及承纳水平研究”专项研究成果的基础上写成的。它是以实现黄河水资源可持续利用为目标的基础研究重点课题之一，由国家自然科学基金委员会和水利部黄河水利委员会的“黄河研究联合基金”资助。

设置此类有关黄河的基础研究课题的指导思想认为：充分认识黄河典型及特征污染物在不同水沙条件下的水质变化机理、过程和特征规律，是实现黄河水资源有效保护和优化配置的基础与前提；掌握重要河段水资源可持续利用的水环境承纳水平和条件，为黄河实施容量许可条件下的总量控制提供技术依据。

本项研究专题重点河段和典型有毒有机污染物种类确定的根据如下。由

于黄河中有毒有机污染物主要受沿岸工业排污的影响，本次将研究重点河段确定为兰州，主要原因有：兰州以上河段是黄河主要来水区段；黄河兰州段是黄河流域中最为主要的城市供水水源地；黄河兰州段是黄河干流最大的排污控制区，排污量大而集中；黄河兰州段是黄河流域有毒有机物的主要排放区域。

将典型有毒有机污染物的主要研究种类确定为多环芳烃和壬基酚类是因为前者是致癌性污染物，后者是环境内分泌干扰性污染物。这两类都是危害人类健康的重要污染物，而且是当前国内外特别关注的，在以往黄河污染物研究中尚未涉及或未进行深入研究的。

本部专著内容共 8 个部分，包括：黄河干流兰州段的基本情况和特点（刘昕宇、张曙光），河流中有机污染物的采样技术（王平），黄河兰州段水环境中多环芳烃和壬基酚及其聚氧乙烯醚的分布（徐建、张宁），黄河兰州段典型污染物的迁移转化规律研究（孙红文、渠康、汪磊、吴颖虹、高媛、宋庆国、杨勋兰），黄河兰州段典型污染物环境归趋研究（张丽），黄河兰州段水体中多环芳烃的来源解析（郭炜锋、于泳、戴树桂），黄河兰州段两类典型污染物对水生生态环境的影响和危害（朱琳、王平），黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类污染物河流承纳水平研究（张建军、徐晓玲、杨玉霞）。本书内容以专题研究成果为基础，结合相关国内外研究进展信息资料写成。内容系统深入，理论联系实际，反映了某些创新性成果和可供借鉴的研究重要河流中典型有机污染物的迁移转化归趋和承纳水平的方法学经验。

由于时间仓促，疏漏之处在所难免，敬请各位读者批评指正！

戴树桂

南开大学

2006 年 12 月

目 录

第 1 章 黄河干流兰州段的基本情况和特点	1
1.1 黄河水沙的基本特征	1
1.1.1 水少沙多	1
1.1.2 水沙分布变化不均	1
1.1.3 水沙来源地区不同	2
1.1.4 黄河泥沙的理化特性	2
1.2 黄河兰州河段及河道概况	3
1.2.1 兰州河段地理特征	3
1.2.2 兰州河段河道状况	5
1.2.3 黄河兰州河段泥沙特征	6
1.2.4 人口及工农业概况	7
1.3 水功能区与排污和水质情况	7
1.3.1 水文水资源现状及开发利用状况	7
1.3.2 黄河兰州河段的排污状况与有毒有机物污染特点	13
1.3.3 兰州河段水质断面状况	14
1.3.4 断面布设原则	16
第 2 章 河流中有机污染物的采样技术	18
2.1 河流污染研究的趋势和黄河兰州段典型污染物的确定	18
2.1.1 河流中有机污染物研究概况	18
2.1.2 黄河兰州段典型污染物的确定	20
2.2 SPMD 在黄河污染调研中的首次实践	21
2.2.1 半透膜被动采样技术简介	21
2.2.2 半透膜被动采样器的应用	32
2.2.3 SPMD 在黄河兰州段应用的方法和效果	38
2.2.4 实现 SPMD 代替现行随机采样的可行性	39
参考文献	42
第 3 章 黄河兰州段水环境中多环芳烃和壬基酚及其聚氧乙烯醚的 分布	44
3.1 两类污染物在兰州河段存在的基本情况	44

3.1.1	黄河兰州段沿河排污状况	45
3.1.2	多环芳烃污染	47
3.1.3	壬基酚类污染	52
3.2	两类污染物在黄河水环境不同相间的分布	58
3.2.1	多环芳烃在沉积物和间隙水间的分配	58
3.2.2	壬基酚在黄河兰州段时间和空间分布	63
	参考文献	67
第4章	黄河兰州段典型污染物的迁移转化规律研究	68
4.1	多环芳烃和壬基酚在天然水体颗粒物上的吸附行为研究	68
4.1.1	天然吸附剂对有机污染物的吸附/解吸行为	68
4.1.2	多环芳烃在天然吸附剂上的吸附行为	71
4.1.3	壬基酚聚氧乙烯醚类物质在天然吸附剂上的吸附行为	81
4.1.4	水体中表面活性剂与多环芳烃在吸附过程中的相互影响	92
4.2	天然水体中多环芳烃及壬基酚类物质光降解行为研究	95
4.2.1	水体中 PAHs 光降解行为的研究现状	95
4.2.2	水体中 NPEO 类物质的光降解行为研究	99
4.3	萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段颗粒物上的吸附/ 解吸研究	108
4.3.1	吸附行为研究	108
4.3.2	黄河兰州段颗粒物上萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的解吸 研究	110
4.4	黄河兰州段颗粒物对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的挥发性 实验研究	112
4.4.1	挥发行为的基础理论及研究现状	112
4.4.2	萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的挥发行为的实验研究	112
4.4.3	结论	115
	参考文献	115
第5章	黄河兰州段典型污染物环境归趋研究	117
5.1	逸度模型的理论与方法研究	117
5.1.1	逸度与逸度容量的概念 (Donald Mackay, 1991)	117
5.1.2	逸度模型的分类与结构	118
5.1.3	逸度模型在环境科学领域的应用与优点	119
5.2	马尔柯夫 (Markov) 模型的理论与方法	120
5.2.1	马尔柯夫链的相关概念与表示方法	120

5.2.2	吸收马尔柯夫链	122
5.2.3	马尔柯夫链在污染物迁移转化、归趋研究中的应用	124
5.3	黄河兰州段典型污染物的环境归趋研究	126
5.3.1	黄河兰州段排污口状况	126
5.3.2	研究对象、研究范围与研究方法	127
5.3.3	菲的环境归趋研究	127
5.3.4	黄河兰州段壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 的环境归趋研究	133
	参考文献	136
第 6 章	河流中多环芳烃的来源解析	137
6.1	多环芳烃来源解析研究进展	137
6.1.1	定性及半定量方法	138
6.1.2	定量方法	139
6.2	黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型源解析	142
6.2.1	污染源多环芳烃成分谱的建立	143
6.2.2	不同污染源 PAHs 成分谱特征比较	150
6.2.3	黄河兰州段沉积物受体 PAHs 成分谱的建立	154
6.2.4	黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型解析结果	155
6.3	黄河兰州段沉积物 PAHs 因子分析模型源解析及与 CMB 模型解析结果比较	159
6.3.1	黄河兰州段沉积物 PAHs 因子分析模型源解析	159
6.3.2	两种源解析方法解析结果比较	164
	参考文献	166
第 7 章	黄河兰州段两类典型污染物对水生生态环境的影响和危害	168
7.1	黄河兰州段两类典型污染物在生物体中的积累和分布	168
7.1.1	生物样品的采集与测定	168
7.1.2	测定结果	170
7.1.3	两类污染物在水生生物体内的蓄积性	172
7.1.4	小结	173
7.2	两类典型污染物对生物的毒性效应及生态风险评价	173
7.2.1	壬基酚对生物的毒性效应	173
7.2.2	多环芳烃对生物的毒性效应	175
7.2.3	壬基酚污染的生态风险评价	178

7.2.4 多环芳烃污染的生态风险评价	180
7.2.5 综合分析	183
7.2.6 两类型污染物的人体健康风险评价及生态承纳水平分析 ...	183
7.2.7 小结	187
参考文献.....	188

第 8 章 黄河兰州段典型污染物承纳水平研究..... 190

8.1 研究思路及技术路线	190
8.1.1 研究目的意义	190
8.1.2 研究总体目标	191
8.1.3 研究范围、内容和重点	191
8.1.4 研究思路及技术路线	193
8.2 水域典型污染物纳污能力及承纳水平	193
8.2.1 相关研究进展	193
8.2.2 研究河段水域典型污染物承纳水平概念及内涵	199
8.2.3 黄河兰州段水域承纳水平特性分析	206
8.3 水域纳污能力计算及评价	209
8.3.1 研究河段水质保护目标分析	209
8.3.2 计算思路及方法	216
8.3.3 河段典型水文代表年选择	219
8.3.4 水域纳污能力计算结果及评价	221
8.4 典型污染物承纳水平	224
8.4.1 重点控制对象	224
8.4.2 研究河段典型污染物承纳水平	226
8.4.3 研究河段典型污染物控制思路及方法	229
8.4.4 典型污染物控制建议指标初步确定	230
8.5 研究河段两类物质处理建议措施	232
8.5.1 加强法律法规、标准体系建设	232
8.5.2 控制上游河段来水水质	232
8.5.3 加强研究河段区域环境治理	232
8.5.4 供水水厂加强深化处理措施	233
8.5.5 污水处理厂加强深化处理措施	233
8.5.6 继续加大治理研究力度	234
参考文献.....	234

第 1 章 黄河干流兰州段的 基本情况和特点

1.1 黄河水沙的基本特征

1.1.1 水少沙多

黄河流域面积仅次于长江，但由于大部分地区处于干旱和半干旱地带，造成黄河径流量贫乏，据统计，黄河虽然水量不及长江的 1/20，但输沙量却是长江的 3 倍。自 20 世纪 80 年代以来，虽然黄河流域实测水沙条件发生了较大变化，1986~2002 年干流各控制水文站年均水量大幅度减少（见表 1.1），上游控制站头道拐以下偏少幅度在 37% 以上，中游控制站龙华河（干流龙门、渭河华县、汾河河津和北洛河淤头控制站之和）、进入下游控制站小黑武（干流小浪底、伊洛河黑石关和沁河武陟控制站之和）和流域出口控制站利津站的水量偏少 40%~68%，干流多个水文站出现有实测资料以来的最小年水量。龙华河淤（龙门、华县、河津和淤头）、小黑武（小浪底、黑石关、武陟）和利津水文站年均沙量偏少 42%~68%。但是，20 世纪 80 年代以来在一些暴雨强度大、范围大的年份黄河干流水体沙量仍较大，如 1988 年中游龙华河淤和小黑武水文站年输沙量分别达到 16.02 亿吨和 15.5 亿吨。黄河干流中下游平均 5~6 年就出现一次年沙量在 10 亿吨以上的年份。上述结果表明，虽然黄河流域实测沙量中枯水少沙现象比较突出，但近年仍然有较大含沙量的年份出现。

表 1.1 黄河干流主要站 1986~2002 年水沙量

水 文 站	水量/ 10^8m^3	沙量/ 10^8t	距 1950~1985 年均值/%	
			水 量	沙 量
头道拐	156.1	0.44	-38	-70
龙华河淤	249.9	7.34	-40	-50
小黑武	257.1	7.99	-44	-42
利津	135.5	3.36	-68	-68

1.1.2 水沙分布变化不均

由于 1986 年后汛期水沙量减少幅度远大于非汛期，水沙量的年内分配、尤其是水量的年内分配发生了较大改变，汛期水量由 1986 年前的占年径流

量的 60％左右减少到 40％左右。同时汛期沙量占全年的比例也有所降低，20 世纪 90 年代以来洪水场次减少、洪峰流量有显著降低，黄河上中游头道拐、龙门、华县、河津和汛头水文站天然沙量为 16.06 亿吨，较多年均值（1950～1996 年）减少 7％。

黄河流域泥沙的年内分配极不均匀，主要集中在汛期，7～9 月沙量占全年的 90％。其中 7、8 两个月沙更为集中，占全年的 71％，而且沙量多来自汛期的一两场大洪水或高含沙量洪水，干、支流 5～10 天的沙量可占到全年沙量的 50％～98％。相反，非汛期输沙量很小，尤其是冬季当年 12 月至次年 2 月，来沙量仅占全年的 0.7％。

黄河干流日均流量在 3000m³/s 以上的中大流量出现时间减少，输送的水沙量及其占汛期总量的比例大大降低，而含沙量增高；1000m³/s 以下小流量出现时间增多，水沙量增大而含沙量降低，因此不利的水沙条件加剧（见表 1.2）。

表 1.2 黄河花园口水文站日均流量大于 3000m³/s 的水沙特征

时 段	历时 /d	水量 /10 ⁸ m ³	沙量 /10 ⁸ t	含沙量 /(kg/m ³)	占汛期总量比例		
					历时	水量	沙量
1950～1985 年	37.7	124.3	6.2	49.9	31	54	61
1986～2002 年	7	22.4	1.81	80.8	5	17	31

由上表可以看出，1986 年以后黄河汛期 3000m³/s 以上年均只有 7 天，水量 22.4 亿立方米，沙量 1.81 亿吨，仅在汛期 5％的时间里用 17％的水量就输送了 31％的泥沙，含沙量高达 80.8kg/m³。

1.1.3 水沙来源地区不同

黄河流域地理条件复杂，各地区来沙量存在极大的不均衡性。黄河泥沙的来源比较集中并有“水沙异源”的特点。上游河口镇以上流域面积为 38.6 万千米，占全流域面积的 51.3％，来沙量仅占全河沙量的 9％，而来水量却占全河的 53.3％，是黄河水量的主要来源区。泥沙则主要来自河口镇至潼关的黄河中游黄土高原地区，占全河沙量的 90％以上。

1.1.4 黄河泥沙的理化特性

1.1.4.1 黄河泥沙的矿物成分

黄河水体的泥沙主要来源于黄土高原的第四纪沉积物，因此其矿物成分类似中游的黄土。经 X 射线衍射分析，黄河泥沙的矿物成分如表 1.3 所示。研究表明，泥沙粒径不同矿物成分有较大的差异，而影响水质的主要成分是细颗粒的伊利石和绿泥石。

表 1.3 黄河泥沙的矿物成分

粒径/mm	石英/%	长石/%	方解石/%	伊利石/%	绿泥石/%
0.050~0.025	35	35~40	10	10	5
0.025~0.01	30	30	15	15	5~10
<0.01	20~25	20	20	20	15

1.1.4.2 黄河泥沙的化学成分

采集黄河干流中下游主要断面的悬移质，分别用 X 荧光、原子吸收及原子荧光等大型仪器和化学方法分析，结果表明，黄河泥沙主要由铝硅酸盐组成，除硅铝外，其他组分大致有如下规律：

$$\text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{MnO}$$

微量元素的含量规律为：

$$\text{Zn} > \text{Cr} \gg \text{Ni} \gg \text{Cu} > \text{Ph} \gg \text{Co} \gg \text{Bi} \approx \text{Cd}$$

1.1.4.3 黄河泥沙的颗粒级配

黄河泥沙中的化学成分与泥沙颗粒大小密切相关。颗粒越大，储存的微量元素越少；反之，颗粒越细，储存的微量元素越多。因此，根据泥沙颗粒大小及分布，在一定程度上可以预测其微量元素的多少。泥沙粒径的大小除与来源及运动方式有关外，还受水环境条件的影响。如果水体可溶成分的离子浓度增大，会使其颗粒的大小发生变化。

1.2 黄河兰州河段及河道概况

1.2.1 兰州河段地理特征

黄河流经青海、四川、甘肃、宁夏、内蒙古、陕西、山西、河南、山东等 9 省区，干流河道全长 5464km，流域面积 79.5 万平方千米，多年平均天然径流量 580 万立方米，多年平均输沙量 16 亿吨。黄河内蒙古托克托县河口镇以上为黄河上游，干流河道长 3472km，黄河兰州河段地处黄河上游中段的甘肃省境内，西起八盘峡大坝，东至靖远县安宁渡水文站，河长 219.7km，集水面积 2.80km²，落差 191m，河段平均比降 0.87‰。该河段位于东经 103°29′~104°36′，北纬 36°10′~36°47′之间，干旱少雨，年温差、日温差较大，黄河兰州段的多年平均风速为 0.9m/s，每年的 12 月到次年 1 月平均风速为 0.3m/s。每年平均降水量 190.9~328.3mm，年蒸发量 1595~2147mm，年平均气温 6~9℃，最高 36.1℃，最低 -23.4℃。年平均无霜期约 170 天，年平均日照 2780h，属温带半干旱气候，山区垂直性气温变化较显著。

黄河兰州河段属黄土高原强烈或中等切割的中山区，河谷忽宽忽窄，为山区冲积型河流，主要的峡谷有桑园峡、大峡、红三峡等，重要的川地有皋兰川、条城川、靖远川等。该河段河岸两侧为石质中低山和黄土低山丘陵地形，河底基岩为页岩或第三世纪红色岩层组成，河床沙以沙卵石为主。河心多滩，河道主流不定，出现川峡相间的河谷形态，河谷断面多呈开阔的“V”形或梯形，水面宽 100~200m，两岸常有河漫滩及多级阶地。河道弯曲蜿蜒，时而向南，时而向北。河床坡度较陡，约 5‰~10‰。在八盘峡大坝上游约 13km 处有黄河的大支流——湟水汇入。湟水为一常年流水之河流，其汇水面积约 $1.78 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。在新城桥上游 3km 处有庄浪河汇于黄河干流的西北侧，其汇水面积约为 800 km^2 ，为一间歇性河流，平时干涸，仅在暴雨季节有山洪泻入黄河。黄河兰州河段最大的流量为暴雨汇水流量，出现在 7、8、9 月份，水势汹涌湍急，携带大量泥沙。冬季水位降低，水流逐渐澄清。

黄河兰州段穿行于峡谷与川地之间，由于深居内陆，海洋暖湿气流不易到达，所以成雨机会较少，大部分地区十年九旱，气候干燥，多年平均降水量在 200~400mm 之间，水量很不稳定，91% 的降水集中在夏秋季节（5~10 月），11 月至次年 4 月为枯水期。据兰州水文站 1997~2005 年资料统计，兰州河段多年平均径流量 299.8 亿立方米，多年平均流量 $950 \text{ m}^3/\text{s}$ ，最大流量为 $5630 \text{ m}^3/\text{s}$ （1981 年），最小流量为 $203 \text{ m}^3/\text{s}$ （1988 年）；年平均含沙量 $4.58 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

该河段先后有庄浪河、宛川河和祖厉河等支流汇入。庄浪河发源于鞘岭南麓，于兰州市河口村附近注入黄河，全长 184.8km，流域面积 0.401 万平方千米。宛川河发源于马衔山东面，于兰州市西平村附近注入黄河，全长 93km，流域面积 0.186 万平方千米，多年平均径流量为 0.401 亿立方米。祖厉河发源于通渭县华家岭，于靖远县注入黄河，河长 224.1km，流域面积 1.07 万平方千米，多年平均径流量 1.27 亿立方米，年平均输沙量 0.56 亿吨。

黄河兰州段流入兰州后，从市区中间穿过，河面宽 200~500m，水深 1.5~3m，形成许多河心滩。个别峡谷河段河宽 60~100m，水深在 5m 以上。多年月平均流量 $830.6 \text{ m}^3/\text{s}$ 。兰州至安宁渡区间以峡谷为主，河岸两侧为石质中低山和黄土低山丘陵地形，自然植被稀少，水土流失严重，两岸有河漫滩及多级阶地。南北由高渐低向中部黄河盆地倾斜，形成山、台、川三个阶段，黄河由西向东横贯全境。山区可分为南北两部分，平均海拔 1800m。川区主要分布于黄河两岸，平均海拔 1540m，地势平坦。黄河兰州段河段状况见表 1.4。

表 1.4 黄河兰州段河段状况

河道名称	类型	起→止	间距/km	高差/m	比降/%
河口	宽河段	八盘峡下口→白崖沟下口	14.1	13	0.92
柴家峡	峡谷	白崖沟下口→西柳沟	4.8	6	1.25
兰州	宽阔河段	西柳沟→包兰铁路桥	42.1	31	0.73
桑园峡	峡谷	包兰铁路桥→什川	21.8	22	1.01
什川	宽河段	什川→东河入口	7.7	9	1.17
大峡	峡谷	东河入口→西峡口人渡	21.2	24	1.13
条城川	宽河段	西峡口人渡→刘家峡	22.2	16	0.72
乌金峡	峡谷	刘家峡→乌金峡	8.9	10	1.12
		乌金峡→四龙口引水闸	2.0	1.9	0.95
黄河兰州段		刘家峡大坝→四龙口引水闸	196.8	200	1.02

1.2.2 兰州河段河道状况

黄河从青海循化县东流，出积石峡，入甘肃，经积石山保安撒拉东乡族自治县和临夏县北，过刘家峡水库，汇大夏河和洮河；出刘家峡转向西北，过靖县城，至下川又转向东北，过盐锅峡，至兰州市西固区达川乡岔路嘴村南汇湟水，入兰州市境。黄河继续东北流过八盘峡，至西固区河口镇，有庄浪河由北岸注入。在东流中，有小咸水河由北向南至新城北的沿河村注入。再向东流过新城北，进入东川盆地，过柴家峡，至岸门村有西柳沟由黄河南岸注入。黄河又继续向东北流，进入兰州盆地，绕西固城北，有寺儿沟和金沟由南岸注入，北岸有李麻沙沟和朱家井沟，分别在沙井驿和安宁堡附近注入，西果园沟在小西湖注入，雷坛河在文化宫注入；再东流过黄河铁桥，经兰州市城北，环雁滩东流，南岸有红泥沟、仰望沟注入；北岸有中铺沟、水源沟注入。再东过包兰铁路桥入桑园峡，进榆中境，汇来自马口卸山、兴隆山的柳沟河和宛川河。桑园峡在皋兰县内又转向西北，黄河顺峡而下入什川盆地，又逐渐转向东北流，至东河口，汇磨峡沟，又向东北流入大峡，为白银市和榆中县之间的界河。南岸有来自榆中北山的麋鹿沟、红岷沟注入，北岸有来自白银市的金沟注入。再东流经刘家峡入乌金峡，南岸有大浪沟、井儿沟汇入，再东北流至乌金峡水文站，入靖远县。

黄河自西固区达川乡岔路村南进入兰州市境，至榆中县北乌金峡水文站出境，全长 150.7km，海拔高度由 1575m，下降到 1424m，高差 151m，比降达 1.0‰，是黄河上游段比降最大的河段。兰州地区由于受大地构造体系的控制，黄河多呈西东向或西南-东北向流动。每当河流由西南流向东北时，常切穿祁连山东延的余脉，形成了峡谷，如八盘峡、桑园峡、大峡、乌金峡等。这些峡谷宽都在 120~160m 之间，有些河段水面宽不过 100m，而峡谷里两岸笔直陡峭，高出水面 20~40m。兰州境内的峡谷总长约 61km，落差 77m，比

降达 1.26‰，水流湍急，多暗礁、浅滩，不利于航行，但蕴藏有丰富的水利资源。当河流沿山岭从西向东流出峡谷时，又形成了山间盆地，如东川盆地、兰州盆地、什川盆地、青城盆地，这些盆地总长约 86km，落差 75m，比降达 0.88‰。盆地之中水流平稳，河面宽 200~250m，河中多心滩，如马滩、雁滩等。盆地宽一般在 2~4km，最宽处可达 6~7km。盆地中Ⅱ级阶地发育，宽阔平整，是兰州市区工农业和人口集中的地区。

1.2.3 黄河兰州河段泥沙特征

据黄河兰州水文站资料统计，该河段内多年平均输沙量为 9605 万吨，不及黄河下游陕县站的 2.5%。多年平均输沙率为 3032kg/s，多年平均含沙量为 2.83kg/m³。黄河兰州段泥沙在刘家峡水库修建前后变化很大，据 1935~1970 年和 1971~1987 年的资料统计，水库修建前兰州水文站年平均输沙率为 3760kg/s，年平均输沙量为 11900 万吨，年平均含沙量为 3.48kg/m³。而刘家峡水库修建后，年平均输沙率为 1491kg/s，年平均输沙量为 4744 万吨，年平均含沙量为 1.42kg/m³，分别相当水库修建前的 39.7%、39.9%、40.8%。

黄河兰州段的泥沙主要来自上游，据 1971~1980 年的资料统计，干流循化站的年平均输沙量为 4280 万吨，支流大夏河的年平均输沙量为 404 万吨，洮河为 2780 万吨，这些泥沙过去大都进入兰州河段，现经刘家峡、盐锅峡水库调节滞留后，经上迳水文站而进入兰州河段的年输沙量只有 2010 万吨。这些泥沙约占兰州水文站年平均输沙量 5140 万吨的 39.1%，其余是来自湟水、大通河、庄浪河及其区间各支流。据统计，盐锅峡和八盘峡水库自 20 世纪 70 年代末已淤积平衡，对悬移质的拦截作用不大；刘家峡水库建成运行 30 多年来，已淤积泥沙 12 亿立方米，由于泥沙大量在库内淤积，兰州段的泥沙比建库前减少了约 60%。近年来随着刘家峡水库排沙次数增多，兰州段的沙量已有所增多。但是，根据 1981 年、1984 年和 1997 年兰州段断面分析，过水断面变化不大。

黄河兰州水文站提供了近年来河段实测水沙采样资料。推移质输沙率和颗粒级配资料见表 1.5 和表 1.6；另外，在流量为 652~2040m³/s 范围的悬移质含沙量为 0.41~6.73kg/m³。

表 1.5 推移质输沙率和颗粒级配

流量/(m ³ /s)	推移质输沙率/(kg/s)	平均底速/(m/s)	中值粒径/mm	平均粒径/mm
652	13.0	0.83	21.5	21.5
1160	6.61	1.11	42.0	43.5
2040	17.1	1.41	29.0	32.6

表 1.6 粒径级粒径百分含量/%

<0.5mm	<1.0mm	<2.0mm	<5.0mm	<10.0mm	<20.0mm	<40.0mm	<80.0mm
1.5	2.5	3.0	7.1	16.7	45.2	80.4	100
0.4	0.5	0.6	1.1	2.40	8.30	43.2	100
1.0	1.0	1.1	1.3	3.30	19.6	68.06	100

1.2.4 人口及工农业概况

黄河兰州河段经甘肃省的兰州、白银等城市。2002 年汇流区域内的总人口 486 万人，其中城镇人口 246 万人；耕地面积 55.2 万公顷，粮食总产量 67.3 万吨，农业总产值 44.2 亿元，工业总产值 510 亿元，国内生产总值 371 亿元。兰州市是我国西北地区政治文化河经济中心，市区分布呈狭长带状，各行政区基本上依黄河两岸自西向东顺序排列，总人口 207 万人，国内生产总值 2002 年达到 386.78 亿元。兰州市已形成了重工业以石油、化工、机械、冶金为主体，轻工业以毛纺、制药、塑料、制革为特色，辅以电力、煤炭、电子、建材等行业的门类比较齐全的工业体系，工业总产值 381 亿元；主要工业企业有兰州炼油厂、兰州化学工业公司、兰州通用机械厂、兰州石油化工机械厂、兰州铝厂、兰州维尼纶厂等。工业重镇白银市，国内生产总值 51.2 亿元，工业总产值 79.5 亿元，总人口为 45.3 万人。其中，位于兰州河段上游的西固区是工业集中的主要排污地区，位于兰州市区东部的城关区是人口密集地区，两区的污水排放量占全市排放量的 80% 以上。

该区域主要以石油、化工、机械、有色金属等工业为主体，兰州炼油厂、兰州化学工业公司、白银有色金属公司是我国重要的大型骨干企业。区域内 1998 年废污水排放量为 5.44 亿立方米。兰州、白银等城市工业、生活污水直接或通过排污沟排入黄河，城市河段水污染较为严重。

黄河流经的兰州、白银两市（区）城镇人口 191.23 万人，占总人口数的 41.78%。兰州市区人口密度为 1072.18 人/km²，兰州市（区）土地面积 13086km²，市区面积 1632km²；白银市（区）土地面积 21158km²，市区面积 50.5km²。

1.3 水功能区与排污和水质情况

1.3.1 水文水资源现状及开发利用状况

1.3.1.1 水文水资源现状

由于黄河兰州段特殊的地形，当黄河流经这一区段时，往往水流运动状态变化很大，水文要素也因此而变得复杂。

黄河自河口南铁路桥至桑园峡 64.04m，流域面积近 40km²，海拔高程

由 1650m 降至 1493.70m。河床断面最宽 1000 多米,最窄 150m。河中有营门滩、崔家大滩、马滩、雁滩、段家滩等夹河滩,沙滩凌乱。市区段河岸线总长 128.08km,主要滩地河岸长 52km,除南北两岸 20 多千米是红板岩石和红胶黏土不易冲刷外,其余 150km 均为易受冲刷的沙质土层。桑园峡也称小峡,是黄河兰州市区段的东出口,西起雁滩,东至皋兰县什川乡。峡谷河段长 22km,石岸耸立,水流湍急,河岸最窄处约 120m,洪水时水深可达 20m。河道曲折狭窄,泻水不畅,当流量超过 $3000\text{m}^3/\text{s}$ 时开始壅水,随流量增大,壅水愈益显著,流量每增加 $1000\text{m}^3/\text{s}$,水位增高 2.0~2.4m,造成雁滩乃至兰州市区东部的水患发生。

据安宁渡水文站 1970~1998 年资料统计,兰州段多年平均径流量 299.8 亿立方米,多年平均流量 $950\text{m}^3/\text{s}$,最大流量 $5630\text{m}^3/\text{s}$ (1980 年),最小流量为 $203\text{m}^3/\text{s}$ (1988 年),年平均含沙量 $4.58\text{kg}/\text{m}^3$ 。

黄河兰州河段先后有庄浪河、宛川河和祖厉河等支流汇入。庄浪河发源于乌鞘岭南麓,于兰州市河口村附近注入黄河,全长 184.8km,流域面积 0.401 万平方千米。宛川河发源于马衔山东面,于兰州市西坪村附近注入黄河,全长 93km,流域面积 0.186 万平方千米,多年平均径流量为 0.403 亿立方米。祖厉河发源于通渭县华家岭,于靖远县注入黄河,河长 224.1km,流域面积 1.07 万平方千米,多年平均径流量 1.27 亿立方米,年平均输沙量 0.56 亿吨。

由于兰州河段复杂的地形情况,黄河水位在兰州地区各段也有所差异,水位的变幅各段差别也较大。位于盐锅峡水库下游的上迳水文站,代表黄河入境地的水位;兰州水文站,代表兰州市区的水位;乌金峡水文站代表着出境地的水位。据水文部门统计,刘家峡水库蓄水以前,上迳水文站多年平均水位为 1573.95m,兰州水文站为 1512.63m,乌金峡水文站为 1425.91m。上迳水文站与乌金峡水文站之间相距 146km,水位落差 148.04m,比降 1.01‰。历年最高水位,上迳水文站为 1580.65m,发生在 1946 年 9 月 13 日;兰州水文站为 1516.67m,发生于 1964 年 7 月 26 日;乌金峡水文站为 1431.37m,发生于 1964 年 7 月。历年最低水位,上迳水文站为 1570.62m,发生在 1961 年 4 月 1 日;兰州水文站为 1510.48m,发生在 1934 年 11 月 30 日;乌金峡水文站为 1423.10m。1968 年刘家峡水库建成后,多年平均水位为 1512.71m,与过去比变化不大,但历年最高水位为 1515.71m,历年最低水位为 1511.27m,变幅只有 4.44m,比过去降低 1.65m。

黄河干流自兰州西固区达川乡岔路嘴村南汇进湟水,入兰州市境内,穿过西固、七里河、城关三区,继而流经皋兰县南部和榆中县北部,至榆中县青城乡大岷沟出境。流程 152km,兰州市中山桥以上集水面积 2551km^2 。

据兰州水文站实测，多年平均径流量 339.81 亿立方米。多年平均含沙量 $3.36\text{kg}/\text{m}^3$ 。河床段面最宽 1000m，最窄 120m。多年平均径流量为 $1070\text{m}^3/\text{s}$ ，枯水期 $500\text{m}^3/\text{s}$ ，汛期 $5510\text{m}^3/\text{s}$ 。兰州河段不同系列年径流量对比以及兰州河段和其他断面的比较见表 1.7。

表 1.7 天然径流量不同系列的对比情况

站 名	平均实测年径流量/ 10^8m^3		平均天然年径流量/ 10^8m^3		
	56 年系列	78 年系列	56 年系列	78 年系列	78 年比 56 年差比/%
兰州	315.3	317.3	322.6	329.2	2.0
龙门	319.1	305.4	385.1	391.5	1.7
三门峡	418.5	400.3	498.4	507.8	1.9
花园口	469.8	444.9	559.2	561.9	0.5

注：56 年列指 1919 年 7 月～1975 年 6 月；78 年系列指 1919 年 7 月～1997 年 6 月。

此时黄河不仅水量丰富，而且经刘家峡水库调节后径流量变化不大，年内分配比较均匀。1935～1968 年，兰州段黄河年径流量平均为 $1100\text{m}^3/\text{s}$ ，1968 年建成刘家峡水库；1979～1983 年，平均为 $997\text{m}^3/\text{s}$ 。期间最大流量 $5900\text{m}^3/\text{s}$ ，最小流量 $213\text{m}^3/\text{s}$ 。即使枯水期，也能满足兰州市各行各业的用水需要。据 1935～1967 年刘家峡建成之前天然来水分析，枯水期 11 月至次年 4 月的径流量占年径流量的 1/4，最枯的 2 月份，日平均流量也有 $331\text{m}^3/\text{s}$ ，历年瞬时最小流量一般在 $200\sim 300\text{m}^3/\text{s}$ 。1968 年刘家峡水库建成调节后，据兰州水文站实测，丰水期 6～11 月，月平均流量大大降低；而在枯水期的 1～5 月及 12 月，月平均流量大大提高。6～10 月丰水期的月平均流量一般减少 $300\text{m}^3/\text{s}$ ，居丰水期的 9 月份，月平均流量减少 $428\text{m}^3/\text{s}$ ；居枯水期的 1～5 月及其 12 月，月平均流量从 $331\text{m}^3/\text{s}$ 增加到 $551\text{m}^3/\text{s}$ ，增加 $200\text{m}^3/\text{s}$ 。通过这种调节，使黄河更为有效地为兰州市工农业生产用水和城乡人民生活用水提供充裕的水源，也大大降低了洪涝灾害。统计兰州 78 年系列丰、平、枯水年出现年数（划分丰水年、平水年和枯水年的标准为：距平水年大于 10% 的为丰，距平水年介于 10%～-10% 为平，距平水年小于 -10% 的为枯），见表 1.8。兰州站丰、平、枯水年出现概率分别为 31%、36%、33%。

表 1.8 1919～1997 年丰、平、枯水年径流量特征/ 10^8m^3

站 名	丰 水 年		平 水 年		枯 水 年	
	年均值	年 数	年均值	年 数	年均值	年 数
兰州	414.8	24	325.9	28	253.8	26

从实测径流量与天然径流量的多年平均差值来看，兰州断面以上为 11.9 亿立方米，1986 年 7 月～1997 年 6 月与 1919 年 7 月～1960 年 6 月两

个时段相比，兰州断面以上差值增长了 26.9 亿立方米，该差值主要反映了人类活动影响。表 1.9 为不同时期干流主要站天然径流与实测径流量的对比，从中可以看出不同历史时期径流量的变化，主要原因在于人类活动对天然河道的影响。

表 1.9 不同时期干流主要站天然径流量与实测径流量的对比/ 10^8m^3

时 期		1919.7~1960.6	1960.7~1968.6	1968.7~1986.6	1986.7~1997.6	多年平均
兰州	天然径流	314.8	387.4	350.0	306.6	329.2
	实测径流	310.4	380.0	330.8	275.3	317.3

表 1.10 中为兰州站不同时期实测径流量的年内分配情况。兰州站多年平均汛期实测径流量占年总量的比例基本相同，平均为 57.8%。1960 年以

表 1.10 兰州站不同时期实测径流量年内分配情况/%

月 份	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	汛期
多年平均	15.2	14.8	14.4	12.0	6.6	4.1	3.5	2.9	3.5	4.8	8.0	10.0	56.5
1919.7~1960.6	16.4	16.2	15.3	12.5	6.4	3.5	2.8	2.3	3.1	4.0	6.9	10.7	60.4
1960.7~1968.6	16.3	14.9	16.1	13.6	6.2	3.4	2.8	2.2	2.9	4.4	8.3	8.9	60.9
1968.7~1986.6	13.5	13.1	14.1	11.9	6.6	4.7	4.5	3.8	4.1	5.6	8.5	9.4	52.8
1986.7~1997.6	12.3	12.4	9.9	8.6	7.7	6.1	5.4	4.7	4.9	6.8	11.4	9.9	43.2

前，汛期比例可占 60.4%~61.6%，最大月径流量比例为 16.1%~18.8%，发生在 7、8 月份，最小月径流量比例为 2.8%~2.9%，发生在 1 月份；1986 年以后由于人类活动加剧，汛期比例下降至 43.2%~48.6%，最大月径流量比例为 12.4%~17.4%，发生在 8 月份，最小月径流量比例为 4.6%~4.7%，发生在 1、2 月份。这说明由于人类活动的作用，改变了实测径流量的年内分配情况，汛期比例下降，非汛期比例上升，年内径流量月分配趋均匀，最大月径流量与最小月径流量比值进一步缩小。

黄河兰州段的水温变化主要来自于太阳辐射量大小的变化。每年春季随着太阳辐射量的增加，河水水温很快上升，到 4 月份达到 10℃ 以上；夏季 7 月最高，可达 19℃ 以上；9 月份降低，11 月份降到 4℃，12 月份以后，进入冰期。

据 1956~1966 年刘家峡水库建成前兰州水文站水温资料统计，7 月份月平均水温最高，为 19.6℃，12 月最低，为 0.4℃；一年中 4~10 月有 7 个月平均水温在 10℃ 以上；多年最高水温为 25.2℃，最低水温为 0℃。据 1971~1977 年刘家峡水库建成后水温资料统计，月平均最高水温出现在 8 月，为 19.5℃，最低出现在 2 月，为 2.1℃；一年中 5~10 月有 6 个月，平均水温在 10℃ 以上；多年最高水温为 22.0℃，最低为 0.5℃。

1.3.1.2 开发利用状况

黄河兰州河段内土地资源丰富，有耕地 6.4 万亩^❶，其中山塬地 4.14 万亩，河谷川地 1.26 万亩，果园 1.17 万亩，林地 10.36 万亩，草地 27.32 万亩，水域 2 万亩，未开发利用土地 1.71 万亩。黄河纵贯全境，年径流量 3459 亿立方米。黄河兰州河段内有取水口 162 个，年取黄河水总量为 10.9 亿立方米，其中生活取水 3.11 亿立方米，占总产量的 28.7%；工业取水 1.59 亿立方米，占总量的 14.6%；其他取水 6.00 亿立方米，占总量的 55.3%；其他取水 0.15 亿立方米，占总量的 1.4%。

兰州河段从干流取水的方式主要以引水工程河提水工程为主。取水口主要分布在兰州、白银两座城市的黄河沿岸，主要生活、工业取水大户有兰州自来水厂，年取水量 2.78 亿立方米；白银市白银公司一水源、二水源，年取水量达 1.2 亿立方米；农业用水几乎完全依赖黄河，较大的提水灌站有榆中县的青城、三角城、和平 3 个，年取水量 0.71 亿立方米，有效灌溉面积 1.50 万公顷；皋兰县大泵、大沙沟、西岔 3 个，年取水量 0.65 亿立方米，有效灌溉面积 1.30 万公顷。兰州市和白银市的现状用水量表见表 1.11。

据预测 2010 年需水量为 11.60 亿立方米。按可供水量缺水程度为 8.4%，呈递增趋势。

表 1.11 兰州市和白银市的现状用水量表

现状需求表/10⁸ m³

地区市 \ 项目	农 业	工 业	城镇生活	农村人畜	合 计
兰州	5.49	6.98	1.01	0.20	13.68
白银	7.11	1.51	0.22	0.20	9.05

现状耗水量表/10⁸ m³

地区市 \ 项目	农 业	工 业	城镇生活	农村人畜	合 计
兰州	2.91	3.84	0.66	0.19	7.6
白银	3.77	0.83	0.14	0.20	4.94

1.3.1.3 水功能区状况

根据《中国水功能区划》（试行），黄河干流兰州河段属于黄河甘肃开发

❶ 1 亩约为 666.67m²。

利用区，共划分有 7 个二级水功能区，黄河干流兰州河段及其附近河段水功能区状况见表 1.12。

表 1.12 黄河干流兰州河段及附近河段水功能区一览表

一级功能区 名称	二级功能区 名称	起始断面	终止断面	代表 断面	长度 /km	水质 目标
黄河甘肃开发利用区	兰州饮用工业用水区	八盘峡大坝	西柳沟	新城桥	23.1	Ⅱ
	兰州工业景观用水区	西柳沟	青白石	兰州	35.5	Ⅲ
	兰州排污控制区	青白石	包兰桥	包兰桥	5.8	
	兰州过渡区	包兰桥	什川吊桥	(什川)	23.6	Ⅲ
	皋兰农业用水区	什川吊桥	大峡大坝		27.1	Ⅲ
	白银饮用工业用水区	大峡大坝	北湾	(四龙口下)	37.0	Ⅲ
	靖远渔业工业用水区	北湾	五佛寺	安宁渡	159.5	Ⅲ

(1) 黄河兰州饮用工业用水区 兰州市城市饮用水以黄河地表水为主，兰州市自来水公司黄河供水工程取水口位于该河段（西固区最西端）的西柳沟断面。由于位于黄河上游的湟水河汇入黄河口的水质为劣Ⅴ类，这就成为兰州水源地的最大污染源，其入黄口距兰州水源地取水口仅 18km，另外，兰州市水源地上游的工业废水排污口都对兰州市饮用水源地构成严重威胁。

(2) 黄河兰州工业景观用水区 该河段主要是部分企业的工业用水和城市绿化用水等，自来水公司（三、四水厂）在滩地抽取少量地下水作为城市供水。黄河横贯兰州市区，随着兰州市城市环境综合整治，对黄河河岸进行了硬化、美化，沿黄河建设的滨河公园已经成为人们休息、娱乐、游览观光的重要场所。但由于兰州市在污水管网改造方面滞后，市区的废污水全部排入该河段。大量未经处理的生活污水经雨水管网混流直接排入黄河，造成黄河兰州河段的污染。据调查，该河段共有大小排污口 35 个，黄河上游兰州河段每年排放 1.68 亿吨工业废水和生活污水，已对黄河水质产生了一定影响，其主要污染因子为氨氮、石油类，水质目标Ⅲ类。

(3) 黄河兰州排污控制区 河段内集中了油污干管、兰州钢厂、皮革厂、雁儿湾污水处理厂等较大排污口，该河段共有取水口 17 个。包兰桥断面的水质为Ⅳ类，主要污染因子为氨氮、石油类等。

(4) 黄河兰州过渡区 榆中县在该河段有青城、三角城、和平 3 个较大的农灌提灌站。该河段内没有直接入黄排污口，只有支流宛川河汇入，水质主要受上游来水和支流水质影响，水质目标Ⅲ类。

(5) 黄河皋兰农业用水区 皋兰县在该河段有大泵、大沙沟、西岔 3 个较大农灌提灌站。该河段内没有直接入黄排污口，也没有支流汇入，水质主

要受上游来水水质控制。水质目标Ⅲ类。

(6) 黄河白银饮用工业用水区 白银市的城市用水（生活用水、工业用水）均取自该河段，有 2 个取水口，分别位于水川乡、四龙口乡附近，该河段还有农业取水口 24 个。该河段内共有排污口 3 个，对黄河的水质影响较大，水质目标Ⅲ类。

(7) 黄河靖远渔业工业用水区 从靖远到大庙一带是北方铜鱼、大鼻吻鲇、圆筒吻鲇的主要越冬场和繁殖场，具有渔业用水功能。目前，该河段的工业取水口只有 1 个靖远电厂，该河段内共有排污口 4 个，其中靖远县城排污口废污水量较大，对黄河的水质产生一定影响，水质目标Ⅲ类。

1.3.2 黄河兰州河段的排污状况与有毒有机物污染特点

据初步调查，目前黄河干流八盘峡至安宁渡河段共分布有排污口 54 个，具体排污口状况见表 1.13。兰州的工厂企业比较集中地分布在西固、七里河、城关三个区，西固区主要分布有大型石油化工企业和兰州炼油厂、兰州石油化学公司、西固热电厂、维尼纶厂、兰州污水处理厂等，七里河区主要分布有兰州石油化工机器厂、兰州第一毛纺厂、3512 厂、造纸、皮革、钢铁、油漆等工业企业，东岗提升泵站、油污干管排出口也在该区范围内。污水流入黄河的特点以油、COD_{Cr}、挥发酚、硫化物、BOD₅、悬浮物、氰化物等污染物含量较高，而在这些污染物中又以油的浓度最高。

表 1.13 黄河干流八盘峡至安宁渡河段排污口状况一览表

所属水功能区	排污口个数	工 业	生 活	工业为主混合	生活为主混合
八盘峡渔业农业用水区	2	1	1		
兰州饮用工业用水区	6			5	1
兰州工业景观用水区	36	7	14	4	11
兰州排污控制区	3	2	1		
白银饮用工业用水区	3	2	1		
靖远渔业工业用水区	4	3	1		
总数	54	15	18	9	12

以功能区为单位对入黄排污口进行评价，兰州工业景观用水区的等标污染负荷最大，其污染负荷比为 45.79%；其次是兰州排污控制区，污染负荷比为 26.39%；第三是白银引用工业用水区，污染负荷比为 22.22%。

对各功能区的入黄排污口污染物进行评价，兰州工业景观用水区和兰州排污控制区入黄排污口污染物中，BOD₅、COD_{Cr} 和氨氮的等标污染负荷列前三位。白银饮用工业用水区总镉、BOD₅ 和总砷等标污染负荷列前三位。靖远渔业工业用水区氨氮、COD_{Cr} 和 BOD₅ 等标污染负荷列前三位。从结果

看大部分功能区的主要污染因子集中在 COD_{Cr}、BOD₅ 和氨氮三项指标中，是超标最普遍、最严重的污染项目。

在兰州段有毒有机物的专项调查中，黄河干流兰州段检出 11 大类 90 余种有毒有机物，其中多环芳烃类、酚类、烃类、取代苯类、酞酸酯类检出最多；浓度水平最高的前几类依次为酚类、酞酸酯类、胺类和多环芳烃类，浓度均值范围在 0.36~0.13μg/L 之间；从在水体中的分布来看，沉降物中有毒有机物浓度远大于水相，其浓度比在 10²~10³ 之间。

1.3.3 兰州河段水质断面状况

兰州河段内以石油、化工、电力、机械、冶金、煤炭等工业为主，随着流域内经济的快速发展和工业化程度的提高，不但排入黄河水系的废污水量急剧增加。对黄河干流的实测、调查统计显示，每年排入黄河的各类废污水量为 4.44 亿立方米，主要污染物（指 COD_{Cr}、BOD₅、氨氮、挥发酚、石油类等 14 种）年入黄量约为 8.35 万吨，以有机污染物污染为主，造成了黄河水质的不断恶化、水体功能的降低与丧失。

该河段内有黄河上游最大的工业城市——兰州及白银等工业重镇，以石油、化工、机械、有色金属等工业为主体。兰州炼油厂、兰州化学工业公司、白银有色金属公司是我国重要的大型骨干企业。黄河横穿兰州市区，是兰州市生活、工业的唯一水源，也是兰州市民休闲娱乐的场所，沿岸建有滨河公园、白塔公园等。白银市从黄河取水供城市生活、工业用水。兰州、白银等城市的工业、生活污水直接或通过排污沟排入黄河。

黄河干流兰州河段目前布设有新城桥、钟家河桥、兰州、包兰桥等 4 个常规水质监测断面，水质监测断面情况见表 1.14。

表 1.14 黄河干流兰州段监测断面情况一览表

编号	断 面	地 址	至河源/km	采样设施	备 注
1	新城桥	甘肃省兰州市西固区新城桥	2077.9	公路桥	与水文站结合
2	钟家河桥	甘肃省兰州市西固区	2095.1	公路桥	
3	兰州	甘肃省兰州市中山桥下游 212m	2119.0	测船	
4	包兰桥	甘肃省兰州市东岗镇	2133.3	吊桥	

本次研究目标是选择兰州上有排污集中区的兰州段作为重点河段，并根据黄河兰州段水功能区的划分，选择兰州下游水源保护区作为目标河段，选择与人群健康效应密切相关的三致物质和环境激素类物质作为该河段的典型特征污染物，研究典型污染物的平流传输机制和在黄河特殊水环境中的动力学机理，计算不同条件下对环境污染的承纳水平。

根据调查资料，目前黄河干流八盘峡至安宁渡河段分布大大小小取水

口 242 个，其中农业取水口 208 个，生活/工业 15 个，其他 19 个，其中生活/工业基本上是兰州、白银和靖远等三个甘肃重要城镇的取水口。由此看来，黄河沿岸城镇对黄河依赖性较强，基本上都以黄河水作为农业、工业和城市生活用水，因此保护黄河水体对社会经济发展尤其是人群健康尤为重要。

根据本次研究目标需要根据黄河兰州段水功能区选择兰州下游水源保护区作为保护目标，以及所调查的基础资料，工作人员初步确定研究河段的保护敏感对象主要是兰州、白银和靖远等城镇集中式生活饮用水源地和部分工矿企业的生活、工业区水口。同时鉴于目前兰州城区段取水口、排污口互相交错，工作人员确定重点保护对象主要包括了兰州自来水公司、白银公司一水源、白银公司二水源等在内的集中式饮用水水源地，具体见表 1.15。

表 1.15 黄河干流兰州段保护敏感对象一览表

序号	取水口名称	取 水 口 位 置	距河源距离/km	取水用途
1	兰州自来水公司	兰州西固/西柳沟	2091.5	生活/工业
2	东风化工厂	兰州城关/草场街	2117.0	生活/工业
3	兰州日化厂	兰州城关/大砂沟	2118.0	生活/工业
4	铁路局取水口	兰州雁滩尖子	2122.3	生活/工业
5	兽医生物药品厂	兰州中心滩	2122.5	生活/工业
6	兰州制药厂	兰州中心滩	2122.5	生活/工业
7	生物药品研究所	兰州中心滩	2123.0	生活/工业
8	兰州化工研究院	兰州中心滩	2123.0	生活/工业
9	九州开发公司	兰州中心滩	2123.0	生活/工业
10	兰州二热	兰州雁滩/北面滩	2127.1	生活/工业
11	兰州钢厂	兰州东岗	2131.2	生活/工业
12	白银公司一水源	白银四龙/四龙口	2217.0	生活/工业
13	白银公司二水源	白银水川乡顺安村	2218.8	生活/工业
14	华电供水公司	平川虎头嘴	2275.0	生活/工业
15	靖远电厂取水工程	靖远县虎头嘴	2275.2	生活/工业

根据调查所得的黄河干流兰州段取水口、入河排污口、河道状况、水文泥沙等方面的成果，研究人员发现如下情况。

① 目前兰州河段排污总体上来说主要分布在西固、兰州市区段和白银、靖远段；其他包括八盘峡至西固、西柳沟、包兰桥至白银峡谷河段无明显排污。其中，兰州市区段排污口数目较多，分散在兰州三四十公里的河段，河段水质状况变化幅度较大。

② 研究河段主要保护敏感目标包括兰州自来水公司、白银公司一水源、白银公司二水源等在内的集中式饮用水水源地。其中，八盘峡下泄水体水质

较好，兰州自来水公司取水口水质主要受兰州西固区维尼纶厂等排污口影响；从兰州包兰桥至白银段基本上为峡谷河段，水体处于纯自净状态，白银市和靖远县等取水口主要受兰州来水影响。

③ 研究河段上游分布有八盘峡水利枢纽、兰州市皋兰县、榆中县交界的大峡电站，下游什川吊桥附近在建的小峡电站，三电站均为河床式电站，无调蓄能力。

④ 黄河兰州河段穿行在峡谷与川地之间，形成了“串珠状”河道。全河段共有 9 个峡谷和 8 个大小不等的川地，河道一束一放的形式影响着河水的运动状态，流速变化较大，水内环流形势复杂和紊动能量大等，其中包兰桥以下什川为峡谷、川地分界处。

由以上可以看出研究河段兰州市区包兰桥以上排污口分布众多，河段水体水质受大大小小的排污口影响其变化较大，且兰州市区段为兰州川地，河道宽阔（200~250m）、河中多心滩，水流散乱不易人为控制。包兰桥至什川河段即桑园峡为峡谷河段，水流湍急、水深、且无桥梁等，无建立现场中宇宙系统的实际条件。什川吊桥上游 2km 左右在建有小峡电站，自小峡电站下开始进入什川川地，水流开始平稳，水深不大、河道顺直，且小峡电站下 0.5km、2km 有两座桥梁，比较适合建立现场中宇宙系统。所以，研究人员选择在小峡电站至什川吊桥处建立现场中宇宙系统。

1.3.4 断面布设原则

（1）背景断面 为了解流入待测河段前的水体水质状况，应避开工业废水和生活污水流入或回流处，在能反映水系未受污染时的背景值处设置背景断面，一个河段只设一个背景断面。

（2）控制断面 一个河段上控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定。断面设置应考虑的原则用来反映某排污口排放的污水对水质的影响，因此应设置在排污区的下游，污水与河水基本混匀处。一般重要排污口下游的控制断面应设在距排污口 500~1000m 处。

（3）消减断面 消减断面是指河流受纳污染水后流经一定距离，由于河流本身的稀释扩散作用和自净作用而使污染物浓度降低，取左、中、右三点浓度差异较小的断面。一般情况下，消减断面设在城市或工业区最后一个排污口下游 1500m 以远的河段上。

根据黄河兰州河段典型特征有机污染物污染现状、研究河段水功能区划的要求和前一阶段现场勘察及研究河段功能区划的要求，并结合常规监测项目分析结果，研究人员确定了监测断面的数量、具体位置和采样器材的安放方式，布设了测试典型特征污染物的监测断面。

背景断面：八盘峡大坝。

控制断面：兰州维尼纶厂，兰州炼油厂，中山桥，油污干管，包兰桥。

污染物消减断面：什川吊桥。

从2003年7月15日~7月19日，黄河流域水环境监测中心和南开大学共同对黄河八盘峡大坝水库至包兰桥河段沿途的主要排污口做了有关环境化学和排污口相关情况的详细观察与了解；2003年10月30~11月10日，又对黄河兰州段进行了一次全段实地勘察和采集样品的分析测试，监测取样包括水样、底质和半透膜采样装置采集的样品。对自八盘峡大坝水库至什川吊桥的沿途主要排污口做了详细观察，按照相关的技术规定完成调查、监测和资料收集整理工作。2003年11月至2005年6月，在资料调查与现场勘察的基础上，根据黄河兰州河段不同水期干流水位情况，采用全球定位（GPS）系统确定了采样断面在黄河干流的布设位置，多次进行样品采集、分析测试等工作。

第 2 章 河流中有机污染物的采样技术

2.1 河流污染研究的趋势和黄河兰州段典型污染物的确定

2.1.1 河流中有机污染物研究概况

河流污染主要是由工业排放的废水和城市生活污水造成的，是多种污染体的汇合。造成河流污染的原因及特点是：沿河分布着数以万计的工业企业和城市人口，尤其是迅速发展起来的乡镇企业，因技术设备落后，缺少或完全没有防污措施，致使大量污水排入河流，水运船舶也造成部分污染。

人们对河流有机物污染的认识经历了一个相当长的过程。在初期，人们控制河流污染是针对一些进入环境数量大或浓度高、毒性强的物质，如重金属等，它们的毒性多数用急性毒性来反映，且数据比较容易获得。而有机污染物则由于种类多，含量低，分析监测条件有限等原因，通常以 DO、COD、BOD、TOC、总氮（氨氮）、总磷或有机污染综合指数 A 等指标来反映。然而随着生产和科学技术的发展，人们逐渐认识到光靠这些综合指标不足以说明环境问题的严重性，更不能客观反映环境质量状况。生态毒理学研究结果证明，许多有毒污染物（绝大部分是有机物）对综合指标的贡献甚小，但可在极低的浓度下于生物体内累积，对人体健康和环境造成严重的不可逆转的影响。这些有毒污染物通常难于降解，具有三致效应（致癌、致畸、致突变）和慢性毒性。

随着越来越多的有机化合物排放进入环境造成重要河流、湖泊、海洋等水体的环境质量恶化，可利用水资源逐渐减少，世界各国于 20 世纪 70 年代开始重视研究水体中的有毒有机物污染问题。这些研究包括开发灵敏有效的分析水体环境中痕量污染物的方法并对水体中的污染物进行普查；优先污染物的确定及定期监测；污染物生物效应的研究（包括急性毒性效应和长期慢性效应、三致效应、内分泌干扰效应等）；污染物在水体环境中的各种迁移转化过程及归趋的研究；污染物在水体环境中的生态风险评价；各种数学模型的建立及改进等。

由于水环境体系复杂，有机污染物的含量往往在 $\mu\text{g/L}$ 或 ng/L 数量级，直接测定非常困难，因此水样通常需要富集才能进行测定。水样富集方法有

很多种,环境监测部门通常采用溶剂萃取法、共沉淀法、蒸馏法、色谱法、活性炭吸附及固体吸附、大孔网状树脂 XAD 吸附法等。但是上述方法都受到诸多的限制,例如,采集水样体积有限,浓缩倍数不高,干扰物质在萃取或过柱的同时也被浓缩,并且干扰目标污染物的检出。即使目标污染物能够检出,其定量准确度也不高,而且干扰物质的去除步骤繁琐、费用昂贵并可能造成样品损失或污染,自动化程度低,费时费事,对有机溶剂的消耗量大,受采样时间、地点和条件的限制,分析结果往往只能代表水环境中有机污染物的瞬时情况,从而不利于展开间歇排放和污染事故的监测工作。

为了克服水样样品处理效率过低的缺点,20 世纪 70 年代中期出现了固相萃取法 (Solid-Phase Extraction, SPE),该方法是一种吸附剂萃取,当水中痕量有机物通过装有合适吸附剂的 SPE 柱时被富集,再被少量的选择性溶剂洗脱,是一种同时进行萃取和浓缩的有效方法。由于其技术设备简单,价格相对较低,使用溶剂较少,能够高效率、有选择性地分离富集极性不同的有机物,因此得到了迅速普及和广泛运用,被众多官方机构如美国国家环保局等采纳作为水中农药的测定方法。但是, SPE 方法也存在着如富集倍数有限、容易因未知样品浓度过高导致柱子过载而被穿透、干扰物共萃取、数据代表性差及重复性不高等缺点。

因此,又陆续出现了监测水中有毒有机污染物的其他方法,如固定生物采样法和沉积物分析法。固定生物采样法是通过在采样地点人工放置底栖生物(例如河蚌、贻贝等)或养殖水生生物(例如鱼),使污染物在生物体内富集,一段时间后测定污染物在生物组织中的浓度,根据其生物富集系数 (Bioconcentration Factors, BCF) 间接估算目标污染物在采样期间水中的平均浓度。因为生物富集作用,最终鱼体中或经过处理后样品中污染物浓度较高,检出浓度降低,分析准确度有所提高,在一定程度上弥补了水样直接萃取等方法的缺点。但是,用水生生物对污染物进行生物监测也存在着许多特有的问题:水生生物对污染物的富集系数取决于水生生物体内脂肪的类型,而这又因水生生物的种类、生长周期、性别以及健康程度的差异而不同,导致实验条件难以控制,结果重复性、可比性差;同时,由于一些生源化学物质及类脂物的存在,在分析测试目标分析物前,要花费大量的人力物力和时间去分离、清洗生物原生的碳氢化合物和类脂物等干扰物质,导致精确测定生物体内的污染物浓度十分困难;采样及样品处理费用高;实验水生生物在污染严重或高毒性的水体中难以存活;污染物的生物代谢转化作用也影响了数据的准确性。

与固定生物采样方法类似,沉积物分析法是采集水底沉积物,根据有机污染物在沉积物和水两相之间的分配平衡系数 (K_{oc}) 间接估算目标污染物

在水中的平均浓度。该方法虽然可以避免生物之间的个体差异等影响因素,然而会受到采样点和沉积物性质影响,大量存在干扰物质,两相平衡受诸多因素影响等的限制,由沉积物中污染物实测值得到的水中浓度的估算数据,其准确性和重复性较差。

综上所述,寻找一种新的可在一定时间范围内连续采集暴露介质中的有机污染物,且只采集对生物有效的部分,并将其浓度富集到一定程度的采样方法,显得非常必要和迫切。20 世纪 80、90 年代以来,几种对富集水环境中痕量有毒有机污染物生物有效性浓度具有极大优越性的被动采样方法应运而生,包括:固相微萃取法(Solid-Phase Micro-Extraction, SPME),主要用于对半挥发性污染物的分析检测;半透膜被动采样技术(Semipermeable Membrane Devices, SPMDs),主要用于富集非极性有机污染物的采样方法;极性有机化合物综合采样法(Polar Organic Chemical Integrative Sampler, POCIS),一种新型的用于采集环境中极性有机物的被动采样技术。由于多数的优先有毒有机物为弱极性或非极性,因此 SPMD 在世界范围内得到了普遍的推广和应用,取得了不错的效果。

2.1.2 黄河兰州段典型污染物的确定

本项目研究的黄河上游兰州段,沿岸工业以石油、化工、电力、机械、冶金、煤炭等为主,其有毒有机污染物主要以多环芳烃类、烃类、酚类和取代苯类为主。在中美合作项目“水中沉降物化学研究”中,对黄河水中有毒有机物类型及其分布做了调查研究。结果表明,兰州市所排放的废水中以有机污染为主的工业废水对本河段水源的污染最为严重。在兰州市排入黄河水体中的各种有毒有机污染物中,共检出 94 种污染物,其中多环芳烃化合物 18 种,酚类 17 种,烃类和取代苯类各 14 种,这 4 类污染物占本河段污染物总检出数的 67%,是该河段首要的 4 类污染物。

其中,多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类惰性较强的碳氢化物,性质稳定,广泛存在于各种环境介质中。某些 PAHs 属于最强的致癌物质,特别是苯并[a]芘被列为世界公认的三大最强致癌物之一。美国环保局早在 1976 年就规定了萘、菲等 16 种多环芳烃为优先控制污染物(Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PPPAHs)。

壬基酚(nonylphenol, NP)是一种典型的类雌激素,它能够导致雄性鱼类的雌性化,长期暴露于含有这种化合物的饮用水时,即使在含量很低的情况下也会对人群健康造成严重威胁。壬基酚被认为是一种内分泌干扰物,对人体癌细胞增长及生殖能力均会产生比较严重的影响,在近几年来引起了人们的普遍关注。壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEOs)是一种非离子表面活

性剂，它是壬基酚与环氧乙烷反应而生成的具有不同乙氧基链长度的化合物，乙氧基链的长度 n 最多可达 100。NP n EOs 在厌氧条件下降解成为具有亲油性的化合物，这些亲油性化合物较母体更难降解，且对水生生物毒性更大。它们长时间滞留于水体中，易被吸附于水体底部的淤泥上并被浮游生物摄取，在生物体内积累，并通过食物链的循环进入人体。乙氧基链越短，其亲油性越强，环境激素作用也越大。

本项目根据黄河兰州段初步监测结果以及水质状况，考虑了化合物的毒性及典型性等各种因素，确定了以多环芳烃和壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚类物质为典型有毒有机污染物来作为研究的对象。

2.2 SPMD 在黄河污染调研中的首次实践

2.2.1 半透膜被动采样技术简介

2.2.1.1 半透膜被动采样技术的发展史

半透膜被动采样技术 (Semipermeable Membrane Devices, SPMDs)，是一种富集非极性有机污染物的采样方法。最初科学家是想用这种装置代替水生生物，用于水体有毒有机污染物的采样。随后，它慢慢发展成为一种能在各种环境介质使用的环境污染物采样技术。

如前文所述，人们进行有毒有机污染物监测的最终目的是为了评价其生态风险，从而为治理污染、维护生态环境平衡及实现人类和其他生物健康生存提供重要的依据。其中，有毒化合物在水生生物体内的富集作用叫生物富集作用 (Bioconcentration)，是环境化学和环境生物学中十分重要的研究内容，同时也是制定有机化合物排放标准和环境标准的主要依据。一个时期以来，人们普遍认为，有机化合物在水生生物体内的富集主要是通过生物食物链方式进行营养迁移，或生物放大作用而进行的，而且它们在生物体内不同组织中的浓度分布无规律可言。1971 年，Hamelink 等人发现疏水性化合物被鱼体组织的吸收主要是通过水和血液中脂肪层两相之间的平衡交换方式进行的，此后，越来越多的学者的研究都证明了这一结论，并提出了一个崭新的理论“有机化合物的生物累积主要是通过分配作用进入水生有机体内的脂肪中的，与其在食物链中的营养阶层没有必然联系”。Chiou 在 1985 年进行了估算有机化合物在酯-水体系中分配系数 K_{lw} 的实验研究，并同期比较了这些有机化合物的生物富集系数与酯-水分配系数 K_{lw} 的相关性，结果再次证明了上述新理论的正确性。

根据上述理论，20 世纪 80 年代一些学者和研究人员提出了开发能够模拟有机化合物生物富集作用的半透膜被动采样装置。Bryne 和 Ayloff 于

1980 年申请了一项发明专利,即装置内含非极性溶剂,仅允许水中的中性分子以被动扩散方式跨膜进入,称为半透膜装置。1987 年, Sodergren 等将正己烷放置于纤维素透析袋中,用于环境中疏水性污染物(如 DDT、DDE、PCBs 等)的分离和富集,这被认为是 SPMD 在环境研究中的最先应用。此后, Johnson、Hassett、McEachren 等各自设计了不同的内装溶剂的被动采样装置用于水环境中有机污染物的监测。与此同时, Zabik 和 Huckins 也展开了类似研究,他们选用了聚丙烯、聚氯乙烯、硅树脂等作为半透膜材料来研究其通透性的优劣。在比较各种膜及内容物材料对有机化合物富集效果的基础上, Huckins 等人于 1990 年提出了用聚乙烯或其他聚合物制成扁平薄层膜管,管内装入三油酸甘油酯制成 SPMD 的设计。1992 年 Zabik 等在现场采样中研究了利用聚乙烯膜管内装不同物质如 XAD-4 树脂和 C_{18} 、2,2,4-三甲基戊烷、辛醇、正己烷等制成的 SPMD 的性能。Pekol 等人在 1995 年尝试了用微胞胶态分子团代替有机溶剂,外包纤维素酯透析膜,制备 SPMD 采样器。此后的几年间有关不同 SPMD 构件的设计及应用性能的研究不断增加。

Sodergren 在 20 世纪 80 年代末利用装有正己烷的纤维素透析膜结构 SPMD 装置来采集亲脂性、生物有效性的有机污染物,最初的目的是模拟和验证“此类污染物在水生生物体内的富集主要由脂水分配过程控制,受食物链和营养级影响很小”的理论。将该种构型的 SPMD 和甲壳类水生生物在静态和流动体系中同时暴露于多种有机氯污染物的水溶液,研究二者对污染物的富集动力学。结果表明, SPMD 装置对难降解亲脂性污染物的富集性能与水生生物极为相似,二者富集曲线形状相同。证实了对分子量较小(1000Da 以下)的亲脂性化合物,生物富集主要由脂水分配过程控制。但实验所得的 PCBs 等污染物在采样器内有机相的富集系数比这些化合物在甲壳类、牡蛎、鱼体内的生物富集系数要低 0.6~2.6 个数量级。究其原因, Sodergren 认为:①与该结构 SPMD 相比,水生生物具有更大的表面积和体积比;②生物膜和透析袋对污染物的通透性不同。例如,漂浮在水体表面的正己烷油滴对 DDT 的富集速率比膜装置中溶剂快 6 倍,但二者具有相近的富集系数(Sodergren 等, 1988)。

通过选择, Huckins 发现装有中性类脂(三油酸甘油酯, Triolein),薄层长带状的 SPMD 可以一定程度上提高采样速率,这种 SPMD 膜表面积做得比较大(400cm^2 或以上),而内含溶剂体积较小(1mL 或以下),从而提高了表面积和体积比,加速了化合物在膜内外的分配过程。该种设计经过不断的实验室及现场应用研究,逐渐完善并被美国地质调查局(USGS)定义为“Standard SPMD”。美国地质调查局在获得了这项技术的

专利权之后向全世界公布了其关于“Standard SPMD”的定义及其具体规格，以此来实现世界范围内能使用统一规格 SPMD 的目的，从而使得大家的实验数据具有较高的可比性。目前世界上所使用的未加特别注明的 SPMD 均指 Huckins 所研制的 Triolein-SPMD。本项目采用的也是 Huckins 的标准 SPMD。

2.2.1.2 标准 Triolein-SPMD 简介

美国地质调查局规定的标准 Triolein-SPMD 结构包括一条薄长带状的聚乙烯膜套筒，其内装有一薄层大分子量的中性脂（例如三油酸甘油酯），或者装

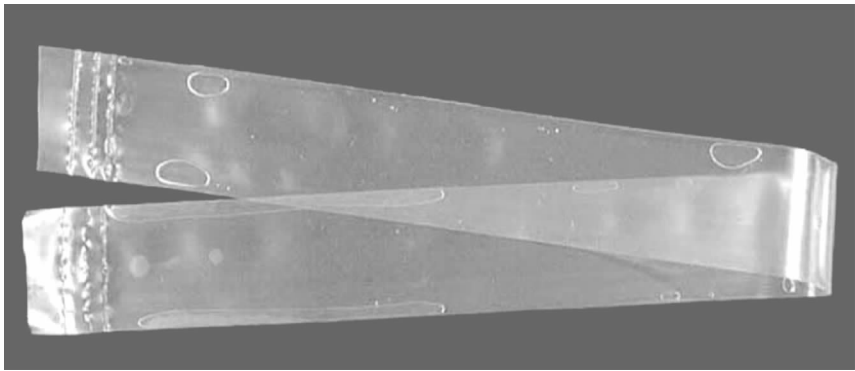


图 2.1 标准 Triolein-SPMD 实物外观图

一般来说，作为 SPMD 膜材料的是低密度微孔聚合物（多采用聚乙烯），厚度在 $50\sim100\mu\text{m}$ ，表面具有直径约 $0.5\sim1\text{nm}$ 的小洞或瞬间微孔，其孔径大小与许多环境污染物的大小接近，因此那些分子量较小的溶解态的有机物可以通过扩散进入膜内，有机物的分子量及体积大小很大程度上影响了其扩散速率，分子量越小则扩散速率越高，而那些附着在水中微粒上的或与一些溶解态的有机碳（如腐殖酸）相结合的环境污染物则由于体积的限制而无法进入

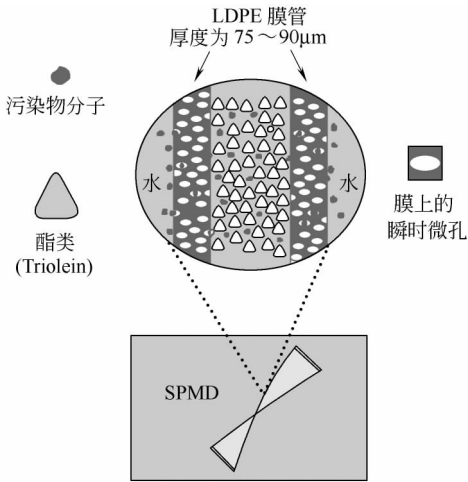


图 2.2 标准 Triolein-SPMD 结构示意图

SPMD 膜内。对于离子态的无机物和有机物，由于荷电离子在通过膜时有高的质量传输阻力以及离子型化合物在类脂物中低的溶解度，不能被 SPMD 富集（Huckins，1993）。虽然 SPMD 膜的结构与由磷脂双分子层和蛋白质构成的生物膜差别很大，但是二者对非极性有机物的通透性能却十分相似。而且，通过改变膜材料，调节 SPMD 膜表面积与类脂体积之比，膜的结晶度与成链方向以及膜的厚度等参数，有可能进一步提高 SPMD 与水生生物在富集动力学上的相似程度。

在膜内吸收材料的选择上，早先使用较多的是正己烷等非极性溶剂，但这类溶剂有着明显的缺点，例如对膜的渗透性强，损失溶剂，导致富集的污染物外流，外渗的溶剂也阻碍了水中目标化合物的进入，使总的采样量减少。污染物在两相之间的重新分配将通过溶剂的渗透性和污染物酯-水分配系数实现。目前更多的采用中性类脂，通常用三油酸甘油酯（Triolein）。三油酸甘油酯是水生物体内的典型类脂，大部分的有机污染物在三油酸酯和水两相之间的分配系数（ K_{tw} ）与其疏水性参数——辛醇-水分配系数（ K_{ow} ）之间有着良好的相关性（Chiou，1985）。三油酸酯虽然是一种类脂，但它具有特殊性质，有相对低的熔点（ -5°C ），在炎热气候水域不易挥发，在冷冻气候水域不易凝固。它易于合成、纯化，不仅制备采样器时能均匀涂布，而且在采样时污染物能在其中均匀扩散。三油酸酯的分子量较大（885.4Da），在膜内外的渗透作用比己烷等非极性溶剂弱，富集的污染物不易随三油酸酯反向流失，同时有利于较快的达到分配平衡（Huckins 等，1993）。

鉴于以上各种原因，标准 Triolein-SPMD 规格如下：制作膜管材料选用无孔低密度聚乙烯膜（LDPE）。其长度为 91.4cm（指两端封口之间的距离，即内含有三油酸甘油酯的实际管长度），宽度为 2.5cm，厚度为 70～95 μm ，不含任何增塑剂或其他添加剂。每 91.4cm 低密度聚乙烯膜管内含有 1mL 纯度 $\geq 95\%$ 的三油酸甘油酯（Triolein）。管内装入三油酸甘油酯之后将两端端口热封。其膜管的表面积与内容酯体积之比约为 460 cm^2/mL ，整个装置约含 20% Triolein，装置质量约为 4.4～4.6g。

凡是符合膜管表面积与内容酯体积比约为 460 cm^2/mL ，内装纯度 $\geq 95\%$ Triolein 或中性类脂，其酯/膜质量比约为 0.2，膜厚度在 70～95 μm 之间的 SPMD 均认为是标准 SPMD，其实验数据可用于全球范围内 SPMD 的数据比较。

2.2.1.3 SPMD 富集有机污染物的各种数学模型介绍

SPMD 作为一种被动采样技术，能在环境中进行有机污染物的长时间连续监测，所得的是这些有机污染物被 SPMD 富集之后的时间权重浓度（Time-Weighted Average Concentration，TWAC），该浓度能够反映 SPMD 对有机污

染物的富集程度。根据该浓度来推算污染物在水环境中的整个采样期内的平均浓度则更为有意义，不仅能比较 SPMD 和其他采样方法对同一水体监测的结果，同时根据比较结果的差异能够揭示采样期内水体中排污情况。

早期有关 SPMD 富集模型的研究，主要是关注于用酯类层（即三油酸甘油酯层）中测得的污染物浓度来估算水生环境中污染物的浓度。后来由于透析整个 SPMD 很方便，并且从膜上也可以回收得到更多的待分析物质，在实际工作中，研究者常常分析整个 SPMD（Huckins，1999），因此，需要建立合理的数学模型来描述 SPMD 对有机污染物的富集过程和从整个 SPMD 中的污染物的浓度来推算得到水环境中污染物的浓度。下面列举几个模型。

(1) Huckins 模型

① 理论模型 Huckins 于 1993 提出了一个一层数学模型用来模拟 SPMD 富集有机化合物的过程，这个模型假设污染物扩散进入聚合膜是富集过程中唯一的速度控制步骤，并假设污染物在水中的浓度是恒定的。基于上述假设，Huckins 等得到了如下方程：

$$c_t = c_w K_{tw} [1 - \exp(-k_o K_{mw} AT / K_{tw} V_t)] \tag{2-1}$$

式中 c_t ——三油酸甘油酯中的化合物浓度，g/L；

c_w ——水环境中的化合物浓度（假设水环境中化合物浓度保持不变），g/L；

K_{tw} ——三油酸甘油酯-水分配平衡系数；

k_o ——总的传质系数 [以速度表示（cm/s 或 m/s）]；

A ——SPMD 的膜表面积， m^2 ；

K_{mw} ——化合物的 LDPE 膜-水分配平衡系数；

T ——采样时间，s；

V_t ——三油酸甘油酯的体积，L。

Huckins 等人根据大量的实验数据，指出 SPMD 富集有机污染物的过程类似于水生生物对污染物的富集过程，经历了线性吸收（Linear）、曲线吸收（Curvilinear）阶段并最终达到富集平衡（Equilibrium）。该过程如图 2.3 所示。

为了简化方程，引入有机化合物的 SPMD-水相分配平衡常数 K_{SPMD} ，并建立其与化合物三油酸甘油酯-水分配平衡系数 K_{tw} 、化合物的 LDPE 膜-水分配平

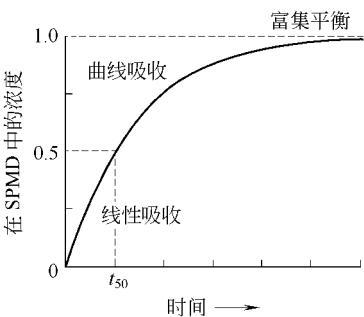


图 2.3 SPMD 对有机物的富集曲线图

衡系数 K_{mw} 、化合物的 LDPE 膜-三油酸甘油酯分配平衡系数 K_{mt} 之间的关系式。 K_{SPMD} 的计算关系式如下:

$$\begin{aligned} K_{SPMD} &= K_{tw}[V_t + (K_{mw}/K_{tw})V_m]/V_{SPMD} \\ &= K_{tw}(V_t + K_{mt}V_m)/V_{SPMD} \end{aligned} \quad (2-2)$$

式中 K_{mt} ——化合物的 LDPE 膜-三油酸甘油酯分配平衡系数。

因此,当有机化合物在 SPMD 中的富集达到平衡时其在 SPMD 中的浓度(c_{SPMD-E})可以表示为:

$$c_{SPMD-E} = c_w K_{tw}(V_t + K_{mt}V_m)/V_{SPMD} \quad (2-3)$$

式中 V_m ——膜的体积, L;

V_{SPMD} ——膜和三油酸甘油酯的总体积, L。

由于三油酸甘油酯和 LDPE 膜的密度近似,约为 0.91,因此可以用它们的质量来换算体积。一个 91.4cm 的标准 SPMD 的体积为 0.0047L,其膜的体积为 0.0037L,内含酯的体积为 0.001L。

在用化合物的 c_t 值推算 c_w 值时, K_{SPMD} 是一个必不可少的参数,但是目前通过实验测得的 K_{SPMD} 数据非常之少。用公式(2-2)和线性回归模型可以根据化合物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 来计算 K_{tw} 和 K_{mw} ,从而得出 K_{SPMD} 的值。Hofmans 在 1998 年提出了下列经验公式:

$$\lg K_{tw} = -0.1257(\lg K_{ow})^2 + 1.9405(\lg K_{ow}) - 1.46 \quad (2-4)$$

$$\lg K_{mw} = -0.0956(\lg K_{ow})^2 + 1.7643(\lg K_{ow}) - 1.98 \quad (2-5)$$

(其中: $\lg K_{ow}$ 大于 6.0 的多环芳烃不能用这两个公式计算)

如果假设在 SPMD 的整个吸收过程中不存在限速步骤,而且酯的分布是均匀的,那么公式(2-1)可以变形成为反映整个 SPMD 中化合物浓度的公式:

$$c_{SPMD} = c_w K_{SPMD} \{1 - \exp[-k_o K_{mw} AT / K_{tw}(V_t + K_{mt}V_m)]\} \quad (2-6)$$

式中 c_{SPMD} ——整个 SPMD 中化合物的浓度, g/L。

如果假定污染物在通过水-膜界面时所受阻力为主要限速步骤,那么公式可以变形为:

$$c_{SPMD} \approx c_w K_{SPMD} \{1 - \exp[-k_w AT / K_{tw}(V_t + K_{mt}V_m)]\} \quad (2-7)$$

式中 k_w ——污染物在水的边界层与膜表面之间的传质系数。

如果假定污染物在通过膜酯界面时所受阻力为主要限速步骤,那么公式可以变形为:

$$c_{SPMD} \approx c_w K_{SPMD} \{1 - \exp[-k_m K_{mw} AT / K_{tw}(V_t + K_{mt}V_m)]\} \quad (2-8)$$

式中 k_m ——污染物在膜表面与酯之间的传质系数。

② 应用于水环境中有机污染物平均浓度的推算 在各种各样的水环境中,其具体的环境参数都是具有很大差异的,对很多具体参数的测定也非常困难,因此在科学研究中,理论模型要应用于实际环境中都必须经过一些近似处理和简化,SPMD 数学模型也不例外。根据实际测得的 SPMD 富集的有机污染物的浓度可以来推算其在水环境中于采样期内的平均浓度,模型简化过程如下:

对上述公式(2-6)、公式(2-7)、公式(2-8) 进行简化以后得到下式:

$$c_w = c_{\text{SPMD}} / K_{\text{SPMD}} [1 - \exp(-k_e T)] \quad (2-9)$$

式中 k_e ——即 $k_w A / K_{\text{tw}} (V_t + K_{\text{mt}} V_m)$ 或 $k_m k_{\text{mw}} A / K_{\text{tw}} (V_t + K_{\text{mt}} V_m)$, 是一级交换常数,或者说是总的吸收速率常数,指化合物在富集解析过程中的交换系数,单位是 d^{-1} 。

该公式可适用于有机化合物在 SPMD 线性吸收、曲线吸收及平衡状态等各阶段水体平均浓度的推算,但最常用于计算化合物达到曲线吸收即 ($K_{\text{SPMD}} > c_{\text{SPMD}} / c_w > 0.693 K_{\text{SPMD}}$) 时水环境中该化合物的浓度。

当 $k_e T \ll 1$ 或 $c_{\text{SPMD}} / c_w \ll K_{\text{SPMD}}$ 时,化合物吸收为线性吸收时,将公式(2-6) 代入公式(2-9) 得到:

$$c_w = c_{\text{SPMD}} V_{\text{SPMD}} / R_s T = c_{\text{SPMD}} V_{\text{SPMD}} / K_u M_{\text{SPMD}} T \quad (2-10)$$

式中 R_s ——整个 SPMD 对有机化合物的采样速率, L/d 、 mL/d ;

K_u ——吸收速率常数, $\text{L}/(\text{d} \cdot \text{g})$ 、 $\text{mL}/(\text{d} \cdot \text{g})$;

V_{SPMD} ——SPMD 的体积, L (标准内含 1mL 酯的 SPMD 体积为 0.0047L);

M_{SPMD} ——SPMD 的质量, g 。

在此公式中的 R_s 是基于标准 SPMD 即内含 1g 三油酸甘油酯的 SPMD 得出的 SPMD 对化合物的采样速率,如果实验中使用的 SPMD 要比标准值大或小,那么计算时应该将其富集的化合物量换算为标准 SPMD 能富集的量再进行公式运算。

SPMD 对化合物的吸收速率大小主要取决于 K_o (总的传质系数)、 K_{mw} (膜-水分配系数) 和膜外表面积 A 。采样速率 R_s 与吸收速率常数的关系为:

$$R_s = K_u V_{\text{SPMD}} d_{\text{SPMD}} = K_u M_{\text{SPMD}} \quad (2-11)$$

$$R_s = K_e K_{\text{SPMD}} V_{\text{SPMD}} \quad (2-12)$$

式中 d_{SPMD} ——SPMD 的密度, g/L 。

同时, Huckins 还指出当有机化合物在水相和 SPMD 酯相中达到分配

平衡时,通过测定 SPMD 中该化合物浓度和以下平衡方程即可计算出水体中该化合物的平均浓度。

$$c_w = c_{\text{SPMD}} / K_{\text{tw}} \quad (2-13)$$

如果化合物的 $K_{\text{tw}} > 2 \times 10^4$, 受扩散动力学限制, 平衡在短时间内很难达到。对于短期内达不到富集平衡的污染物, 在采样期内富集曲线为线性。则针对线性区域, 可用下列简化公式计算水中污染物浓度:

$$c_w = c_{\text{SPMD}} V_t / R_s T \quad (2-14)$$

Huckins 曾利用该模型估算暴露水体中的多种化合物平均浓度, 与实测值较为接近 (推算值误差在实测值的 50% 以内), 说明利用 SPMD 来确定天然水体中有机污染物平均浓度是可行的。

③ R_s 的计算 基于上述模型, 要计算水中污染物浓度则必须求得污染物的 SPMD 吸收速率值 R_s 。由于污染物的脂-水分配系数、SPMD 膜的物化性质、污染物的分子大小以及采样点的环境状况 (如采样时的温度、生物淤塞程度及水的湍流速度等) 都会影响到 SPMD 富集污染物的速率, 因此, 对于不同的污染物, 其吸收速率值都应当在相对稳定的暴露条件下测得。目前, 吸收速率值 R_s 常用以下两种方法测得: 一是保持在实验室内控制污染物的浓度恒定, 观察 SPMD 所富集的污染物浓度随时间的变化; 另一种是将一定浓度的污染物预先加入 SPMD 中, 而后观察污染物从 SPMD 溢出的速度, 利用该速率值可以推算其吸收速率。

目前已经测得 R_s 的有机污染物包括一些有机氯农药、多环芳烃、氯酚、多氯联苯、二噁英和多氯代二苯并呋喃等。但是, 更多的水相和气相的污染物的 R_s 值还有待于进一步的测定。

Huckins 等提出了化合物 SPMD 半周期 $t_{1/2}$ (chemical-specific SPMD “half-life”) 概念, 计算公式如下:

$$t_{50} = -\ln 0.5 K_{\text{SPMD}} V_{\text{SPMD}} / R_s = -\ln 0.5 K_{\text{SPMD}} / d_{\text{SPMD}} K_u \quad (2-15)$$

$$t_{90} = -\ln 0.1 K_{\text{SPMD}} V_{\text{SPMD}} / R_s = -\ln 0.1 K_{\text{SPMD}} / d_{\text{SPMD}} K_u \quad (2-16)$$

t_{50} 表示的是某种化合物在 SPMD 三油酸甘油酯中富集的量达到平衡时量的 50% 所需的时间, t_{90} 是达到平衡浓度的 90% 所需要的时间, d_{SPMD} 是整个 SPMD 的密度。一般认为, 从 SPMD 被放置到 t_{50} 这个时间段是 SPMD 富集的线性吸收阶段, 从 t_{50} 到 t_{90} 是 SPMD 富集的曲线吸收阶段, t_{90} 之后是富集的平衡或稳定阶段。在第一阶段 SPMD 对污染物的富集符合线性吸收模型, 此后富集速度逐渐下降并最终达到平衡, 这个过程所需要的时间约大于 4 倍 t_{50} 。张杰根据不同多环芳烃的吸收参数, 计算了 16 种多环芳烃的

各自的 t_{50} 到 t_{90} ，如表 2.1 所示。

表 2.1 16 种多环芳烃 18℃ 时的各种吸收动力学常数
(张杰, 2002; * Huckins, 1999)

化 合 物	* k_e/d^{-1}	K_{SPMD}	* $R_s/(\text{L}/\text{d})$	t_{50}/d	t_{90}/d
萘	0.074	2291	0.9	9	31
蒽	0.060	4266	1.4	11	38
二氢蒽	0.038	11220	2.3	18	60
芴	0.019	16218	1.7	36	120
菲	0.022	29512	3.6	31	103
蒽	0.014	46774	3.6	49	163
荧蒽	0.017	47863	4.5	40	133
芘	0.015	61660	5.2	45	149
苯并[a]蒽	<0.003	208930	3.2	245	815
蒽	<0.004	208930	4.8	163	541
苯并[a]芘	<0.002	354812	3.0	447	1485
苯并[b]荧蒽	<0.003	275423	3.9	269	893
苯并[k]荧蒽	<0.005	128825	3.7	131	436
茚并[123-cd]芘	0.010	67608	3.8	67	222
二苯并[a,h]蒽	Nd	32359	3.0	62	207
苯并[g,h,i]芘	Nd	10965	1.9	22	74

注：Nd 表示没有数据。

(2) 其他的 SPMD 富集水中有机污染物数学模型

① Johnson 模型 Johnson 提出一个动力学模型，该模型以 Fick 扩散定律为基础，用于描述含溶剂的透析袋模拟生物富集动力学过程：

$$c_L = c_W (Z_L / Z_W) \{1 - \exp[-(DA_M t) / (V_L L_M)]\}$$
 (2-17)

式中 c_L ——化合物在膜内有机溶剂中的浓度；

c_W ——化合物在水环境中的浓度；

Z_L 、 Z_W ——溶剂和水的逸度， $\text{mol} \cdot \text{Pa} / \text{m}^3$ ；

t ——时间，s；

D ——扩散度， $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

A_M ——膜的表面积， m^2 ；

L_M ——膜的厚度，m；

V_L ——亲脂溶剂的体积， m^3 。

显然，当暴露时间足够长时， $c_L = c_W (Z_L / Z_W) = c_L(\text{max})$ 为常数，膜内化合物浓度达到稳态平衡。式(2-1) 中的各参数，可与机理相似的水生生物富集双区一级动力学模型中的吸收、消除速率常数 K_1 和 K_2 建立联系：

$$c_L = c_W K_1 / K_2 [1 - \exp(-K_2 t)]$$
 (2-18)

从公式(2-1)、公式(2-2) 中可以看出， $K_1=Z_L$ ， $K_2=DA_M/(V_L L_M)$ 。在达到富集平衡后，将实验测定的 c_L 、 c_W 及 t 值对公式(2-18) 进行非线性拟合，可得到 K_1/K_2 和 K_2 值，因为 A_M 、 L_M 和 V_L 均为实测值，所以可以求出扩散度 D 。

Johnson 利用此模型描述 Aroclor-1248（一种商品 PCB）在泉水中的富集动力学，发现该化合物在 32 天内的富集呈明显线性，但因富集数据在暴露期内尚未达到稳态平衡（经计算，如要达到平衡值的 99% 至少需要 4.2 年，即 1516 天），所以拟合误差相当大。

② Gale 模型 考虑到 Huckins 数学模型近似处理较多，不能很好反映 SPMD 对有机污染物的吸收富集动力学过程，Gale 于 1998 年提出一个新的三层模型，用于模拟 SPMD 的吸收过程。该三层模型将 SPMD 富集疏水性有机污染物过程分为湍流混合、扩散以及分配过程，如图 2.4 所示，模型认为通过分配达到平衡的速率比任何一个扩散步骤都要快得多，并可被忽略。

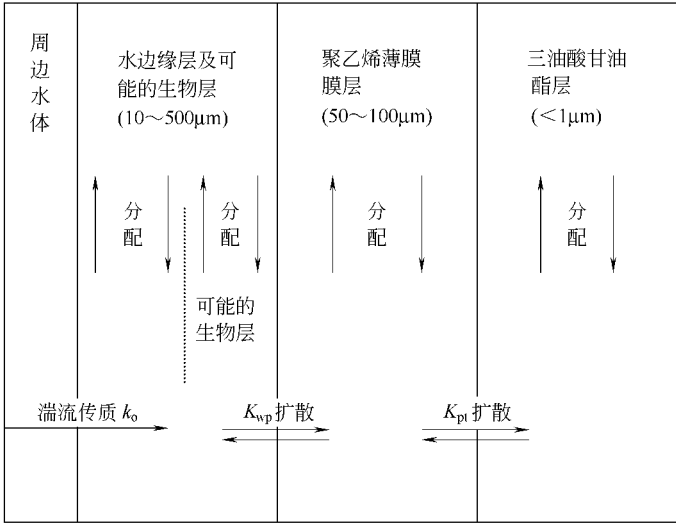


图 2.4 Gale 三层模型示意图

- 这样富集过程被简化为以下三个步骤：
- 溶解性有机物通过湍流从大体积水相进入 SPMD 周围的水生扩散层中；
 - 扩散通过水生扩散层进入 SPMD 表面的聚乙烯薄膜层分配达到平衡；
 - 扩散通过聚合膜层，并在聚合膜和三油酸甘油酯间也达到分配平衡。
- 比起 Huckins 的一层数学模型只考虑有机污染物直接扩散进入聚合膜，

三层模型综合考虑了污染物从周边水相到水边缘层，水边缘层到膜，膜到三油酸甘油酯三个过程，因而更为准确。

近年来，Huckins 等开始研究在 SPMD 中内封标准渗透物质，因为 SPMD 的富集吸收过程是遵循费克的吸收第一定律，SPMD 内的标准渗透物质衰减曲线应该与 SPMD 对水环境中的标准渗透物质的吸收曲线相对应。这样就可以用标准渗透物质来研究环境中一些与其物理化学性质相似的有机污染物被 SPMD 吸收富集的动力学过程。

但是，在缺乏标准渗透物质的时候，必须选择适当的数学模型用于水中有机污染物浓度的计算。由于三层模型过于复杂并且常常缺少 k_o 、 K_{wp} 、 K_{pt} （周边水相到水边缘层、水边缘层到膜、膜到三油酸甘油酯各自的传质系数）等数据，因此一般进行研究工作时很难运用 Gale 模型进行计算。

综合比较上述各种模型的优缺点后，目前 SPMD 用于实际水体采样时普遍还是采用了 Huckins 的一层数学模型，并且一般利用公式(2-13)和公式(2-14)进行污染物在水体中平均浓度的估算。

2.2.1.4 SPMD 的外部装置结构介绍

SPMD 的研究方向之一就是要加强其在实际环境中的应用，而不仅仅是拘泥于实验室内的理论研究。由前文描述可以发现，SPMD 在整个采样分析过程中都应该保持其膜管表面积与内容脂体积比值不变，一旦三油酸甘油酯发生泄漏而导致该值发生改变，则这个分析数据将不再可靠，更不能用于与其他实验结果的比较，因此在实际水体或沉积物等环境中采样时，保证 SPMD 不受到破坏和损伤，同时能和水或者大气等环境介质充分接触，则必须设计一个合理的 SPMD 外部固定装置。在比较了几种被采用过的 SPMD 固定装置之后，总结出几条设计固定装置时应该遵循的原则：

- 无论是选用金属或是其他材料，制作时都应该避免使用润滑油或引入其他杂质；
- 尽可能少的使用塑料成分（聚四氟乙烯除外），因为塑料上可能会存在残留有机物，而且有可能吸附水体中待测的目标化合物而与 SPMD 发生竞争；
- 如果采样器在水环境中应用，则设计上应尽可能降低低密度聚乙烯膜与装置之间的摩擦，同时保证水流能与 Triolein-SPMD 膜进行充分接触；
- 当 Triolein-SPMD 膜被装在固定装置之后，SPMD 膜中含有三油酸甘油酯的部分不能与装置的器壁发生接触，膜管可以设计成“Z”形环绕而避免发生自我粘连；
- 如果目标化合物会发生光解作用，则还应该在装置上外加一个避光设备；

- 为了避免流速或流量过大可能造成的样品丢失，装置必须非常牢固，同时能简便的固定在采样位置上；
- 如果 SPMD 要采集沉积物间隙水中的目标化合物，则固定装置的设计上应考虑如何避免底泥淤塞的问题。

根据上述原则，在比较了不锈钢、PVC、有机玻璃等几种材料的优缺点之后（见表 2.2），研究人员决定采用不锈钢来制作固定装置。

表 2.2 几种材料的性能比较

材料名称	主要性能	价格	可加工程度
不锈钢	耐腐蚀性强、不生锈、坚固、不易被氧化	较高	易于加工
聚氯乙烯(PVC)	耐腐蚀性差、会发生老化现象、易吸附有机化合物	低	不易
有机玻璃	耐腐蚀性一般、易被有机溶剂溶解，黏合而成的装置无法在水体中停留过长时间	高	较易

本项目设计的 SPMD 采样器装置的外部支撑结构即固定装置采用圆柱体框架，高 25cm，直径 20cm，内竖 10 根相对应的不锈钢柱，柱直径 0.5cm，用于缠绕低密度聚乙烯膜管。最外圈用不锈钢网围住，以防止采样时 SPMD 遭到石块或鱼蟹侵袭而破损（见图 2.5）。

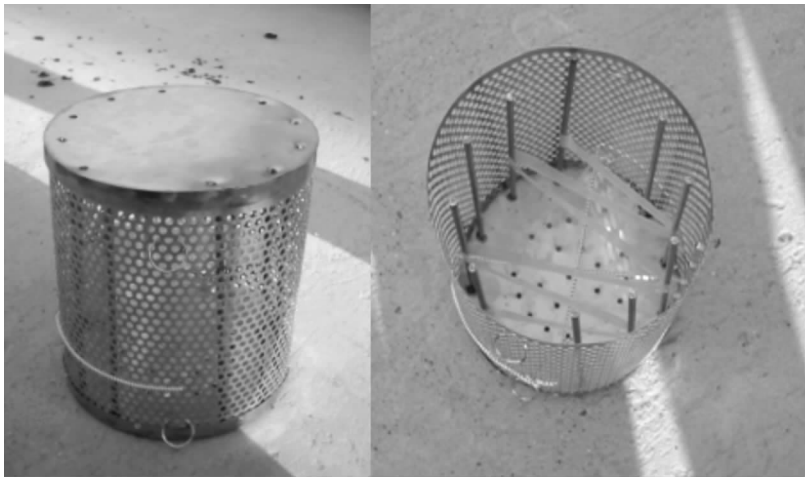


图 2.5 SPMD 固定装置外观图

2.2.2 半透膜被动采样器的应用

2.2.2.1 SPMD 的制作

（1）低密度聚乙烯膜管的前处理程序 该处理程序整理来自 EST Lab 所公布的“制作 SPMD 所需低密度聚乙烯膜管的前处理标准操作规程”

(Environmental Sampling Technologies, EST, ‘Standard Operating Procedure of Preparation of Semipermeable Polyethylene Membrane of Manufacture into SPMDs’).

所有待用的低密度聚乙烯膜管都需要先用正己烷浸泡处理3天,每24h需更换一次新的正己烷,以充分去除膜管上的聚乙烯蜡、污染物以及一些添加剂如BHT、Isonox129、Irganox1076等其他物质。具体方法如下:将低密度聚乙烯膜管放入玻璃容器中,以每厘米膜管(2.5cm宽):2.2mL正己烷的比例加入正己烷透析。在膜管的顶部压一个洁净的玻璃平板或类似的重物,确保所有的膜管都能完全浸入正己烷中,给玻璃容器加上盖子或用铝箔密封,尽量减少正己烷的挥发和防止空气中颗粒物的污染。浸泡完毕之后,取出时需清洗双手或佩戴干净手套,用镊子将膜管取出,用手指将其捻开并固定于干净的悬挂架上,用装有正己烷的清洗瓶冲洗膜管的外侧和内侧。最后将膜管在空气中充分晾干。

(2) SPMD的制作过程 从SPMD的外观图可以看出,它的制作是比较简单的,大致步骤如下:按照Standard SPMD的膜管表面积与内容酯体积比值,量取符合实验长度要求的低密度聚乙烯膜管,剪切时必须在所要求的长度上再加上两端封口所需的长度(例如2~3cm,该段长度不记入膜管表面积与内容酯体积比值)。首先用塑料热封仪热封膜管的一头,然后按比例取一定质量的三油酸甘油酯装入LDPE膜管中,用洁净光滑的软塑料瓶压着膜管轻轻的来回滚动几次,赶出管内的气泡,使三油酸甘油酯在管内达到分布均匀。由于三油酸甘油酯在常温下是液态,具有很大的黏性,因此在吸取时应尽量注意不要让过多的三油酸甘油酯吸附在移液管壁或其他取样仪器壁上。最后,在尽量避免引入气泡的条件下将另一边端口热封。每个端口应至少封三道口,也可将端口封成一个环扣,便于将其安装于固定装置上。

(3) SPMD制作过程的注意事项 由于SPMD内装的中性类脂——三油酸甘油酯对于亲脂性有机化合物具有极强的富集能力,因此必须将其密闭保存于-4℃的冰箱中,同时为了避免在制作过程中带入人为污染,操作前必须洗净双手,并且禁止使用洗手液等含添加剂的清洁用品,最好戴上干净的手套,以避免可能带有的油脂类物质污染低密度聚乙烯膜管。所有的操作都必须在洁净工作台上完成,如果条件允许,最好在工作台上安装一个活性炭空气净化器,以去除空气中可能含有的气相亲脂性有机化合物。整个制作过程中所使用的工具和装置都必须是干净且不含任何干扰物质的,以免引起污染。SPMD制作完成之后应立即用铝箔包裹,装入密闭金属罐中,置于一20℃的冰箱中保存。

2.2.2.2 SPMD 的布点及后处理

图 2.6 显示了从 SPMD 现场布样到最终色谱检测的整个分析流程，下面将分别介绍。

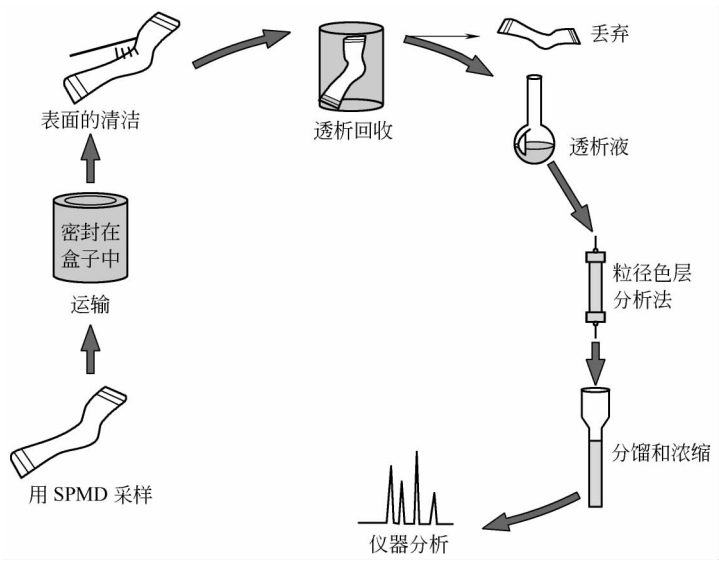


图 2.6 SPMD 现场布样和回收分析流程图

(1) SPMD 现场布样的注意事项 由于三油酸甘油酯能富集很多液相和气相的憎水性有机化合物，因此在操作过程中必须十分谨慎以避免由于疏忽而导致最终的实验结果发生偏差。SPMD 能应用于监测各种水环境（例如湿地、湖泊、大江大河、海洋等）中的有机污染物，但是无论在哪种水环境中进行 SPMD 的现场布样，都必须注意下列事项：

① 在进行布样及样品回收之前都必须检查采样点是否有气相有机污染物的污染源，包括发动机、石油、柏油、汽油、柴油、油漆、各种化学溶剂、香烟的烟雾、沥青路面等，尽量仔细地记录每个采样点的具体情况。

② 应该注意到在一些采样点，某些目标有机化合物在大气中的含量可能要高于其在水体中的含量，因此，当 SPMD 暴露于空气中，它就开始了对该有机化合物的富集。因此，尽量减少 SPMD 在大气中的暴露时间对于降低实验偏差具有十分重要的意义。

③ 如果采样点水体表面覆盖有油膜或生物膜，SPMD 与它们发生直接接触可能会增加其对目标化合物的富集程度而导致与实际水体中目标化合物

的真实含量发生较大偏差,因此必须在 SPMD 浸入水体之前将油膜或生物膜加以清除。

④ 在 SPMD 的布样过程中,禁止在其附近使用香水、空气清新剂等,因为它们都有可能被 SPMD 富集。

⑤ 回收 SPMD 之后应立即将其放入金属罐密封,将金属罐放入冷冻设备中直至运送到实验室进行分析。

(2) SPMD 保存和运输过程的注意事项 由于 SPMD 的制作以及回收分析通常都在实验室内进行,而采样现场则往往离实验室会有一定的距离,甚至可能是很远的距离,而 SPMD 又是极易富集大气和水体中气态及溶解态的亲脂性有机污染物的,因此,在不可避免的运输途中应该注意下列几点:

① SPMD 在进行野外现场布样之前和样品回收之后,必须保存于 -15°C 的充满纯净氦气或其他惰性气体的密闭金属罐中。有证据表明,SPMD 在 -15°C 条件下保存长达6个月之后,其所富集的挥发性有机污染物没有发生明显的丢失。

② 为了避免 SPMD 富集实验室空气或野外大气中的有机污染物,在 SPMD 的运输过程中必须保证有密闭冷冻设备。可以选用的冷冻剂有很多,比如冰块、干冰、冷冻剂等。

(3) SPMD 回收后的清洁步骤 回收后首先检查膜是否有破损,如果有,则废弃该 SPMD。

在大烧杯中以 200mL 正己烷:1mL 三油酸甘油酯的比例加入正己烷,放入 SPMD 浸泡约 20~30s 后,弃去正己烷;然后将 SPMD 放入干净的搪瓷盘中,分别用自来水和蒸馏水依次漂洗,同时用干净的软刷或无添加剂的脱脂棉轻轻擦拭以去除膜表面的污垢。然后放入装有浓度为 1mol/L 的盐酸溶液中约 30s,以去除可能黏附在 SPMD 表面的金属盐类。然后取出 SPMD,用蒸馏水漂洗去除其表面残留的盐酸溶液,再用丙酮漂洗去除膜表面的残余水分,最后用异丙醇再次漂洗。

清洗完毕后,将 SPMD 放置于经有机溶剂漂洗过的铝箔中,自然晾干,由于丙酮和异丙醇在空气中均易挥发,因此该过程时间极短。然而由于 SPMD 极易富集空气中的有机污染物,故应尽量在洁净工作台进行所有操作,减少 SPMD 对空气中有机污染物的富集。

(4) SPMD 的有机溶剂透析 由于正己烷具有不溶于水、低沸点、易挥发、高脂溶性等特性,被众多研究人员选作用于 SPMD 透析的有机溶剂。本研究进行 SPMD 采样分析时也是采用了高纯度(色谱纯)的正己烷作为

透析溶剂。具体操作步骤如下。

将经过清洗的 SPMD 置于干净的锥形瓶中，按每 1mL 三油酸甘油酯：180mL 色谱纯正己烷的比例进行透析，透析时间为 24h。透析时温度应保持在 18℃，实验证明该温度下透析有机化合物的回收率较高，而且能降低其他酯类成分在正己烷中的溶解。透析过程需避光进行（置于阴暗的容器内或在锥形瓶外包裹铝箔），期间并不需要摇动锥形瓶。

透析完毕之后，将透析液转移入圆底烧瓶中进行旋转蒸发，使体积缩小至约为 5mL，用 0.45μm 有机滤膜进行过滤。这是因为在透析液中可能含有从低密度聚乙烯膜上透析下来的乙烯低聚物（也叫乙烯蜡）和三油酸甘油酯合成中可能存在的油酸及甲基油酸盐，因此在样品进色谱检测前必须用针头滤膜（有机膜）过滤以去除可能含有的颗粒杂质。过滤后液体转移入刻度试管，旋转蒸发至几乎全干，加 1mL 有机溶剂定容，待色谱分析。

(5) 样品色谱分析 在完成上述各步骤之后，样品可以直接用 HPLC、GC 或 GC/MS 进行定性或定量分析。具体分析方法根据被分析物的不同而不同，在后文会有详细叙述。

2.2.2.3 SPMD 在环境研究中的应用

自 20 世纪 90 年代初产生以来，SPMD 已成为环境研究和分析中的有效手段之一，在各种环境介质中广泛应用，包括各种水体、大气、沉积物及其间隙水以及生物样品等。此处只简单介绍其在水体中有机物监测中的应用。

1990 年，Huckins 等首次将 SPMD 用于检测可被生物富集的有机污染物，并在美国和澳大利亚开展了此项研究。Richardson 在澳大利亚将 SPMD 用于海水中的多氯联苯（PCBs）和有机氯农药（OCP）监测，并与 Musseis 的监测结果相比较，表明两者可提供相同水平的有机氯化合物的信息；Huckins 等使用 SPMD 富集测定了水中的有机污染物，推断出 SPMD 中有机污染物浓度与暴露于介质中的有机污染物浓度经近似处理后的关系；Petty 应用 SPMD 富集测定了密苏里河水中的 OCP 残留；Peven 等利用 SPMD 富集测定了水体中的多环芳烃（PAHs）、PCBs 和 OCP；Hofelt 等制作了一种膜更薄、表面积更大、富集效果更佳的 SPMD，并测定了海港水体中的 PCBs 和 OCP。王毅使用 Triolein-SPMD 采集淮河信阳和淮南断面水样，测定了采样器中 PCBs、PAHs、取代苯等污染物的浓度，并根据酯水分配平衡理论，进一步估算出目标污染物在水中的平均浓度。实验证明，Triolein-SPMD 技术可用于水中 PCBs、PAHs、取代苯等有毒有机污染物的采样和定量分析。

王毅利用固相萃取 (SPE) 和 Triolein-SPMD 两种采样技术监测淮河水中的有毒有机污染物, 测定结果表明, 两种采样方法对 PCBs、PAHs、取代苯 3 类目标污染物的检出种类基本相同; PCBs 和 PAHs 在 SPMD 中的浓度是 SPE 提取、浓缩后的 $10^4 \sim 10^5$ 倍; 两种方法对取代苯和农药的富集浓缩倍数差异较小。污染物的富集倍数增加, 在 Triolein-SPMD 酯中的浓度也增加, 有利于准确地定性定量。根据酯水分配平衡理论, 计算目标污染物在水中的平均浓度, 其结果与 SPE 法的测定结果具有可比性, 证明了 Triolein-SPMD 技术可在优先污染物的监测和控制工作中发挥作用。

SPMD 可监测污水处理流程中的 PCBs、PAHs 和 OCP, 还可用于尾端控制和流程控制。王毅等在某城市污水处理厂各流程布设了 8 个采样点, 用 Triolein-SPMD 采集样品, GC-MS 测定, 共检出 41 种 PCBs 和 3 种 PAHs 化合物。经 SPMD 富集后, PCBs 的浓度可增加 $10^4 \sim 10^5$ 倍, PAHs 的浓度可增加 $10^3 \sim 10^4$ 倍, 显著地提高了检测的准确度。

郑金树将高纯度甘油三油酸酯置于聚乙烯薄膜带式管内制成 SPMD, 分别在澳大利亚和厦门布设点位连续采样, 模拟贻贝体内脂肪, 吸附海水中六六六、DDT 和艾氏剂等, GC-ECD 测定。实验结果表明, SPMD 吸附性能良好, 可替代天然贻贝、蛤、蚝等监测有机污染物, 具有更高的灵敏度, 操作更方便。

马梅等在有机污染较严重的张家口地区洋河到官厅水库流域, 应用溶剂萃取和 Triolein-SPMD 两种采集技术富集水中有机污染物, 然后用 T3 发光菌和 Q67 发光菌进行急性毒性测试, 研究不同样品采集方法对毒性测试结果的影响。结果表明, 用河水样品直接进行发光菌急性毒性测试, 会受到水体中共存物质的干扰, 将毒性掩盖, 表现为刺激发光; 样品经二氯甲烷萃取或 Triolein-SPMD 采集技术富集后再进行急性毒性测试, 发现两个点存在有机污染物毒性, 两种发光菌的检验结果具有较好的相关性。

Sabaliunas 利用半渗透膜装置 (SPMD) 研究了实验室连续供给系统中 8 种不同类农药 (有机氯、合成拟除虫菊酯、二硝基苯胺、酰胺的富集)。经 20 天接触后, 除了酰胺除草剂 (毒草安和草不绿) 未被检出之外, 膜对所有分析物的浓缩因子为 $50000 \sim 120000$ 。用动力学数据和数学模式计算了分析物的摄取率常数, SPMD 酯-水分配系数、平均采样速率和水中农药的浓度。为评价浓缩农药的影响, 将标准生物测定法引入到 SPMD 技术中, 在立陶宛的污染地区进行了 SPMD 现场测定, 结果表明多环芳烃是主要污染物。在生物发光抑制试验中, SPMD 的渗析物都具有很高的毒性。

1995 年 1 月, 中西欧的一次严重水灾导致大量被污染淡水流入北海和斯卡格拉克海峡, 经 SPMD 采样和含盐量分析, 判断被污染水流位于斯卡格拉克海峡的 22~25m 深处, 在该海峡 24m 深处布设两个 SPMD 采样点, 从样品中检测出 PCBs、DDT、氯丹、六氯苯、 α -HCH、 β -HCH (林丹)、狄氏剂等有机氯化合物。

1996~1997 年, Zimmerma 在密西西比河三角洲流域用 SPMD 发现了难降解的有机污染物 (POPs), 如艾氏剂、DDT、DCPA、狄氏剂、氯丹、内氯甲桥萘、七氯、九氯和毒杀芬等, 另外还发现了杀虫剂毒死蜱、硫丹、六六六以及两种低溶性除草剂 Pendimethalin 和氟乐灵, 而这些污染物在公共水面未被发现。

2.2.3 SPMD 在黄河兰州段应用的方法和效果

2.2.3.1 SPMD 在黄河兰州段的应用方法

在实验室制作完 SPMD 之后, 用铝箔包裹好, 置于 -15°C 冰箱中保存。临行前将其与冷冻剂一起密封于保温桶中, 直到放置采样器之前才将其取出, 缠绕在采样装置的不锈钢柱上, 确保膜带之间没有重叠, 再用结实的铁丝将装置的盖子绑牢。

在选定的采样点打入稳固的铁桩, 铁桩打好后才开始准备采样器。采样器一旦准备好了, 必须尽快将其置于水中, 以减少其对大气污染物的富集, 从而减少监测的干扰因素。同样用结实的铁丝将整个采样器固定在铁桩上, 采样器距离水面约为 1m。放置时必须考虑到涨水与退水时水位的差距, 如放置位置过浅, 退水时采样器会暴露在空气中, 富集大气中的污染物, 造成较大误差; 如放置位置过深, 一是会因水深而难以操作, 二是因黄河含沙量大, 采样器底部会堆积过多的泥沙, SPMD 会富集泥沙中的污染物, 也会造成误差。

采样结束后, 将采样器从铁桩上取下, 迅速打开盖子, 小心取出膜带, 分别用铝箔包裹, 然后立即放入有冷冻剂的保温桶中, 密封, 尽快带回实验室进行上文所述的处理程序。如果收回的膜带太过肮脏或表面有太多的附着物, 则可先用脱脂棉沾蒸馏水快速小心擦拭, 然后再用铝箔包裹。

布样和收样过程都要尽量迅速, 操作者必须戴干净的手套, 细心进行操作, 避免造成膜带的刮伤、损坏等。富集后的膜带必须单独用干净的铝箔包裹, 不能混合存放。

2.2.3.2 SPMD 在黄河兰州段的应用效果

在 2004 年 7 月和 11 月, 研究人员用 SPE 和 SPMD 两种采样方法, 两次对黄河兰州段的 11 个采样点进行采样, 采样时间均为 5 天或 6 天。两种

采样方法所得的数据范围比较见表 2.3。两种采样方法检测出的污染物种类基本相同，但 SPMD 技术对目标污染物有较强的富集能力。两次采样期间，SPMD 对 PAHs 的富集倍数均为 $10^4 \sim 10^5$ ，而对 NP 和 NPnEOs 的富集倍数均为 $10^2 \sim 10^3$ 。如此强的富集能力使得后续的定量检测分析变得相对容易和更加准确，并能使水体中一些痕量污染物通过富集达到检测限，这是 SPE 技术所不能比拟的。而比较水样中污染物的瞬时浓度和根据 SPMD 数学模型推算出的平均浓度，发现数据都在一个数量级上，且相关性较高，证明了 SPMD 作为一种大流量河流中有机污染物的监测方法是可行且可靠的。

表 2.3 两种采样方法所获得的数据比较/($\mu\text{g/L}$)

采 样 时 间	2004 年 7 月		2004 年 11 月	
化 合 物	PAHs	NP 和 NPnEOs	PAHs	NP 和 NPnEOs
SPE 测得的水中瞬时浓度	0.02~5.22	0.01~1.12	0.05~1.56	0.04~1.24
SPMD 推算出的平均浓度	0.01~5.53	0.01~0.43	0.02~5.59	0.01~0.52
SPMD 富集后所含的浓度	130~86720	8~430	354~184539	4~553
富集倍数	$10^4 \sim 10^5$	$10^2 \sim 10^3$	$10^4 \sim 10^5$	$10^2 \sim 10^3$

2.2.4 实现 SPMD 代替现行随机采样的可行性

2.2.4.1 SPMD 的优点

SPMD 作为一种 20 世纪 90 年代兴起的新型被动采样技术，近十年间在世界范围内得到了广泛的应用和研究。

由于 Triolein-SPMD 构型中半透膜的通透性与生物膜相似，亲脂性污染物从水相进入脂相的过程遵守被动扩散理论，使之模拟水生生物对非极性有机污染物富集行为的能力较强，因而具有了多种优点，简单列举如下：

- ① 进行常规分析时，有些痕量化合物极有可能因为萃取时浓缩倍数不够而难以被检出，而在 SPMD 中因有较长时间富集，可以使得环境中的痕量或超痕量污染物达到常规分析的检出要求。
- ② 克服了传统水样采集方法如液液萃取、固相萃取等显示样本数据为瞬时值，重现性和代表性差的缺点，可以实现长期连续污染物监测，所得数据是时间权重数据，更具有环境整体代表性。
- ③ 由于 SPMD 是模拟了水生生物对化合物富集的全过程，因此具有评价污染物生物有效性的功能，同时装置结构可以进行调节，从而易于实现标准化，数据可比性好。
- ④ 采用生物体监测存在着污染物的转化代谢及净化作用，因此无法真实反映水体中污染物的分布浓度，而在 SPMD 中不存在生物转化、代谢反

应，SPMD 因此避免了这些作用的影响。

⑤ 比常规水样、沉积物样、生物组织样品的分析更加快捷、廉价。如 SPMD 中的己烷样品几乎可以直接进行色谱分析而不需要样品前处理过程。

⑥ 透析膜可以长期暴露于恶劣条件的环境之中（如沉积底泥）而依然有效，有研究表明，在有严重生物淤塞（biofouling）的池塘中暴露 30 天的透析膜仍然保持完整无损，且膜内溶剂仅为正己烷一相而无水相和气泡，可以不经任何净化步骤进行 GC-MS 分析；在污泥中暴露一年后，透析膜中溶剂仅有 8% 损失，显微镜下观察透析膜表面有被细菌侵蚀出的浅洞，但是并未穿透膜材料。

⑦ 用 SPMD 监测水体的另一优点是，可以根据已知水体污染物平均浓度，在断面周围选取主要污水排放口布点监测，从而追踪重点污染物来源，实施有毒有机污染物排放监控计划。

2.2.4.2 SPMD 的缺点

尽管 SPMD 作为一种新型的采样技术具有许多优点，然而，它仍然存在着很多不完善之处，在此也列举如下：

① 与常用的透析袋中己烷等有机溶剂相比，三油酸甘油酯等典型类脂成本较为昂贵。

② 低密度聚乙烯膜带在进行分析测定前需要先净化，以去除一些聚乙烯低聚体（聚乙烯蜡等）、油酸和甲基油酸等干扰物。

③ SPMD 对富集中等或较弱疏水性化合物的能力比较差，因此用其进行环境监测会忽略一些有重要意义的污染物。

④ 实验室内所得动力学数据外推到野外时，必须考虑长期暴露和多种环境因素的影响，其中主要是温度效应和膜上的生物淤塞作用。膜上的生物淤塞可显著降低膜的通透性及采样速率，所得的数据常无法解释；当水环境中温度变化过大而超过某一范围时，膜的通透性就不再符合通常的温度-通透性变化规律。

⑤ 通过数学模型虽可预测天然水体中污染物的浓度，但其结果的准确性和应用性还有待深入研究。

2.2.4.3 未来研究难点及展望

Triolein-SPMD 构型简单，技术优点突出，发展潜力大，在有毒有机污染物环境监测研究中有相当大的应用前景。但随着研究的深入和扩展，该项技术自身和应用中存在的问题逐渐暴露，等待着进一步的研究能够解决这些难题。这些难题包括：

① 以往研究都只集中在评价 SPMD 对高疏水性污染物（如 PAHs、

PCBs等)富集能力方面,而对亲脂性较弱、但具有毒性的有机污染物类型的研究较少,对污染物的适用性难以界定。不过,近两年发展起来的针对极性污染物的POCIS被动采样技术逐渐弥补了这一缺憾。

② 现有的可参考的SPMD对有机污染物的理论富集速率值很少,仅有16种PAHs和一些PCBs异构体的数据,多数有毒有机污染物的理论采样速率值有待补充。

③ 要建立更加完善可靠的数学模型并根据SPMD所富集的有机污染物浓度来预测天然水体中污染物的平均浓度。

④ 实际采样时多种环境因素对SPMD富集有机污染物产生影响,例如温度、流速、采样时间、膜的生物淤塞作用等。以往的研究发现温度效应和生物淤塞作用是主要影响因子,会显著影响膜的通透性和采样速率,从而使数据无法解释。众多研究只能根据具体水温、流速等环境情况做出人为校正,主观性较强,数据可信度下降。

⑤ 现有的实际采样多限于天然水体,且以河流为主,需要在多种水体中验证SPMD的采样效能。例如在湖泊、水库、地下水、海洋等不同种类的天然水体,在人工水处理流程,包括城市给水和污水处理等,均可开展利用SPMD检测有毒有机污染物及其中间转化体的研究。

科学研究中所遇到的困难和问题同时也揭示了该领域内未来的研究发展方向。在进一步研究探讨SPMD能否成为全球范围内监测环境中有毒有机污染物的标准方法的同时,上述关于SPMD的不足也相应地成为了必须解决的问题。除此之外,目前关于SPMD的研究,还应在以下几方面重点突破:

① 努力缩短实现真实分配平衡所需暴露时间,达到与溶剂-水分配系数相应的预富集程度;

② 提高所得数据的可比性,扩充现有数据库,建立装置富集系数DCF与生物富集系数BCF之间的可靠相关经验方程,以适应化合物生物富集预测研究的迫切需要;

③ 将SPMD样品采集和富集技术与生物测试等方法相结合,提高样品采集和富集时的选择性,提高生物毒性测试的专属性,以回答环境有无污染、污染性质及潜在危害程度等问题;

④ 提高SPMD方法的定量化程度以便于推算实验中的重要动力学参数,如化合物在水体中的平均浓度、SPMD中有机溶剂对化合物的富集系数、吸收速率常数以及消除速率常数等;

⑤ 有针对性地开发应用技术,提供更加完善的商品化生物模拟器用于环境监测。

参 考 文 献

- 1 Bergqvist P. A. . Temporal monitoring of organochlorine compounds in sweater by semi-permeable membranes following a flooding episode in Western Europe. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32 (24): 3887~3892
- 2 Chiou C. T. . Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlation with fish bioconcentration factors. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19: 57~62
- 3 Gale R. W. . Three-Compartment Model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (15): 2292~2300
- 4 Hofmans, H. E. . Numerical Modeling of the Exchange Kinetics of Semipermeable Membrane Devices. Masters. University of Utrecht, Netherlands Institute for Sea Research, AB Den Burg, The Netherlands. 1998
- 5 Huckins J. N. , Tubergen M. W. , Manuweera G. . K. . Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration factor. *Chemosphere*, 1990, 20 (5): 33~52
- 6 Huckins J. N. , Manuweera G. . K. , Petty J. D. , et al. . Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27 (12): 2489~2496
- 7 Huckins J. N. , Petty J. D. . et al. . Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science and Technology*, 1997, 33 (21): 3918~3923
- 8 Huckins J. N. , Petty J. D. , Prest H. , et al. . A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. CERC, U. S. Geological Survey. 2000
- 9 Huckins J. N. , Petty J. D. , Lebo J. A. ; Orazio C. E. ; Clark R. C. ; Gibson V. A. SPMD Technology Tutorial, 3rd ed, 2005
- 10 Johnson G. D. . Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25: 697
- 11 Lu Y. B. , Wang Z. J. , Huckins J. . Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquatic Toxicology*, 2002, 60: 139~153
- 12 Sabaliunas D. . Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: A laboratory test and field verification, *Environmental Pollution*, 1997, 96 (2): 195~205
- 13 Sodergren A. , Okal L. . Simulation of interfacial mechanisms with dialysis membranes to study uptake and elimination of persistent pollutants in aquatic organisms. *Verh. Internat. Verein Limnol.* , 1988, 23: 1633~1638
- 14 Zimmerma L. R. . Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semi-permeable membrane devices. *Science Total Environment*, 2000, 248 (2/3): 169~179
- 15 马梅, 王毅, 王子健. 天然水体有毒有机污染物毒性监测样品前处理. *环境科学*, 1999, 20 (6): 80~83
- 16 王毅, 王子健等. 利用 Triolein-半渗透膜采样技术测定淮河水中的有毒有机污染物. *中国环境监测*, 1999a, 15 (4): 8~11
- 17 王毅, 刘季昂等. 半渗透膜采样技术监测城市污水处理流程中的难降解有毒有机污染物. *中国*

- 环境监测, 1999b, 15 (3): 1~4
- 18 王毅, 王子健等. 利用两种采样技术监测淮河水中的有毒有机污染物. 中国环境科学, 2000, 20 (2): 168~172
- 19 张杰. 用半透膜被动采样装置模拟生物监测厦门西海域的多环芳烃. [硕士学位论文], 厦门大学, 2002
- 20 张勇, 林汉华, 潘家辉. 一种新的有机污染物采样装置. 分析化学, 2000, 28 (11): 1434~1438
- 21 郑金树, B. J. Richardson 等. 半透膜渗透吸附装置 (SPMD) 的海洋有机氯农药监测研究. 海洋环境科学, 1999, 18 (1): 19~23

第 3 章 黄河兰州段水环境中多环芳 烃和壬基酚及其聚氧乙烯醚的分布

水资源对于国家和社会的发展、人类生活是必不可少的，尤其是在发展中国家，水资源短缺在某些地区是一个长期的严重问题。水污染、不恰当用水以及水管理不善等，使得水资源形势越发的严峻。

中国现在面临着经济的快速发展，大量的居民用水以及工业和农业用水使得对水资源的需求日益加剧。然而，目前在水质状况及水资源供应方面，还存在着以下一些问题：

- ① 农药、保护农作物的农用化学品的广泛使用；
- ② 填埋和不安全堆放化学废物导致的沉积物和水体污染；
- ③ 持久性含氯杀虫剂、杀真菌剂的使用；
- ④ 工业源污染；
- ⑤ 市政废物和废水污染。

上述问题导致在水资源短缺的情况下，水质也不能达到使用标准。如我国农药的施用量逐年递增，从 1990 年的 73.3 万吨增至 2000 年的 128 万吨用量。2005 年的湖泊水库环境质量状况显示，28 个国控重点湖（库）中，Ⅱ类水质的湖（库）2 个，占 7%；Ⅲ类水质的湖（库）6 个，占 21%；Ⅳ类水质的湖（库）3 个，占 11%；Ⅴ类水质的湖（库）5 个，占 18%；劣Ⅴ类水质湖（库）12 个，占 43%。

为了评价水资源的环境状态，有必要对我国不同湖泊和河流水体进行监测。这样的监测应不只是限于常规的营养物质分析和痕量金属的监测，还需要鉴定和表征一系列有毒有害的有机污染物质，如 PCDD/Fs（多氯代二苯并二噁英/多氯代二苯并呋喃）、PAHs（多环芳烃）、PCBs（多氯联苯）、EDCs（内分泌干扰物）等。并需要认识到研究这些污染物的生态毒理学效应、环境归趋过程以及最终对人类的影响的重要性和必要性。

3.1 两类污染物在兰州河段存在的基本情况

黄河兰州段地处黄河上游中段甘肃省境内，西起八盘峡大坝，东至靖远县安宁渡水文站，主要流经甘肃省的永靖县、兰州市以及白银市，穿行于峡

谷和川地之间，河长 219.7km，多年平均径流量 315.3 亿立方米。黄河流经兰州市区，是兰州工业生产和居民生活用水的唯一地面水源。然而兰州是以石油化工工业为主的工业城市，大量的工业废水和生活污水排入黄河。兰州和白银两市每年向黄河排放有毒有害的污染物（如 COD、BOD₅、氨氮、挥发酚、镉、汞等）达 46.54 万吨，排放废污水高达 5.1 亿吨。兰州的工厂企业比较集中的分布在西固、七里河、城关三个区。西固区主要分布有大型石油化工企业，如兰州炼油厂、兰州石油化学公司、西固热电厂、维尼纶厂、兰州污水处理厂等。七里河区主要分布有兰州石油化工机器厂、兰州第一毛纺厂、3512 厂、造纸、皮革、钢铁、油漆等工业，东岗提升泵站、油污干管排出口也在该区范围内。一方面，污水流入黄河的特点以油、COD、酚、硫化物、BOD₅、悬浮物、氰化物等含量较高，而在这些污染物中又以油的浓度最高。另一方面，黄河兰州段两岸工业集中、交通发达，工厂废气和汽车尾气也是一些污染物如 PAHs 的重要来源之一。

因此，本研究选择黄河上游的排污集中区兰州段作为重点河段，并根据黄河兰州段水资源功能区的划分，选择兰州下游水源保护区作为目标河段，选择与人群健康效应密切相关的三致物质（多环芳烃）和环境激素类物质（壬基酚类）作为该河段的典型特征污染物，研究污染物在不同水文水利条件下的迁移转化特性与规律，揭示典型污染物在水-悬浮颗粒物，水-沉积物等界面的扩散传质过程，为黄河流域水资源的可持续利用奠定基础。

3.1.1 黄河兰州段沿河排污状况

兰州河段是排污密集区，河段两岸分布有炼油、化工、制药、纺织、热电、造纸、冶金、机械制造等多种工业企业，各类排污口百余个，年入黄河废污水量达 5.0 亿立方米，以有机污染最为严重。

以黄河流经市区的兰州段，西起八盘峡，东至什川桥的 83km 河段为研究目标河段，兰州市绝大多数的排污企业及排污口都集中在该 83km 范围之内。沿河调查了排污口情况，共计发现大型排污口 44 个，具体位置如图 3.1 所示，列于表 3.1 中。

由表 3.1 可以看出，每年仅兰州段不到 83km 长的河段就向黄河排放污水 24125 万吨。这个统计还不包括许多沿河居民日常废水和小排污口的排入。在目前每年黄河平均径流量减少的情况下，污染程度就显得尤为严重。

表 3.1 黄河兰州段排污口名称及位置

入河排污口名称	地 点	入河废污水量/(10 ⁴ t/a)
兰州维尼纶厂 1 号排污口	兰州市西固区新城乡	875.3
兰州维尼纶厂 2 号排污口	兰州市西固区新城乡	276.3
兰州维尼纶厂 3 号排污口	兰州市西固区新城乡	545.6
兰州维尼纶厂 4 号排污口	兰州市西固区新城乡	819.3
兰州维尼纶厂 5 号排污口	兰州市西固区新城乡	30.9
兰州煤制气厂排污口	兰州市西固区新城乡	554.8
兰化 302 厂排污口	兰铝厂内钟桥上游 1500m	199.3
兰州铝厂排污口	兰铝厂内钟桥上游 1400m	163.9
钟家河桥排污口	钟家河桥上游 10m	212.6
西沙沟排污口	黄河北岸钟家河桥下游 800m	630.1
兰州西固热电厂排污口	钟家河桥下游 2000m	964.2
西固李家庄(四季村)排污口	钟家河桥下游 2500m	2454.8
兰炼净化厂排污口	兰炼 5 号滩上游 500m	633.9
兰炼排污口	兰炼 5 号滩	169.4
崔家大滩排污口	秀川游乐场旁	397.4
水挂庄排污口	安宁区省党校上游 200m	2418.8
深沟排污口	安宁区韭菜湾	90.2
兰州武警支队排污口	武警支队下游 10m	812.9
金港城桥排污口	金港城桥下	943.6
黄河啤酒厂排污口	距啤酒厂 500m	131.2
保安堡排污口	七里河桥上 400m	115.4
七里河桥排污口	七里河桥上游 150m	27.1
七里河桥排洪沟排污口	七里河桥	1524.5
七里河路口排污口	七里河桥下游 200m	111.0
石碳沟排污口	小西湖公园西侧	1151.7
贡博沟排污口	白马浪上游 500m	44.8
徐家湾排污口	白马浪旁边	83.3
烧盐沟排污口	中山桥下游 1000m	556.9
雷坛河 1 号排污口	雷坛城桥下	165.2
中山桥排污口	中山桥下	218.2
永昌路口排污口	中山桥下游 100m	143.8
兰州市二院排污口	中山桥下游 300m	86.4
黄河谣大酒店排污口	中山桥下游 350m	63.1
庙滩子排洪沟	中山桥下游 400m	130.6
轻工物资大厦排污口	新大桥上游 30m	251.0
新大桥排污口	新大桥下游 10m	356.9
正林瓜子排污口	新大桥下 1.5km	4.0
金昌路口 1 号排污口	新大桥下游 200m	679.3
金昌路口 2 号排污口	新大桥下游 250m	457.9
大沙沟排污口	3512 厂下游 200m	493.8
兰州中药厂、生物研究所排污口	生物所旁	381.5
兰州畜牧研究所排污口	石门沟	90.2
兰州钢厂、皮革厂排污口	包兰桥上游 1500m	349.6
油污干管排污口	包兰桥上游 1400m	3313.8

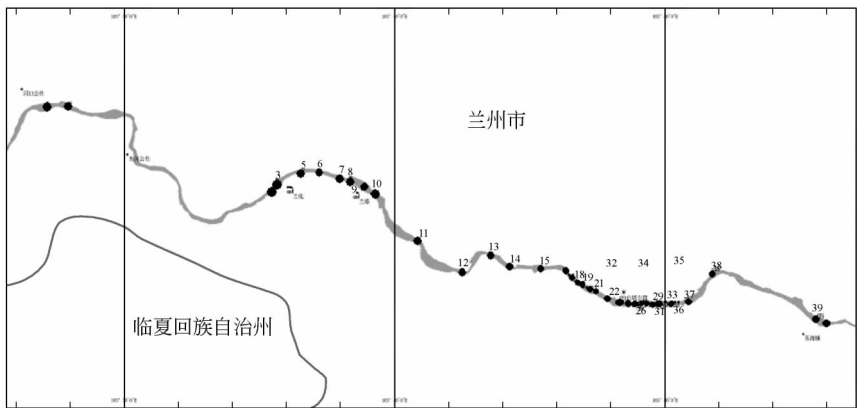


图 3.1 黄河兰州段沿河排污口分布状况

3.1.2 多环芳烃污染

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类由两个或以上苯环组成的碳氢化合物的总称，它们普遍存在于各种环境中。PAHs 通常是由于有机物的不完全燃烧产生的。由于它们具有较低的水中溶解度，中等的蒸气压，高的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 以及能在环境中持久存在等理化性质，导致它们可以在环境中进行长距离的迁移。大部分 PAHs 对生物都有一些不利的影响，如免疫毒性、致癌性和致突变性等，还被证实具有环境内分泌干扰物的作用。因此，PAHs 引起了人们极大的重视，美国环保局提出了将 16 种 PAHs 作为优先控制污染物。有文献报道，未受污染的天然水中，多环芳烃浓度一般为 $0.001\sim0.01\mu\text{g/L}$ ，地表水中的多环芳烃主要来源于人工排放的污水中。

世界各国的专家学者对多环芳烃的污染有充分的重视，已有许多研究对水环境中多环芳烃的污染进行了表征和来源分析。水体中的多环芳烃主要来自于石油泄漏、工业排放、市政废水、城市径流、大气沉降等过程。在工业化国家，对主要河流沉积物中的多环芳烃污染现状已建立了很好的数据库，而在我国，河流沉积物中多环芳烃污染现状的数据还比较少，只有中科院广州地球化学研究所对珠江三角洲地区的多环芳烃污染做过系统而深入的研究。对于像黄河这样的大河，对其中有毒有机污染物如多环芳烃的环境调查工作有着深远的意义，有助于摸清环境污染状况，弥补常规监测的不足，并可为政府有关部门全面掌握环境质量、进行环境管理和决策提供有用资料。

3.1.2.1 实验部分

(1) 仪器与试剂 Waters 1525 高效液相色谱, Waters 2475 荧光检测器, Waters 2486 紫外检测器, Waters 反相柱 (Waters, 5C₁₈-MS-II, 4.6mm×250mm); 旋转蒸发仪 (RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂); 离心机 (LGR10-4.2, 北京医用离心机厂); Waters OasisTM HLB 固相萃取柱。

正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙腈均为色谱纯; PAHs 标样 (百灵威化学技术有限公司); 氧化铝和中性硅胶 (100~200 目), 于 150℃ 烘 4h, 无水硫酸钠 (分析纯) 于 450℃ 烘 8h 备用。

(2) 样品采集 2004 年 11 月, 沿黄河兰州段, 从上游到下游共选取 11 个采样点 (如图 3.2 所示), 各采样点的经纬度用 GPS 定位, 列于表 3.2。每个采样点取 3L 水样以及 1kg 表层沉积物 (0~20cm)。采样期间该河段河流基本参数如下。平均水温: 10℃; 悬浮物平均含量: 0.291g/L; pH 值: 8.40; DO 值: 8.68mg/L; 平均流量: 1120m³/s。

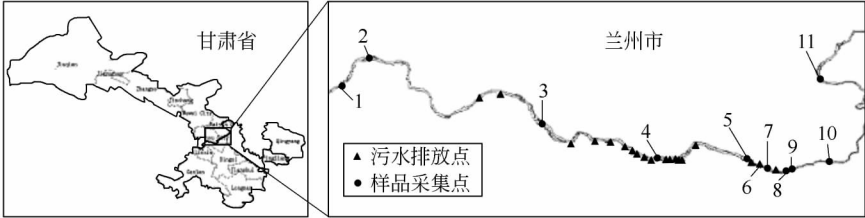


图 3.2 黄河兰州段采样点地图

表 3.2 采样点 GPS 定位

采样点	经纬度		采样点	经纬度	
S1	N36°08′40.0″	E103°25′16.0″	S7	N36°03′11.4″	E103°56′01.1″
S2	N36°10′24.0″	E103°27′22.2″	S8	N36°03′11.8″	E103°56′26.2″
S3	N36°06′08.4″	E103°40′19.2″	S9	N36°03′09.5″	E103°56′49.5″
S4	N36°03′50.1″	E103°48′54.6″	S10	N36°03′26.8″	E103°59′03.6″
S5	N36°03′21.0″	E103°55′42.4″	S11	N36°09′13.7″	E103°59′36.5″
S6	N36°03′09.3″	E103°55′48.3″			

(3) 样品的处理 对水样进行离心。取上清液作为待分析的水样品, 底层固体作为悬浮物样品。从上清液中取 1L 水样品进固相萃取柱。固相萃取柱先用 2mL 甲醇/二氯甲烷 (1/1, V/V) 润洗, 1mL 甲醇活化, 1mL 超纯水平衡; 水样上样速度为 8~10mL/min; 用 2mL 甲醇/超纯水 (1/20, V/V) 净化, 抽干后用 5mL 二氯甲烷洗脱, 洗脱液在 40℃ 旋转蒸发至几乎干, 用甲醇定容至 1mL, 0.45μm 有机滤膜过滤, 准备 HPLC 分析。

悬浮物和表层沉积物样品冷冻干燥，称取 2g 样品用二氯甲烷索氏提取 24h。提取液在 40℃ 旋转蒸发至剩下 2mL，使用硅胶柱净化。在直径为 1.0cm、长 30cm 的玻璃柱中湿法填入氧化铝和中性硅胶（2g+6g），并在顶层填高度为 1cm 的无水硫酸钠。依次用以下三种溶剂对硅胶柱进行洗脱：①正己烷 15mL；②二氯甲烷/正己烷（3/7，V/V）75mL；③二氯甲烷 20mL。其中 PAHs 集中在步骤②的洗脱液中。将该部分洗脱液用弱氮气吹至 1mL，0.45μm 有机滤膜过滤，准备 HPLC 分析。

（4）样品分析 Waters HPLC 测定 PAHs 条件如下。Waters C₁₈ 反相柱，流动相：乙腈/水（80/20，V/V），等度洗脱，流速：1mL/min。荧光检测器：激发波长为 280nm，发射波长为 355nm。紫外检测器：检测波长为 254nm。进样量为 20μL。定性方法采用已有的 PAHs 标准样品进行标定。16 种 PAHs 的基质加标回收率在 78.5%~91.7%。

3.1.2.2 结果与讨论

（1）PAHs 的含量与分布 各采样点水中、悬浮物和表层沉积物中总 PAHs 浓度如图 3.3 所示。在各个采样点的各种样品中，16 种 PAHs 均有检出。

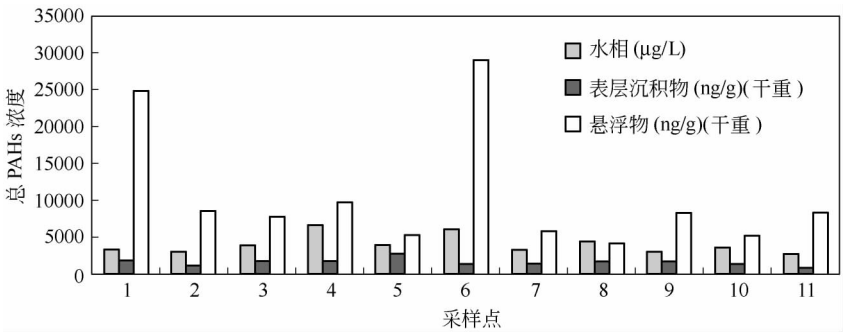


图 3.3 各采样点 PAHs 总含量

图 3.3 给出了不同样品中 16 种 PAHs 的总浓度分布图，其中 PAHs 总浓度范围分别为：水中为 2920~6680ng/L，表层沉积物中为 960~2940ng/g（干重），悬浮物中为 4145~29090ng/g（干重）。由图 3.3 可以看出，水中 PAHs 含量较高的是采样点 S4（6680ng/L）和 S6（6070ng/L）。其中 S4 位于兰州市中心，在城市污水排放口下游；S6 位于兰州炼油厂排污口，是兰州市内最大的排污干管，从此处排放的污水水质较差。从这两点水中检测出较高的 PAHs 浓度，表明该处河水污染较严重。S11（2920ng/L）位于 S10 下游 20km 的地方，监测结果显示此处 PAHs 浓度较上游各点低，表明

了此段河水有一定的水体自净能力。表层沉积物中含量较高的是 S5 (2940ng/g)、S8 (1725ng/g) 和 S9 (1745ng/g)，而下游的表层沉积物中 PAHs 含量较上游低，这可能是沉积物中多环芳烃的生物降解和低分子量 PAHs 的解吸附作用导致的。悬浮物中含量较高的是 S1 (25020ng/g) 和 S6 (29090ng/g)。其中 S1 位于八盘峡水电厂，其上游是湟水河等支流的入河口，带来了一定量的悬浮物和污染物。

(2) PAHs 的组成特征 表 3.3 列出了各种 PAHs 在不同样品中的浓度范围及其平均值，由此可以得到不同 PAHs 在不同样品中所占的比例。其中含量最高的分别如下。水中：蒽（4 环）16%，芴（3 环）10%；表层沉积物：蒽 12%，芘（4 环）12%，蒎（3 环）11%；悬浮物：蒽 19%，芘 19%，苯并 [a] 芘（5 环）15%。由此可见，在水中，由于 PAHs 在水中的溶剂度随着其分子量的增大而降低，低分子量的 PAHs 所占比例较高。其中 2 环的萘由于挥发性较强，在水中含量不高。而在表层沉积物和悬浮物中，都是 4 环的 PAHs 所占比例较高。

表 3.3 各种 PAHs 在不同样品中含量的范围和平均值

PAHs	水/(ng/L)		表层沉积物/(ng/g)(干重)		悬浮物/(ng/g)(干重)	
	范 围	平均值	范 围	平均值	范 围	平均值
NAP	150~1090	333.6	40~345	125.5	75~600	276.8
ACY	90~390	227.3	40~120	85.9	25~240	69.1
ACE	110~380	243.6	30~145	99.1	20~260	85
FL	150~1130	403.6	90~210	143.2	530~1170	946.4
PHE	240~390	282.7	55~830	137.8	210~2655	908.7
AN	100~210	123.6	20~1665	189.6	15~440	117.3
FLU	110~1160	295.5	45~195	77.8	50~4955	654.1
PYR	180~610	288.2	85~290	183.2	225~7530	1944.1
BaA	110~210	138.2	25~35	28.7	100~2685	468.7
CHY	50~1560	591.8	75~385	169.1	195~4845	1956.8
BbF	50~80	66.4	10~35	22.3	115~3620	571.8
BkF	110~150	130.0	25~30	25.9	50~690	257.8
BaP	200~350	228.2	45~260	157.3	540~5695	1830.9
INP	120~140	130.0	25~35	27.8	45~590	156.8
DBA	230~250	236.4	25~85	46.8	95~690	203.2
BPY	290~300	295.5	25~65	57.3	85~785	244.6
ΣPAHs		4014.5		1577.3		10692.1

NAP: 萘, ACY: 芴, ACE: 二氢芴; FL: 芴, PHE: 菲, AN: 蒎, FLU: 荧蒎, PYR: 芘, BaA: 苯并 [a] 蒎, CHY: 蒽, BbF: 苯并 [b] 荧蒎, BkF: 苯并 [k] 荧蒎, BaP: 苯并 [a] 芘, INP: 茚并 [1,2,3-cd] 芘, DBA: 二苯并 [a,h] 蒎, BPY: 苯并 [g,h,i] 芘。

(3) PAHs 的来源分析 一些特殊碳氢化合物的分子比值会被用来将

PAHs 的污染源与其他源（例如高温热解、石油化合物等）区分开。一般来说，有机物高温燃烧产生的 PAHs 表现为低的菲/蒽比值（小于 10），石油来源的多环芳烃表现为较高的菲/蒽比值（大于 15）。荧蒽和芘这对异构体的比值也可以作为一种依据：荧蒽/芘的比值大于 1 是化石燃料燃烧，也就是热解源的表现，这个比值小于 1 的时候，则指示来自石油类化合物的输入。从表 3.4 中的菲/蒽比可以看出，黄河兰州段水相、表层沉积物和悬浮物中 PAHs 来源基本上都是有机物高温燃烧产生的；而从荧蒽/芘的比值可以看出，PAHs 有的来自化石燃料的燃烧，有的则来自石油类化合物的输入。综合来说，黄河兰州段水相、表层沉积物和悬浮物中 PAHs 的来源是燃烧源和石油源混合的结果，显示为混合输入型。

表 3.4 不同样品中菲/蒽比值和荧蒽/芘比值

采样点	菲/蒽			荧蒽/芘		
	水中	表层沉积物	悬浮物	水中	表层沉积物	悬浮物
S1	1.63	1.63	6.03	1.04	0.20	1.70
S2	2.40	2.40	8.75	0.78	0.42	0.08
S3	2.90	1.27	4.13	0.48	0.81	0.11
S4	1.62	2.22	9.88	2.15	0.33	0.10
S5	2.60	0.03	3.20	1.14	0.48	0.05
S6	2.82	1.40	11.33	0.30	0.53	0.12
S7	2.80	2.17	14.00	1.84	0.64	0.06
S8	2.60	1.67	9.11	1.30	0.31	0.62
S9	2.40	11.86	9.41	0.58	0.47	0.23
S10	2.60	1.75	6.10	1.00	0.30	0.28
S11	1.85	2.75	9.46	0.64	0.36	1.24

（4）用生物学阈值评价表层沉积物质量 一般而言，低分子量（2~3 环）PAHs 可呈现显著的急性毒性，而某些高分子量 PAHs 则具有潜在的致癌性。Long 等人在总结前期大量的实地研究的基础上，提出用于确定海洋与河口沉积物中有机污染物的潜在生态风险的效应区间低值（Effects Range Low, ERL，生物有害效应概率<10%）和效应区间中值（Effects Range Median, ERM，生物有害效应概率>50%）。这两者又被视为沉积物质量的生态风险标志水平。借助 ERL 和 ERM 可评估有机污染物的生态风险效应。若污染物浓度<ERL，则极少产生负面生态效应；若污染物浓度在两者之间，则偶尔发生负面生态效应；若污染物浓度>ERM，则经常会出现负面生态效应。将黄河兰州段表层沉积物样品中的 PAHs 与相应的沉积物生态风险标志水平进行比较，结果见表 3.5。从 PAHs 总的含量来说，黄河兰州段表层沉积物的污染不算严重，偶尔会产生负面生态效应。然而从

单一物质来说，在采样点 S5 处蒽的含量较高，可能经常会产生负面生态效应。其他物质在各采样点测得数据均为超过 ERM 值，则偶尔会产生负面效应。

表 3.5 表层沉积物中 PAHs 污染标准/(ng/g)

PAHs	ERL	ERM	黄河兰州段	
			平均值	最大值
NAP	160	2100	125.5	345
ACY	44	640	85.9	120
ACE	16	500	99.1	145
FL	19	540	143.2	210
PHE	240	1500	137.8	830
AN	853	1100	189.6	1665
FLU	600	5100	77.8	195
PYR	665	2600	183.2	290
BaA	261	1600	28.7	35
CHY	384	2800	169.1	385
BbF	NA	NA	22.3	35
BkF	NA	NA	25.9	30
BaP	430	1600	157.3	260
INP	NA	NA	27.8	35
DBA	63.4	260	46.8	85
BPY	NA	NA	57.3	65
ΣPAHs	4000	44792	1577.3	4730

NA：未获得数据。

通过对黄河兰州段水相、表层沉积物和悬浮物中的 PAHs 含量的检测和研究表明，16 种优先控制的 PAHs 均有检出，含量较高的是蒽和芘，且分子量较小的 PAHs 所占的比例较大。来源分析结果显示，黄河兰州段水相、表层沉积物和悬浮物中 PAHs 的来源是燃烧源和石油源混合的结果，显示为混合输入型。用生物学阈值对表层沉积物质量进行评价的结果表明，黄河兰州段表层沉积物的 PAHs 污染不算严重，较少产生负面生态效应。

3.1.3 壬基酚类污染

壬基酚聚氧乙烯醚（NP_nEO）是一种广泛使用的非离子表面活性剂，其小分子中间代谢产物具有持久性、毒性和亲脂性的特点，并被报道有内分泌干扰作用，因此此类化合物的环境行为研究受到了重视。非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚具有对酸碱及氧化剂稳定，不易水解，低毒，易降解，并具有良好的表面活性而得到广泛的应用。近年的研究表明，NP_nEO 的小分子降解产物壬基酚（NP）、壬基酚一乙氧基醚（NP1EO）和壬基酚二乙氧基醚（NP2EO）与其母体相比，较难继续降解，持久地存在于环境中，

在世界范围内水体都检测到它们的污染。这些 NP_nEO 的小分子降解产物还被报道具有较强的生物积累性和毒性，NP 对水生生物的急性毒性浓度在 0.18~5.0mg/L，具有引起鱼变性、乳腺癌胞异常繁殖等内分泌干扰作用。国内有关的研究尚处在起步阶段，需加强对 NP_nEO 及其代谢产物的污染状况调查、环境行为和毒理学研究。

本研究对黄河兰州段 4 个污染源、6 个水环境样品中的 NP_nEO 及其小分子代谢产物的污染状况进行了调查，并对黄河水体自净能力及悬浮颗粒物（SPM）和沉积物的富集能力进行了分析，并与其他国家和地区的相关研究进行了比较。

3.1.3.1 实验部分

（1）实验仪器 Waters 1525 HPLC（Waters 公司，美国），Waters 2475 荧光检测器，Waters W21081N 007 氨基柱（ μ Bondapak 3.9i.d. $\times$ 300mm，Waters 公司，美国），旋转蒸发仪（RE-52AA，上海亚荣生化仪器厂）；冷冻干燥机（ALPHR 1-2 LD，Martin Christ Gefriertrocknun San-lagen GmbH，德国）。

（2）化学试剂与材料 壬基酚（NP，标准品，日本东京化成株式会社），NP_nEO（ $n=1\sim15$ ）、NP1EO、NP2EO、NP3EO（标准品，林纯药工业株式会社，日本）；Waters OasisTM HLB 固相萃取柱（Waters 公司，美国）。

（3）样品采集与保存 污染源的水样采集时间为 2003 年 8 月初；黄河兰州段采样断面（黄河水、SPM、沉积物）样品采集时间为 2003 年 11 月上旬，采用地理信息系统（GPS）定位，采样断面地理位置分布如图 3.4。

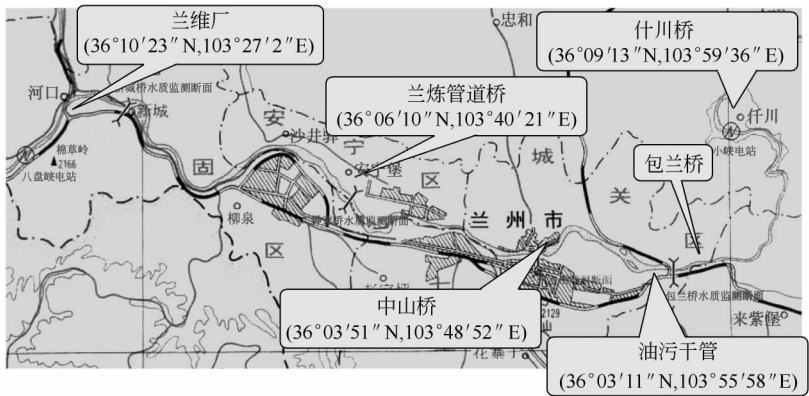


图 3.4 黄河兰州段采样断面地理位置分布

黄河水样品采集后立即进行处理，对于不能立即处理的样品，加入 1% 甲醛在 4℃ 下冷藏保存；SPM、沉积物样品采集后冷冻保存运输，在冷冻干燥机中干燥，干化悬浮颗粒物、沉积物去除杂物，研磨，-20℃ 冷冻保存。

(4) 样品前处理 取 500~1000mL 过 0.45μm 纤维滤膜的水样，用 Waters Oasis™ HLB 固相萃取柱萃取。固相萃取的条件是：用 2mL 甲醇/二氯甲烷 (1/1, V/V) 润洗，1mL 甲醇活化，1mL 超纯水平衡，水样流过滤率为 8~10mL/min，用 2mL 甲醇/超纯水 (1/20, V/V) 净化，抽干后，2mL 甲醇/二氯甲烷 (1/1, V/V) 洗脱。洗脱液用旋转蒸发仪在 -0.2MPa、55~60℃ 水浴旋转蒸发至干，用正己烷定容至 1.0mL，备 HPLC 分析。

SPM、沉积物样品用索氏提取萃取样品中的待测组分。取一定量悬浮颗粒物、沉积物样品，加入 150~200mL 二氯甲烷，在 55~60℃ 水浴下回流 24h，提取液在 40℃ 水浴旋转蒸发至 2~3mL，转移至刻度试管，并用 1~2mL 二氯甲烷润洗 3 次；刻度试管中溶液在 -0.2MPa、55~60℃ 水浴旋转蒸发至干，用正己烷定容至 1.0mL，备 HPLC 分析。

(5) 样品的测定 色谱条件：流动相 A：正己烷/异丙醇 (98/2, VV)，流动相 B：异丙醇/超纯水 (98/2, V/V)，流速为 1.0mL/min。荧光检测器：激发波长：233nm；发射波长：302nm。采用线性梯度洗脱条件，见表 3.6。进样量为 20μL。

表 3.6 线性梯度洗脱条件

时间/min	A/%	B/%	时间/min	A/%	B/%
0	5.0	95	40	65	35
30	50	50	45	50	50
35	70	30	55	5.0	95

3.1.3.2 结果与讨论

(1) 污染源的浓度分析 采用上述分析方法，样品中的 NPnEO 都能达到很好的分离，图 3.5 列举了被调查污染源样品的 HPLC 色谱图。图 3.6 是被调查污染源排放废水中 NP、NPnEO 的浓度柱状图。

从图 3.6 可以看出，在所调查的污染源中，都存在着 NPnEO 的污染，污染源所排放的污水/废水中 NPnEO 的组成、浓度不同，这是由于污水/废水来源不同等原因造成的；NPnEO 在生活污水中浓度低于在工业废水中的浓度，而且工业废水中所含 NPnEO 的 EO 链较长，浓度也较大。从污染源的调查结果来看，黄河兰州段存在着 NP 和 NPnEO 的污染来源，由于污染源长期排放，而 NPnEO 的小分子降解产物较难继续降解，报道表明 NP 在

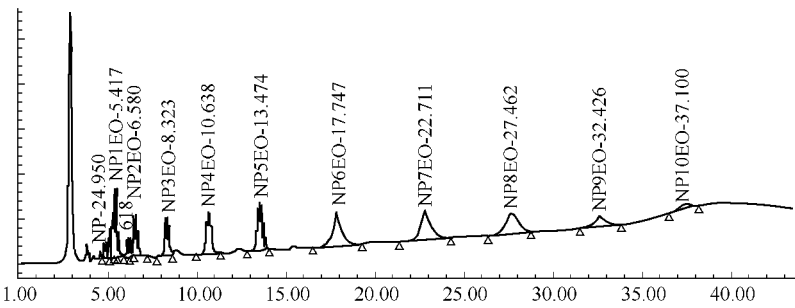


图 3.5 黄河兰州段某污染源实际水样（浓缩 800 倍）的 HPLC 色谱图

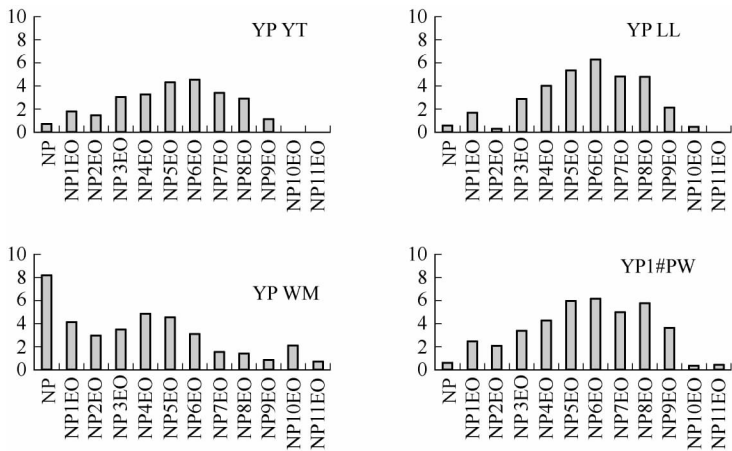


图 3.6 污染源排放废水中 NP、NP_nEO 的浓度图

(注：①浓度单位为 $\mu\text{g/L}$ 。② YP YT 为兰州某生活污水水样；
YP LL 为兰州某厂废水水样；YP WM 为兰州某厂废水水样；
YP 1#PW 为兰州某厂 1# 排污口废水水样)

水体中的半衰期是 30 天，在沉积物中的半衰期是 28~104d，会造成代谢产物的积累，因此，黄河水体、沉积物、悬浮颗粒物中可能会存在着 NP 和 NP_nEO 的污染。

(2) 黄河兰州段各采样断面的浓度分析 在 6 个采样断面中，未检测到 大分子的 NP_nEO ($n>2$)，只检测到了 NP、NP1EO、NP2EO。表 3.7 给出了 NP、NP1EO、NP2EO 在 6 个采样断面各介质中的浓度。

从表 3.7 可以看出，在各采样断面的水体、SPM 和沉积物样品中都检测到了 NP、NP1EO 和 NP2EO，水样中 NP 的浓度在 0.240~2.10 $\mu\text{g/L}$ 之间，NP1EO 的浓度在 0.0600~0.352 $\mu\text{g/L}$ 之间，NP2EO 的浓度在 0.0391~

表 3.7 黄河兰州段各采样断面 NP、NP1EO、NP2EO 的浓度

采样点	介 质	测定污染物			采样点	介 质	测定污染物		
		NP	NP1EO	NP2EO			NP	NP1EO	NP2EO
兰维厂	水/($\mu\text{g/L}$)	0.389	0.257	0.0391	油污干管	水/($\mu\text{g/L}$)	2.10	0.0600	0.259
	SPM/($\mu\text{g/kg}$)	291	33.1	83.6		SPM/($\mu\text{g/kg}$)	556	53.1	152
	沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	101	5.65	17.7		沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	39.1	8.44	11.3
兰炼管道桥	水/($\mu\text{g/L}$)	0.240	0.126	0.0600	包兰桥	水/($\mu\text{g/L}$)	0.639	0.352	0.113
	SPM/($\mu\text{g/kg}$)	865	56.3	145		SPM/($\mu\text{g/kg}$)	245	70.8	114
	沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	59.0	5.53	34.4		沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	87.7	32.5	24.0
中山桥	水/($\mu\text{g/L}$)	0.770	0.228	0.118	什川桥	水/($\mu\text{g/L}$)	0.275	0.118	0.0782
	SPM/($\mu\text{g/kg}$)	430	33.3	103		SPM/($\mu\text{g/kg}$)	122	30.1	57.5
	沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	145	72.0	37.6		沉积物/($\mu\text{g/kg}$)	18.4	9.08	13.5

0.259 $\mu\text{g/L}$ 之间；相应 SPM 中 NP 的浓度在 122~865 $\mu\text{g/kg}$ 之间，NP1EO 的浓度在 30.1~70.8 $\mu\text{g/kg}$ 之间，NP2EO 的浓度在 57.5~152 $\mu\text{g/kg}$ 之间；相应沉积物中 NP 的浓度在 18.4~145 $\mu\text{g/kg}$ 之间，NP1EO 的浓度在 5.65~72.0 $\mu\text{g/kg}$ 之间，NP2EO 的浓度在 11.3~37.6 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

在水环境各介质中 NP、NP1EO、NP2EO 的浓度一般是 $c_{\text{NP}} > c_{\text{NP1EO}}$ ， $c_{\text{NP}} > c_{\text{NP2EO}}$ ，表明 NP 在各环境介质中累积，较难继续降解。污染源排放的污水/废水样品中检测到含有 NP1~11EO，而在污水/废水排放进入水体一段距离后，所采集黄河水样品、SPM 和沉积物样品中未检测到大分子的 NP n EO ($n > 2$)，仅检测到了 NP、NP1EO 和 NP2EO。因此可以认为，大分子的 NP n EO ($n > 2$) 在水体中发生了转化，污染源排放的 NP n EO 在水体中得到了自净，NP n EO 在水体中的自净途径包括生物降解转化及光催化转化等过程。NP、NP1EO 和 NP2EO 作为 NP n EO 的降解中间产物较难继续降解，持久性加强，在水体中长期存在，并吸附在 SPM 和沉积物上。

研究人员计算得到 6 个采样断面沉积物、SPM 与相应水体中污染物质浓度水平的比值，结果见表 3.8。

表 3.8 黄河兰州段不同采样断面 K_d 值

采样点	比 值	测定污染物			采样点	比 值	测定污染物		
		NP	NP1EO	NP2EO			NP	NP1EO	NP2EO
兰维厂	$K_d(\text{沉积物/水})$	260	23	462	油污干管	$K_d(\text{沉积物/水})$	19	133	42
	$K_d(\text{SPM/水})$	748	128	2128		$K_d(\text{SPM/水})$	265	883	587
兰炼管道桥	$K_d(\text{沉积物/水})$	246	40	567	包兰桥	$K_d(\text{沉积物/水})$	138	94	212
	$K_d(\text{SPM/水})$	3604	444	2417		$K_d(\text{SPM/水})$	383	202	1009
中山桥	$K_d(\text{沉积物/水})$	188	316	322	什川桥	$K_d(\text{沉积物/水})$	65	77	167
	$K_d(\text{SPM/水})$	558	145	873		$K_d(\text{SPM/水})$	444	254	744

从表 3.8 可以看出, 黄河兰州段不同采样断面、不同污染物在水/沉积物、水/悬浮颗粒物上的浓度比值差别较大, 受污染物的迁移转化的动态变化影响; 一般而言, K_d (沉积物/水) 和 K_d (SPM/水) 都较大, 说明了此类污染物进入黄河水环境后, 容易吸附在 SPM、沉积物上以吸附态存在; SPM 中的 NP、NP1EO、NP2EO 浓度水平高、 K_d (SPM/水) 较高, 可以看出该类污染物在 SPM 上的吸附是其吸附态存在的主要形式; 而沉积物的分配系数相对 SPM 要小很多, 可能有以下原因: ①SPM 有较大的比表面积, 较高的有机质含量, 与水体的接触也较充分, 接触时间也比较长, 从而使其吸附量要大于沉积物; ②沉积物中的微生物生物降解转化作用强于颗粒物上的。NP、NP1EO、NP2EO 被报道具有内分泌干扰作用, SPM 载带着这些污染物迁移, 扩大了污染范围; 同时, 条件发生变化时, 此类污染物解吸可能引起二次污染, 因此进一步研究吸附在 SPM 上的此类污染物的迁移转化将是一件有意义的工作。

各采样点相同物质在沉积物、SPM、水体中的浓度越小, 则表明它的污染较小, 或其在该采样区域迁移转化、自净能力较强, 从表 3.7 和表 3.8 中可以看出, 市区中的采样点的污染都相对比较严重, 与市区工业废水、生活污水的排放有直接的关系; 什川桥采样断面的污染相对较轻, 原因是什川桥采样断面处于黄河兰州段的下游, 黄河出市区以后, 无新的污染源排入, 通过水体的自净作用能力, 下游什川桥采样断面污染有所减轻。

(3) 黄河兰州段此类污染物污染水平与国际相关报道的比较 表 3.9 和表 3.10 分别列出了国际上一些国家和地区关于此类污染物在地表水和沉积物介质中存在的种类及浓度水平。

表 3.9 地表水中 NPnEO 代谢物浓度/($\mu\text{g/L}$) (Ekelund, 1993)

国家和地区	样品数	NP	NP1EO	NP2EO	NP3EO
加拿大	38	<LOD~0.92	<LOD~7.8	<LOD~10	
英国	69	<0.2~22		<0.6~32	
瑞士	16	0.7~26	2.0~20	0.8~21(8.4)	
西班牙	6	<LOD~644			
日本	24	0.05~1.08	0.04~0.81		
美国	30	<0.11~0.64	<0.06~0.6	<0.07~1.2	<1.6~14.9
德国	16	0.0067~0.134			
中国台湾	5	1.8~10			2.8~25.7

表 3.10 沉积物中的 NPnEO 代谢物浓度/($\mu\text{g/kg}$) (Ekelund, 1993)

国 家	样品数	NP	NP1EO	NP2EO	NP3EO
英国	56	$<0.1\sim1$		$<0.5\sim92$	
美国(河)	30	$2.9\sim2960$	$23\sim175$		
美国(Jamaica 湾)	10	$6.99\sim13700$	$26.4\sim13300$		$<\text{LOD}\sim876$
加拿大	9	$0.1\sim72$	$<\text{LOD}\sim38$		
日本	20	$30\sim13000$	$10\sim3470$		

比较表 3.7、表 3.9 和表 3.10，发现黄河兰州段与上述国家和地区在地表水、沉积物中的此类污染物都主要是 NP、NP1EO 和 NP2EO，少有 NP3EO，没有检测到分子量更大的同系物；上述国家和地区地表水和沉积物中的 NP、NP1EO 和 NP2EO 的浓度水平差异很大；黄河兰州段的水、沉积物中 NP、NP1EO 和 NP2EO 的浓度水平居其间，相对而言属于中等层次的污染；黄河显著的特点是具有高的含沙量，SPM 中的此类污染较严重，其迁移行为值得深入研究。

黄河兰州段污染源中存在着 NP、NPnEO 的污染；黄河水体对 NPnEO 的污染有一定的自净能力；黄河水环境中存在的 NPnEO 污染物主要为小分子代谢产物 NP1EO、NP2EO 及 NP，NP、NP1EO 和 NP2EO 的存在形态有溶解态和吸附态，以吸附态为主；SPM 对 NP、NP1EO 和 NP2EO 的吸附量大于沉积物的吸附量；研究黄河兰州段 SPM 的迁移行为和 NP、NP1EO 和 NP2EO 污染物在 SPM 上的迁移转化行为有重要意义；NP、NP1EO 和 NP2EO 在流经市区的河段污染较严重；初步研究结果与国际上有关研究报道相比，黄河兰州段属于中等层次的污染，但黄河 SPM 上污染浓度水平较高。

3.2 两类污染物在黄河水环境不同相间的分布

除了监测典型有毒有害物质在环境介质中存在的浓度水平和状态外，还需要了解它们在环境介质中的环境化学行为。污染物质进入环境中后，一般有以下几个过程：溶解于液相中、吸附于颗粒物表面、向大气相中挥发、向沉积物相沉降、被生物富集、自身发生降解等。污染物向不同介质分配的过程，决定着污染物在各个介质中存在的浓度水平。因此，有必要对污染物在不同介质间的分配行为进行研究。

3.2.1 多环芳烃在沉积物和间隙水间的分配

3.2.1.1 实验部分

(1) 样品采集 2005 年 7 月，沿黄河兰州段，从上游到下游共选取 14

个采样点 (如图 3.7 所示), 各采集 1kg 表层沉积物 (0~20cm), 存于密封容器中, 带回实验室, -20℃ 保存。

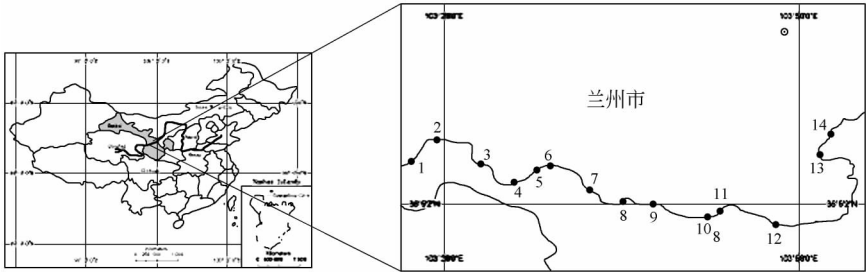


图 3.7 采样点位置分布

(2) 样品的处理 对沉积物样品解冻、离心, 获取间隙水样品。14 个样品中, 有 11 个取得间隙水样品。

对沉积物进行冷冻干燥。称取 2g 样品用二氯甲烷索氏提取 24h。在索氏提取器的接受瓶中加入少量活化的铜粉以脱硫。提取液在 40℃ 旋转蒸发至剩下 2mL, 使用硅胶柱净化。在直径为 1.0cm、长 30cm 的玻璃柱中湿法填入氧化铝和中性硅胶 (2g+6g), 并在顶层填高度为 1cm 的无水硫酸钠。依次用以下三种溶剂对硅胶柱进行洗脱: ①正己烷 15mL; ②二氯甲烷/正己烷 (3/7, V/V) 75mL; ③二氯甲烷 20mL。其中 PAHs 集中在步骤②的洗脱液中。将该部分洗脱液用弱氮气吹至 1mL, 0.45μm 有机滤膜过滤, 准备 GC-MS 分析。

对间隙水样, 测定其体积, 使用二氯甲烷溶液进行液液萃取。对萃取液旋转蒸发, 使用硅胶柱净化。净化步骤同上。用 GC-MS 分析其中的多环芳烃。

沉积物样品的有机质含量用重铬酸钾-硫酸氧化法测定。

(3) 样品分析 配有 Finnigan PolarisQ 质谱的 Finnigan Trace2000 型气相色谱用来分析样品中的多环芳烃。气相色谱使用的硅胶毛细管柱 (J&W Scientific DB5-MS) 为 30m 长, 内径 0.25mm, 膜厚度为 0.25μm。使用选择离子模式 (SIM)。色谱条件为: 载气 (氦气) 流速为 1mL/min; 柱温为程序升温: 70℃ (2min), 以 10℃/min 的速度升到 260℃ (8min), 然后以 5℃/min 的速度升到 300℃, 并保持 5min。进样口和检测器温度分别为 280℃和 300℃。离子源温度为 250℃。电子碰撞能量 (electron impact energy) 设为 70eV。

(4) 质量控制和质量保证 实验过程中每天对仪器进行校准, 对于每种

目标化合物，每天的偏差在 20% 以内。质量控制过程包括方法空白、空白加标、样品加标、样品平行样等。在每次沉积物样品萃取前，加入氘代多环芳烃测定回收率。naphthalene-d₈、acenaphthene-d₁₀、phenanthrene-d₁₀、chrysene-d₁₂ 和 perylene-d₁₂ 的回收率分别为 67.3%，80.3%，89.5%，92.1%和 88.8%。

3.2.1.2 结果与讨论

(1) 沉积物中的多环芳烃 检测结果显示，该河段沉积物重的多环芳烃浓度范围为 464~2621ng/g(干重)，平均值为 1414ng/g(干重) (如图 3.8)。多环芳烃浓度最大值出现在采样点 S12 处 (2621ng/g)，次高点在 S10 处 (2527ng/g)。这与沿河排污口的位置有关。在点 S12 处有着兰州市最大的排污口-油污干管，其中承担着兰州炼油厂和兰州化学工业公司的大部分废水的排放。在点 S10 处，为兰州市中心位置中山桥，在该点有一个直接排放入河的大排污口，其中包含市政废水和工业废水的混合。高浓度的废水的排入导致了相关地点沉积物中污染物浓度的升高。

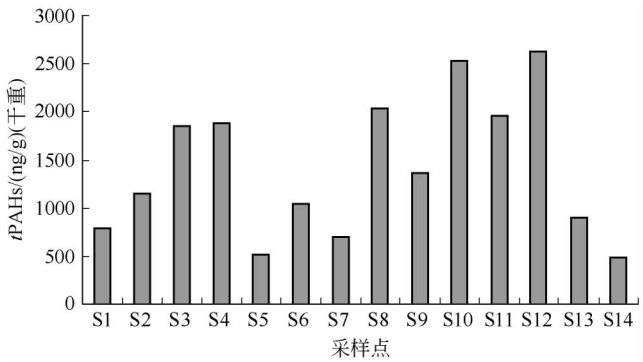


图 3.8 黄河兰州段沉积物中 16 种多环芳烃的总浓度

从图中还可以看出，从点 S12 向后，多环芳烃的浓度逐渐降低，分别到 S13 处的 903ng/g 和 S14 处的 464ng/g 干重的浓度水平。由图 3.1 可以得知，在排污口 S12 后，一直到点 S14，河段为峡谷地段，周围没有污水入河。在这段约 20km 的河段，污染物在河水中有个自净过程，从而使得浓度逐渐降低。

(2) 沉积物中多环芳烃含量与有机质含量的关系 有许多因素可以影响沉积物中多环芳烃的含量，比如化合物的化学性质、沉积物的组成（有机质含量、机械组成）、沉积物沉降模式等。已有很多研究表明，沉积物中有机质含量对有机污染物在沉积物中含量的多少起着重要的作用。

表 3.11 列出采集的 14 个沉积物样品中有机质含量。可以看出，黄河兰州段沉积物中有机质含量范围从 0.08%~0.57%，显示为典型的流速较快的河流环境。在沉积物的有机质含量和多环芳烃总量之间存在一定的线性相关，如图 3.9 所示。图中显示，线性相关系数为 0.57，说明沉积物中的有机质对其中多环芳烃的浓度有一定的控制作用。一定的程度下，有机质含量的增加能有效提高其中多环芳烃的浓度水平。这一方面与多环芳烃的憎水性有关，另一方面和多环芳烃吸附于沉积物后，向其中有机质部分分配的过程有关。

表 3.11 各个采样点沉积物中有机质含量/%

S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
0.08	0.13	0.54	0.16	0.21	0.15	0.16	0.34	0.17	0.57	0.31	0.38	0.20	0.14

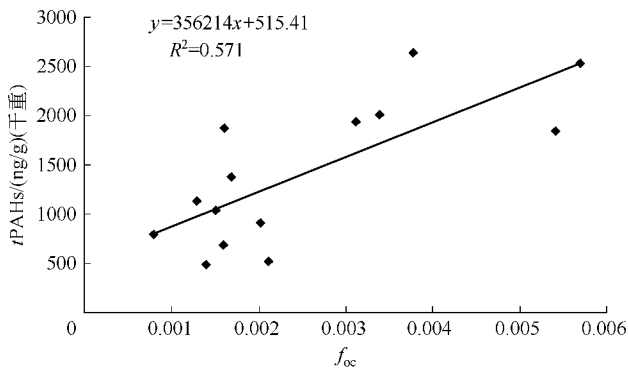


图 3.9 多环芳烃含量和沉积物有机质含量的关系

(3) 沉积物和间隙水中多环芳烃的组成差异 对沉积物和间隙水中多环芳烃浓度的分析结果表明，在同一地点采集的样品中，多环芳烃在沉积物和间隙水中的组成有一定的差异。用常见的分子比值法来比较组成差异，具体使用以下几个特定多环芳烃比例：菲/蒽，荧蒽/芘，苯并[a]蒽/蒽，苯并[a]芘/苯并[b]荧蒽。

分别将沉积物和间隙水中以上几个特定比值作图，如图 3.10 所示。从图中可以看出，沉积物和间隙水中多环芳烃的组成有较大的差异，尤其是高分子量的多环芳烃。在所有的采样点，间隙水中多环芳烃的浓度不依赖于各自多环芳烃的溶解度。虽然低环（2~4 环）多环芳烃的溶解度要比高环的大，但是所有间隙水样品中 5~6 环多环芳烃的含量占总多环芳烃含量的 30%~70%，平均为 49.3%。如茚并[1,2,3-c,d]芘在所有的间隙水中的

浓度都是最高，虽然它的水溶解度近似为零。

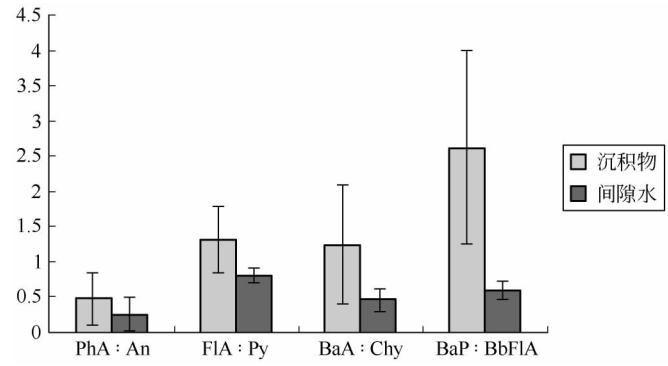


图 3.10 沉积物和间隙水中特定分子比值

(4) 多环芳烃在沉积物和间隙水间的分配 为了解多环芳烃在采样点沉积物中的分配行为，研究人员用有机碳标化分配系数来表示，标化分配系数 (K_{oc}') 用下式来计算：

$$K_d' = c_s / c_{aq}$$
$$K_{oc}' = K_d' / f_{oc}$$

式中， c_s 为固相中浓度， c_{aq} 为液相中浓度， f_{oc} 为沉积物中有机质含量。

16 种多环芳烃的标化分配系数如图 3.11 所示。可以看出，与它们各自的溶解度相比，标化分配系数有一定的差异。对于高分子量的多环芳烃， $\lg K_{ow}$ 和 $\lg K_{oc}'$ 的差异较大。并且随着憎水性的增强，二者之间的相关性也较差。在多环芳烃的 $\lg K_{ow}$ 值小于 5.5 时，二者之间具有较好的线性相关，相关系数达到 0.73，如图 3.12 所示。有研究表明，许多憎水性有机化合物，包括几种多环芳烃的 $\lg K_{oc}$ 值，约比它们的 $\lg K_{ow}$ 值要低 0.2 个 $\lg$ 单位。然而从图 3.11 中发现，除了萘以外，多环芳烃的 $\lg K_{oc}'$ 值都要比 $\lg K_{ow}$ 值

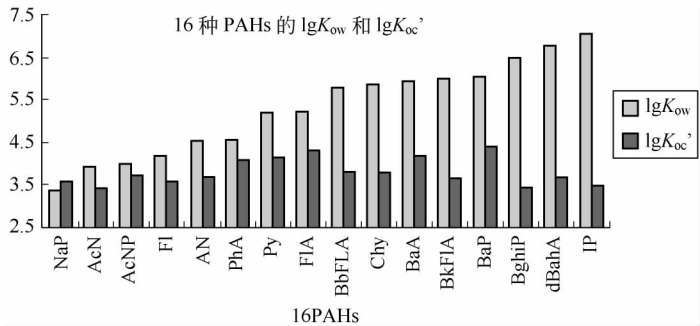


图 3.11 16 种多环芳烃的 $\lg K_{ow}$ 和 $\lg K_{oc}'$ 值 ($n=11$)

要低得多，尤其是对于 5~6 环的多环芳烃。萘具有的易挥发性使它有高的 $\lg K_{oc}$ 值，而高分子量多环芳烃的 $\lg K_{oc}$ 值较低的原因可能是因为其分子比较大，不容易进入沉积物的有机质的孔隙中去。

间隙水和沉积物样品中测定的多环芳烃浓度的不平衡表现为组成的不一致性。Mcgroddy 和 Far-
rington 研究了波士顿港口沉积物中多环芳烃的分配行为，发现测定的间隙水中多环芳烃的浓度比使用两相或三相平衡分配模型计算的结果要低得多。他们将这种现象归结于以下几个原因：①间隙水中多环芳烃更易于生物降解；②在间隙水和沉积物上覆水之间存在交换；③沉积物中只有部分多环芳烃与间隙水发生平衡交换过程。在本研究中，认为还有一个重要的原因，黄河水流湍急，表层沉积物的再悬浮过程对沉积物-间隙水之间多环芳烃的交换也有一定的影响。

3.2.2 壬基酚在黄河兰州段时间和空间分布

3.2.2.1 实验部分

(1) 样品采集 2004 年 7 月和 11 月，分别沿黄河兰州段采集 12 个点的样品，包括水样、悬浮颗粒物和沉积物样品。采样点如图 3.13 所示。7 月和 11 月河水的一些基本数据见表 3.12。水样过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜，存于 1L 玻璃瓶中，加入 1% 的甲醛于 4°C 下保存。滤得的悬浮颗粒物用铝箔包好，放在玻璃瓶中存于 -20°C 。表层沉积物 (0~20cm) 存于玻璃瓶中， -20°C 下保存。

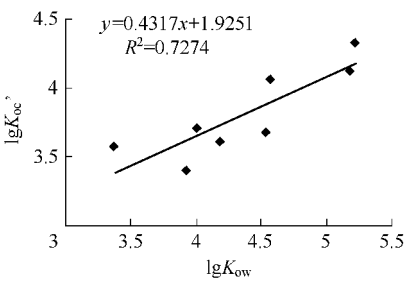


图 3.12 $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_{ow}$ 的相关关系
($\lg K_{ow} < 5.5$)

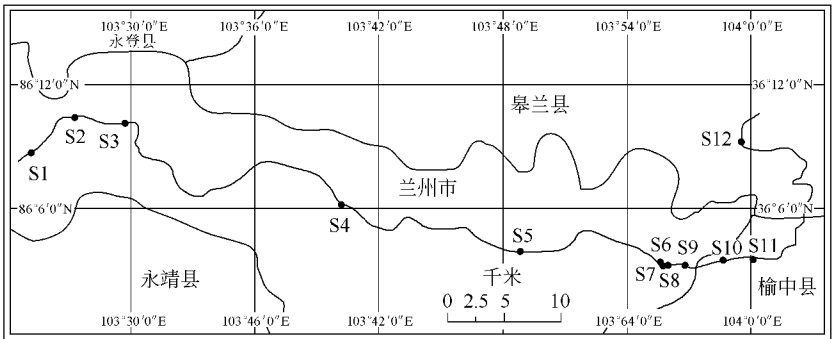


图 3.13 兰州河段采样点分布图

表 3.12 2004 年 7 月和 11 月河水的部分参数

月 份	平均水温/℃	平均含沙量/(g/L)	pH 值	平均溶氧/(mg/L)	平均流量/(m³/s)
7 月	19	0.453	8.65	6.30	877
11 月	10	0.291	8.40	8.68	1120

(2) 样品处理 水样使用固相萃取方法进行样品富集。固相萃取小柱先用 1mL 蒸馏水湿润，再用 1mL 甲醇平衡，将 1L 水样以 10mL/min 的流速流过固相萃取柱。用 2mL 甲醇/水（5：95，V/V）润洗，然后用 5mL 二氯甲烷洗脱。洗脱液用弱氮气流吹干，溶于 1mL 正己烷中，用 HPLC 测定。

沉积物和悬浮颗粒物使用索氏提取法富集其中的待测组分。使用二氯甲烷提取 24h，得到的萃取液在弱氮气流下吹至 1mL 左右，用 Florisil 柱净化。玻璃柱规格为 25cm×1.0cm 内径，装有 5g Florisil 和 1g 无水硫酸钠。样品上样后，先用 50mL 正己烷清洗，然后用 80mL 乙醚：正己烷（1：9，V/V）溶液洗脱得到壬基酚组分。洗脱液浓缩定容，用 HPLC 测定。

沉积物样品中的有机质含量用重铬酸钾-硫酸氧化法测定。

(3) 样品分析 使用的高压液相色谱为 Waters 1525 型 HPLC，配有 Waters 2475 型荧光检测器，和 Waters 氨基柱（μBondapak 3.9mm i.d. × 300mm×5μm）。流动相 A 和 B 分别为正己烷/异丙醇（98/2，V/V）和异丙醇/水（98/2，V/V）。梯度洗脱，10min 内，A 从 95%到 80%，B 从 5%到 20%，流速为 1.0mL/min。荧光检测器的激发和发射波长分别为 233nm 和 302nm。进样量为 20μL。

3.2.2.2 结果与讨论

(1) 壬基酚的空间分布 对该河段沉积物中壬基酚检测结果显示，壬基酚浓度范围为 38.4~86.3ng/g 干重，如图 3.14 所示。从图中可以看出，壬基酚在下游的浓度要高于上游采样点，有 2 个高浓度点出现在 S5 和 S7。从多环芳烃浓度分布情况得知，在这两点多环芳烃的浓度也是最高，主要原因是两个大的排污口引起的。一个是中山桥排污口，排放的污水是市政废水和工业废水的混合物；另一个是油污干管，大量未经处理的工业废水直接入河，造成了严重的污染。从图中还可以看出，虽然采样点 S1 在兰州河段的上游，周围没有排污口，但是壬基酚的浓度仍然比较高。这是由于黄河上游支流潢水河流经青海进入兰州河段，大量的生活和工业污水对污染物浓度升高起到一定的贡献。

从图中还可以看出，从该河段最后一个排污口 S7 之后，壬基酚的浓度有一定程度的降低，但是浓度降低得较少，与多环芳烃的沿河分布有一定的

差别。这与污染物的性质有一定的关系。河流环境中的壬基酚主要是来源于壬基酚聚氧乙烯醚的降解。在水环境里，壬基酚聚氧乙烯醚会很快生物降解或光降解成为其小分子降解产物壬基酚，一般的半衰期为 3~5d，而壬基酚则较为稳定，它的半衰期达到 2~3 个月。因此，壬基酚相对较为稳定，可以随着河流迁移很长距离。

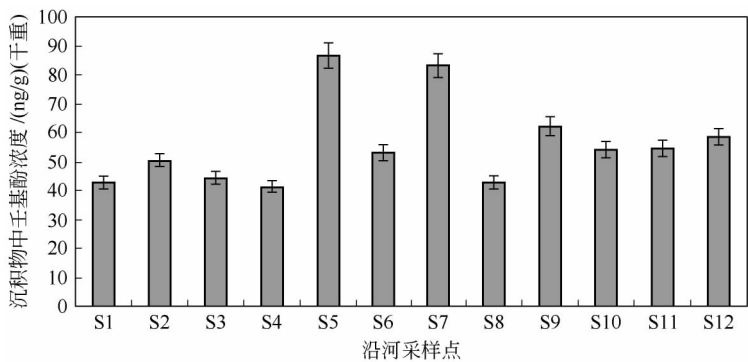


图 3.14 2004 年 7 月壬基酚在黄河流域兰州段沉积物中的分布

(2) 沉积物中壬基酚含量与有机质含量的关系 与许多有机污染物在环境中的分配行为一样，壬基酚在沉积物中的含量与沉积物的有机质含量也有密切的关系。图 3.15 给出了 7 月和 11 月不同季节两者之间的关系。可以看出，有机质含量与壬基酚浓度之间存在一定的相关性，7 月份的相关系数为 0.59，11 月份的相关系数为 0.63。

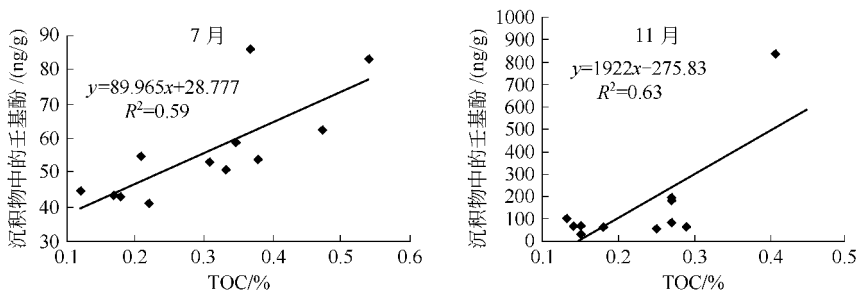


图 3.15 沉积物中壬基酚含量和有机质含量的关系

(3) 壬基酚在不同相中的分配 壬基酚在不同介质中的浓度列于表 3.13。比较 7 月和 11 月的数据可以看出，随着温度的降低，壬基酚在水相中的浓度也降低，7 月份壬基酚的浓度范围为 34.2~599ng/L，而 11 月份为 41.5~376.3ng/L。这与河流中微生物的活动有一定的关系。温度较高

时，河流中微生物活性也较高，相反，温度降低导致微生物活性的降低，因此壬基酚聚氧乙烯醚向壬基酚的转化在温度较低的时候速度会减慢。

表 3.13 壬基酚在黄河兰州段水相、悬浮颗粒物相和沉积物相中的浓度（2004 年）

采样点	水相/(ng/L)		悬浮颗粒物/(ng/g)(干重)		沉积物/(ng/g)(干重)	
	7 月	11 月	7 月	11 月	7 月	11 月
S1	65.4	173	81.4	899.3	42.9	73.5
S2	91.2	48.6	121.3	303.5	50.4	191.5
S3	79.3	56.3	89.3	69.3	44.5	69.9
S4	73.4	41.5	50.1	49.6	41.3	38.9
S5	279.3	113.4	1374.1	519.3	86.3	103.6
S6	108.3	86.2	298.6	192.0	53.2	64.4
S7	599.0	376.3	2467.8	2835.2	83.1	863.0
S8	76.9	76.6	378.4	168.0	42.5	61.2
S9	75.2	56.2	335.6	175.7	62.3	186.0
S10	71.3	47.8	636.4	224.1	54.0	54.6
S11	75.4	79.5	702.0	235.3	54.8	71.2
S12	34.2	61.9	76.1	80.9	58.4	82.4

壬基酚是一类憎水性有机化合物，它的 $\lg K_{ow}$ 值为 4.48。因此，当它进入水环境中后，比较容易吸附于悬浮颗粒物和沉积物上。上表显示，壬基酚在悬浮颗粒物上的浓度范围，7 月份为 50.1~2467.8ng/g(干重)，11 月份为 49.6~2835.2ng/g(干重)。沉积物中，7 月份浓度范围为 41.3~86.3ng/g

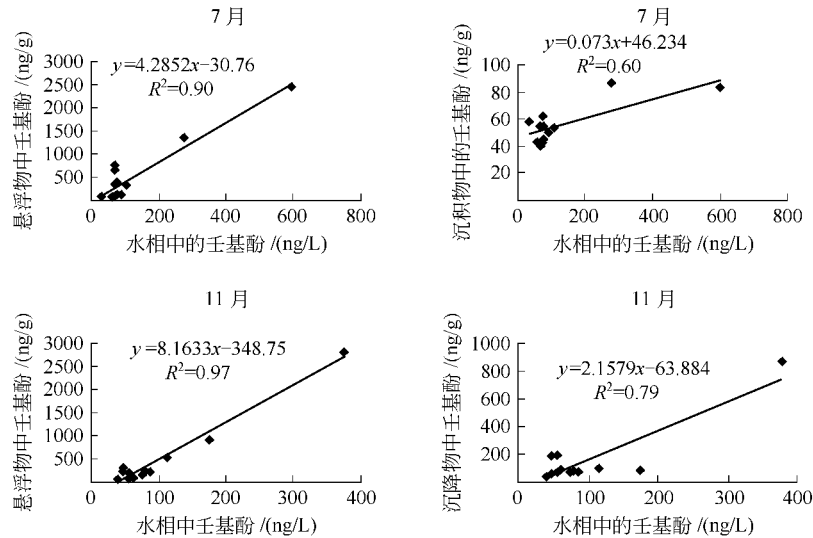


图 3.16 壬基酚在不同介质间的分配

(干重), 11 月份为 $38.9 \sim 863 \text{ ng/g}$ (干重)。总的来说, 壬基酚在大多数悬浮颗粒物样品中的浓度, 7 月份高于 11 月份, 而沉积物样品中的浓度 11 月份要高于 7 月份。

壬基酚在水、悬浮颗粒物和沉积物三相中有相似的空间变化趋势。对所有的采样点计算沉积物/水、悬浮颗粒物/水的比值, 发现它们具有相似的浓度比值, 这可以从它们之间的相关系数看出来, 如图 3.16 所示。可以看出, 悬浮颗粒物/水的相关系数 R^2 值, 7 月份为 0.90, 11 月份为 0.97, 而沉积物/水的相关系数 R^2 值, 7 月份为 0.60, 11 月份为 0.79。

参 考 文 献

- 1 Long E. R., MacDonald D. D., Smith S. L., Calder F. D.. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments. *Environ Manage*, 1995, 19: 81~97
- 2 Ekelund R., et al. Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment. *Environ Pollut*. 1993, 79, 59~61
- 3 Chiou, C. T., Schmedding, D. W., Manes, M.. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 4~10
- 4 Hao, Y. M., Li, C. L., Luo, X. J. 2006. Free and Bound PAHs in a Sediment Core from Nam Van Artificial Lake of Macao. *Environmental Science*. 27, 235~240
- 5 McGroddy S. E., Farrington J. W.. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ Sci Technol.*, 1995, 29, 1542~1550
- 6 郭伟锋. 黄河兰州段沉积物多环芳烃源解析: [硕士学位论文], 天津: 南开大学, 2005

第 4 章 黄河兰州段典型污染物的 迁移转化规律研究

4.1 多环芳烃和壬基酚在天然水体颗粒物上的吸附 行为研究

4.1.1 天然吸附剂对有机污染物的吸附/解吸行为

4.1.1.1 天然吸附剂对有机污染物的吸附行为

天然吸附剂包括天然悬浮颗粒物以及土壤颗粒和沉积物颗粒，它对水体中有机污染物的吸附作用影响着有机化合物的迁移过程和归趋。当人们了解到结构相同的分子①在气相中或②被水分子包围时和③吸附在固体的表面或④被固体晶格包围住的情况下，其行为有很大差异时，就认识了吸附过程的重要性。很明显，对于同样的化合物分子，以水体为载体的迁移和以颗粒物为载体的迁移是完全不同的。另外，只有溶解了的分子才会与其他环境介质，如大气发生有效碰撞。与此相似，由于分子迁移是生物体吸收有机污染物的首要条件，某化合物的生物有效性及生物转化率或它的毒性都受到吸附过程的影响。此外，一些被吸附了的分子不能接触到光，这些分子不再经历直接光分解的过程，而且当存在于固体基质内部时，这些分子与短时间存在的溶液相的光致氧化剂，如 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基，也不会发生接触。最后，因为天然化学物质的水合溶液与固体（颗粒物及沉积物）环境差别很大，如pH值、氧化还原条件等，各种化学反应包括水解或氧化还原反应，都可能以不同的速度在吸收相和溶解相中发生，所以在准确定量其他过程对有机物在环境中的归趋之前，必须了解污染物在水体悬浮颗粒物及沉积物上的吸附行为。

天然吸附剂对有机污染物吸附研究的复杂性首先是因为上述天然吸附剂是多成分组成的不均匀介质，多种成分通过不同的作用过程对目标污染物发生吸附。天然吸附剂吸附有机化合物的组分主要包括：矿物外表面、可膨胀黏土矿、无机成分的微孔、膨胀的和紧密的土壤或沉积物有机质。疏水性有机污染物的吸附程度和主要的吸附机制取决于吸附剂各种组分对污染物吸附的贡献。

从作用过程来看，吸附的驱动力包括焓（结合到表面吸附点位）和熵（溶质在溶液中溶解度低）。有机物与天然吸附剂颗粒物之间的相互作用与焓

有关的驱动力包括：范德华力、静电力、 π 键、氢键、偶极-偶极作用、离子交换和化学吸附。疏水性吸附与上面的作用力不同，主要是熵驱动过程。分子量、分子大小或碳原子数增减、化合物极性升降、水溶性大小，使得这类化合物更易于或难于分配进入固相。如果吸附质-吸附剂之间缺少特定的相互作用力，有机化合物将会以疏水作用被吸附到颗粒物中；而当二者之间存在特殊的相互作用力，吸附剂对有机化合物将会有更强的吸附。

目前，有机化合物在天然吸附剂中的吸着存在着两种主要机理。①分配作用，即在水溶液中，土壤有机质（包括水生生物脂肪以及植物有机质等）对有机化合物的溶解作用，而且在溶质的整个溶解范围内，吸附等温线都是线性的，与表面吸附位无关，不存在竞争吸附，只与有机化合物的溶解度相关，主要靠范德华力，放出的吸附热小。②吸附作用，即在非极性有机溶剂中，土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用或于土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用，是各种化学键力如氢键、离子偶极键、配位键及 π 键作用的结果。其吸附等温线是非线性，并存在着竞争吸附，同时在吸附过程中往往要放出大量热，来补偿反应中熵的损失。其中分子被吸引到一个二维界面上，称为吸附，而分子渗入到一个三维矩阵里时称为吸收。这个相转移过程也可能包括蒸气分子或溶液分子与固相的结合。

恒温条件下，污染物达到吸附稳态时，水相平衡浓度 c_w (mol/kg) 与污染物在固相的浓度 c_s (mol/kg) 之间的关系称为吸附等温线。有机污染物在天然吸附剂上的吸附等温线分为非线性和线性两种类型。随吸附质与吸附剂的相互作用不同而有多种形状的吸附等温线。一般认为，当吸附剂存在活性很高的吸附表面时就会发生线性吸附；而当吸附剂中可利用的吸附点位很有限或者吸附表面具有多种吸附能力时就可能发生非线性吸附。吸附等温线通常有六种类型（见图 4.1）：如图 4.1(a) 所示的线性等温线，斜率不随浓度变化而变化，是在观测的浓度范围内吸附质与吸附剂间的吸引力不变，这说明吸附质与吸附剂之间没有任何特殊的结合机制，吸附质能够在吸附剂界面相和溶液相进行分配。线性等温线适用于在均匀有机相中的分配占主导地位或当强吸附点位处于低浓度，远未达到饱和时的情形。图 4.1(b) 和图 4.1(c) 中的吸附等温线，斜率随着污染物浓度增加而逐渐下降，这是由于随着吸附剂表面被覆盖，可用的吸附点位逐渐减少。这说明在低浓度时吸附剂对吸附质具有较高的亲和力，而随着浓度增加这种亲和力逐渐降低。这种情况发生在当结合位点开始饱和及其他位点对吸附质分子吸引力变化时。当 c_s 浓度达到最大，所有位点均饱和且不再发生其他的吸附过程时视为极端情况，表现的是图 4.1(c) 所示的吸附等温线。图 4.1(b) 和图 4.1(c) 中的吸

附等温线是在研究有机吸附剂（如活性炭）或无机（如黏土材料）表面上的吸附过程时得到的。当然，在土壤或沉积物里，也许不止一种吸附物质存在，因此所有的吸附等温线可能是不同吸附物质的不同类型的吸附等温线的重叠。如果一种吸附剂（如灰、黏土材料）的吸附位点较少，这些吸附位点对吸附质产生很强的吸引力 [图 4.1(c) 所示吸附等温线]，在低浓度情况下这一吸引力在吸附过程中占主导地位，高浓度时分配过程占主导地位（如分配到天然有机物质中，如图 4.1(a) 所示吸附等温线），就可以看到复合等温线 [如图 4.1(b) 或图 4.1(d)]。同样，多种吸附等温线叠加组成一个复合等温线的结果与图 4.1(b) 所示类型的吸附等温线类似。图 4.1(e) 所示的吸附等温线是一个较少遇到的情况，斜率随着污染物浓度增加而下降的程度很低，即使在很高浓度下，吸附剂也能吸附大量的吸附质，这说明吸附质和吸附剂之间存在较强的亲和力。已经吸附的分子会改变吸附剂的性质，导致产生强吸附，这种结果可在阳离子或阴离子表面活性剂作为吸附质的研究中看到。图 4.1(f) 所示的吸附等温线又叫 S 型等温线，斜率最初随着吸附浓度增加而增加，最终逐渐下降而趋于零。这说明在污染物浓度较低时，吸附剂表面对吸附质具有较低的亲和力，只有在加入某种吸附剂后才会对吸附起到促进作用。

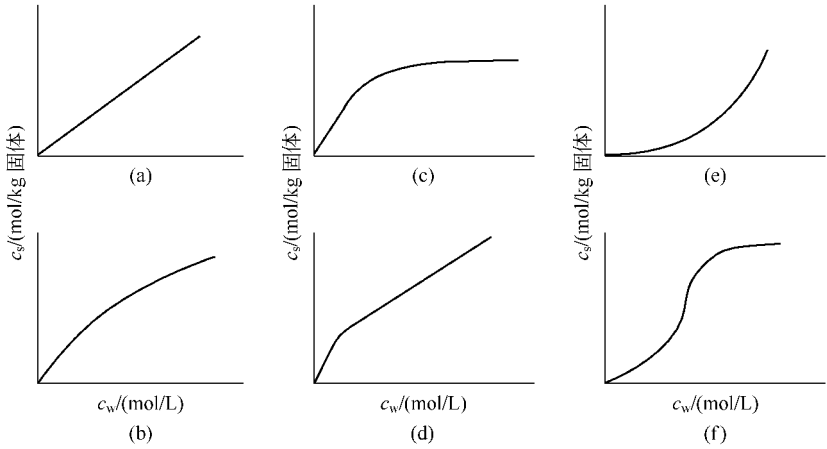


图 4.1 吸附等温线的类型

总之，根据天然吸附剂的本体组成和吸附质的化学性质，多种吸附机制可同时发生，并产生多种不同形状的吸附等温线。人们不可能仅从吸附等温线的形状判断特定的吸附机制，然而，吸附等温线类型及其非线性程度肯定是与一定情况下的主要吸附机制一致的。

4.1.1.2 水体颗粒物对有机污染物的解吸行为

相比于吸附,污染物的解吸更能表现污染物与天然吸附剂的结合状态。如上所述,由于天然吸附剂是高度不均匀的复杂体系,从微观组成看,天然吸附剂主要由三部分组成:有机质、金属氧化物和黏土矿物,而且无论是黏土矿物还是有机质都不是一个均匀的单一成分,所以有机化合物在天然吸附剂上的吸附状态也就不一样。因此一种化合物进入颗粒物相后,其结合状态发生高度分化,会造成其解吸能力的差异,从而导致不同结合状态的污染物的迁移能力、化学反应活性以及生物有效性都产生很大差异。从污染物的解吸能力来看,人们将污染物在天然吸附剂上的存在状态分为3部分:一部分能够在很短的时间内重新释放出来,一部分能重新释放,但需要很长的时间,还有相当部分可能永远也释放不出来。最后一部分被称为持久性残留(persistent residue),所以,从动力学和最终状态来讲,解吸等温线与吸附等温线不能重合,这种现象被称为解吸滞后或不可逆吸附。

造成有机污染物不可逆吸附的原因是天然吸附剂的微观结构。有机质是天然吸附剂吸附有机污染物的主要结构,而有机质是由不同高分子组成的复杂混合物,分子量可从几百分布到几百万。Leboeuf 和 Weber 认为土壤和沉积物中的有机质可能含有至少两个或两个以上性质不同的区域:具有松散及可变形结构、类似于橡胶质的“软碳”;具有紧缩及不可伸缩结构、类似于玻璃质的“硬碳”。在玻璃质有机质中,疏水性有机化合物表现出非线性吸附、慢速率、溶质竞争性吸附与解吸滞后现象;而在橡胶质有机质中,则表现出线性的、快速率的吸附,没有溶质竞争吸附,没有解吸滞后现象。另外,黏土和有机质还存在孔径不一的“孔”,孔径从微米分布到纳米,有的孔径与有机污染物分子大小相似,污染物进入其中,就很难解吸出来。黏土的作用在有机质含量较低时,表现得更明显。如人们在有机质为 0.32%、黏土含量为 39% 的土壤颗粒上,发现分子大小较大的苯并[a]芘比分子大小相对较小的芘和菲的解吸滞后现象明显增高,这是因为苯并[a]芘被滞留在黏土的纳米级微孔中。

4.1.2 多环芳烃在天然吸附剂上的吸附行为

4.1.2.1 多环芳烃在天然吸附剂上的吸附行为研究进展

目前国内外许多学者分别研究了多环芳烃在天然吸附剂(悬浮颗粒物、沉积物、土壤)以及活性炭等其他人工材料上的吸附/解吸行为。

王兆同等以黄浦江沉积物作为悬浮物,研究多环芳烃(菲)在天然水体中悬浮物上的吸附行为,结果表明:菲在黄浦江沉积物上的吸附为多分子层吸附,可用 BET 等温吸附模式拟合,吸附速率较快,吸附平衡时间为

0.5h; 由于使用甲醇作助溶剂, 发现甲醇对菲存在竞争吸附, 随甲醇与菲的比例升高, 菲的吸附量下降。预示了其他有机化合物对多环芳烃在黄浦江沉积物上的竞争吸附作用。膜扩散为菲在黄浦江沉积物上吸附速度的控制步骤, 这些均与菲的分子结构与特性有关。

陈静等研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 对 PAHs 在土壤中吸附行为的影响。结果表明, LAS 改变了 PAHs 在土水体系中的吸附/解吸平衡, 吸附态 LAS 可提高土壤对 PAHs 的吸附, 而溶解态 LAS 则增加了 PAHs 的表观溶解度, 这两种作用的综合结果改变了 PAHs 在土水体系中的吸附系数。

夏星辉等研究了苯并 [a] 芘在黄河水体不同粒径颗粒物上的吸附作用, 结果表明①苯并 [a] 芘在黄河水体颗粒物上的吸附符合表面吸附-分配作用复合模式; ②苯并 [a] 芘在粒径 $d \geq 0.025\text{mm}$ 颗粒物上的吸附以表面吸附为主, 表面吸附对吸附的贡献在 68.7%~82.4% 之间。当苯并 [a] 芘液相平衡浓度为 0~8.87 $\mu\text{g/L}$ 时, 它在粒径 $0.007\text{mm} \leq d < 0.025\text{mm}$ 颗粒物上的吸附以表面吸附作用为主, 当液相平衡浓度大于 8.87 $\mu\text{g/L}$ 时, 吸附以分配作用为主; 苯并 [a] 芘在粒径 $d < 0.007\text{mm}$ 颗粒物上的吸附以分配作用为主; ③苯并 [a] 芘在不同粒径颗粒物上的表面吸附对总吸附的贡献大小顺序为: $(d \geq 0.025\text{mm}) > (0.007\text{mm} \leq d < 0.025\text{mm}) > (d < 0.007\text{mm})$; ④苯并 [a] 芘在不同粒径颗粒物中的分配系数与有机质含量呈线性相关, 其标化分配系数 K_{oc} 约为 $1.26 \times 10^5 \text{ L/kg}$ 。

高彦征等以菲为多环芳烃代表物, 研究了 Pb、Zn、Cu 污染后黑土对多环芳烃的吸附作用。结果表明, 分配作用是黑土吸附菲的主要机制, 无论重金属污染与否, 黑土对菲的吸附等温线均呈线性。实验条件下重金属污染后的黑土对菲的吸附作用明显增强, 且随重金属含量提高, 黑土对菲的吸附系数 (K_d) 和有机碳标化的吸附系数 (K_{oc}) 而增大。由于重金属的“键桥”作用, 黑土吸附菲的平衡溶液中水溶性有机质 (DOM) 浓度降低, 土壤固相有机质含量略有增加 (不超过原有有机质含量的 0.53%)。计算了这部分增加的固相有机质对菲的吸附系数 $K_{Ph/soc}$, 并分析了溶液中 DOM 对土壤吸附菲的影响, 结果表明, 溶液中 DOM 浓度变化及其与菲的结合作用对重金属影响土壤吸附菲的贡献甚微; 而 $K_{Ph/soc}$ 值则比土壤原有有机质对菲的吸附系数 K_d 值大 2~3 个数量级。

梁重山等测定了菲在自然土壤和过氧化氢分级土壤上的吸附-解吸等温线, 并采用线性和 Freundlich 吸附等温线方程拟合。¹³C NMR 谱表明, 随着土壤有机质腐殖化程度的加深, 有机质将含有较多的长链烷烃化合物, 含

氧、氮化合物有所减少,芳香环的数量变化不大。吸附实验结果表明,土壤有机质含量与菲的吸附容量存在一定的线性相关关系,有机质腐殖质化程度较深的样品比原土壤具有更大的吸附容量,其吸附等温线表现出更为明显的非线性,而且具有更明显的解吸滞后现象。这说明土壤中一些结构紧密和含极性官能团较少的有机质是引起菲的非线性吸附过程和解吸滞后现象的主要原因。

何孟长等研究了不同来源7种土壤样品及从中提取的富里酸(HA)对菲的吸附特征。实验结果表明不同来源土壤对菲吸附的Freundlich吸附系数(K_F)不同,其有机碳标化的分配系数(K_{oc})也存在一定的差异。另外,由于不同来源土壤中HA的结构和组成差异明显,土壤HA对疏水性有机污染物的吸附规律也表现出不同的特征。土壤中HA对菲吸附过程的有机碳标化的分配系数(K_{oc})与土壤HA的芳香度具有正相关性。

Kang研究了菲在连续提取的土壤胡敏酸和胡敏素上的吸附行为,所有的吸附等温线都是非线性的,符合Freundlich吸附等温线方程,提取次数越多,非线性程度越高,斜率从0.90(第一次提取胡敏酸)到0.96(第九次提取胡敏酸),而在有机碳含量相对较高的胡敏素上的吸附非线性最低,为0.88。菲在胡敏酸上的吸附系数与其脂肪链饱和度呈正相关,吸附能力与胡敏酸的极性呈负相关。文中指出腐殖质的极性对菲的吸附的影响比其结构更大。

Ewald研究了20多种昆西湾的沉积物样品,有机碳(OC)含量大概高出黑碳(BC)10倍左右,但是菲和芘在BC、尤其是溶解态的BC(低于 $1\mu\text{g/L}$)上的吸附量要大于在OC上的吸附量。因此沉积物中的BC才是决定多环芳烃在沉积物中的吸附、迁移和生物可利用性的主导因素,这个结果也解释了为什么多环芳烃在像软壳蛤等海洋生物中的生物积累低于理论计算值。

Xing研究了萘和菲被土壤同一纵剖面不同深度的胡敏酸吸附的情况。吸附实验表明:萘和菲的吸附等温线都是非线性的,符合Freundlich吸附等温线($S=K_F C^N$),菲的 K_F 值远大于萘,应该是由于二者溶解度的差异。指数 N 对于萘来说在0.87~0.95之间,对于菲在0.86~0.92之间,对于同种胡敏酸,菲的 N 值比萘低,可见 N 随着芳香性的增大而减小,作者利用双模式吸附模型来对实验结果进行解释。该模型主要是说土壤有机质是由松散的和紧实的两部分构成,当溶解的污染物不能改变土壤有机质基质的性质时,类似橡胶高聚物的松散区域,是线性吸附;紧实区域主要是非线性吸附和竞争吸附。分配作用可以发生在松散的区域和紧实的区域,而非线

性吸附仅仅发生在土壤有机质的紧实区域。发生在紧实区域的吸附可能是慢解吸的原因，并使污染物的生物可利用性和毒性随时间的推移而降低。并且核磁共振实验提供了光谱学的证据，紧实区域很小并被限定在土壤有机质的某一范围内。

朱利中等用阳离子表面活性剂溴化十二烷基三甲铵（DTMAB）、溴化十四烷基苄基二甲基铵（BDTDAB）、溴化十六烷基三甲铵（CTMAB）、溴化十八烷基三甲铵（OTMAB）改性膨润土制得一系列有机膨润土。研究了萘、菲、蒽、芘 4 种多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为；描述了多环芳烃在水/有机膨润土间的分配系数（ K_{oc} ）与有机物本身性质（ K_{ow} ， S ）之间的关系。结果表明，萘、菲、蒽、芘在水/有机膨润土间的分配系数（ K_{oc} ）基本为一常数，与有机膨润土吸附介质无关，相应的分配系数为 2.247×10^4 、 2.621×10^5 、 2.106×10^5 、 5.085×10^4 ，其值比多环芳烃在土壤（沉积物）上的 K_{oc} 大约高 10~20 倍。

4.1.2.2 菲在黄河水体悬浮颗粒物上的吸附行为

本课题组主要研究了菲在黄河水体悬浮颗粒物上的吸附行为，为了进行对比，同时研究了菲在土壤颗粒等其他吸附剂上的吸附行为。

（1）菲在土壤颗粒物上的吸附 首先研究了菲在两种土壤颗粒上的吸附，所选用的土壤分别采自辽宁省沈阳人民公园 [如图 4.2(a)] 和南开大学花园 [如图 4.2(b)]，二者均为沙质土壤，其有机质含量分别为 2.1%、1.3%；pH 值分别为 6.37、7.73；密度分别为 2.75g/cm^3 、 2.06g/cm^3 。菲在这两种土壤颗粒物上的吸附呈线性，用线性方程拟合，结果分别是： $c_s = 0.67c_w$ ($R^2 = 0.997$)， $c_s = 0.93c_w$ ($R^2 = 0.9864$)，式中 c_s ($\mu\text{g/g}$) 为菲在土壤颗粒物上的平衡吸附量， c_w ($\mu\text{g/L}$) 为菲在达到吸附平衡时水相中的浓度。经过计算，可以得出菲在这两种土壤颗粒物上的分配系数 K_d 值分别为

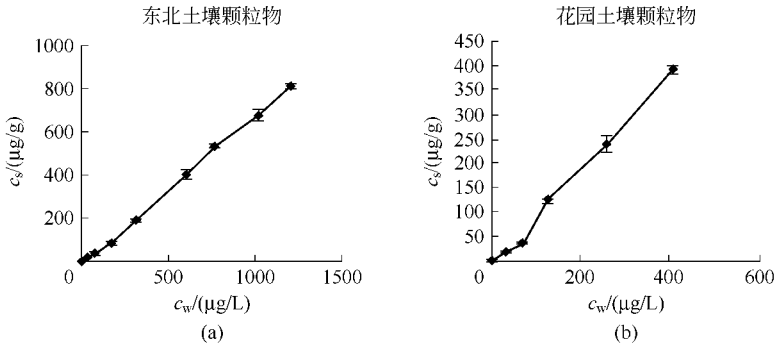


图 4.2 菲在两种土壤颗粒物上的吸附等温线

674L/kg 和 929L/kg，转化为标准有机碳吸附系数，其 K_{oc} 值分别为 3.23×10^4 L/kg 和 7.15×10^4 L/kg [$K_{oc}(\text{L/kg}) = K_D(\text{L/kg})/f_{oc}$]，与现在已有的有关菲在土壤颗粒物上的标准有机碳吸附系数处于一个数量级。

(2) 菲在黄河沉积物颗粒上的吸附 实验所用黄河颗粒物分别采自黄河兰州段八盘峡和中山桥附近，其有机质和 Fe 含量如表 4.1 所示。

表 4.1 颗粒物有机质 (NOM) 和 Fe 的含量

颗粒物	NOM/ %	Fe/ %
八盘峡	0.2124	0.2506
中山桥	0.4695	0.6188

采用这两种颗粒物进行吸附等温线实验发现，菲在黄河颗粒物上的吸附在不同固液比下等温线均呈现较为明显的“S”形（如图 4.3），可初步判定菲在黄河颗粒物上的吸附属于多分子层吸附。此外，固液比越低的体系中 S 型曲线越明显，这也为多分子层吸附的判定在一定程度上提供了佐证。

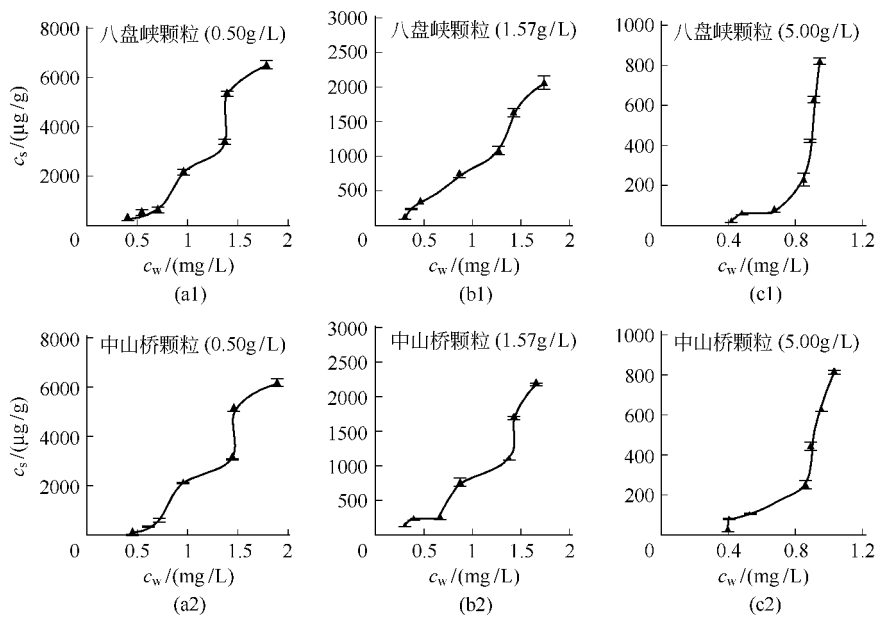


图 4.3 菲在黄河沉积物上的吸附等温线

在描述土壤、河流沉积物、悬浮颗粒物等的固液体系吸附现象时，Langmuir 和 Freundlich 方程的应用最为多见。将实验数据依照此两种公式分别进行拟合（表 4.2），可以进一步对吸附机理进行探讨。从相关程度上分析，Freundlich 方程的相关系数明显优于 Langmuir 方程，同时，

Langmuir方程拟合结果中的 $Q_{\max}$ 值均出现负值。这说明相比于用来描述均匀表面单分子层吸附的 Langmuir 方程，用可描述不均匀表面的多分子层吸附的 Freundlich 等温线来描述菲在黄河悬浮颗粒上的吸附情况显然更为适合。

表 4.2 天然颗粒物对菲吸附等温线的 Freundlich 和 Langmuir 数学拟合结果

颗粒种类/浓度/(g/L)	Freundlich			Langmuir R^2
	lgK	1/n	R^2	
八盘峡/0.5	3.154	2.255	0.898	0.941
八盘峡/1.57	2.944	1.590	0.964	0.824
八盘峡/5.0	2.875	4.316	0.899	0.824
中山桥/0.5	3.172	2.918	0.951	0.786
中山桥/1.57	2.971	1.592	0.936	0.924
中山桥/5.0	2.839	2.890	0.916	0.674

(3) 不同成分颗粒物对菲的吸附行为比较研究 水体颗粒物是复杂的组合体系。河流中最常见的典型悬浮颗粒物，大多以若干黏土矿物微粒为骨架，结合铁、铝类水合氧化物及腐殖物质，再吸附污染物而形成，污染物在颗粒物不同成分上的吸附行为也各不相同。

兰州黄河水体天然颗粒物的有机质含量较低，采用天然水体颗粒物进行的菲吸附等温线实验表明，黄河兰州段颗粒物上天然有机质（NOM）含量对菲的吸附行为影响较小。通过对 Freundlich 方程拟合结果中 lgK 和 1/n 的比较发现，有机质含量的差异对菲在颗粒物上的吸附能力并没有造成明显差异。为了进一步研究天然有机质对菲在黄河水体悬浮颗粒上吸附行为的影响，利用分级方法去除天然颗粒表面的大部分有机成分，并对这种人工贫有机颗粒对菲的吸附行为进行了等温线研究，如图 4.4 所示。

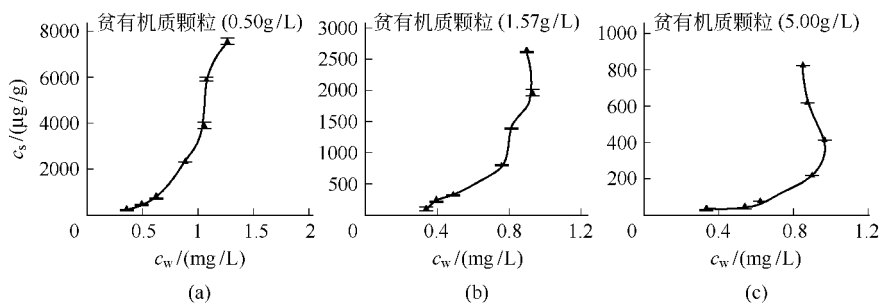


图 4.4 菲在不同有机质含量上的颗粒物上的吸附等温线

人工分级的贫有机质颗粒，对菲的吸附能力反而略强于天然颗粒物，特别是在较高的固液比下，当体系中菲的初始浓度较大时（ $>2\text{mg/L}$ ），菲在

贫有机质颗粒上的富集浓度迅速上升,表现出在高浓度下对自身吸附的促进作用 [图 4.4(a) 和图 4.4(b)],同样的趋势也出现在高固液比的天然颗粒吸附实验中 [图 4.4(c)]。贫有机质颗粒物的吸附能力优于天然颗粒物,研究人员猜测这是因为对于黄河水体颗粒物这样的低有机质含量颗粒物,矿物成分的吸附效能高于有限的天然有机质。在人工分级操作去除了覆盖在矿物表面的天然有机质后,矿物表面的活性吸附点位更多地暴露出来,从而促进了菲向颗粒物相的吸附迁移。

伊利石和高岭土被证明是黄河颗粒物中含量较高的黏土矿物,为了研究黏土矿物对菲吸附的影响,实验分别采用伊利石、高岭土代表天然颗粒物的黏土矿物成分,研究其对菲的吸附行为,如图 4.5 所示。

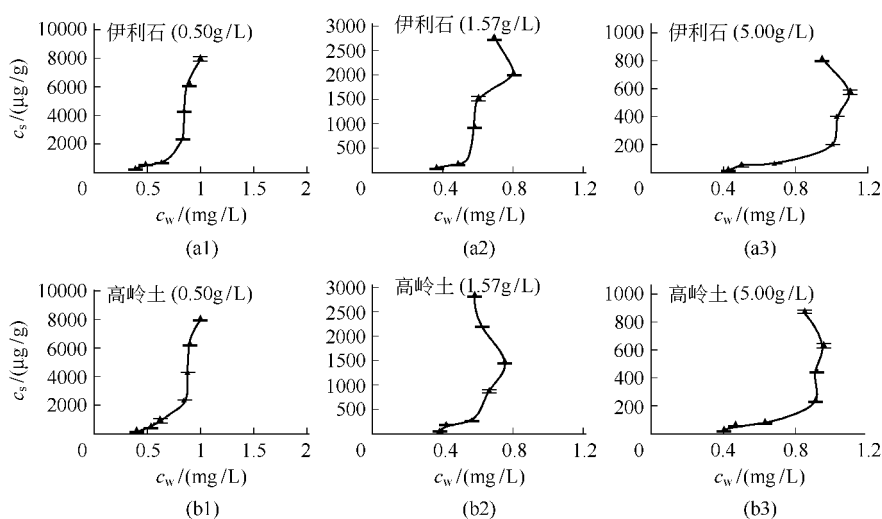


图 4.5 菲在不同矿物质上的吸附等温线

对伊利石、高岭土的菲吸附等温线进行考察发现,黏土矿物颗粒物对菲的吸附能力较强,其等温线也呈现出 S 形。与贫有机质颗粒物的情况相似,黏土颗粒物的固液比较高时,达到一定浓度后菲对自身向颗粒物的吸附也表现出明显的自促进作用。当水溶液中菲分子的数量足够多时,颗粒物表面的吸附活性点位被完全占据,同时水体颗粒物表面的疏水性由于菲的包覆而大为提高,此时溶液中更多的菲分子可能通过色散力、疏水作用等途径更强烈地向颗粒物上吸附。

表 4.3 列出了不同类型颗粒物对菲的吸附等温线的 Freundlich 数学拟合情况。拟合结果表明,大部分情况下人工贫有机颗粒物、黏土矿物对菲的吸附符合 F 型等温线;仅当贫有机颗粒物和黏土颗粒物的固液比较高时,拟

合的相关系数较低，这是因为此时菲在体系中浓度较高时，对自身吸附表现出明显的自促进。

表 4.3 不同类型颗粒物对菲吸附等温线的 Freundlich 数学拟合结果

颗粒种类/浓度/(g/L)	Freundlich		
	lgK	1/n	R ²
贫有机颗粒/0.50	3.569	2.846	0.977
贫有机颗粒/1.57	3.408	2.914	0.963
贫有机颗粒/5.00	2.731	2.979	0.751
伊利石/0.50	3.834	3.864	0.943
伊利石/1.57	4.047	5.154	0.853
伊利石/5.00	2.580	3.655	0.865
高岭土/0.50	3.800	4.533	0.975
高岭土/1.57	3.911	4.654	0.649
高岭土/5.00	2.815	3.499	0.849

拟合结果中的 lgK 值在一定程度上可以表示颗粒物对吸附质的吸附能力，人工分级的贫有机质颗粒物，对菲的吸附能力略强于天然颗粒物，对伊利石、高岭土对菲吸附能力进行的考察发现，黏土矿物颗粒物对菲的吸附能力略强于贫有机质颗粒物。

4.1.2.3 共存溶质对多环芳烃在水体颗粒物上吸附行为的影响研究

在天然水环境中，污染物往往以复合状态共存。污染物共溶质能通过各种不同机理对目标污染物的吸附行为形成各种不同影响。

(1) 共存 PAH 对彼此在水体颗粒物上吸附行为的影响 不同种类的 PAH 溶质共存时被发现会对彼此的吸附行为造成影响。被 PAH 污染土壤中的 PAH 被分为“慢解吸部分”和“极慢解吸部分”，人为加入的多环芳烃——菲对原位污染土壤中“极慢解吸部分”内的 PAH 的解吸去除有促进作用。在吸附行为受土壤和沉积物表面的有效点位支配时，竞争吸附的效应比较明显。Wang 等的研究也证实，菲的加入能对已经吸附在土壤和沉积物颗粒上的芘发生取代作用。

此外，White 和 Pignatello 提出了一种“孔阻塞”效应，来解释菲和芘共存时芘对菲吸附的影响机理。由于土壤有机质可以分为弹性和刚性两种结构，污染物在两者上的吸附分别符合线性和非线性。芘的加入使污染物菲的吸附变得更加“线性”，这种现象被解释为芘阻塞了刚性有机质的孔隙，从而抑制了这部分吸附的发生。

为了了解共存 PAH 对菲吸附行为的影响，实验以芘为例，研究其不同浓度、不同加入顺序对菲在三种颗粒物上吸附的影响。图 4.6 中显示了当不

同浓度的芘事先或者同时加入时, 溶液中菲的表观分配系数 (K_d^{app}) 的变化。当芘先于菲加入溶液中时, 菲在三种颗粒物中的 K_d^{app} 明显随着芘加入量的增加而降低。其中天然颗粒物 (中山桥颗粒物) 上菲的 K_d^{app} 从 350 下降到 100 以下, 而在贫有机质和高岭土体系中, 菲的 K_d^{app} 分别从 262 降到 131, 和从 290 下降到 173。这种菲的吸附被芘抑制的现象是两种多环芳烃对于颗粒物表面的吸附点位的竞争引起的。当菲和芘同时加入到体系中, 菲的吸附被芘抑制的作用比芘事先加入时要弱。这种差异可能是由于相比于后加入菲的情况, 菲和芘同时加入时, 菲分子接触到活性吸附点位的机会更多。值得注意的是, 在高岭土表面, 当菲与高浓度的芘 ($\geq 1\text{mg/L}$) 同时加入时, 菲的 K_d^{app} 变化量增大, 这个结果可能是因为多环芳烃的互溶作用可以影响水的溶解度和目标多环芳烃的 K_{ow} 。

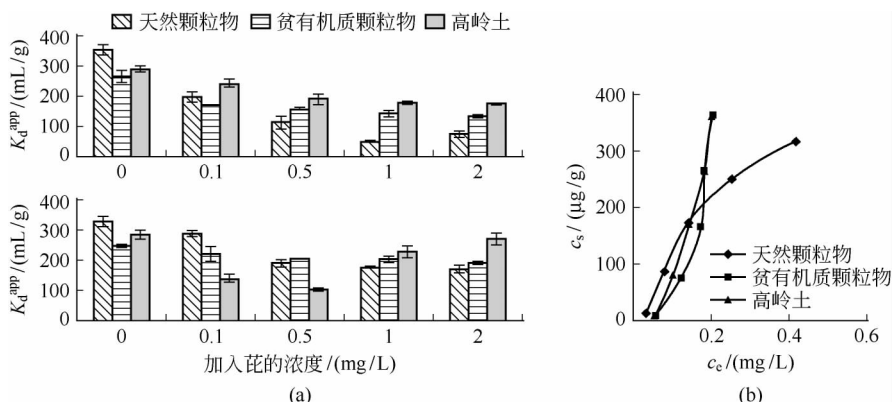


图 4.6 共存的芘对菲在颗粒物上的吸附的影响

(2) NOM 对多环芳烃在水体颗粒物上吸附行为的影响 土壤/沉积物中有机质 (SOM) 的含量和形态是决定有机污染物在此类颗粒上吸附/解吸行为的关键因素。除了高 SOM 含量的吸附剂对有机污染物的吸附量有利外, 科学家们近年来将 SOM 形态的差异与吸附等温线的“非线性”联系起来, 试图给出新的解释。例如 Huang 等和 Weber 等就利用玻璃质-橡胶质有机质模型来解释菲的非线性吸附行为, 他们认为橡胶质有机质区域的吸附为线性分配, 而玻璃质有机质区域的吸附为非线性吸附。Xing 和 Pignatello 利用内孔模型 (internal hole model) 来解释非线性吸附, 他们认为在土壤中除了有机质基质存在对溶质的线性分配外, 有机质内孔中存在特殊的溶质吸附点位, 这些点位对溶质的吸附决定了吸附的非线性。Chiou 和 Kile 以及 Zhu 等提出了另一种解释非线性吸附的方法, 他们认为在土壤中存在少量的

具有强吸附能力的高表面积炭素物质（黑炭类物质或烟煤，Black Carbon or Soot），这些物质表面的吸附对土壤中溶质的非极性吸附起着决定作用。Xia 和 Ball 则提出填孔机制，他们认为在低浓度下，高表面积的炭素物质吸附能力很强，而且其中的吸附/填孔机制对非线性起着重要作用，在高浓度下，有机质的分配作用控制着吸附过程。一些研究发现芳香化合物的非线性吸附与 SOM 芳香性相互关联，对 PHAs 的吸附研究表明，非线性程度有随吸附剂的芳香性增加的趋势；Huang 及其同事提出成岩作用将 SOM 转换成芳香性更强的及浓缩的结构而且非线性随成岩作用而增加。然而，也有人认为芳香性和非线性之间的关系尚不能完全确定，有研究发现，尽管芳香性物质含量很低，来自单一土壤材料中胡敏素比腐殖酸显示出更强的非理想性，说明 SOM 的脂肪族成分可能也很重要。

溶解态有机物（Dissolved Organic Matter, DOM）对水相中有机污染物的吸附和传递行为的影响研究多有报道。例如，DOM 的存在在一些研究中被认为能提高疏水性有机污染物（HOCs）的表观溶解度，或提高土壤或沉积物中此类物质的可移动性。反之，吸附于颗粒上的有机质则被认为对颗粒表面具有修饰作用，因此往往造成对 HOCs 吸附的促进作用。然而，在一些报道中也提到了污染物分子与 DOM 间存在着竞争吸附。由于上述种种过程的存在，有机质对 HOCs 吸附行为的影响可能十分复杂。因此本实验选用三种吸附剂来研究溶解腐殖质对菲的吸附行为的影响。

图 4.7 显示了溶解腐殖质对于菲在三种吸附剂上的吸附作用。在三种吸附剂中，天然颗粒物对 DOM 的吸附容量最大，并且受到预先加入 DOM 的量大小的影响。低浓度的 DOM 会对菲的吸附产生抑制作用，这种现象可能

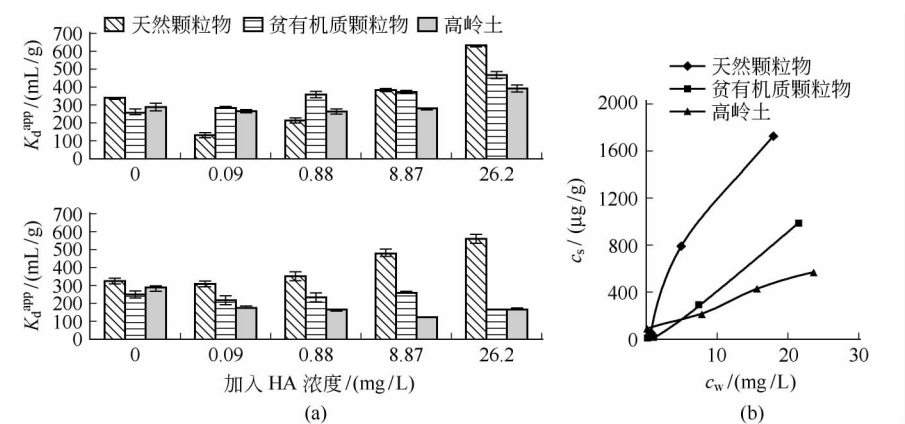


图 4.7 溶解腐殖质对于菲在三种吸附剂上的吸附作用

是因为菲和憎水性有机物 DOM 对吸附点位的竞争引起的。然而,当 DOM 浓度很高时 (26.6mg/L), 菲的吸附量也大幅度增加, K_d^{app} 增加到 630。这种促进作用可以用颗粒物有机质含量增加或者 DOM 修饰使亲脂吸附点位大量增加来解释。高浓度 DOM 的预先加入也能使菲在贫有机质颗粒物和 high 岭土上的吸附稍稍增大, 菲在两种颗粒物上的 K_d^{app} 分别增加到 467 和 389。而低浓度 HA 的加入对菲吸附没有显著的影响。

对于对 DOM 的吸附容量最大的天然颗粒物而言, 同时加入 DOM 和菲能够使菲的 K_d^{app} 持续增加到 582。相反的, 同时加入 DOM 和菲似乎能抑制菲在矿物 (贫有机质颗粒和高岭土) 表面的吸附, 菲的 K_d^{app} 下降到 200 以下。而且 HA 很难吸附在这两种颗粒物的表面上 [如图 4.12 中 (c) 所示]。此时 DOM 在溶液中的影响应该在实验中占主导地位, 这通常会导致固液体系中有有机腐殖物质的可移动性, 因为 DOMs 存在时有机腐殖物质可溶性增加。以上的结果表明, DOMs 通过分配作用来影响多环芳烃在固液两相中的分配。

4.1.3 壬基酚聚氧乙烯醚类物质在天然吸附剂上的吸附行为

4.1.3.1 壬基酚聚氧乙烯醚类物质在天然吸附剂上的吸附行为研究进展

天然吸附剂对烷基酚 (AP), 如壬基酚 (NP)、辛基酚 (OP), 的吸附是控制烷基酚在河水等水环境介质中归趋的一种重要过程。目前国内外许多学者分别研究了壬基酚聚氧乙烯醚类物质在天然吸附剂 (悬浮颗粒物、沉积物、土壤) 以及活性炭等其他人工材料上的吸附行为。

有研究者研究了 NP_nEO (3~13) 在几种不同吸附底质 (自然底质、去除有机物的自然底质、高岭土和硅胶等) 上的吸附系数 K_d 的变化, 在自然底质中, 从 NP3EO 到 NP10EO, K_d 逐渐下降 (从 1460L/kg 降低到 450L/kg), 而从 NP10EO 到更高, 则 K_d 又略有上升; 在高岭土及去除有机物的自然底质中, 随着 EO 链的增加, K_d 逐渐增大, 分别从 230L/kg 上升到 590L/kg 和从 190L/kg 上升到 490L/kg; 而污水处理厂污泥的 K_d 值则在 12000~33000L/kg 之间, 研究结果表明有机质在 NP_nEO 及 NP 的吸附过程中有很重要的作用, 同时随着 EO 数目的增加, NP_nEO 与矿物的结合则是越来越占主导地位。上述研究表明, 底质 (吸附剂) 的性质对于这类污染物在水、固两相分配过程起着非常重要的作用。

NP 与颗粒物之间有很强的亲和力, NP 的 $\lg K_{oc}$ 在 5.22 左右, 在东京的河流中 OP 和 NP 的浓度在 0.01~1.08 μ g/L 之间, 而沉积物中 OP 和 NP 浓度在 0.5~13.0 μ g/g (干重) 之间。研究表明, 水体中 20% 左右的 NP 被颗粒物吸附。

Ferguson 调查研究了牙买加海湾中 APs 在悬浮固体上的分配, 发现相

似的 K_{oc} 值, NP 的 $\lg K_{oc}$ 为 5.39, OP 为 5.18, 没有显著的差别。研究表明 AP 与沉积物中有机质的相互作用以及 AP 与水中可溶性有机质的结合对沉积物吸附 AP 是非常重要的。AP 一旦进入水体, 它们就很容易吸附到颗粒物上, 沉积到水体底部的沉积物中或者直接从沉积物-水界面吸附到沉积物上。两性特性使它们能通过疏水作用吸附到有机质上, 同时通过亲水作用吸附到沉积物的矿物质上。随着水流带动沉积物重新悬浮, 它们又可以再次进入水体。

NP_nEO 的降解产物在活性污泥上的吸附研究表明 NP、NP1EO、NP2EO、NP1EC、NP2EC 都在 12h 内达到吸附平衡, 吸附等温线都符合 Freundlich 吸附模型, 吸附能力 $NP > NP2EO > NP1EO > NP1EC \approx NP2EC$ 。

研究组人员曾通过静态批量实验和柱吸附实验研究比较了颗粒活性炭 HAB-1.5 和粉末活性炭 JX-106 对水中微量壬基酚的吸附作用。结果表明两种活性炭可以快速有效去除 NP。两种活性炭吸附 NP 的等温线不符合 Freundlich 和 Langmuir 模型。振荡条件下, 时间过长或吸附量过大都不利于 NP 在粉末状 JX-106 上吸附的稳定性, 出现解吸现象; 颗粒状 HAB-1.5 上吸附态 NP 促进吸附水中的 NP, 高浓度下 ($>20\text{mg/L}$) HAB-1.5 对 NP 的等温吸附量大于 JX-106。两种活性炭柱上吸附态 NP 都促进水体中 NP 的进一步吸附, 并且 JX-106 对 NP 的吸附能力大于 HAB-1.5。

程世贤研究了壬基酚十乙氧基醚和亚锡离子在活性炭上的吸附行为。结果表明活性炭在开始 5min 内对壬基酚十乙氧基醚的吸附很快, 之后吸附速率趋缓, 最大吸附量为 0.90g/g , 吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温线方程, 实验还考察了硫酸浓度、温度和共存亚锡离子对壬基酚十乙氧基醚在活性炭上的吸附影响。其中硫酸浓度对它的影响很小, 几乎可以忽略不计; 温度从 20°C 升高到 35°C 时, 吸附量略有降低; 复合吸附时壬基酚十乙氧基醚的吸附量比单独吸附有所降低, 说明存在竞争吸附。

西斯等研究了 NP4EO、NP6EO、NP7EO、NP9EO、NP15EO 在磷灰石上的吸附情况。结果表明其吸附量随着表面活性剂中乙氧基数目的增加而降低。因为随着乙氧基链长增加, 乙氧基链与水之间的相互作用由于乙氧基对水的亲和力而变得更强, 而这又降低吸附量。而且吸附等温线不符合 Langmuir 吸附等温线方程, 因为表面活性剂在磷灰石表面上的吸附作用是多分子层吸附。

Mignard 等研究了一系列带有不同乙氧基的非离子表面活性剂在煤表面上的吸附作用, Abe 和 Kuno 研究了表面活性剂在疏水炭黑上的吸附, Cano 等研究了带有 9.5~40 之间不同乙氧基数的辛基酚乙氧基醚在聚苯乙烯颗粒上的吸附, 都证明吸附量随着表面活性剂中乙氧基数目的增加而降低。

Kuno 和 Abe 研究了壬基酚聚氧乙烯醚不同乙氧基数目的表面活性剂在方解石矿物上的吸附作用,得出表面活性剂在吸附剂表面上可能发生了多分子层吸附或形成胶束的结论。此外 Giesekke 和 Harris 也报道了壬基酚聚氧乙烯醚类表面活性剂在萤石表面上的吸附也是多分子层吸附,并计算出吸附层数在 20 (NP4EO)~1.4 (NP12EO) 之间变化。

Düring 等研究了 NP 在 51 种陆地土壤上的吸附行为。NP 的吸附动力学研究表明在 20h 左右达到吸附平衡,吸附受壬基结构影响,例如是否带有支链等。吸附等温线都符合线性吸附等温线,并计算其吸附分配系数,得到 K_{oc} 在 103.97L/kg 左右。解吸附分配系数表明存在解吸附滞后现象,这种滞后现象与土壤性质无关,与 NP 加入的初始浓度有关,随着加入的初始浓度增加而增强。

4.1.3.2 天然水体中壬基酚聚氧乙烯醚类物质的吸附行为研究

以兰州段黄河水体天然悬浮颗粒物为吸附剂,人为加入 NP_nEO 混合物 ($n=1\sim9$),采用批量摇瓶实验方法对不同 EO 链长的 NP_nEO 吸附动力学进行的研究表明,在 0.5h 内 NP_nEO ($n=1\sim9$) 均能迅速发生向颗粒物的吸附,并在 8h 左右达到最大,此后水相中的 NP 浓度略有回升,在 12h 处达到平衡。根据 NP_nEO 吸附动力学曲线的趋势,可将其吸附过程分为几个阶段,即快吸附阶段 (0~0.5h)、慢吸附阶段 (0.5~8h)、解吸附阶段 (8~12h) 以及稳态阶段 (12h 以后) (图 4.8)。研究人员认为解吸附阶段

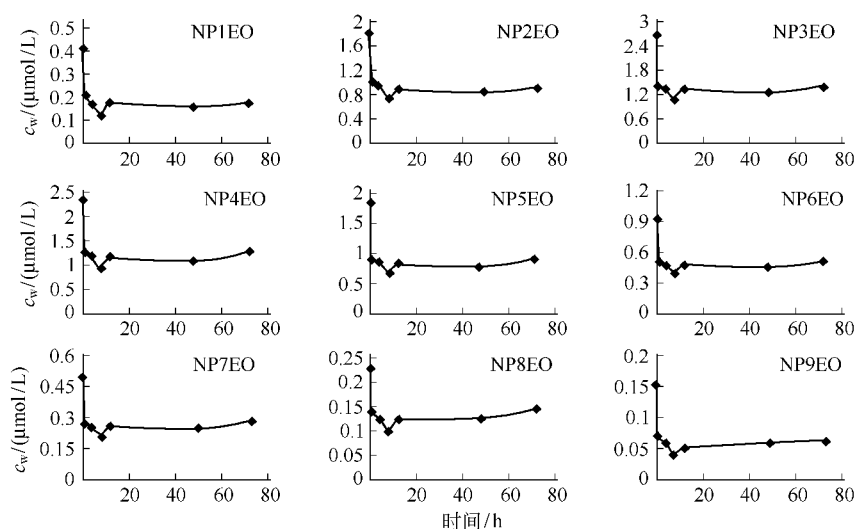


图 4.8 NP_nEO ($n=1\sim9$) 在黄河兰州段天然颗粒物上的吸附动力学

的出现是由于吸附态 NP_{*n*}EO 的增加导致颗粒物表面胶束不稳定性增强，吸附态胶束的破裂使 NP_{*n*}EO 重新释放到水相中（见下面详细讨论）。

实验还考察了中山桥颗粒物对不同 EO 链长度的 NP_{*n*}EO 的平衡吸附率，结果见表 4.4。尽管由于初始加入水平的差异一定程度上影响了 NP_{*n*}EO 吸附率之间的可比性，但从总体看来，随着 EO 数的增加，NP_{*n*}EO 在中山桥颗粒物上的表观分配系数呈下降趋势，这种下降可以用 EO 数增加导致的分子亲水性增强来解释。

表 4.4 NP_{*n*}EO (*n*=1~9) 在兰州段中山桥颗粒物上的表观分配系数 (*c_s/c_w*)

NP _{<i>n</i>} EO	NP1EO	NP2EO	NP3EO	NP4EO	NP5EO	NP6EO	NP7EO	NP8EO	NP9EO
<i>c_s/c_w</i> (48h)	1059	720.7	704.1	694.0	674.1	664.5	613.9	502.2	974.5

注：*c_s* 为颗粒相平衡浓度，*c_w* 为水相平衡浓度。

由于具有更强的疏水性和较稳定的化学结构，小分子的 NPEO 类物质 (NP、NP1EO 和 NP2EO) 在水体中存在较为普遍。为了研究它们在天然吸附剂上的吸附行为，选用三种土壤作为模拟 SPM 进行对 NP、NP1EO 和 NP2EO 的吸附动力学和等温线进行深入研究，SPM 的部分物理性质如表 4.5 所示。

表 4.5 实验用模拟颗粒物的部分理化性质

颗粒物编号	采样深度/cm	土壤类型	有机质/%	pH 值	密度/(g/cm ³)
1 [#]	0~20	沙质土壤	1.3	7.73	2.06
2 [#]	0~20	沙质土壤	2.1	6.37	2.75
3 [#]	—	沙质土壤	25.0	6.75	1.67

注：—表示未测。

(1) 吸附动力学 实验研究了三种化合物分别在上述三种 SPM 上的吸附动力学（如图 4.9 和图 4.10）。在三种颗粒物上，NP 的吸附动力学曲线在开始的较短时间内迅速下降，然后变化趋于平缓，即 NP 在 SPM 上的吸附可以分为两个阶段：快速吸附阶段和慢吸附阶段。对于 1[#]、2[#] 和 3[#]

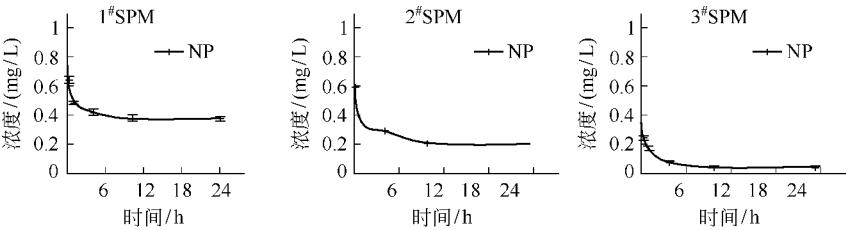


图 4.9 NP 在三种 SPM 上的吸附动力学曲线

SPM, 在 10h 内就基本达到一个稳定值, 快速吸附阶段完成, 进入慢吸附阶段。在快吸附阶段最初的 1h 内, 从 1# 到 3# SPM, NP 的浓度由 1.0mg/L 分别降低到了 0.49mg/L、0.34mg/L 和 0.17mg/L, 此时平均吸附速率为 0.51g/(kg·h), 0.66g/(kg·h) 和 8.30g/(kg·h), 吸附量占了总吸附量 (24h 的吸附量) 的 82.3%、83.5% 和 90.7%。结果表明, 对于不同的 SPM, 其吸附 NP 的初速率不相同。

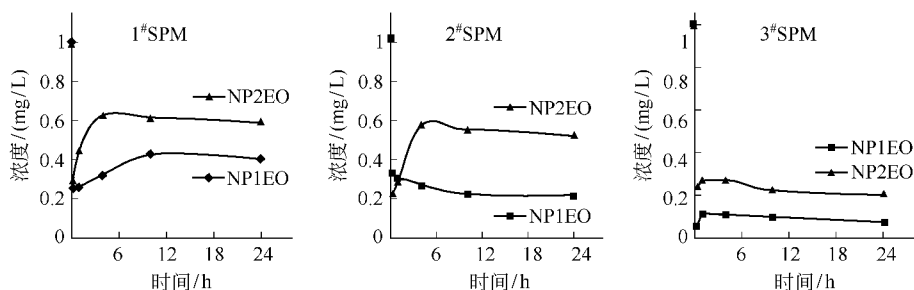


图 4.10 NP1EO 和 NP2EO 在三种 SPM 上的吸附动力学曲线

从图 4.10 中可以看到, NP1EO、NP2EO 的吸附动力学曲线不同于 NP 的吸附动力学曲线, 可以分为三部分, 即快速降低部分、上升部分和缓慢下降三个部分。相对于吸附过程, 就是包括以下三个阶段: 快吸附阶段、解吸附阶段和慢吸附阶段。最初的快吸附过程在 0.5h 内完成, 此时, 在从 1# 到 3# SPM 上, 对于 NP1EO, 水相中 NP1EO 的浓度由 1.0mg/L 降低到了 0.28mg/L、0.21mg/L 和 0.053mg/L; 对于 NP2EO, 水相 NP2EO 的浓度由 1.0mg/L 降低到了 0.26mg/L、0.32mg/L 和 0.24mg/L。与 NP 的吸附动力学曲线不同的是, NP1EO、NP2EO 的吸附动力学曲线在慢吸附阶段和快吸附阶段之间出现了一个“解吸附阶段”。而且 NP2EO 比 NP1EO 的这种“解吸附”强烈。之后进入慢吸附阶段, 由于醚基数量的增加导致亲水性增强, 吸附量降低, 所以在颗粒物上的吸附量 $NP > NP1EO > NP2EO$ 。

NP1EO 和 NP2EO 吸附动力学曲线上的解吸附阶段的产生是由以下原因造成的, 在快吸附阶段, 吸附质 (NP1EO 或 NP2EO) 向 SPM 的表面迁移, 在 SPM 的表面水膜中的吸附质 (NP1EO 或 NP2EO) 的浓度远远大于水体中的浓度。对于吸附质 (NP1EO 或 NP2EO) 来讲, 具有两性基团, 既有亲脂基团, 即壬基部分 ($-C_9H_{19}$); 同时又有亲水基团, 即乙氧基链部分 ($-EO$)。当两性的有机分子/表面活性剂分子在水体的浓度大于临界胶束浓度 (Critical Micelles Concentration, CMC) 时, 该分子就会在水相中形成自聚体-胶束或半胶束, 胶束或半胶束的结构如图 4.11 所示。而且如果

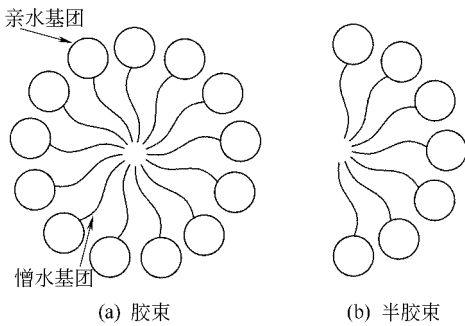


图 4.11 胶束、半胶束的结构示意图

胶束/半胶束中的一个分子被 SPM 表面吸附，那么整个胶束/半胶束就被吸附了。

由于 NP1EO 或 NP2EO 在 SPM 表面被活性点位吸附，则 NP1EO 或 NP2EO 在 SPM 的表面水膜的浓度不断增加，可以达到水相浓度的 $10 \sim 100$ 倍，所以即使水相浓度很低，在颗粒物表面水膜中化合物的浓度

也可能会超过 CMC，形成胶束，使得更多的吸附质吸附在 SPM 上，水相浓度迅速下降。据报道，NP8EO 的 CMC 为 $6.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，NP12EO 的 CMC 为 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，NP100EO 的 CMC 为 $6.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，尽管 NP1EO 或 NP2EO 单独存在条件下的 CMC 值还未见报道，但是 Brix 等研究者推测 NP 单独存在于水体中时的 CMC 值约为 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (13mg/L)，基于 NP1EO 和 NP2EO 的结构与 NP 相似，推测 NP1EO 和 NP2EO 的 CMC 值也在 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 附近，对 NP1EO 大约是 16mg/L，对 NP2EO 大约是 18mg/L。吸附的初始阶段，在 SPM 表面水膜中，有很多以胶束及半胶束的方式吸附，所以形成快吸附，水体浓度迅速降低。然而，随着时间的延续和吸附量的增加，那些没有直接被 SPM 表面活性点位吸附的吸附质，即以自聚体（胶束/半胶束）形式被吸附的吸附质并不稳定，有些会由于电性吸引、范德华力、氢键等因素的变化造成自聚体的破裂解散，吸附质分子又重新被释放到了水体中，导致了水体浓度的增加，表现为“解吸附”现象。经过解吸附阶段后，吸附过程进入了慢吸附阶段。由于 NP 自身结构的特点，具有较高的 K_{ow} ，即较强的亲脂性，能够直接与更多的吸附点位相结合，结合较稳定，同时由于其亲水基团（羟基）较小，所形成的胶束或半胶束也较稳定，因此它在 SPM 上的吸附行为没有表现出解吸附阶段。NP1EO 可以形成两个氢键，NP2EO 可以形成 3 个氢键，以这种不稳定方式吸附的量，所以解吸的量也大。但由于氢键多，亲水性也强，导致总的吸附量反而没有 NP 多。

此外，有机质的含量对吸附速率也有一定的影响，在有机质含量高的 SPM 上，污染物质的吸附速率明显大于在有机质含量低的 SPM 上的吸附速率，快吸附时间缩短，吸附平衡时间大大提前。同时，比较不同的 SPM 上的解吸附程度，发现随着 SPM 有机质含量的增加，解吸附阶段在不断地减

弱,对于 3[#] SPM,解吸附阶段就非常弱,这是由于 3[#] SPM 有较高的有机质含量,吸附点位相对较多,吸附质大多以稳定的直接与吸附点位结合的形式被吸附,在 SPM 上以自聚体(胶束/半胶束)形式被吸附的吸附质较少,继而造成吸附质被释放的也较少。随着 EO 链的增长,这种解吸附程度加大,即 NP2EO 的解吸附程度大于 NP1EO。这与所形成的相对不稳定的胶束或半胶束量所占比例的大小有关。由于 NP2EO 具有较大的亲水基团,因此在形成的胶束/半胶束中,不稳定的胶束/半胶束所占的比例较大,继而造成解吸附的程度较大。

(2) 吸附等温线 实验研究了 NP、NP1EO 和 NP2EO 在三种 SPM 上的吸附等温线(如图 4.12)并用线性吸附等温方程对数据进行了拟合(如表 4.6)。

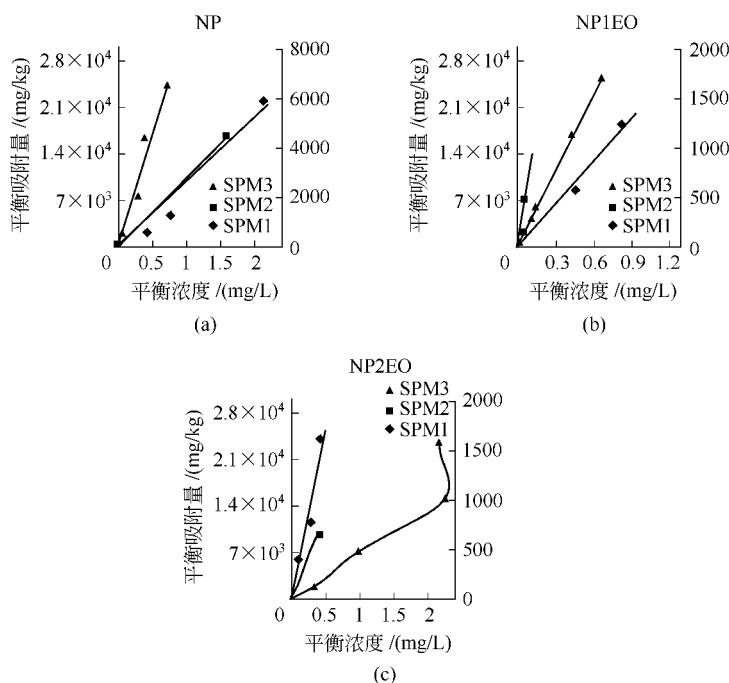


图 4.12 NP、NP1EO、NP2EO 在三种 SPM 上的吸附等温线

从吸附等温方程可以看出,随着 SPM 有机碳含量的增加,NP 的吸附系数 K_d 值从 2.57×10^3 增大到 3.36×10^4 ,将三种 SPM 的有机碳含量与相应的 K_d 值回归求得 K_{oc} 值为 1.33×10^5 ($R^2=0.999$)。

从图 4.12(a) 和图 4.12(c) 中可以看出,NP1EO 在三种 SPM 以及

表 4.6 三种颗粒物上的线性吸附等温线方程

物 质		1 [#] SPM	2 [#] SPM	3 [#] SPM ^①	K _{oc}
NP	方程	$G=2.57\times10^3c$	$G=2.77\times10^3c$	$G=3.36\times10^4c$	1.33×10^5
	R ²	0.949	0.990	0.954	0.999
NP1EO	方程	$G=1.48\times10^3c$	$G=7.88\times10^3c$	$G=3.88\times10^4c$	1.56×10^5
	R ²	0.966	0.974	0.998	0.973
NP2EO	方程	$G=3.52\times10^3c$	$G=1.72\times10^3c$	$G=6.76\times10^3c$ ^①	1.37×10^4
	R ²	0.974	0.914	0.995	0.961

① 线性浓度范围为 0~2.2mg/L。

NP2EO 在 1[#] 和 2[#] SPM 上的吸附也符合线性吸附等温线；同样求出 NP1EO 和 NP2EO 吸附等温线的 K_d 和 K_{oc} 值，见表 4.6。由图可知吸附量与有机质含量有关，SPM 的有机质含量越高，NP 和 NP1EO 的固水分配系数 K_d 值越高，吸附量越大。由表中数据可知，在高有机质含量的 SPM 上 NP 的 K_d 值是在低有机质含量的 SPM 上该值的 10 倍以上。比较 NP1EO 在不同 SPM 上的分配系数，NP1EO 在高有机质含量的 SPM 上分配系数是在低有机质含量的 SPM 上该值的 5 倍左右。

在研究 NP2EO 在 3[#] SPM 上的吸附行为时发现，起始浓度在 0~17mg/L 时，NP2EO 的吸附等温线符合线性，当起始浓度超过 17mg/L 时，NP2EO 的吸附量急剧增加，水相平衡浓度减小，出现“拐点”。对于这种现象的出现，认为是由于以下原因造成的。首先，正如前面提到的，NP2EO 具有两性结构，有亲水的乙氧基部分和憎水的壬基部分，当浓度达到 CMC 时，在水体中可以形成“胶束”或者“半胶束”，结构如图 4.11 所示。研究人员认为，在 SPM 的表面水膜中，由于吸附的关系，NP2EO 的浓度较大，达到了 CMC，并且形成了胶束吸附，同时胶束/半胶束也已经稳定下来，改变了 SPM 的表面结构、性能，并且由于氢键、范德华力、电性吸引等作用，继而在 SPM 表面水膜层中形成了多分子层吸附，如此就造成了出现吸附量急剧升高，水体平衡浓度降低的现象，出现此种现象的浓度“点”被称为“拐点”。其过程可由图 4.13 简单表示。研究人员相信，如果条件适合（浓度加大），NP 及 NP1EO、NP2EO 在其他颗粒物上也会出现这种现象。

（3）共存条件下的吸附行为 过去的研究大多只注重单个污染物的环境效应，对多种污染物共存于同一环境并相互作用所形成的环境污染效应重视不够，1939 年 Bliss 提出研究两种毒物联合作用的毒性并首次提出了拮抗作

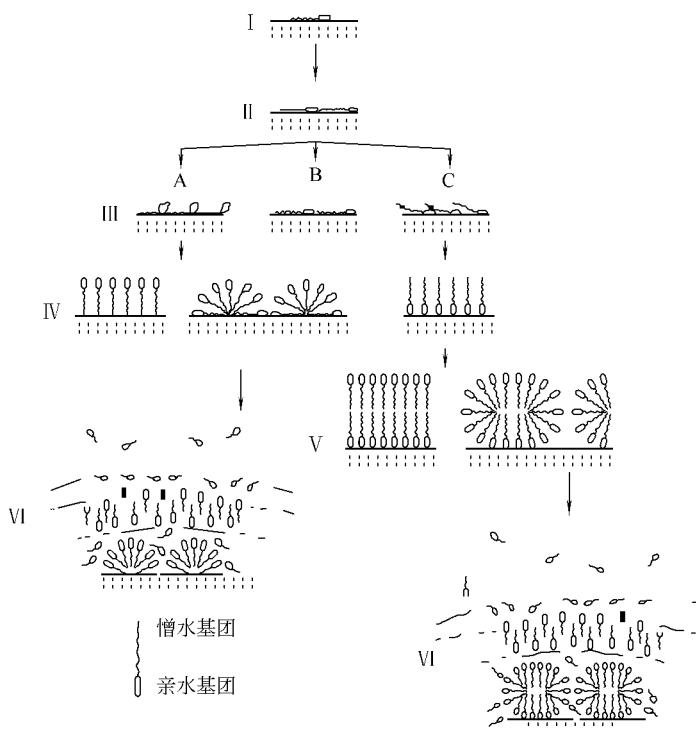


图 4.13 NP2EO 在 SPM 表面吸附的简单示意图

(I 阶段是当水溶液中的吸附质分子较少时, 吸附质分子之间的相互作用可以忽略, 吸附质分子吸附在 SPM 表面; II 阶段是 SPM 进一步吸附, 吸附质之间的相互作用逐渐增强; III 阶段是吸附质分子之间相互作用加强, 影响到吸附行为; IV 阶段是由于浓度达到了 CMC, 吸附质分子形成半胶束; V 阶段是进一步形成胶束; VI 阶段是继而形成多分子层吸附)

用、加和作用、协同作用的划分, 至此污染物的联合效应才逐渐为人们所认识。很多环境效应无法用单一污染物的作用机理来解释, 过去依赖单一效应制定的有关评价标准无法真实反映环境质量要求, 因此, 复合污染研究逐渐成为环境科学发展的重要方向之一。复合污染是指两种或两种以上不同种类、不同性质的污染物, 或同种污染物的不同来源, 或两种及两种以上不同类型的污染在同一环境中同时存在所形成的环境污染现象。按照污染物来源可以分为同源复合污染、异源复合污染; 按照污染物类型可分为有机复合污染、无机复合污染以及有机-无机复合污染。复合污染条件下污染物直接的交互作用类型有加和作用、拮抗作用、协同作用等。在复合污染存在的条件下, 污染物的毒性、吸附性能等指标不同于单个污染物存在时的加和, 存在

各种效应，因此，复合污染问题是环境科学研究的热点之一。影响复合污染物交互作用的因子有生物因子、污染物因子、环境因子等。

因为 NP、NP1EO 和 NP2EO 同为 NP_nEO 的降解中间产物，经常在统一环境中被检出。为了揭示 NP、NP1EO 和 NP2EO 复合存在条件下在 SPM 上的吸附行为特征及吸附机理，研究人员主要研究了这三种物质以一定比例存在时，在三种 SPM 上的吸附行为及其互相影响。

在 NP 和 NP1EO 二元体系（如图 4.14）和 NP、NP1EO、NP2EO 三元体系（如图 4.15）中，NP、NP1EO 和 NP2EO 的吸附动力学过程都表现为三个阶段，快吸附阶段、解吸附阶段和慢吸附阶段。在复合体系中，NP 的吸附动力学过程也出现了“解吸附”阶段，这不同于其自身单独存在条件下的吸附动力学，此种现象的产生是由于在复合体系，由于吸附质与吸附质的相互作用，形成了混合胶束/半胶束，由于在吸附过程中，混合胶束/半胶束产生破裂、离解，致使混合胶束/半胶束中的分子重新释放到水体，造成水体浓度升高，就导致了 NP 也出现了“解吸附”阶段。同时，由于不同的两性分子的混合也降低了 CMC，对产生这种现象也有促进作用。

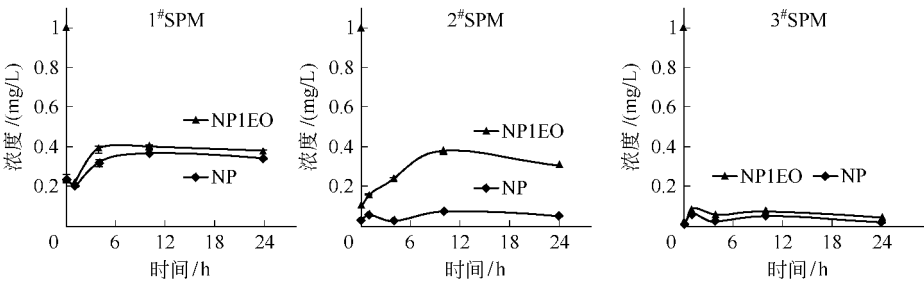


图 4.14 NP-NP1EO 二元复合体系在 SPM 上的吸附动力学曲线

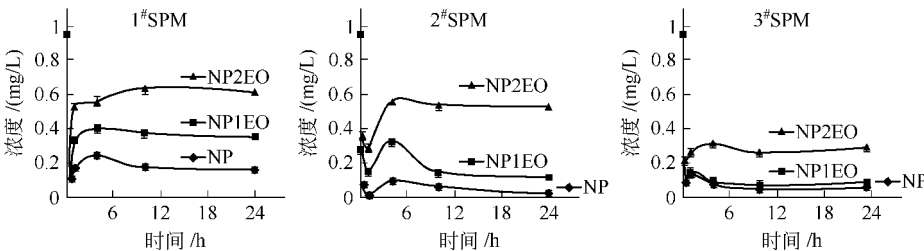


图 4.15 NP-NP1EO-NP2EO 三元复合体系在 SPM 上的吸附动力学曲线

在 NP 和 NP1EO 二元复合体系及 NP、NP1EO 和 NP2EO 三元复合体系中，NP、NP1EO 和 NP2EO 在三种 SPM 上的吸附等温线不同于它们单

独存在条件下的吸附等温线，既不符合线性等温线方程，也不符合 Freundlich 或 Langmuir 等温线方程。如图 4.16 和图 4.17 所示。

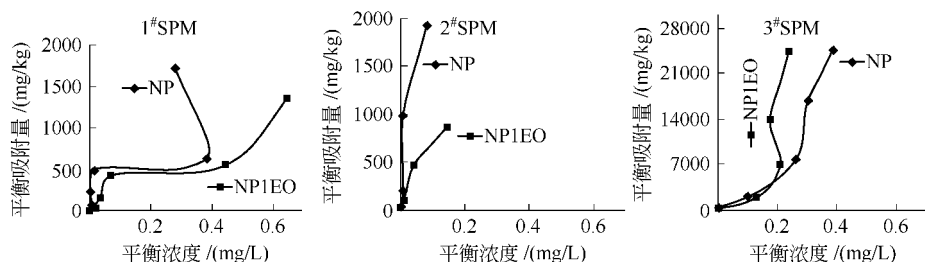


图 4.16 NP 和 NP1EO 二元复合体系在 SPM 上的吸附等温线

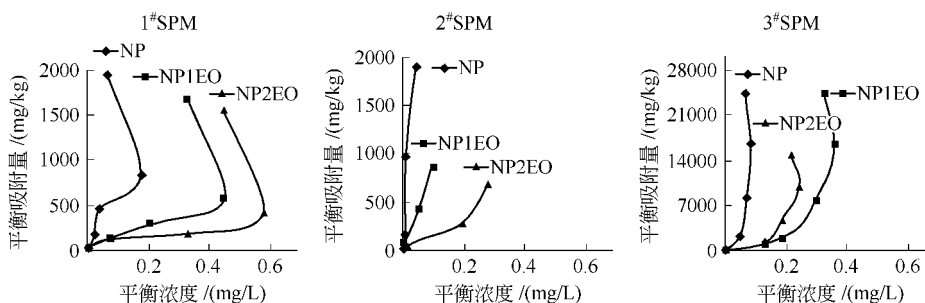


图 4.17 NP、NP1EO 和 NP2EO 三元复合体系在 SPM 上的吸附等温线

一般而言，在复合条件下，各物质的吸附量得到了显著增加，如 NP 在 1#SPM 上，起始浓度为 2.0mg/L 时，一元体系（单独存在）中有 60% 被吸附，二元体系中有 86% 被吸附，在三元体系中有 96% 被吸附。

同时，各个目标污染物达到“拐点”的水相平衡浓度随着复合元数的增加而降低了，如 3#SPM 上，NP2EO 在一元体系（单独存在）条件下的“拐点”水相平衡浓度为 2.20mg/L 左右，而在三元复合体系则降低到了 0.27mg/L 左右。

这是由两方面的原因造成的：首先，在多元体系中，存在了吸附质与吸附质的相互作用和相互影响，故在 SPM 的微表层形成混合的胶束和半胶束，继而形成了更复杂的多分子层吸附，此时多分子层的吸附逐渐变为主体；其次复合条件下，由于彼此的相互影响，NP、NP1EO 和 NP2EO 的 CMC 降低。两方面的原因共同使得体系更加容易吸附更多的吸附质，使达到“拐点”时的水相平衡浓度降低，使各个化合物的吸附性能增加。

在二元、三元复合体系中, NP、NP1EO 和 NP2EO 在 1[#]、2[#] SPM 的吸附量顺序相同, 都是 NP>NP1EO>NP2EO; 而在 3[#] SPM 上发生了变化, 在二元体系中, NP1EO>NP, 三元体系中 NP>NP2EO>NP1EO, 这可能是由于 3[#] SPM 的高有机质含量造成的, 此外各污染物浓度之间的比例也是一个影响因素。

4.1.4 水体中表面活性剂与多环芳烃在吸附过程中的相互影响

由于表面活性剂具有湿润、乳化、分散、增溶等特性, 进入土壤中的表面活性剂即使是在较低的浓度下也可以显著地改变土壤的物理、化学性质和生物性质, 包括土壤的表面张力、持水量、渗滤作用、pH 值、交换容量以及微生物群落等。而进入水体中的表面活性剂不仅自身会吸附在颗粒物的表面, 而且会对其他有机物在颗粒物上的吸附产生一定的影响, 这主要是因为表面活性剂进入水体后, 具有在界面间迅速分配的特性, 会迅速在颗粒物表面上吸附, 这样它就可以通过改变颗粒物表面的机械性质和电化学性质而改变颗粒物对其他有机物的吸附。其中研究最多的表面活性剂是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂, 此外还有阳离子表面活性剂。阴离子表面活性剂有十二烷基苯磺酸 (SDBS) 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 等, 非离子表面活性剂有 Triton X-100、Tween-80 (聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯) 和乳化剂 OP (辛基酚聚氧乙烯醚) 等, 它们在环境中都存在着一定残留。徐建等人在研究涕灭威在水体悬浮颗粒物上的吸附行为时发现, 阴离子表面活性剂 SDBS 对涕灭威在水体悬浮颗粒物上的吸附有明显的促进作用, 随着 SDBS 浓度的升高, 涕灭威在悬浮颗粒物上的吸附量也随着增加。而 Tween-60 对涕灭威在悬浮颗粒物上吸附的影响与涕灭威的浓度有关, 在涕灭威浓度低于约 6mg/L 时, Tween-60 对涕灭威的吸附有一定的抑制作用。Jiunn-Fwu Lee 等人在他们的研究中也发现非离子表面活性剂 Triton-100 对污染物在水体和几种土壤颗粒物上的分配起着重要作用。

4.1.4.1 壬基酚的存在对菲在颗粒物上的吸附行为影响研究

NP_nEO 类物质作为两性分子, 当它和疏水性有机物共存时, 会影响疏水有机物在环境中的迁移转化、生物可利用性和最终归宿。NP 对菲在 SPM 上的吸附行为存在着以下影响方式: ①相互竞争吸附活性点位; ②NP 对菲的促溶作用; ③在 SPM 表面形成多分子吸附, 相互促进吸附三种过程。所以不同 NP 和菲的浓度比例条件下, 呈现不同的规律。一般而言, 吸附态的 NP 促进菲的吸附, 溶解态的 NP 促进菲的溶解。

本研究考察了低浓度 (<100μg/L)、中等浓度 (100~1000μg/L) 和高浓度 (>1000μg/L) NP 存在条件下对菲在颗粒物上的吸附产生的影响。

(1) 低浓度范围 ($<100\mu\text{g/L}$) 低浓度 NP 对菲的吸附的影响可分为三个阶段 (如图 4.18), 在菲浓度较低时, NP 对菲在 SPM 上的吸附有促进作用, 随着菲的浓度的增大, 这种促进作用减弱, 在菲高浓度时, NP 对菲的吸附存在明显的阻碍作用, 表现为菲的平衡吸附量的降低。

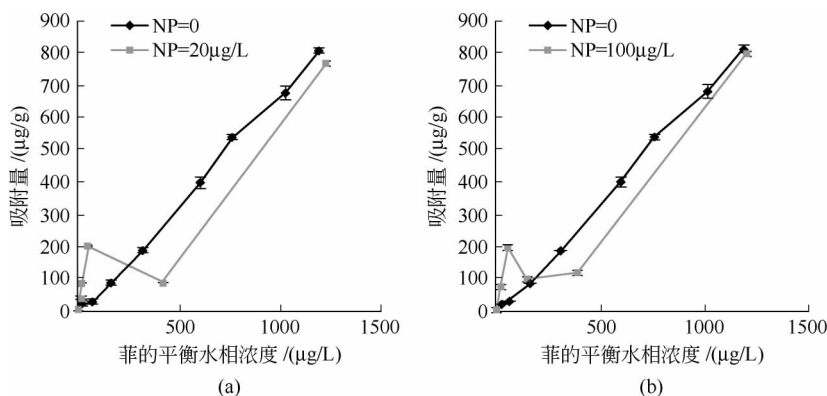


图 4.18 低浓度 NP 存在时菲在 SPM 上的吸附等温线

造成这种现象的原因如下, 当菲的浓度较低时, NP 与菲同时在 SPM 表面吸附, 不会产生竞争。吸附态 NP 可作为有机质, 增加了 SPM 的表现有机质含量, 促进菲的吸附。随着菲浓度的增加, 菲对吸附态 NP 产生强有力的竞争, 当一部分吸附态的 NP 由于菲的竞争吸附, 重新释放到水相中, 其携带的菲也被大量释放到水相。所以虽然菲浓度增高, 增加了菲吸附竞争力, 但是菲的表现吸附量降低了。这时, 由于溶液中的 NP 浓度增加, 增加了水相中菲的表现溶解度, 所以在菲浓度较高时, 水体中 NP 的增溶作用更显著。

(2) 中浓度范围 ($100\sim1000\mu\text{g/L}$) 将中等浓度 NP 存在条件下, 菲的吸附等温线与菲单独在 SPM 上的吸附等温线相比较, 可以发现, 中等浓度的 NP 对实验所选择浓度范围内菲在 SPM 上的吸附有促进作用, 如图 4.19。

造成这种现象的原因如下。吸附态 NP 诱导充当的有机质增加了 SPM 的表现有机质含量, 促进菲的吸附。随着菲浓度的增加, 菲对 NP 在 SPM 上存在竞争吸附, 但是竞争吸附并不占主体, 所以菲在较高浓度范围时, 其平衡吸附量仍然是增加的。当 NP 的浓度为 $1000\mu\text{g/L}$ 时, NP 的促吸附作用显著增强, 说明已经不是由于 SPM 表现有机质含量增大而引起吸附促进, 而是 NP 的浓度已经足以与菲在 SPM 表面形成混合胶束, 发生多分子层吸附, 因此吸附能力显著提高。

(3) 高低浓度范围 ($>1000\mu\text{g/L}$) 在高浓度 NP 存在条件下, 低浓度

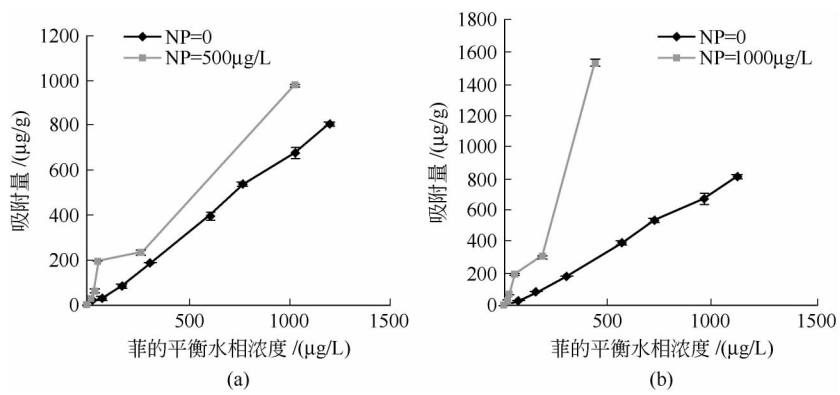


图 4.19 中等浓度 NP 存在时菲在 SPM 上的吸附等温线

的菲在 SPM 上的吸附受到抑制，菲的吸附量低于单独存在时的吸附量。而当水体中菲的平衡浓度达到一定值后，菲的吸附量大幅度提高，而平衡浓度基本保持不变（如图 4.20）。

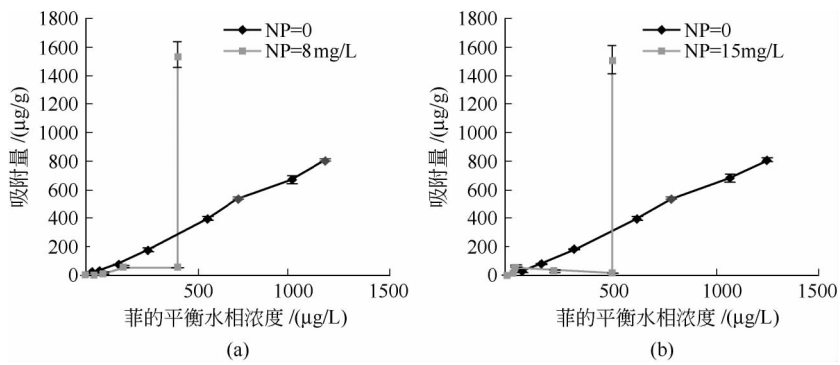


图 4.20 高浓度 NP 存在时菲在 SPM 上的吸附等温线

造成这种现象的原因如下。在菲的浓度较低时，NP 优先占据了 SPM 上的绝大多数活性吸附点位，并在 SPM 表面形成胶束或半胶束，同时，由于水体中 NP 的浓度也较高，促溶解作用较强，限制了菲形成多分子层吸附，造成了低浓度下菲的吸附量降低的现象；随着菲的加入浓度的提高，菲的分子进入 NP 形成的胶束或半胶束中，形成混合胶束，而且先吸附的菲会促进水中菲的吸附，形成多分子层吸附，而水相中 NP 对菲的促溶解作用越来越弱，表现为吸附量急剧增加，并且远远超过了菲单独存在时直接在有机质表面的吸附量，而水相平衡浓度基本保持不变。

4.1.4.2 菲的存在对壬基酚在颗粒物上的吸附行为影响研究

NP 在影响菲的吸附行为的同时，也受到菲对其吸附行为的影响。整体上

讲,菲通过修饰架桥等作用促进高浓度 NP 在 SPM 表面形成胶束或半胶束,进而促进其在 SPM 上的吸附,在菲浓度较低 ($<50\mu\text{g/L}$) 时这种促进作用尤为显著。随着菲浓度的增加,对 NP 的吸附产生竞争影响,导致 NP 的吸附量略有下降(如图 4.21)。

当菲和 NP 共同存在于 SPM-水体系中,其吸附行为彼此影响,两种物质浓度比不同,影响机理也不同。促溶解和促吸附作用同时发生。吸附态的 NP 通过增大 SPM 的表观有机质含量促进菲的吸附(NP 的浓度较低,不足以形成胶束或半胶束),或在

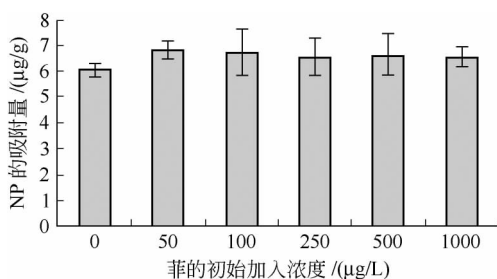


图 4.21 不同浓度菲对 8mg/L 的 NP 在 SPM 上的吸附的影响

SPM 表面形成胶束或半胶束以多分子层吸附方式促进菲的吸附(NP 的浓度足以在 SPM 表面形成胶束或半胶束)。溶解态的 NP 促进菲的溶解,增大它的表观水溶解度。不同的浓度比,导致不同的作用占主导,所以 NP 对菲的吸附行为既有促进,有时候也会抑制。在自然环境中, NP 和菲以不同比例共存,因此 NP 对菲的迁移行为也有着不同影响,并最终影响其在自然环境中的生物可利用性和最终归宿。在人工修复污染土壤中,表面活性剂被广泛应用,用来促进疏水有机物在水中的溶解,并以此达到从土壤中去除的效果。但是通过这项研究,发现表面活性剂并不总是促进吸附的,因此在污染修复中,浓度的选择也是重要的,需要因地制宜,才能取得满意的效果。

4.2 天然水体中多环芳烃及壬基酚类物质光降解行为研究

4.2.1 水体中 PAHs 光降解行为的研究现状

在现代工业社会,每时每刻都有大量化石燃料不完全燃烧而产生的多环芳烃(PAHs)进入大气中。通过大气沉降及地表径流冲刷等途径,部分 PAH 最终进入到自然水体中。由于 PAHs 具有很强的毒性及“三致”作用,人们对这类物质在环境介质中的去除途径和速率十分关心。在这些去除过程中,光化学降解的作用非常重要。表 4.7 比较了光降解和挥发两种作用对水体中 PAHs 自净的贡献。

4.2.1.1 水体中 PAHs 的直接光解

在日光作用下, PAHs 可通过直接光解或敏化光解途径获得降解。一部

表 4.7 PAHs 的光降解与挥发自净速率比较

PAH	$t_{1/2}$ /d ^①	浓度 /(ng/m ³) ^②	挥发速率 /[ng/(m ² ·d)] ^③	光降解速率 /[ng/(m ² ·d)] ^③
菲	69	7400	—140	520
蒽	5.2	1600	610	1493
荧蒽	200	8900	1100	216
芘	5.9	6600	590	5427
蒎	68	550	3	39

① Zepp and Schlotzhauer (1979)。
② Bamford et al. (1999)。
③ Fasnacht (2003)。

分 PAHs 能直接利用日光中的紫外部分，从而实现降解。例如有研究表明在纯水中，多种 PAHs 能利用波长为 313nm 或 366nm 的光波进行直接光解。对光辐射的吸收会导致 π - π^* 分子轨道电子的跃迁，从而使分子电子构型由基态转变为更高能量的激发态单体。

$$P_0 + h\nu \longrightarrow {}^1P_n^* \tag{4-1}$$

多数情况下¹P_n^{*} 会迅速转变为最低能量的激发单重态 (¹P₁^{*})，¹P₁^{*} 的寿命较长，它会通过释放荧光回归基态，或转化为更稳定的激发三重态 (³P₁^{*})。

$${}^1P_n^* \longrightarrow {}^1P_1^* + \text{热} \tag{4-2}$$

$${}^1P_1^* \longrightarrow P_0 + h\nu \tag{4-3}$$

$${}^1P_1^* \longrightarrow {}^3P_1^* + \text{热} \tag{4-4}$$

大部分³P₁^{*} 最终仍无变化地返回到基态，但也有少部分能发生转化反应，生成光降解产物 [图 4.22(a)]。Sigman 等报道称，在水和溶氧存在时，芘可被紫外光激发，而后转化为醌和酚 [图 4.22(b)]。光量子效率 (ϕ)，即被激发的分子数与接受光子的分子数的比值，决定了光降解过程的

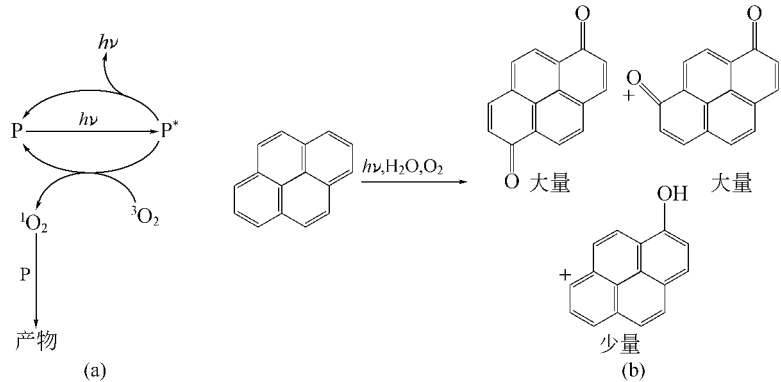


图 4.21 多环芳烃的光降解历程 (a) 和芘在水溶液中的光降解产物 (b)

效率。PAHs 的光量子效率通常较低，数值约为 10^{-3} （表 4.8），这意味着一千个吸收了光子的分子中仅有一个可能被转化。然而，在光照和反应时间充足的条件下，自然环境里的 PAHs 确实可发生光化学转化。表层水体中 PAHs 的半衰期可通过 ϕ 、吸收截面（ σ ）以及日光辐射强度（ I ）来估算。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda} \cdot I_{\lambda} d\lambda}$$

(4-5)

表 4.8 PAH 光降解量子效率与表层水体中半衰期计算值

PAH	$\phi \times 10^3$	$t_{1/2}/h^{③}$
苯并[a]芘 ^①	0.89(313nm)	1
	0.54(366nm)	
苯并[a]蒽 ^①	3.2(313nm)	5
	3.4(366nm)	
蒽 ^②	3.0±0.2(366nm)	0.75
菲 ^②	10±2(313nm)	8.4
蒾 ^②	2.8±0.7(313nm)	4.4
芘 ^②	2.0±0.3(313nm)	0.68
	2.2±0.3(366nm)	
荧蒽 ^②	0.057±0.009(313nm)	21
	0.0010±0.0002(366nm)	

① Mill et al.（1981）。
② Zepp and Schlotzhauer（1979）。
③ Fasnacht（2003）。

根据计算，表层水体中 PAHs 的光解半衰期在 0.5～20h 左右（表 4.8），这意味着日光辐射对这类物质在环境中的自净过程十分重要。

4.2.1.2 天然水体中光敏物质对光降解的影响

在天然水体中，有机物的光降解行为常会得到促进。这是由于水体中含有的发色溶解态有机质（Chromophoric Dissolved Organic Matter，CDOM）及其他具有光敏化活性的物质，如铁的氧化物及其水合物、藻类等所导致的。

腐殖质是一种比较复杂和特殊的物质，它可通过光敏化反应产生数量较多的活性氧物种，如单重态氧、氢氧自由基、氢过氧自由基和超氧自由基阴离子等，这类自由基是天然环境中过氧化氢的主要来源。Zepp 等较系统地研究了水中痕量有机物质在腐殖质作用下吸收光能量的光敏化反应。实验数据表明：腐殖质的激发三重态能量约为 250kJ/mol，这个能量足以让芳烃、硝基芳香化合物、共轭二烯类物质和其他类型的化合物发生转变。Faust 等用紫外光和可见光照射 HA 时发现：在所产生的活性物种中，有机物过氧

自由基在光氧化各种烷基酚类污染底物时起重要作用。此外，腐殖酸、富里酸作为光敏剂对其他有机物光解影响研究也纷纷发表。

在水溶液中，Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-OH 在 UV 和可见光作用下，可进行光化学氧化还原循环反应（图 4.23）。在这一循环过程中，Fe(Ⅲ) 光化学还原为 Fe(Ⅱ)；Fe(Ⅱ) 再被氧化剂重新氧化成 Fe(Ⅲ)。

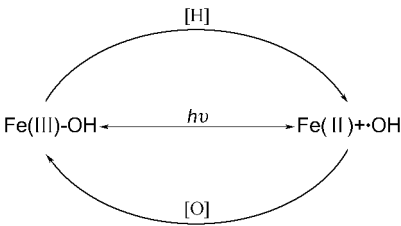


图 4.23 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-OH 配合物
光氧化还原循环
〔H〕—还原剂，如 S²⁻、低价金属、
有机质等；〔O〕—氧化剂，如溶
解氧、高价金属等）

在 Fe(Ⅲ) 氧化物表面也存在这种光化学循环过程。Fe(Ⅲ) 氧化物及其氧合氢氧化物的种类较多，各种结构氧化物之间的转变可能通过水合-脱水和部分氧化-还原反应进行。Fe(Ⅲ) 氧化物固体的基本性质，与半导体 (TiO₂、WO₃、CdS 等) 所具有的在紫外光照射下产生 e⁻-H⁺ 对的光电化学现象，以及由此诱发的强氧化性 H⁺ 氧化有机物的反应较为相似。

20 世纪 50 年代以来，叶绿体在光的作用下生成过氧化氢的研究陆续发表。1985 年 Zika 等曾指出“过氧化氢的生物生成也可能是天然水体中其来源的一个途径，但是目前关于这方面的知识了解不多”。1986 年，Zepp 等研究了天然水体中绿藻、蓝绿藻对过氧化氢的清除与生成的动力学。结果表明，这些藻对天然水体中过氧化氢的浓度有重要的影响。

H₂O₂ 的产生机制可以推断如下：



而在光照下，水中的光氧化氢可发生分解，产生氧化能力很强的 ·OH。



4.2.1.3 PAHs 的光致毒效应

越来越多的研究表明，PAHs 的真正危险性在于它们暴露于日光中的紫外光辐射时的光致毒效应。21 世纪初人们就意识到了 PAHs 的光致毒效应。早在 1905 年 Jodlbauer 等就首次证明了蕙对草履虫的光致毒效应。1928 年 Fiandlay 第一次描述了 PAHs 对哺乳动物的光致毒效应，他将煤焦油涂在小白鼠背部，发现暴露于紫外光下会缩短动物皮肤肿瘤的潜伏期。Doniach 等的研究表明 PAHs 对草履虫的光致毒效应和致癌性之间具有正的相关关系。近年的研究工作表明，PAHs 在水中的浓度低于其溶解度时，对水生生

物表现为光致毒效应,这说明 PAHs 可能是水生生态系统中的潜在危险物。

PAHs 的光致毒性主要是光促 (photodynamic) 机理,需要氧分子的参与,产生的氧化性自由基,如羟基自由基 $\text{OH}\cdot$ 、超氧阴离子 O_2^- 、单线态氧 $^1\text{O}_2$ 等,会通过脂质过氧化作用破坏细胞膜,还会损伤 DNA。因此氧是 PAHs 光致毒性的重要条件,在好氧条件下,PAHs 的光致毒作用引起人类红细胞溶血及大肠杆菌 *E. coli* 的死亡,而在厌氧条件下光致毒作用明显减弱。

在光特别是紫外光辐射下,一些 PAHs 能被激发最终产生寿命较长的三重态分子。处于三重激发态的 PAHs 对生物体破坏作用的一个途径即是将其能量传递给氧,产生单线态氧 $^1\text{O}_2$ 。许多生物大分子都能与 $^1\text{O}_2$ 发生快速反应,从而遭到破坏。蛋白质中的氨基酸(胱氨酸、蛋氨酸、色氨酸、组氨酸)与 $^1\text{O}_2$ 反应较快,核酸的碱基(除鸟嘌呤外)与之反应不是很快,不饱和脂肪酸与 $^1\text{O}_2$ 反应比氨基酸慢,反应速度随着分子中双键数目的增多而加快,产物是脂质过氧化物。处于三重态的 PAHs 产生破坏作用的另一途径是参与光引发的电子转移反应,从而形成具有反应活性及潜在毒性的中间体。在生物系统中尤为重要的是一种超氧阴离子 O_2^- 的形成是由三重态光敏分子将电子转移到氧分子上得到的。 O_2^- 在细胞中的正常归宿是易于发生歧化反应生成 H_2O_2 和 O_2 。生成的 H_2O_2 与一些痕量金属(例如还原态或络合态 Fe)反应生成更活泼的氢氧自由基 $\text{HO}\cdot$,它是已知氧化性最强的自由基,它能与大多数有机化合物和许多无机离子发生快速反应,因此,在生物学上重要的分子周围有它存在时,必须考虑它所具有的潜在破坏作用。而且, $\text{HO}\cdot$ 会与有机化合物反应,产生另一类活性物质——有机自由基,它们能与周围的有机物分子或 O_2 迅速结合,产生毒性物质。

4.2.2 水体中 NPEO 类物质的光降解行为研究

壬基酚聚氧乙烯醚 (NPnEO) 是一种常见的非离子表面活性剂,由于其小分子降解产物具有很强的毒性和内分泌干扰作用,因此在很多国家这种物质已被禁用。然而,在世界范围内,该物质仍在水体中广泛存在。NPnEO 的(微)生物降解行为研究比较多见。一般认为,在厌氧微生物作用下,NPnEO 可通过乙氧基链的衰减形成短链的 NPnEO,而在天然水体中,NPnEO 还能通过好氧微生物作用生成氧化产物,如壬基酚聚氧乙烯乙酸 (NPnEC) 及烷基链氧化的烷基酚聚氧乙烯乙酸 (CAPnEC)。然而,NPnEO 特别是其小分子降解产物结构较为稳定,在水环境中具有一定的持久性。近年来,NPnEO 的光降解研究也有一些开展。

4.2.2.1 NPEO 类物质的光降解研究进展

由于带有芳香环结构, NP 和 NPnEO 被认为具有潜在的光降解活性。

Xia 和 Jeong 对活性污泥中 4-NP 的光降解研究发现, NP 在人工日光下可发生光解, 5mm 的表层污泥中 55% 的 NP 在 30d 内获得降解。

在对 NP 或 NP_nEO 进行的光降解研究中, 很多研究的目的在于揭示光催化剂 (如 TiO₂、Fe 的水合氧体等) 存在时此类有机污染物降解的效果及矿化率, 以期将这一反应应用于对含有 NP_nEO 的污水处理方面。例如在—项采用 TiO₂ 薄膜进行的光催化降解研究中, NP_nEO 的降解速率可达 $0.0050 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2 \cdot \text{min)}$; 在另一项研究中, 固定在弹性玻璃纤维布上的混合 TiO₂ 催化剂也被证实对 NP_nEO 的矿化具有很好的催化效果。对水中 NP 的光催化降解的研究在国内外也有开展。

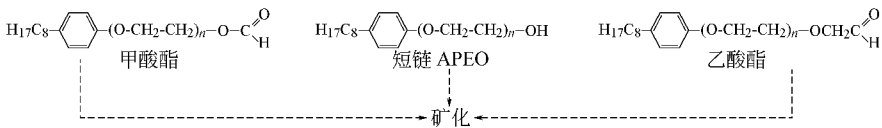


图 4.24 APEOs 的降解中间体

此外, 也有人从毒理学角度对 NP_nEO 的光降解行为进行研究, Goto 等采用 UVB 进行的光降解实验表明, 长链 NPEO 在光照下会发生 EO 链的衰减, 从而产生细胞毒性更强的短链 NPEO, 如在接受 500J/cm² 的 UVB 辐射后, 原本无细胞毒性的 NP70EO 出现毒性, 而在 1000J/cm² 的辐射后其毒性又消失。

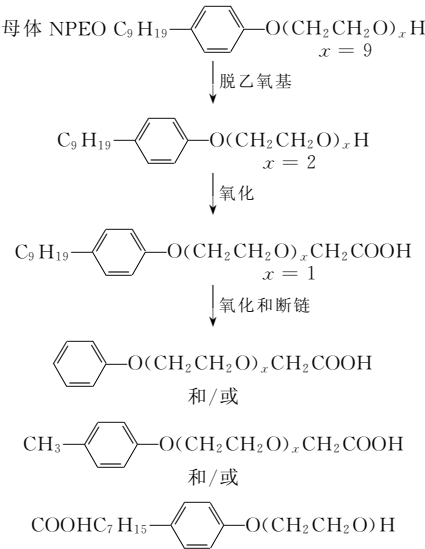


图 4.25 NP9EO 的降解途径

对于 NP_nEO 的光降解及光催化降解途径、产物及中间体, 目前还没有统一的认识。Brand 等在对 Fe(Ⅲ) 引起的 NPEOs 光降解进行研究时认为, 烷基酚聚氧乙烯醚 (APEOs) 在光解过程中形成包括甲酸酯、乙酸酯及小分子 APEOs 等在内的中间体 (图 4.24), 此后这些中间体继续氧化最终被矿化去除。Castillo 等的研究则提出, 长链的 NP_nEO (NP9EO) 通过光降解产生 NP2EO, 随即被氧化为 NP2EC, 之后再通过烷基链断裂方式降解, 机理如图 4.25 所示。长链的聚氧乙烯醚被认为比短链的同系物能更快地降解, 其

原因被解释为长乙氧基链为降解过程提供了更多的可攻击点位，因此降解速率更快。

4.2.2.2 兰州段天然水体中 NPEOs 的生物/非生物降解比较研究

很多研究指出，在污水处理厂及天然水体中，（微）生物降解是 NP_nEO 降解的主要途径，这一降解过程会导致小分子代谢产物如 NP，短链的 NP_nEO ($n=1\sim3$)，以及聚乙氧基乙酸类 [如 NP_nEC ($n=1,2$)] 的产生。其中一些小分子代谢物，如 NP、NP_nEO ($n=1\sim3$) 等对水生生物甚至哺乳动物具有较强的毒性和内分泌干扰作用，且这些物质具有更强的疏水性，极易发生生物富集，因此近年来一直是环境科学关注的热点问题。

对于天然水体中的降解机理的认识，目前尚未统一。其中“氧化水解”和“非氧化水解”两种途径被较为广泛地接受。前者的首要代谢产物为壬基酚聚氧乙烯乙酸 NPECs，这种代谢物随后可继续通过烷基链羧酸化从而进一步降解；后一种途径则会导致乙氧基链的衰减，产生更短链的 NPEO 直至 NP。在天然水体中，NP_nEO 的降解往往是氧化和非氧化水解两种途径同时发挥作用的结果。对于 NP_nEO 的非生物降解研究，目前也有一定的报道。然而，无论是对它们的降解机理，亦或是其对天然水体中 NP_nEO 自净的贡献方面，认识都十分不足，有待进一步研究。

在前面的章节中，已经介绍了 NPEO 类物质在黄河兰州段水体中的存在和分布情况。虽然 NPEO 的污染属于中等水平，但该河段流经市区且河段下游分布有炼油、化工企业及污水处理厂排污口，工业和生活污水的排放使此类表面活性剂在局部区域水体可能以高浓度出现，由于小分子 NPEO 具有毒性，这种高浓度污染给微生物降解造成阻碍，同时也使对非生物降解的研究变得更为重要。此外，兰州地处我国西北，日照强烈，这也给污染物的非生物降解，如光解提供了有利条件。

为了评估天然水体中生物/非生物降解过程对 NPEOs 降解的贡献，将一定量 NPEOs 混合物加入到采集的兰州段黄河水中后，分别实施“避光灭菌”、“灭菌不避光”、及“不灭菌不避光”三种处理，在实验室内进行了 NPEOs 的降解比较研究。研究表明，在去除了悬浮颗粒物 (Suspended Particle Matter, SPM) 和保留 SPM 的两类实验体系中，120h 内不灭菌不避光的体系中 NPEOs 总浓度的下降速率均高于其他两种处理体系，而灭菌不避光的体系中 NPEOs 的总浓度也有一定下降 (图 4.26 和图 4.27)。以去除 SPM 的体系为例，在不灭菌不避光的体系中 NPEOs 的 120h 降解率为 72%，在灭菌不避光的体系中为 22%，而避光灭菌的体系中则未观察到 NPEOs 总浓度的明显变化。这一结果表明，在黄河兰州段的水体中，（微）

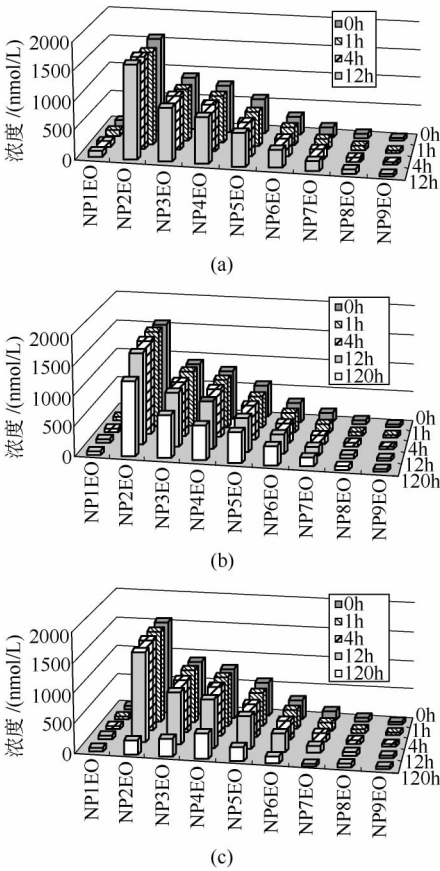


图 4.26 “避光灭菌” (a)、“灭菌不避光” (b)、“不避光不灭菌” (c) 三种处理条件下，不含悬浮颗粒物的黄河水体中 NP4 的降解

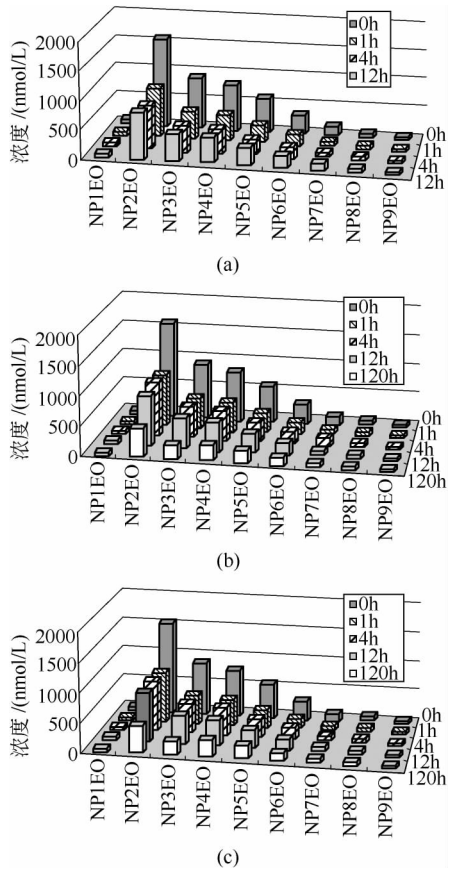


图 4.27 “避光灭菌” (a)、“灭菌不避光” (b)、“不避光不灭菌” (c) 三种处理条件下，含有悬浮颗粒物的黄河水体中 NP4 的降解

生物降解是壬基酚聚氧乙烯醚自净的主要途径；同时，非生物作用，例如光化学（氧化）降解对 NPEO 的去除也有一定的贡献。

生物/非生物作用导致 NPEOs 的降解同时，NPEOs 混合物中各 NP_nEO 的成分分布变化不大，特别是在灭菌不避光的体系中未发现短链 NP_nEO 的积累，这说明在此水体中 EO 链衰减的降解模式可能并非 NP_nEO 降解的主要途径。通过考察 NPECs 的浓度变化发现，随着 NPEO 的降解，NPEC 总浓度相应提高。在无 SPM 和有 SPM 的不灭菌不避光体系中，12h 后 NPEC 的总浓度分别由 0 增高至 1.06×10^2 nmol/L 和 0.58×10^2 nmol/L，120h 则继续增长到 8.81×10^2 nmol/L 和 5.56×10^2 nmol/L。灭菌不避光的

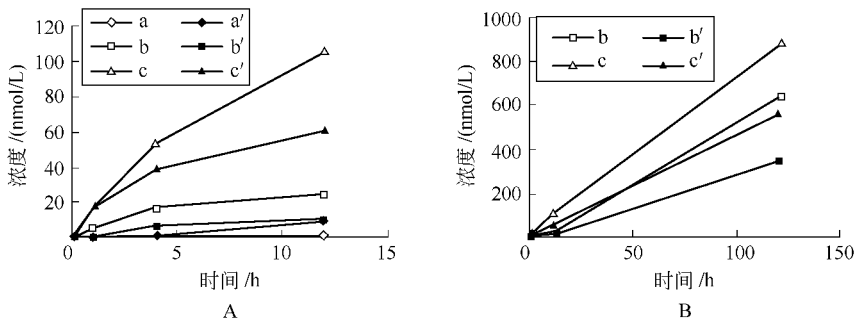


图 4.28 不同条件下 12h (A) 和 120h (B) 内 NPECs 的产生
a: 无悬浮颗粒物的避光灭菌体系; a': 有悬浮颗粒物的避光灭菌体系; b: 无悬浮颗粒物的灭菌不避光体系; b': 有悬浮颗粒物的灭菌不避光体系; c: 无悬浮颗粒物的不灭菌不避光体系; c': 有悬浮颗粒物的不灭菌不避光体系

体系中, 无论 SPM 存在与否, 也均检测到 NPECs 的出现 (图 4.28)。这说明氧化为乙氧基乙酸也是水体中 NPEO 降解的途径之一。然而, 相比于 NPEOs 总浓度的减少, NPECs 的产生量很小, 这说明仍然有其他转化途径在发生作用, 需要进一步研究。

4.2.2.3 水溶液中 NPEOs 的降解效率、成分分布变化及光敏物质的影响

人们对水溶液或天然水体中的 NPEO 在温和条件下的光解研究还比较缺乏。为了研究 NP_nEO 在模拟日光和长波紫外光下的光降解效率, 在实验室内采用 20W 的全波长模拟日光灯和 UV365 长波紫外灯对纯水中的 NP₄ (平均聚合度为 4 的 NP_nEO 混合物) 进行光照实验。结果表明, 在模拟日光照射下, 水溶液中的 NPEOs 浓度缓慢下降, 120h 后, NPEOs 总浓度由 2.92 μ mol/L 降低至 2.21 μ mol/L, 降解率为 24.3%, 其降解过程基本符合零级动力学反应, 降解速率为 6.20 $\times 10^{-3}$ μ mol/(L $\cdot$ h)。在 365nm 紫外光下, 120h 后相同初始浓度的 NPEOs 溶液总浓度降低至 1.41 μ mol/L, 51.8% 的 NPEOs 从水溶液中消失。NPEOs 的降解也符合零级动力学反应, 降解速率为 1.18 $\times 10^{-2}$ μ mol/(L $\cdot$ h), 明显大于模拟日光照射下的降解速率 (表 4.9)。避光的对照实验结果表明, 在无光照条件下, 120h 后水溶液中 NPEOs 浓度损失低于 5%。

表 4.9 两种光源照射下水中 NPEOs 的降解动力学参数拟合结果

模 型	模 拟 日 光	365nm 长波(紫外光)
零级模型	$c = -6.20 \times 10^{-3} \textcircled{1} t + 2.96 \quad R^2 = 0.98$	$c = -1.18 \times 10^{-2} \textcircled{1} t + 2.93 \quad R^2 = 0.99$
一级模型	$\ln c = -2.40 \times 10^{-3} \textcircled{2} t + 1.09 \quad R^2 = 0.97$	$\ln c = -5.62 \times 10^{-3} \textcircled{2} t + 1.11 \quad R^2 = 0.95$

① 单位为 μ mol/(L $\cdot$ h)。

② 单位为 h^{-1} 。

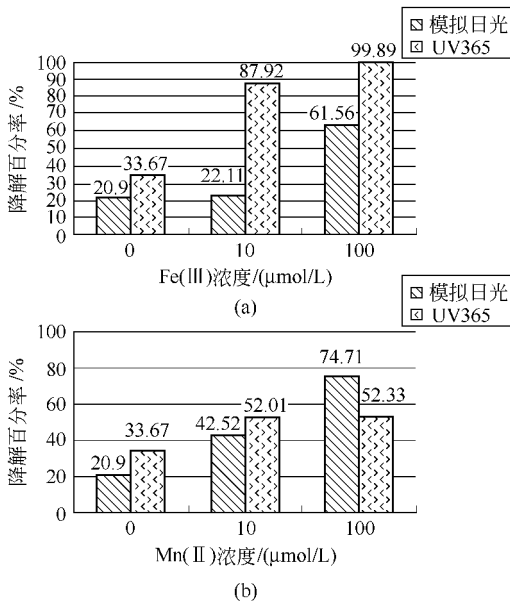


图 4.29 Fe(Ⅲ) (a) 和 Mn(Ⅱ) (b) 对模拟日光和 UV365 照射下 NPEOs 的 96h 降解效率的影响

中形成具有较强光化学活性的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 等物质,通过光化学循环,这类物质可以导致 $\cdot\text{OH}$ 的产生,从而利于有机污染物的降解。锰离子的加入对 NP4EO 的光解也有促进作用。模拟日光下,当体系中 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度分别为 0、 $10\mu\text{mol/L}$ 和 $100\mu\text{mol/L}$ 时, NP4EO 的 96h 降解率分别为 20.90%、42.52%和 74.71%。UV365 辐射下,当体系中 Mn^{2+} 浓度分别为 0、 $10\mu\text{mol/L}$ 和 $100\mu\text{mol/L}$ 时,降解率则分别为 33.67%、52.01%和 52.33% (图 4.30)。

Mn^{2+} 的敏化作用是由于在光辐射作用下其能被氧化为 Mn^{4+} , Mn^{4+} 在光辐射下水解产生 [见式(4-9)和式(4-10)],从而促进有机物降解。

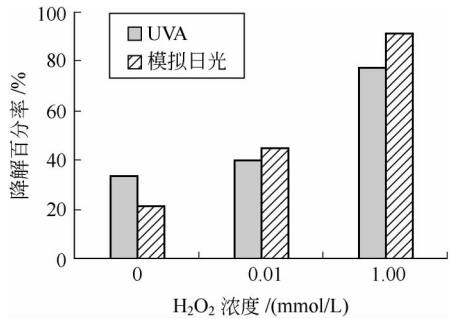
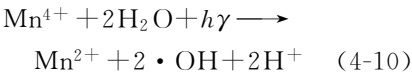
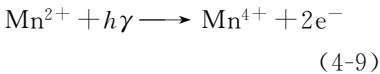


图 4.30 加入不同水平 H_2O_2 对 NPEOs 96h 光降解效率的影响

表 4.10 H₂O₂ 加入后短链/长链 NPEO 分布
比例在 96h 光降解后的变化/%

项 目	初始时刻	模拟日光灯 [H ₂ O ₂]= 0.01mmol/L	模拟日光灯 [H ₂ O ₂]= 1.00mmol/L	紫光灯 [H ₂ O ₂]= 0.01mmol/L	紫光灯 [H ₂ O ₂]= 1.00mmol/L
NP _n EO(<i>n</i> =0~3)	52.4	54.8	61.8	52.3	58.3
NP _n EO(<i>n</i> =4~8)	47.6	45.2	38.2	47.7	41.7

过氧化氢广泛存在于天然水体的表层水中，其浓度水平通常在 nmol/L 至 μmol/L 范围内。在前文中已经提到，在波长低于 380nm 的光辐射下，它可以分解为强氧化性的 ·OH [式(4-8)]，从而对于水体中很多有机污染物的光化学氧化降解具有重要意义。实验证明，加入 H₂O₂ 对于 NPEOs 的光降解作用也较为显著。在 UVA 光源照射下，H₂O₂ 浓度为 0.01mmol/L 时，NPEOs 的 96h 降解率由 33.7% 增加至 39.5%，而当 H₂O₂ 浓度达到 1.00mmol/L 时，降解率提高至 77.6%。在模拟日光灯照射下，H₂O₂ 对光降解的促进作用尤为明显：在 H₂O₂ 浓度为 0.01mmol/L 时，水中 NPEOs 的 96h 降解率从 20.9% 提高到 44.4%，当氧化剂浓度进一步增加到 1.00mmol/L 时，90% 以上的 NPEOs 从水溶液中消失，这可能是由于模拟日灯光谱中含有部分的 UVB 射线，H₂O₂ 在其照射下具有更强的光化学活性。而避光对照实验表明，在无光照条件下，H₂O₂ 也能使 NPEOs 氧化降解，浓度为 0.01mmol/L 和 1.00mmol/L 的 H₂O₂ 溶液中 NPEOs 的 96h 降解率分别约为 10% 和 30%，但其效果远远低于有光照时的降解效率。

在加入 H₂O₂ 并分别在两种光源下经过 96h 的光照后，水溶液中短链 (*n*=0~3) NP_nEO 的成分分布相比于长链 (*n*=4~8) 的同系物略有提高（见表 4.10），这是因为长链

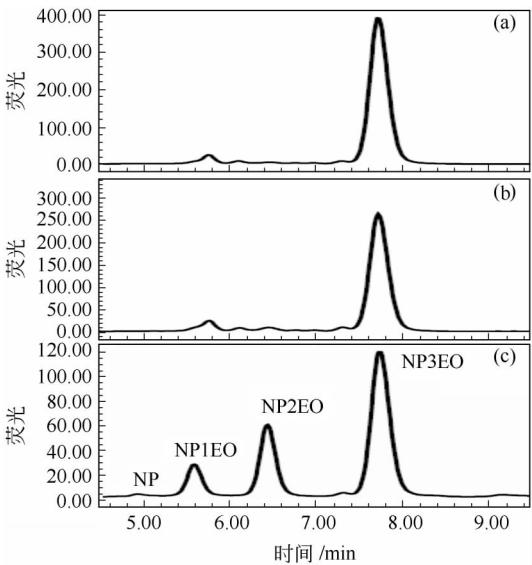


图 4.31 在纯水 (a)、含 1.00mmol/L H₂O₂ 溶液 (b)、和含 100μmol/L Fe(Ⅲ) 溶液 (c) 中经 96h UV365 辐射后 NP3EO 的高效液相色谱图

的 NPEO 具有更多的可攻击点位，在其光解产生的自由基等活性氧物质的作用下能更快地被降解。

4.2.2.4 NPEO 光降解产物测定及降解机理分析

目前对 NP_nEO 降解的研究多采用 NPEO 混合物作为对象，这有利于同时对不同链长的 NPEO 同系物降解情况进行比较。然而，这也使降解产物更为复杂，从而增加了降解机理的研究难度。

研究人员通过对 NP3EO（EO 数是 3 的 NPEO）的光降解行为进行研究发现，在不同体系中，存在着不同的降解路径。在有铁离子存在时，随着 NP3EO 的降解，有明显的短链 NPEO 生成；而在纯水或含有 H₂O₂ 的体系中，尽管 NP3EO 也有不同程度的降解，但并没有观察到短链 NPEO 的出现（图 4.31）。此外，即便在含 Fe(Ⅲ) 的体系中，短链 NPEO 的产生量与 NP3EO 的降解量之间仍存在很大差异，这意味着其他 NPEO 降解途径的存在。

在 4.2.2.1 中已经介绍了采用 LC-MS 方法对 NPEO 的降解途径进行研

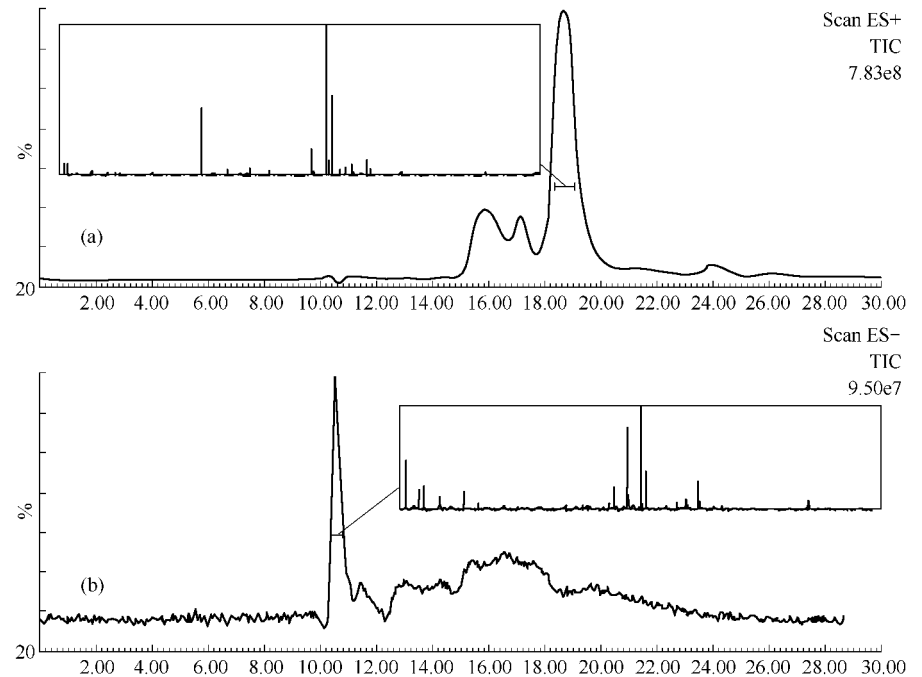


图 4.32 对纯水溶液中经 UV365 光源 96h 辐射后 NP3EO 水溶液的 LC-MS 全扫描模式离子流图 [图(a) 为正离子模式；图(b) 为负离子模式；插图为不同停留时间物质分子对应的质谱图]

究的报道。研究人员采用 LC-ESI(+/-)-MS 方法对 NP3EO 的光降解后样品进行分析发现,在 ESI-模式下,检测到代表极性更强物质的离子流峰[图 4.32(b)]。质谱分析表明,该离子流峰对应一系列质核比相差 $14(\text{CH}_2)$ 的分子离子峰,即 395、381、367、353、339、325 和 311。这一系列分子离子峰的出现意味着 NP3EO 或其代谢中间体的壬基链发生了降解。

采用 LC-MS-MS 进行子离子扫描,结合醚类物质的氧化反应规律,研究人员提出可能存在如图 4.33 所示的降解途径,烷基链双羧酸化的壬基酚聚氧乙烯甲酸酯类物质可能是降解的重要产物。

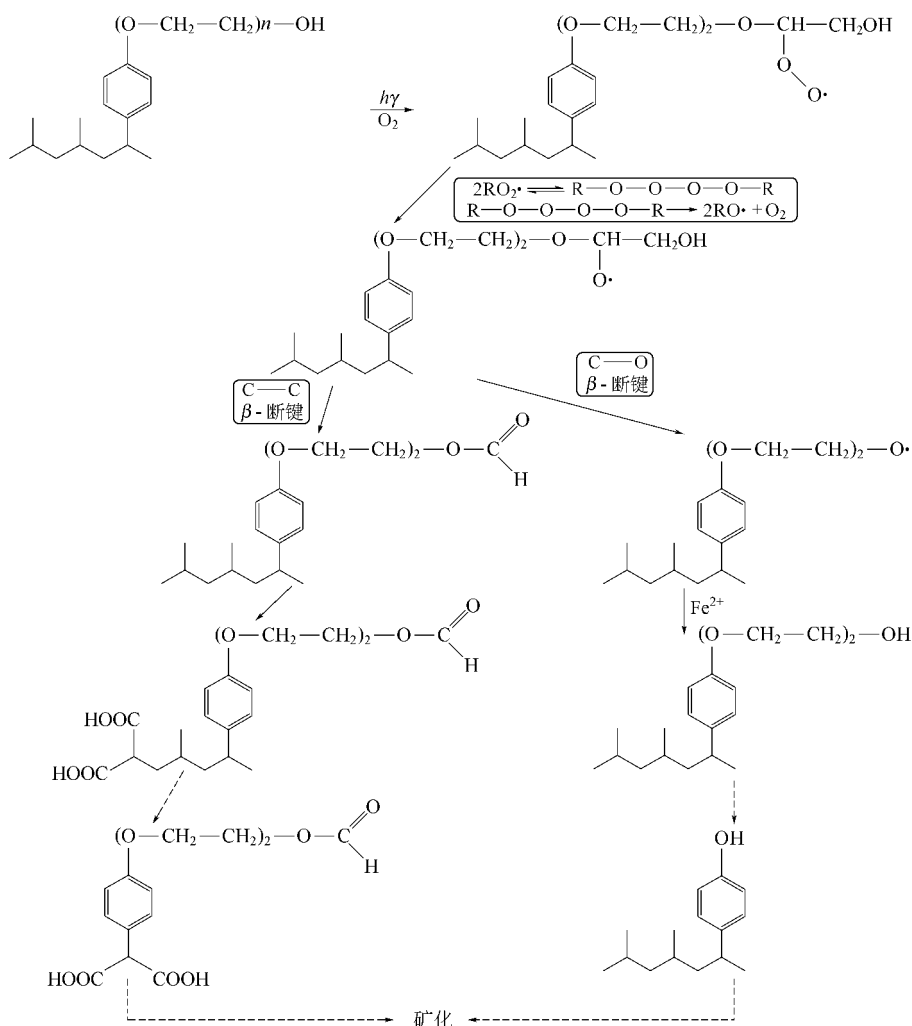


图 4.33 NP3EO 降解路径示意图

4.3 萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段颗粒物上的吸附/解吸研究

4.3.1 吸附行为研究

4.3.1.1 萘及 2,6-二叔丁基对甲苯酚的吸附动力学

吸附平衡时间的确定是绘制吸附等温线的关键，不同的化合物在不同的沉积物上达到吸附平衡的时间是不相同的，以含沙量为 3.0g/L，萘和 2,6-

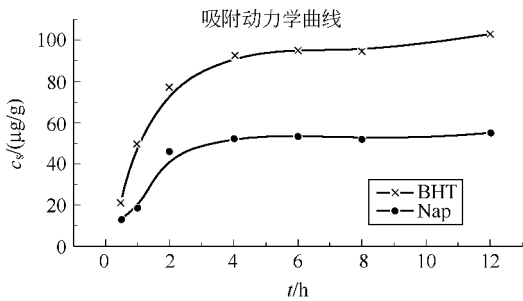


图 4.34 萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的吸附动力学曲线

二叔丁基对甲苯酚的浓度均为 1.000mg/L 的一系列溶液在不同的时间测定其液相浓度来确定。结果如图 4.34 所示，在吸附的前 2h 内，水体沉积物上的吸附量随时间迅速增加，在 4h 时，萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚基本达到吸附平衡，此后，随着时间的增

加，固相浓度基本不变。为确保能充分达到吸附平衡，后续实验中的吸附平衡时间确定为 8h。

非离子性有机物在水-沉积物有机质中的分配系数随着其溶解度的增加而减小。由图 4.34 可知，萘在水体颗粒沉积物上的吸附量比 2,6-二叔丁基对甲苯酚的要小，这可能是因为 2,6-二叔丁基对甲苯酚在水中的溶解度较小的缘故。

4.3.1.2 黄河兰州段水体颗粒物对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的吸附等温线

在 20℃下分别测定了萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物上的吸附特性，并绘制了二者的吸附等温线，如图 4.35 和图 4.36 所示。由结果可以看出，二者的吸附曲线走势均呈较为明显的“S”形，可以初步地判断萘的吸附为多分子层吸附。而在吸附曲线的低浓度范围，二者均表现出一定的线性吸附。为了进一步确定二者的吸附曲线与这三个吸附等温式的符合情况，根据实验数据，对这三种吸附等温式进行了拟合，并得到了相关的参数。结果如表 4.11 所示。

结果表明，二者的 Freundlich 等温线的拟合系数 R 均在 0.935 以上，优于其他两种等温式拟合的相关系数，因此，萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄

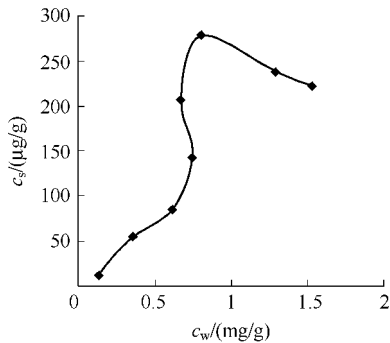


图 4.35 萘的吸附曲线

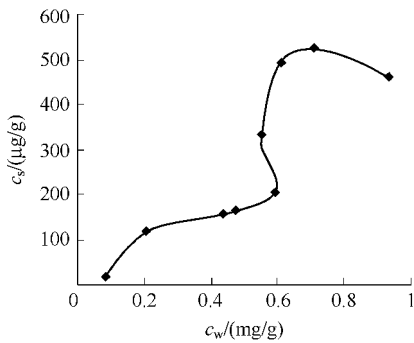


图 4.36 2,6-二叔丁基对甲
苯酚的吸附曲线

表 4.11 不同吸附等温线的数学拟合结果

化合物	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温式			BET 等温式		
	$1/kQ$	$1/Q$	R	K	$1/n$	R	$\frac{1}{X_m A}$	$\frac{a-1}{x_m c_0 a}$	R
Nap	0.650	510.536	0.820	0.029	1.280	0.935	87.778	-74.114	0.6273
BHT	0.031	17986.125	0.841	0.040	1.398	0.944	25.732	-36.47	0.633

河兰州段颗粒物上的吸附形式更好地符合于 Freundlich 吸附等温式。此外，Freundlich 吸附等温式中的 n 值反映了吸附过程的非线性情况，此次拟合结果中萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的拟合的 n 值分别为 0.781 和 0.715，由此可知萘在黄河兰州段颗粒物上的吸附属于非线性吸附。

泥沙分散在水体中，形成粗细不等的颗粒。在 pH 值大于 7 的黄河水环境条件下，其颗粒比表面积大，负电荷量也大，吸附作用就大，特别是对正离子的吸附作用更强。由相关文献的观点可知沉积物有机质的异质性是引起有机污染物非线性吸附过程的主要原因，由此可以推知黄河兰州段的水体颗粒沉积物也具有不规则性。

4.3.1.3 不同影响因素对吸附过程的影响

(1) 水温对吸附的影响 环境温度也是影响吸附的重要因素，本研究在 5℃、15℃、20℃ 的条件下分别考察了不同环境温度对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物上吸附行为，其结果如表 4.12 所示。

实验结果表明，萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在固相中的平衡吸附量随着环境温度的升高而逐渐减小。这可能是因为环境温度的升高增加了二者在

表 4.12 环境温度对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚吸附的影响

环境温度/℃	5	15	20
Nap	188.491	84.503	62.189
BHT	228.8602	153.4413	77.9937

液相中的溶解度，从而导致了其分配系数的减小，由此可以初步判定萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物上吸附为放热吸附。根据相关的吸附理论可以进一步判断分配作用是萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物上吸附的主要机理。

(2) 含沙量对吸附的影响 在 20℃ 的环境温度下，分别以 1mg/L 的溶液考察了含沙量对吸附的影响，结果表明，当含沙量较低时，水体颗粒沉积物对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的平衡吸附量较大，沉积物中萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的含量也相对较高，这样加重了水体颗粒物的污染。随着含沙量的不断增加，其平衡吸附量也逐渐减小，最后达到一个稳定的平台区。这可能是由于随着含沙量的增加，而初始溶液浓度不变，因此没有足够的有机物分子来占据由于水体颗粒的增加而带来的新增加的吸附位，从而导致单位吸附量的减小。

但随着含沙量的不断增加，水体中沉积物总量是不断增加的，从而导致沉积物中吸附有机物的总量还是增加的，可见水体颗粒物的浓度的增加有利于水体中萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的净化作用。

(3) 不同流速对吸附的影响 本研究还考察了不同流速对吸附的影响，结果表明，随着流速的增加，萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的平衡吸附量呈逐渐减小之势。这可能是因为过大的流速对已经吸附在沉积物上的有机物具有冲刷作用。这为研究有机污染物不同的水期，如丰水期和枯水期，在河流环境中的迁移分布规律提供了一定的参考依据。

萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物所表现出来的非线性吸附行为，证明了兰州段水体颗粒物的不均匀性。

初步的结论表明在黄河兰州河段底质上的 2,6-二叔丁基对甲苯酚 (BHT) 比萘具有更大的极限吸附量，这为今后在兰州河段开展 2,6-二叔丁基对甲苯酚 (BHT) 排污口调查及其迁移、转化和归宿方面的研究和调查提供了一定的科学依据。

4.3.2 黄河兰州段颗粒物上萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的解吸研究

河流中沉积物上的有机污染物会通过解吸现象对环境造成二次污染，因

此,研究有机化合物在固体颗粒物上解吸特性也是研究有毒有机物在环境中迁移转化的一个重要环节。本次在研究了萘和2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河兰州段水体颗粒沉积物上的吸附现象的基础上对其解吸现象也进行初步研究,解吸曲线如图4.37和图4.38所示,萘和2,6-二叔丁基对甲苯酚的解吸过程存在一定的滞后现象,这可能和有机物的化学结构以及固体沉积物中的微小孔隙有一定关系。有关文献也报道了有机污染物在沉积物中的吸附解吸具有迟滞现象,Kan等人认为,底泥或土壤对有机污染物的吸附包含可逆吸附和不可逆吸附两部分,而其中的不可逆吸附是导致吸附解吸迟滞现象的主要因素之一。

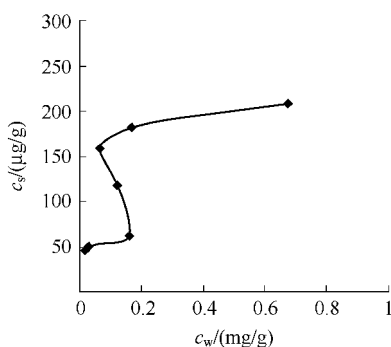


图 4.37 萘的解吸曲线

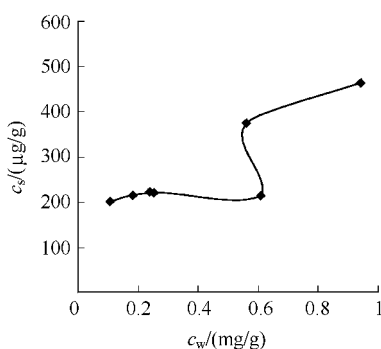


图 4.38 2,6-二叔丁基对甲苯酚的解吸曲线

由于萘和2,6-二叔丁基对甲苯酚解析后沉积物吸附的浓度与其在吸附实验时表现出的沉积物吸附污染物的初始浓度 c_s (当 $c_w=0$ mg/g时)并不相同,表明固相中所吸附的有机污染物不会完全溶解到液相中,从而在固相中存在一定残留,由结果可知,2,6-二叔丁基对甲苯酚的极限残留量要大于萘的极限残留量,这种极限残留量的多少除了与固体吸附物的性质有关外也应该与被吸附化合物的结构和性质有关。从二者的结构可知,萘的分子中存在有两个苯环,而2,6-二叔丁基对甲苯酚带有两相叔丁基和一个甲基,因而具有较大的疏水性,从而导致了2,6-二叔丁基对甲苯酚在水中的溶解度较小且具有较大的极限残留量,这对水环境的改善也是极有利的,一定程度上提高了水环境容量。

萘和2,6-二叔丁基对甲苯酚在黄河水体颗粒物上的解吸所表现出来的滞后现象与极限残留量的现象为今后研究有机污染物在黄河中的迁移转化规律、沉积物的二次污染以及修复受污染的土壤、水体沉积物提供了必要的科学依据。

4.4 黄河兰州段颗粒物对萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的挥发性实验研究

4.4.1 挥发行为的基础理论及研究现状

黄河兰州河段是排污密集区,根据近年来的调查研究有机污染物中多环芳烃和酚类具有“三致效应”和生物蓄积的潜在毒性等,对沿岸自然资源和人民的健康造成严重的威胁。疏水性有机化合物、分子量较大而溶解度小的化合物从水体向大气的挥发很快,挥发是有机化合物在水环境中迁移的一个重要环节。国内外环境化学工作者对有机物的挥发过程进行了许多研究,针对各个河流或湖泊进行现场或实验室模拟研究,得到大量实验数据和理论控制模型,为环境水污染控制和水资源保护提供了依据。根据黄河有机污染物现状和多泥沙特性,本次对有机污染物多环芳烃和酚类的挥发特性进行研究,以萘和 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)为代表化合物研究多环芳烃和酚类有机污染物的挥发特性与规律,考察了黄河对有机污染物的自净能力及对环境污染的承纳水平,为黄河实施容量许可条件下的总量控制提供技术依据,实现对黄河水资源的有效保护。

4.4.2 萘和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的挥发行为的实验研究

蒸馏水中有机物挥发实验:近年来调查研究黄河天然水体中萘和 BHT 浓度范围是 $0.01\sim 0.45\text{mg/L}$,本实验用基准溶液配制成浓度约为 1.0mg/L 的水溶液 1000mL ,室温 18°C ,用电动搅拌器搅拌。间隔 1h 取样分析。

多泥沙水体中有机物挥发实验:分别配制含沙量为 1g/L 和 3g/L 萘和 BHT 的水溶液 1000mL ,混合 12h 以上。敞口并继续慢速搅拌使有机物挥发(室温 18°C ,用电风扇水平吹风模拟自然风,实验台处风速 1m/s)。间隔 30min 采样分析水相浓度变化。

4.4.2.1 清水中萘和 BHT 的挥发特性研究

模拟萘和 BHT 在清水中的挥发过程,根据前述实验方法得到溶液浓度随挥发时间的变化,以时间 $t(\text{h})$ 为自变量,水中挥发性有机物含量 $c(\text{mg/L})$ 为因变量作图,并根据实验数据非线性拟合得到挥发速率曲线,如图 4.39 所示。挥发过程拟合曲线方程为一级动力学方程:

$$c=c_0 e^{-Kt} \quad (4-11)$$

对式(4-11)进行微分可得挥发速率方程:

$$-\frac{dc}{dt}=Kc \quad (4-12)$$

式中, c_0 和 c 为初始和 t 时水溶液中有机物浓度; K 为挥发速率常数。

当 $c=0.5c_0$ 时, 由式(4-11) 可得有机物的挥发半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/K$, 半衰期与挥发速率常数成反比。

由图 4.39 可见, 当萘和 BHT 在水中起始浓度一定时, 溶液浓度随着挥发时间的延长而减小。清水中萘和 BHT 的挥发规律用一级动力学方程(4-11) 拟合得到相关性较好的曲线方程, 挥发速率与溶液浓度的一次方成正比, 溶液浓度大时挥发速率较快, 随着溶液浓度的减小, 挥发速率减慢。曲线拟合方程参数和挥发半衰期如表 4.13 所示。

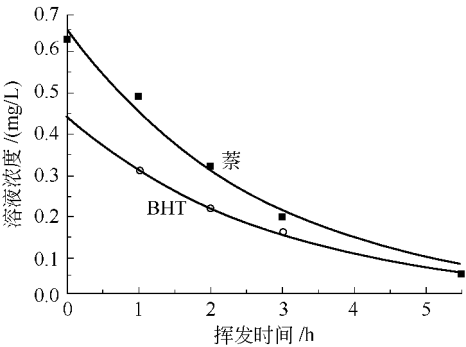


图 4.39 蒸馏水中萘和 BHT 的挥发曲线

表 4.13 萘和 BHT 曲线拟合方程参数

参 数	初始浓度 $c_0/(\text{mg/L})$	速率常数 K/h^{-1}	拟合相关系数 R	挥发半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
萘	0.651	0.367	0.993	1.9
BHT	0.441	0.347	0.999	2.0

4.4.2.2 含沙水体中萘和 BHT 的挥发特性研究

有机污染物在水环境中的迁移转化主要取决于有机污染物本身的性质以及水体的环境条件。天然水体中含有泥沙等悬浮物, 有机物容易吸附到悬浮物上进行迁移转化, 模拟黄河水体情况, 用泥沙和蒸馏水配制成含沙量分别为 1g/L、3g/L 的萘和 BHT 混合水溶液, 研究泥沙影响下有机物的挥发过程及规律。由实验数据作图并按一级动力学方程 $c=c_0 e^{-Kt}$ 曲线拟合, 结果如图 4.40、图 4.41 所示。

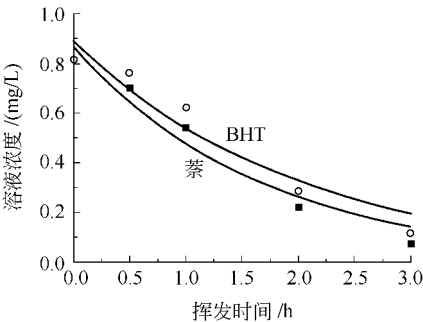


图 4.40 含沙量 1g/L 水中萘和 BHT 的挥发曲线

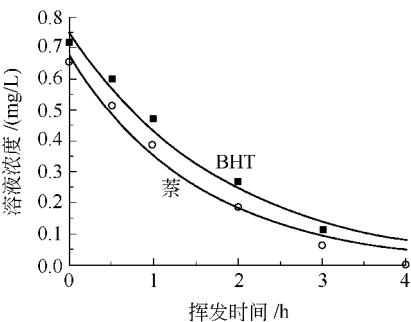


图 4.41 含沙量 3g/L 水中萘和 BHT 的挥发曲线

萘和 BHT 在含沙量 1g/L、3g/L 的水体中吸附平衡后挥发规律与蒸馏水系统中相同，按一级动力学方程 $c=c_0 e^{-Kt}$ 仍能拟合得到相关性较好的曲线，挥发速率与溶液浓度一次方成正比。拟合所得挥发曲线方程的参数和挥发半衰期如表 4.14 和表 4.15 所示。

表 4.14 含沙量 1g/L 时挥发曲线拟合参数

化 合 物	初始浓度 $c_0/(\text{mg/L})$	速率常数 K/h^{-1}	拟合相关系数 R	挥发半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
萘	0.870	0.603	0.978	1.15
BHT	0.891	0.503	0.965	1.38

表 4.15 含沙量 3g/L 时挥发曲线拟合参数

化 合 物	初始浓度 $c_0/(\text{mg/L})$	速率常数 K/h^{-1}	拟合相关系数 R^2	挥发半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$
萘	0.678	0.655	0.991	1.06
BHT	0.751	0.560	0.985	1.23

由此可见，有机物萘和 BHT 在含沙混水中的挥发过程可以按一级动力学方程拟合，随水体中含沙量的增大挥发速率常数增大，挥发半衰期（ $\ln 2/K$ ）缩短。萘比 BHT 挥发速率常数较大，挥发速率较快，这是由有机化合物的物性决定的。在复杂的水环境条件下，有机物迁移转化受多种因素影响，有机物溶解于水中，同时易被泥沙等悬浮物吸附，有机物在水面处又会挥发到空气中，水环境处于动态平衡过程中，有机物总的迁移趋势是挥发到大气中。溶解度小的多环芳烃和酚类等有机污染物除去水沙中的有极限残留，在不同的环境条件下将或快或慢地挥发到大气中去。

4.4.2.3 风速和泥沙对有机物挥发速率的影响

对比风速和泥沙含量等水环境条件对挥发过程的影响，挥发速率常数比较如表 4.16 所示。

表 4.16 挥发速率常数比较

速 率 常 数	K_1	K_2	K_3
萘	0.367	0.603	0.655
BHT	0.347	0.503	0.560

注： K_1 ——风速 0，蒸馏水中速率常数； K_2 ——风速 1m/s，含沙量 1g/L 水中速率常数； K_3 ——风速 1m/s，含沙量 3g/L 水中速率常数。

由此可见，风速对挥发速率影响较大，风速越大挥发速率常数明显增大。根据双膜理论，在气液两相界面的两侧都存在一层边界薄膜：气膜和液膜，气膜和液膜对化合物从一相迁移至另一相产生阻力。风速越大气液界面

的气体流动越快,气液传质也越快,当风吹水面时可观察到水面形成波纹,引起水团的湍流流动。同时风可随时带走从水中挥发至气相的有机物,始终保持水面上方气相中有机物的浓度远低于平衡浓度,维持了挥发推动力。

泥沙对挥发速率也有影响,在泥沙含量一定范围内含沙量越大挥发速率常数也越大,由于泥沙本身含有相当数量的黏土矿物和有机、无机胶体,可吸附种类繁多的污染物净化水体,泥沙又作为污染物和污染物的载体对水环境造成污染。随着挥发过程的进行,泥沙上吸附的有机物会解吸出来补充到水体中,对溶液浓度起到了一定程度的缓冲作用。泥沙在水环境中的两面性,使挥发速率常数与含沙量成正比,高含沙水体的水污染,给水质参数的测定、水环境质量评价与管理带来许多复杂问题。

水温和水流速等因素对挥发速率也有影响,水温越高有机物的挥发越快。在环境水体中有机物的挥发速率随季节变化,在夏季水中的挥发性有机污染物将快速挥发;春秋两季挥发速率明显减慢;冬季因水温低,加之冰层覆盖,挥发速率很小,甚至可忽略。水中有机物是靠分子的扩散和水团的运动达到水-气界面的,实验中用调整搅拌速率来达到不同的水流线速度。因此,有利于水团运动的因素将有利于有机物的挥发,流动的河流比静止水体的自净能力强。

4.4.3 结论

(1) 模拟研究了清水和含沙量为 1g/L 和 3g/L 混水中多环芳烃和酚类两类有机污染物的挥发过程及规律,挥发过程可用一级动力学方程拟合,挥发速率与溶液浓度一次方成正比。

(2) 受物理性质影响萘比 BHT 易挥发,挥发速率常数较大,半衰期较小。风速和泥沙等环境条件对挥发速率影响较大,风速越大有机物挥发速率越大,泥沙、水温和水流速等环境因素对挥发过程也有促进作用。

(3) 有机污染物本身的性质以及水体的环境条件是有机物挥发迁移过程的制约因素,挥发迁移过程可使水体达到自净效果,挥发过程的模拟研究为黄河实施容量许可条件下的总量控制提供了技术依据。

参 考 文 献

- 1 Bamford H. A.. Environ. Sci. Technol. 1999, 33 (13): 2138
- 2 Becker K. H.. Atmos. Environ. 1993, 27: 57
- 3 Brand N.. Environ. Sci. Technol. 1998, 32 (18): 2715
- 4 Brand N.. Chemosphere. 2000, 40 (4): 395~401
- 5 Castillo M. J.. Anal. Chem. 2001, 369 (7~8): 620
- 6 Chen P.. Coll. Surf. A. 2001, 192: 195

- 7 Chiou C. T.. Environ. Sci. Technol. 1998b, 32 (3): 338
- 8 De la Rosa M. A.. Photobiochem. Photobiophys. 1986, 11: 173
- 9 Düring R. A.. Environ. Sci. Technol. 2002, 36: 4052
- 10 Fasnacht M. P.. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: PhD dissertation. 2003
- 11 Faust B. C.. Environ. Sci. Technol. 1987, 21: 957
- 12 Ferguson P. L.. Environ. Sci. Technol. 2001, 35: 2428
- 13 Goto R.. Toxicology. 2003, 202 (3): 237
- 14 Horikoshi S. Appl. Catal. B.. Environ. 2002, 37 (2): 117
- 15 Huang W.. Environ. Sci. Technol. 1997, 31 (6): 1703
- 16 Jonkers N.. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 2005, 62 (1~2): 141
- 17 Justicia I.. Sensor. Actuat. B. 2005, 109: 52
- 18 Kang S. H.. Environ. Sci. Technol. 2005, 39: 134
- 19 Kostopoulou M.. Chemosphere, 2000, 40: 527
- 20 LeBoeuf E. J.. Environ. Sci. Technol. 1997, 31 (6): 1697
- 21 Mill T.. Chemosphere. 1981, 10 (11~12): 1281
- 22 Pignatello J.. Environ Sci Technol. 1996, 30: 1
- 23 Robison J. M.. Plant Physiol. 1980, 65 (4): 755
- 24 Sigman M. E.. Environ. Sci. Technol. 1998, 32 (24): 3980
- 25 Turro, N. J. in: Sausalito C. A.. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books, 1991
- 26 Wang L.. Distribution and Dissipation Pathways of Nonylphenol Polyethoxylates in the Yellow River: Site Investigation and Lab-scale Studies. Environ Int. 2006, Article in press
- 27 Wang X. L.. Environ. Sci. Technol. 2005, 39: 8712
- 28 Weber Jr. W. J. J.. Contam. Hydrol. 1997, 31: 149
- 29 Xia G.. Environ. Sci. Technol. 1999, 33: 262~269
- 30 Xia K. J.. Environ. Qual. 2004, 33: 1568
- 31 Xing B.. Environ. Sci. Technol. 1996, 30: 2432
- 32 Xing B.. Environ. Poll. 2001, 111: 303
- 33 Ying G. G.. Environ. Int. 2002, 28 (3): 215
- 34 Zepp R. G.. Environ. Sci. Technol. 1985, 19 (1): 74
- 35 Zepp R. G.. Potoreactivity of Selected Aromatic Hydrocarbons in Water. In: Jones P. R., Leber P. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor MI, 1979, 141
- 36 Zika R. G.. Mar. Chem. 1985, 17 (3): 265
- 37 Zhu L.. Environ. Sci. Technol. 2003, 37: 4001
- 38 邓南圣等. 环境光化学. 北京: 化学工业出版社, 2003, 4
- 39 金相灿等. 有机化合物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990
- 40 孙红文. 环境科学进展, 1998, 6 (6): 1
- 41 王连生等译. 环境有机化学. 北京: 化学工业出版社, 2004

第 5 章 黄河兰州段典型污染物 环境归趋研究

多介质环境归趋研究，即综合考虑环境系统的结构、功能以及物理、化学和生物学作用，用相互关联的数学方程或数学表达式定量描述污染物在环境系统的跨介质迁移与转化过程，模拟或预测污染物在环境介质的变化规律与分布。其主要研究内容为建立污染物在环境系统的归趋模型。环境归趋模型是由一系列数学方程构成的有机整体，方程之间存在必然的相互联系，其联系纽带即污染物的跨介质迁移与转化过程。根据国内外文献检索，目前多介质环境归趋模型的研究多侧重于挥发性、持久性有机污染物的环境归趋，研究方法多采用逸度方法。

5.1 逸度模型的理论与方法研究

逸度模型由加拿大特伦特大学环境模型研究中心（Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University）的 Donald Mackay 教授提出，该方法以逸度概念为基础，利用质量平衡原理，描述污染物在环境系统中的行为。该方法简单方便，易于处理和计算，已被北美、欧洲等国家广泛应用于全球、地区与局部环境中，研究范围包括大气、河流、湖泊、污水处理、植被与土壤。

5.1.1 逸度与逸度容量的概念（Donald Mackay, 1991）

逸度（Fugacity）一词来自拉丁语的“fugere”，意即逃离或逃离趋势，指一种化学物质离开某一介质而进入另一介质的趋势。对于理想气体或低压下的近似理想气体，逸度等同于气压或分压，单位为气压（Pa）。逸度最初由 G. N. Lewis 于 1901 年提出，用于描述各相间的平衡。在环境系统中，如果某化学物在环境系统中各介质间的逸度相等，则该化学物在系统内达到平衡；如果逸度不同，则化学物由高逸度介质向低逸度介质移动。作为平衡标准，逸度可以应用于生物体、土壤、水体等非气体状态，且逸度与化学物的浓度呈线性关系，即

$$c = Z \cdot f \tag{5-1}$$

式中 c ——化学物在环境介质内的浓度， mol/m^3 ；

f ——化学物在环境介质内的逸度，Pa；

Z ——化学物在环境介质内的逸度容量, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ 。

所谓逸度容量, 即在给定的逸度下, 某环境介质所能容纳化学物的能力。显然 Z 值越大, 该环境介质容纳 (或分解) 的化学物越多。 Z 值的大小取决于化学物的物理与化学性质、所处的环境状态、温度与压力等, 表 5.1 给出了不同环境状态下 Z 值的定义。

表 5.1 逸度容量 Z 的定义/ $[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})]$

环境介质	逸度容量 Z	备 注
大气	$Z=1/RT$	R ——8.314, 气体常数 T ——绝对温度, K
水	$Z=1/H$ 或 $Z=c_w/p_v$	H ——亨利定律常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ c_w ——化学物的水溶度, mol/m^3 p_v ——化合物的蒸气压, Pa
土壤或沉积物	$Z=K_{sw}\rho_s/H$	K_{sw} ——土壤或沉积物/水分配系数, L/kg ρ_s ——土壤或沉积密度, kg/L
生物体	$Z=K_{bw}\rho_b/H$	K_{bw} ——生物对化学物的浓缩因子 ρ_b ——生物体的密度, kg/L

5.1.2 逸度模型的分类与结构

根据多介质环境系统的状态, 逸度模型可分为以下四级。

(1) I 级逸度模型 适用于稳态平衡系统。该模型的前提假设为: 系统内既无任何化学反应, 又无物质的流入和流出, 但系统内存在污染物在不同环境介质之间的物理迁移过程。显然, 在 I 级逸度模型下, 环境系统中化学物的总量不变, 最终系统内化学物的平衡分布可以表示为:

$$M=\sum V_i c_i=f\sum V_i Z_i \tag{5-2}$$

式中, V_i 为介质 i 的体积, m^3 ; c_i 为化学物在介质 i 内的浓度, mol/m^3 ; Z_i 为化学物在介质 i 的逸度容量, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ 。

由式(5-2) 看出, I 级逸度模型的输出信息包括: 污染物在系统内的平衡逸度、污染物在各介质的浓度、总量和分布。

(2) II 级逸度模型 也适用于稳态平衡系统。该模型假设环境系统内既有化学反应, 又有物质的流入和流出, 但系统内物质的总量保持不变。显然, 在 II 级逸度模型下, 系统内既有物理迁移过程, 又有降解过程, 且系统与外界有物质交换, 但流入量等于流出量与降解量之和。由质量平衡原理, II 级逸度模型的结构为:

$$I=\sum D_{Ai} f+\sum D_{Ri} f=f(\sum D_{Ai}+\sum D_{Ri}) \tag{5-3}$$

$$D_{Ai}=G_i Z_i \tag{5-4}$$

$$D_{Ri}=V_i c_i K_i \tag{5-5}$$

式中, I 为化学物的输入, mol/h; G_i 为介质 i 的流率, m^3/h ; K_i 为化学物在介质 i 的一阶反应常数, L/h; $\sum D_{Ai}$ 为水平移动的总 D 值, $\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{h})$; $\sum D_{Ri}$ 为系统内所有降解反应的总 D 值, $\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{h})$ 。

Ⅱ级逸度模型的输出信息包括: 污染物在系统内的平衡逸度、污染物在环境介质的浓度、总量、降解反应和水平迁移过程的相对速率及持续时间。

(3) Ⅲ级逸度模型 适用于稳态非平衡系统。该模型的前提假设为: 环境系统处于稳态, 但未达到平衡, 系统内各介质间物质的迁移存在阻力, 物质总是从高逸度的介质流向低逸度的介质。在稳态非平衡系统内, 污染物在各介质内的逸度不随时间而变化, 但不同的环境介质之间存在逸度差。Ⅲ级逸度模型的结构为:

$$E_i(t) + G_i c_{Bi} - f_i(D_{Ri} + D_{Ai} + \sum_j D_{ij}) + f_j \sum_j D_{ji} = 0 \quad (5-6)$$

式中, E_i 为介质 i 中的源排放, mol/h; c_{Bi} 为流入介质中化学物的浓度, g/m^3 ; D_{ij} 为化学物由介质 i 向介质 j 的迁移系数, $\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{h})$ 。

由式(5-6)看出, Ⅲ级逸度模型的输出信息包括: 污染物在各介质的逸度、浓度、总量, 主要的降解反应和水平迁移过程及其机理。

(4) Ⅳ级逸度模型 适用于非平衡非稳态的动态系统。与Ⅲ级逸度模型类似, Ⅳ级逸度模型也假设系统内有物质的流入和流出, 但随时间而变, 因此污染物在各环境介质的逸度随时间而变。根据质量平衡原理, Ⅳ级逸度模型的结构为:

$$V_i \frac{dc_i}{dt} = V_i Z_i \frac{df_i}{dt} = E_i(t) + G_i c_{Bi} - f_i(D_{Ri} + D_{Ai} + \sum_j D_{ij}) + f_j \sum_j D_{ji} \quad (5-7)$$

Ⅳ级逸度模型较全面地考虑了污染物在整个环境系统中的各种迁移、转化过程, 在复杂的开放性环境系统中Ⅳ级逸度模型的优点更明显。Ⅳ级逸度模型的输出信息包括: 污染物在任何时刻任何介质内的逸度和浓度、系统内各种物理、化学与生物学过程的速率、系统对污染排放条件发生改变时的响应时间。

上述四种模型中Ⅰ级和Ⅱ级逸度模型比较简单, 仅适合简单的环境系统。在复杂的环境系统中, 前两种模型无法真实反映物质在环境系统的行为及变化, 有实际意义且应用较广的是Ⅲ级和Ⅳ级逸度模型。

5.1.3 逸度模型在环境科学领域的应用与优点

逸度模型自诞生以来, 因使用方便简单, 适用于任意多个环境介质, 输出结果易于解释等优点, 日益受到政府及科研机构的青睐。在北美和欧洲等

国家，逸度模型已得到广泛应用，应用领域包括环境污染的模拟与预测、环境管理与污染控制决策、污染物暴露评估与风险评价、环境与生物监测的优化设计等。与浓度模型相比，逸度模型具有以下优点：

① 逸度模型只需要污染物最基本的物理化学性质及环境参数，模型的计算与求解比较简单，且适用于由任意多个环境介质构成的环境系统；

② 逸度模型以热力学原理为基础，许多参数可以直接通过热力学计算获得，减少了实验测定工作；

③ 逸度模型中的各种动力学和平衡参数有利于比较各种迁移、转化和降解过程的速率，确定污染物在环境系统的主要行为变化过程，并合理解释模型的输出。

5.2 马尔柯夫 (Markov) 模型的理论与方法

尽管逸度模型因算法简单、输出结果易于比较和解释而被广泛采用，但其理论基础为热力学原理，污染物在环境介质中的逸度容量依赖于某些热力学参数，因此逸度模型更适用于挥发性有机物。此外，当系统处于非稳态非平衡状态时，模型的求解趋于复杂。鉴于逸度模型在应用过程中存在上述局限性，因此本项目将随机过程的马尔柯夫理论与污染物在多介质环境系统的迁移与转化过程相耦合，用马尔柯夫模型定量描述污染物在多介质环境系统的迁移、转化与归趋。

5.2.1 马尔柯夫链的相关概念与表示方法

5.2.1.1 状态、状态空间与状态转移过程

状态指某客观事物在某一时刻出现的某种结果。如果把事物在 t 时刻所处的状态记作 $x(t)$ ，则被研究事物 $x(t)$ 所有可能取到的状态构成的集合称为状态 (state) 空间，记作 U 。在事物的发展过程中，随着时间的变化，事物从一种状态转变为另一种状态，这种过程称为状态转移过程。

以环境系统内的污染物为例，污染物以一定的形态存在于环境系统的各种环境介质内或因降解和迁移作用而离开环境介质，那么对于系统内的污染物而言，各种环境介质、污染物的迁移输出与降解过程一起构成系统内污染物的状态空间。在给定的时段内，系统内的污染物可能因迁移输出或降解而离开环境系统，也可能由一种介质进入另一种介质，即系统内的污染物因降解或迁移而发生状态的改变，因此可以用状态与状态转移等术语描述多介质环境系统内污染物的跨介质迁移与转化。

5.2.1.2 随机过程、状态转移概率与马尔柯夫过程

如果某客观事物在变化发展过程中受到大量随机因素的干扰，则其在不

同时刻的状态 $x(t)$ 以一定的概率取到状态空间 U 中的某一状态, 即 $x(t)$ 的出现具有随机性, 上述依赖于时间参数 t 、以一定概率取值于某一状态的过程称为随机过程 (stochastic process)。在随机过程中, 事物从某一种状态出发, 在下一时刻转移到其他状态的可能性, 称为状态转移概率。在环境系统中, 某环境介质内的污染物在一定的时间内, 因不同的迁移转化过程而进入其他环境介质或离开系统的比率, 称为污染物的状态转移概率。

在随机过程中, 把事物在时刻 t_0 的状态 $x(t_0)$ 记作 i , 经过时段 t , 在时刻 t_0+t 的状态 $x(t_0+t)$ 记作 j , 由状态 i 转变为状态 j 的概率记作 $p_{ij}(t_0, t_0+t)$ 。如果 $p_{ij}(t_0, t_0+t)$ 与时刻 t_0 和当时的状态 i 有关, 而与时刻 t_0 以前事物所处的状态无关, 则称此随机过程为无后效性的随机过程, 即马尔柯夫过程 (Markov process)。对于在时刻 t_0 某环境介质内的污染物而言, 经过时间 t 后, 在时刻 (t_0+t) 污染物所处的状态与时刻 t_0 以前污染物所处的状态 (即时刻 t_0 以前污染物所存在的环境介质) 无关, 因此多介质环境系统内污染物的迁移与转化过程是一种马尔柯夫过程。

如果 $p_{ij}(t_0, t_0+t)$ 与时刻 t_0 无关, 而仅与状态 i 、 j 和时间间隔 t 有关, 则称此随机过程关于时间为齐性, 即时齐性, 此时转移概率记作 $p_{ij}(t)$ 。由此看出, 对于时齐性的随机过程, 由状态 i 经过时间间隔 t 到达状态 j 的转移概率为一定值 $p_{ij}(t)$, 因为它与开始发生的时间无关, 在任何时刻皆适用。

在环境系统内污染物的许多迁移与转化过程属于一级动力学过程, 因此在一定时段 t 内污染物的状态转移概率与初始时刻基本无关, 因此多介质环境系统内污染物的迁移与转化过程可以近似为具有时齐性的随机过程。因此本节重点讨论具有时齐性的马尔柯夫过程, 即具有时齐性的、无后效性的随机过程。

5.2.1.3 马尔柯夫链的定义及表示方法

状态离散、时间离散的马尔柯夫过程称为马尔柯夫链 (Markov chain)。对于马尔柯夫链, 由于状态的离散性, 全部状态可以排成一序列, 整个状态空间可记作 $U=\{u_1, u_2, \Delta\}$, 其中 u_i ($i=1, 2, \Delta$) 代表某一状态。若用 u_i 的正整数下标 i 代表该状态 u_i , 则状态空间可视为全体正整数。离散的马尔柯夫过程有无限与有限之分, 因为多介质环境系统内污染物的状态有限, 本文只讨论状态有限的马尔柯夫过程, 假设有 n 个状态, 则状态空间可记作: $U=\{u_1, u_2, \Delta, u_n\}$, 也可以简单记作: $U=\{1, 2, \Delta, n\}$ 。

在马尔柯夫链中, 转移概率 $p_{ij}(t)$, 表示事物从状态 i 经过时间间隔 t 转变成状态 j 的概率, 其中时间参数 t 称为步 (step), 可以是年、月、日,

也可以是代表事物变化或运动发展的一个阶段、一个步骤、或者一个周期（如污染物降解反应的半衰期）。由于马尔柯夫过程的时间离散，约定时间参数以步为单位，取值 $t=1, 2, \Delta$ 。特别当 $t=1$ 时， $p_{ij}(1)$ 称为马尔柯夫链从状态 i 经 1 步转移到达状态 j 的转移概率（transition probability），简单记作 p_{ij} ，让 i, j 跑遍所有状态，则所有 $p_{ij}(i, j=1, 2, \Delta, n)$ 排成的矩阵：

$$P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \Delta & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \Delta & p_{2n} \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ p_{n1} & p_{n2} & \Delta & p_{nm} \end{pmatrix}, \text{ 称为马尔柯夫链的转移矩阵 (transition matrix)。}$$

根据转移矩阵的定义，转移矩阵的行向量，不妨设为第 i 行向量 $(p_{i1}, p_{i2}, \Delta, p_{in})$ ，向量的分量分别表示从状态 i 经一步到达所有状态的概率，这些概率之和为必然事件之概率，应等于 1。又因为转移矩阵中所有元素均为介于 0 与 1 之间的概率，所以转移矩阵具有以下两个性质：

- ① $p_{ij} \geq 0 \quad (i, j=1, 2, \Delta, n)$
- ② $\sum_{k=1}^n p_{ik} = 1 \quad (i=1, 2, \Delta, n)$

5.2.2 吸收马尔柯夫链

5.2.2.1 吸收状态

若马尔柯夫链中的状态 i 满足以下两个条件：

- ① $p_{ii}=1$
- ② $p_{ik}=0 \quad (1 \leq k \leq n, \text{ 且 } k \neq i)$

则称状态 i 为吸收状态（absorbing state）。一旦到达就不能离开的状态称为吸收状态。显然，环境系统中污染物因降解或迁移而作用离开环境系统的状态即为吸收状态。

在转移矩阵中吸收状态表现为该状态所在行向量，除该状态到自身的列元素为 1 外，其他列元素皆为零，即若转移矩阵的某一行向量中只有一个非零元素 1，其余元素皆为零，则该行向量所对应的状态为吸收状态。

5.2.2.2 吸收马尔柯夫链的定义

若马尔柯夫链满足以下的条件①与②：①至少存在一个吸收状态；②从任何状态出发经有限步，终可到达一个吸收状态。则称该马尔柯夫链为吸收马尔柯夫链（absorbing Markov chain）。吸收马尔柯夫链中的非吸收状态为转移状态（transient state）。

在吸收马尔柯夫链中，事物所处的状态不是吸收状态就是转移状态。如果吸收马尔柯夫链中有 r 个吸收状态和 k 个转移状态，将吸收状态排在前

面, 转移状态排在后面, 吸收马尔柯夫链的转移矩阵可以表示为下列典范式 (canonical form):

$$P = \begin{pmatrix} I & 0 \\ R & Q \end{pmatrix}$$

式中 I —— r 阶单位矩阵, 表示从吸收状态到自身的转移概率为 1;

0 —— $r \times k$ 零矩阵, 表示从吸收状态到转移状态的转移概率为 0;

R —— $k \times r$ 矩阵, 表示从转移状态一步就到达吸收状态的概率;

Q —— $k \times k$ 矩阵, 表示从一个转移状态进入新的转移状态 (包括自身) 的概率。

吸收马尔柯夫链的理论与方法为研究开放系统内可降解污染物的迁移转化与归趋提供科学依据和手段。

5.2.2.3 吸收马尔柯夫链的性质

根据吸收马尔柯夫链的定义, 可以得到吸收马尔柯夫链的性质:

① 对于吸收马尔柯夫链, 从任何状态出发最终进入吸收状态的概率为 1。该性质恰好与开放系统内的污染物最终必将因迁移转化作用而离开系统或消失相一致。

② 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $Q^t \rightarrow 0$;

③ 矩阵 $I - Q$ 可逆, 且 $N = (I - Q)^{-1} = I + Q + Q^2 + \Delta$ 。

④ 具有 r 个吸收状态的吸收马尔柯夫链, 从转移状态 $i_1 = r + i$ 开始, 到达吸收状态之前, 进入转移状态 $j_1 = r + j$ 的次数的数学期望值是基本矩阵 $N = (I - Q)^{-1}$ 中第 i 行、第 j 列位置元素的值。

⑤ 具有 r 个吸收状态的吸收马尔柯夫链, 从转移状态 $i_1 = r + i$ 开始, 到达吸收状态之前, 在所有转移状态之间传递步数的数学期望值是基本矩阵 $N = (I - Q)^{-1}$ 中第 i 行元素之和。

⑥ 具有 $r (r > 1)$ 个吸收状态的吸收马尔柯夫链, 从转移状态 $i_1 = r + i$ 开始, 最终进入第 j 吸收状态的概率恰好是矩阵 $B = NR$ 中第 i 行、第 j 列位置元素的值。

其中, 性质②中矩阵 Q^t 的极限 0 是 $r \times k$ 零矩阵, 性质③中的 N 是 k 阶方阵, 称为该吸收马尔柯夫链的基本矩阵 (fundamental matrix)。

由性质②知, 随着时间的延续, 由于降解过程或平流输出作用的存在, 环境系统内污染物由一种环境介质而进入另一种环境介质的概率将趋于 0。

由性质④知, 在多介质环境系统中, 污染物因降解或平流迁移作用而消失或离开系统之前, 由一种环境介质进入另一种环境介质的时间即为基本矩阵 $N = (I - Q)^{-1}$ 中第 i 行、第 j 列位置元素的值。

由性质⑤知,在多介质环境系统中,某环境介质内的污染物因降解或平流迁移作用而消失或离开环境系统之前,在所有环境介质之间迁移的时间为基本矩阵 $N=(I-Q)^{-1}$ 中第 i 行元素之和。

由性质⑥知,在多介质环境系统中污染物分别经降解和物理迁移而消失或离开环境系统的比率为矩阵 $B=NR$ 中相应行、列位置元素的值。

根据分块矩阵的乘法运算规则,典范式转移矩阵的乘方为: $P^t = \begin{pmatrix} I & 0 \\ R_t & Q^t \end{pmatrix}$,

其中 $R_t = (I + Q + Q^2 + \Delta + Q^{t-1})R = (I - Q^t)(I - Q)^{-1}R = (I - Q^t)NR$ 。

因为 $Q^t \rightarrow 0$, 所以 $P^t = \begin{pmatrix} I & 0 \\ R_t & Q^t \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} I & 0 \\ NR & 0 \end{pmatrix}$ 。

综上所述,在开放的多介质环境系统中,如果将吸收马尔柯夫链的理论性质应用于开放系统内可降解污染物的迁移转化与归趋研究,可得到以下输出结果:

① 污染物因降解或平流迁移作用而消失或离开环境系统之前,由一种环境介质进入另一种环境介质的时间;

② 环境系统某环境介质中的污染物在因降解或平流输出作用而消失或离开环境系统之前,在所有环境介质之间迁移的时间;

③ 环境介质中的污染物分别经降解和物理迁移而离开系统的比率与总量。

5.2.3 马尔柯夫链在污染物迁移转化、归趋研究中的应用

5.2.3.1 污染物的迁移转化特性与转移矩阵的关系

假设环境系统开放,有外在污染源,且污染物能够被降解,则污染物的降解或迁移输出状态为吸收状态,污染物存在于各环境介质的状态为转移状态,因而污染物在开放的环境系统内的迁移转化过程为吸收马尔柯夫过程。设污染物在环境系统中有 r 个吸收状态(即污染物有 r 种途径因降解或物理迁移作用而消失或离开环境系统)和 k 个转移状态(即环境系统由 k 种环境介质组成),系统内污染物的状态转移矩阵为: $P = \begin{pmatrix} I_r & 0 \\ R & Q \end{pmatrix}$ 。

式中 I_r ——是 r 阶单位矩阵;

0 —— $r \times k$ 零矩阵;

R —— $k \times r$ 矩阵,其元素表示单位时间内某环境介质中污染物被分解或平流输出的概率;

Q —— $k \times k$ 矩阵,其元素表示单位时间内污染物从一种环境介质进入另一种环境介质的概率。

令 $N = (I_k - Q)^{-1}$ ，由马尔柯夫链的性质知：

① 污染物在因降解或平流迁移作用而消失或离开环境系统之前，由一种环境介质进入另一种介质的时间为基本矩阵 $N = (I_k - Q)^{-1}$ 中第 i 行、第 j 列位置的元素；

② 各介质中的污染物因降解或平流迁移作用而消失或离开环境系统之前，在所有环境介质之间迁移的时间，即该环境介质中的污染物在环境系统中的残留时间为基本矩阵 $N = (I_k - Q)^{-1}$ 中相应行元素之和；

③ 各环境介质内的污染物分别经不同的吸收状态而消失或离开环境系统的比率，恰好是矩阵 $B = NR$ 中第 i 行、第 j 列位置元素的值。

5.2.3.2 污染物环境归趋模型的建立

设 $Y_0 = (y_1 \ y_2 \ \Lambda \ y_r)$ 和 $X_0 = (x_1 \ x_2 \ \Lambda \ x_k)$ 分别表示初始时刻的吸收状态向量和转移状态向量， $T_0 = (Y_0 X_0)$ 表示初始时刻的所有状态。令 Y_t 、 X_t 和 $T_t = (Y_t X_t)$ 分别表示 t 时刻吸收状态、转移状态及所有状态的向量。若 $E_i(t)$ 为 t 时刻由转移状态 $r+i$ 向系统输入的污染物数量 ($i=1, 2, \Lambda, k$)，输入向量记为 $E(t) = [E_1(t) E_2(t) \Lambda E_k(t)]$ ，则由马尔柯夫链的性质得到污染物在不同时刻不同状态的变化规律为：

$$T_0 = (Y_0 X_0) \quad (5-8)$$

$$T_1 = T_0 P + [0 \ E(1)] \quad (5-9)$$

.....

$$T_{t+1} = T_t P + [0 \ E(t+1)] \quad (5-10)$$

其中 $t=0, 1, 2, \Lambda$ 。

$$\text{由上述公式得到 } T_t = T_0 P^t + \sum_{i=1}^t [0 \ E(i)] \cdot P^{t-i} \quad (5-11)$$

记 $P^t = \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ R_t & Q^t \end{bmatrix}$ ，其中 $R_t = (E - Q^t)(E - Q)^{-1} R$ ，

$$\text{则 } T_t = T_0 \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ R_t & Q^t \end{bmatrix} + \sum_{i=1}^t [0 \ E(i)] \cdot \begin{bmatrix} I_r & 0 \\ R_{t-i} & Q^{(t-i)} \end{bmatrix} \quad (5-12)$$

整理上式得：

$$T_t = (Y_t \ X_t) = \left(Y_0 + X_0 R_t + \sum_{i=1}^t E(i) R_{t-i} \quad X_0 Q^t + \sum_{i=1}^t E(i) Q^{t-i} \right) \quad (5-13)$$

由式(5-13) 看出，在时段 $[0, t]$ 内，污染物因迁移和降解而减少的

总量为:

$$\mathbf{Y}_t = \mathbf{Y}_0 + \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_t + \sum_{i=1}^t E(i) \mathbf{R}_{t-i} \quad (5-14)$$

在时刻 t 污染物在环境系统内的分布含量为:

$$\mathbf{X}_t = \mathbf{X}_0 \mathbf{Q}^t + \sum_{i=1}^t E(i) \mathbf{Q}^{t-i} \quad (5-15)$$

特别当污染源稳定连续排放时, 设 E_i 为单位时间内由转移状态 $r+i$ 向系统输入的污染物数量 ($i=1, 2, \Lambda, k$), 输入向量记为 $\mathbf{E}=(E_1 \quad E_2 \quad \Lambda \quad E_k)$, 则

$$\mathbf{T}_t = (\mathbf{Y}_t \mathbf{X}_t) = \left(\mathbf{Y}_0 + \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_t + \mathbf{E} \sum_{i=1}^{t-1} \mathbf{R}_i \quad \mathbf{X}_0 \mathbf{Q}^t + \mathbf{E} \sum_{i=0}^{t-1} \mathbf{Q}^i \right) \quad (5-16)$$

$$\mathbf{Y}_t = \mathbf{Y}_0 + \mathbf{X}_0 \mathbf{R}_t + \mathbf{E} \sum_{i=1}^t \mathbf{R}_i \quad (5-17)$$

$$\mathbf{X}_t = \mathbf{X}_0 \mathbf{Q}^t + \mathbf{E} \sum_{i=0}^{t-1} \mathbf{Q}^i \quad (5-18)$$

因为 $t \rightarrow +\infty$ 时, $\mathbf{Q}^t \rightarrow 0$, $\sum_{i=0}^{t-1} \mathbf{Q}^i = (\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1} (\mathbf{I} - \mathbf{Q}^t) \rightarrow \mathbf{N} = (\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1}$, 所以 $\mathbf{X}^{(t)} = \mathbf{X}^{(0)} \mathbf{Q}^t + \mathbf{E} (\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1} (\mathbf{I} - \mathbf{Q}^t) = (\mathbf{X}^{(0)} - \mathbf{E} \mathbf{N}) \mathbf{Q}^t + \mathbf{E} \mathbf{N} \rightarrow \mathbf{E} \cdot \mathbf{N}$, 即污染源稳定连续排放时, 随着时间的延续, 污染物在各介质中的分布将趋于稳定, 且污染物在各环境介质中的稳定含量为向量 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{N}$ 中的分量。可见, 污染源稳定连续排放时, 污染物在环境介质的最终分布仅与排放强度 (污染物输入向量 $\mathbf{E}$) 和污染物的迁移转化特性 (基本矩阵 $\mathbf{N}$) 有关, 而与系统的初始状态 $\mathbf{X}^{(0)} = (x_1 \quad x_2 \quad \Lambda \quad x_k)$ 无关。

5.3 黄河兰州段典型污染物的环境归趋研究

5.3.1 黄河兰州段排污口状况

据调查, 兰州市工业与生活污水排放量达 50000 万吨/年。目前黄河干流八盘峡至安宁渡河段共分布有排污口 54 个, 具体排污口状况见表 5.2。其中, 兰州的工厂企业比较集中地分布在西固、七里河、城关三个区。西固区主要分布有大型石油化工企业和兰州炼油厂、兰州石油化学公司、西固热电厂、维尼纶厂、兰州污水处理厂等。七里河区主要分布有兰州石油化工机器厂、兰州第一毛纺厂、3512 厂、造纸、皮革、钢铁、油漆等工业, 东岗提升泵站、油污干管排出口也在该区范围内。污水流入黄河的特点以油、COD、酚、硫化物、BOD₅、悬浮物、氰化物等含量较高, 而在这些污染物

中又以油的浓度最高。

表 5.2 黄河干流八盘峡至安宁渡河段排污口状况

所属水功能区	排污口个数	工业	生活	工业为主混合	生活为主混合
八盘峡渔业农业用水区	2	1	1		
兰州饮用工业用水区	6			5	1
兰州工业景观用水区	36	7	14	4	11
兰州排污控制区	3	2	1		
白银饮用工业用水区	3	2	1		
靖远渔业工业用水区	4	3	1		
总 数	54	15	18	9	12

5.3.2 研究对象、研究范围与研究方法

根据河段概况、排污口概况、实验室分析结果以及资料的可获得性，拟以菲和壬基酚聚氧乙烯醚（NPEOs）为研究对象，研究范围确定为八盘峡至什川桥河段（长度为 85km），研究菲与 NPEOs 在该河段的环境归趋。

根据污染物的特性与模型参数的可获得性，拟利用逸度模型研究菲在兰州河段的环境归趋，利用马尔柯夫模型研究 NPEOs 在兰州河段的环境归趋。

5.3.3 菲的环境归趋研究

5.3.3.1 菲的理化特性参数（见表 5.3）

表 5.3 菲的理化特性参数

参 数 名 称	取 值
分子量	178.2
水溶度(25℃)	1.3(mg/L)
蒸气压	0.96Pa
亨利定律常数	131.60(Pa·m ³ /mol)
辛醇-水分配系数	2.8×10 ⁴
熔点	100.35℃
悬浮颗粒物-水分配系数	278.15
沉积物-水分配系数	50.14
水-沉积物间吸附过程的半衰期	12h

5.3.3.2 逸度模型的建立及应用

将环境系统分为大气、水、悬浮颗粒物与底部沉积物四种环境介质，设污染物在介质之间处于非平衡状态，且污染物在各种介质内的降解反应均为不可逆的一级反应过程。为研究方便，模型还假设大气由气相与固相组成，

两者处于平衡状态，底部沉积物由固相与液相组成，两者也处于平衡状态。

环境介质内污染物的输入途径包括：污染源排放、由上游的平流输入、由其他介质的扩散与非扩散过程引起的质量迁移过程；污染物的输出途径包括：向下游的平流输出、垂向的迁移输出（如沉积物的掩埋过程）、向其他介质的扩散与非扩散过程引起的质量迁移过程、环境介质内污染物的降解过程。

假设 f_i 表示污染物在环境介质 i 中的逸度，下标 $i=1, 2, 3, 4$ 分别表示大气、水体、悬浮颗粒物、底部沉积物等环境介质。由质量平衡原理，单位时间内污染物在大气、水、悬浮颗粒物与底部沉积物等环境介质内的变化率可以表示为：

$$V_1 Z_1 \frac{df_1}{dt} = E_1 + G_{11} Z_1 f_{11} + D_{21} f_2 - (G_{10} Z_1 + D_{12} + D_{13} + r_1 V_1 Z_1) f_1 \quad (5-19)$$

$$V_2 Z_2 \frac{df_2}{dt} = E_2 + G_{21} Z_2 f_{21} + D_{12} f_1 + D_{32} f_3 + D_{42} f_4 - (G_{20} Z_2 + D_{21} + D_{23} + D_{24} + r_2 V_2 Z_2) f_2 \quad (5-20)$$

$$V_3 Z_3 \frac{df_3}{dt} = E_3 + G_{31} Z_3 f_{31} + D_{13} f_1 + D_{23} f_2 + D_{43} f_4 - (G_{30} Z_3 + D_{32} + D_{34} + r_3 V_3 Z_3) f_3 \quad (5-21)$$

$$V_4 Z_4 \frac{df_4}{dt} = E_4 + G_{41} Z_4 f_{41} + D_{24} f_2 + D_{34} f_3 - (G_{40} Z_4 + D_{43} + D_{BS} + r_4 V_4 Z_4) f_4 \quad (5-22)$$

式中 $f_i = f_i(t)$ —— t 时刻污染物在介质 i 中的逸度，Pa，初始条件为 $f_i(0) = f_{i0}$ ；

Z_i ——污染物在介质 i 中的逸度容量， $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ ；

V_i ——介质 i 的体积， m^3 ；

E_i ——介质 i 中污染源的排放强度， mol/h ；

G_{i1} ——介质 i 中流体的平流输入速率（体积速率）， m^3/h ；

f_{i1} ——介质 i 上游平流输入流体中污染物的逸度，Pa；

G_{i0} ——介质 i 中流体的平流输出速率（体积速率）， m^3/h ；

r_i ——污染物在介质 i 中降解反应的速率常数， L/h 。

上述四个微分方程共同构成污染物在多介质环境连续控制系统的Ⅳ级逸度模型（Level IV Fugacity Model），模型中的参数 D_{ij} （ $i, j=1, 2, 3, 4$ ）则表示由第 i 种环境介质到第 j 种环境介质的迁移参数，即单位时间内、单位分压下污染物由介质 i 到介质 j 的迁移量， D_{BS} 表示沉积物中因掩埋过程引起的污染物的流失量。

将上述常微分方程的解 $f_i = f_i(t)$ ，分别与相应的逸度容量 Z_i 相乘，即得污染物在环境介质之中的浓度 $c_i = c_i(t) = Z_i \cdot f_i(t)$ ， $i=1, 2, 3, 4$ 。

上述微分式(5-19)~式(5-22) 可用矩阵方程表示为：

$$\dot{\mathbf{f}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{f}(t) + \mathbf{i} \cdot \mathbf{u}(t) \quad (5-23)$$

其中

$$\dot{\mathbf{f}} = \begin{pmatrix} \frac{df_1}{dt} \\ \frac{df_2}{dt} \\ \frac{df_3}{dt} \\ \frac{df_4}{dt} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f}(t) = \begin{pmatrix} f_1(t) \\ f_2(t) \\ f_3(t) \\ f_4(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{i} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \frac{D_{21}}{V_1 Z_1} & 0 & 0 \\ \frac{D_{12}}{V_2 Z_2} & a_{22} & \frac{D_{32}}{V_2 Z_2} & \frac{D_{42}}{V_2 Z_2} \\ \frac{D_{13}}{V_3 Z_3} & \frac{D_{23}}{V_3 Z_3} & a_{33} & \frac{D_{43}}{V_3 Z_3} \\ 0 & \frac{D_{24}}{V_4 Z_4} & \frac{D_{34}}{V_4 Z_4} & a_{44} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{u}(t) = \begin{pmatrix} \frac{E_1 + G_{11} Z_1 f_{11}}{V_1 Z_1} \\ \frac{E_2 + G_{21} Z_2 f_{21}}{V_2 Z_2} \\ \frac{E_3 + G_{31} Z_3 f_{31}}{V_3 Z_3} \\ \frac{E_4 + G_{41} Z_4 f_{41}}{V_4 Z_4} \end{pmatrix},$$

$$a_{11} = \frac{-(G_{10} Z_1 + D_{12} + D_{13} + r_1 V_1 Z_1)}{V_1 Z_1},$$

$$a_{22} = \frac{-(G_{20} Z_2 + D_{21} + D_{23} + D_{24} + r_2 V_2 Z_2)}{V_2 Z_2},$$

$$a_{33} = \frac{-(G_{30} Z_3 + D_{32} + D_{34} + r_3 V_3 Z_3)}{V_3 Z_3},$$

$$a_{44} = \frac{-(G_{40} Z_4 + D_{43} + D_{4S} + r_4 V_4 Z_4)}{V_4 Z_4}.$$

在矩阵方程(5-23) 中，向量 $\mathbf{f}(t)$ 是环境系统的状态向量，向量 $\mathbf{u}(t)$ 是环

境系统的控制向量。由方程的物理意义可知，向量 $\boldsymbol{u}(t)$ 表示单位时间内由上游污染物的输入或系统内污染源排放引起的单位体积内的增量；矩阵 $\boldsymbol{A}$ 中主对角线上的元素则表示单位时间单位体积内污染物由该行所对应的环境介质向其他介质的迁移输出量，其他位置的元素则表示单位时间单位体积内污染物由其他介质向该介质转入的迁移量。

5.3.3.3 逸度模型参数的输入

根据兰州河段的环境属性及菲的理化特性，可得到菲的逸度容量及其在环境介质间的迁移速率（见表 5.4～表 5.6）。

表 5.4 菲在环境介质的逸度容量

环境介质	逸度容量/[mol/(m ³ ·Pa)]	环境介质	逸度容量/[mol/(m ³ ·Pa)]
大气	$Z_1=4.236\times10^{-4}$	悬浮颗粒物	$Z_3=5.4172$
水	$Z_2=7.5988\times10^{-3}$	底部沉积物	$Z_4=0.29827$

表 5.5 环境介质间的迁移过程速率与总迁移参数

传递介质	迁移过程与速率/[mol/(h·Pa)]	总迁移参数/[mol/(h·Pa)]
气-水	扩散迁移： $D_{vw}=2560.6$ 降雨迁移： $D_{rw}=3.7922$	$D_{12}=D_{vw}+D_{rw}$ $=2564.4$
气-悬浮颗粒物	干沉降： $D_{ds}=11.588$ 湿沉降： $D_{ws}=8.0834$	$D_{13}=D_{ds}+D_{ws}$ $=19.671$
水-气	挥发扩散： $D_{vw}=2560.6$	$D_{21}=D_{vw}=2560.6$
水-悬浮颗粒物	吸附过程： $D_{wss}=5740.2$	$D_{23}=5740.2$
水-底部沉积物	扩散过程： $D_{wbs}=10.067$	$D_{24}=10.067$
悬浮颗粒物-水	解吸过程： $D_{ssw}=5740.2$	$D_{32}=5740.2$
悬浮颗粒物-底部沉积物	沉降过程： $D_s=35.883$	$D_{34}=35.883$
底部沉积物-水	扩散过程： $D_{bsw}=10.067$	$D_{42}=10.067$
底部沉积物-悬浮颗粒物	再悬浮过程： $D_{rs}=2.5874$	$D_{43}=2.5874$
底部沉积物的掩埋	垂向埋葬过程： $D_{bs}=12.937$	$D_{bs}=12.937$

表 5.6 菲的平流输入与输出参数

环境介质	平流输入参数/[mol/(h·Pa)]	平流输出参数/[mol/(h·Pa)]
大气	$D_{11}=G_{11}\cdot Z_1=0$	$D_{11}=G_{11}\cdot Z_1=0$
水	$D_{21}=G_{21}\cdot Z_2=23250$	$D_{20}=G_{20}\cdot Z_2=21020$
悬浮颗粒物	$D_{31}=G_{31}\cdot Z_3=9182$	$D_{30}=G_{30}\cdot Z_3=8304$
底部沉积物	$D_{41}=G_{41}\cdot Z_4=0$	$D_{40}=G_{40}\cdot Z_4=0$

由实验室分析知，上游来水中溶解相菲的浓度为 $0.88\mu\text{g/L}$ ，固相菲的浓度为 18.83mg/kg 。由 $c=Z\cdot f$ 得上游来水及悬浮颗粒物中菲的逸度分别为 $f_{21}=6.499\times10^{-4}\text{Pa}$ ， $f_{31}=0.04999\text{Pa}$ 。

将上述参数代入矩阵 $\boldsymbol{A}$ 得：

$$\mathbf{A} = 10^{-4} \begin{pmatrix} -9.21 & 9.1258 & 0 & 0 \\ 101.9 & -1165.3 & 228.08 & 0.4 \\ 1.979 & 577.5 & -1416.51 & 0.26 \\ 0 & 0.51 & 1.82 & -0.786 \end{pmatrix}$$

5.3.3.4 逸度模型的求解

(1) 初始条件与污染源排放强度 由实验室分析知, 初始时刻菲在大气颗粒物、水、悬浮颗粒物、底部沉积物上的含量分别为 102.672mg/kg 、 $1.044\mu\text{g/L}$ 、 84.62mg/kg 、 27.54mg/kg , 因此菲在大气、水和底部沉积物中的初始逸度分别为: $f_{10}=0.00472\text{Pa}$, $f_{20}=7.71\times 10^{-4}\text{Pa}$, $f_{30}=2.596\times 10^{-3}\text{Pa}$, $f_{40}=4.75\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

兰州河段菲的污染源主要包括工业污染源、交通污染源、生活污染源, 为简单起见, 假定污染源稳定连续排放且 $E_4=0$ 。由兰州市废气、废水排放情况, 估算得大气污染源的连续稳定排放强度为 $E_1=6.9352\text{mol/h}$ (即 1235.9g/h), $E_2=0.4689\text{mol/h}$ (即 83.56g/h), $E_3=7.275\text{mol/h}$ (即

1296.4g/h)。由此得矩阵方程(5-23)的控制向量为: $\mathbf{U}=10^{-6} \begin{pmatrix} 2.471 \\ 61.91 \\ 4691.95 \\ 0 \end{pmatrix}$ 。

(2) 逸度模型的稳态解 因为污染源稳定连续排放, 研究系统为稳态非平衡系统, 所以随着时间的延续, 菲在各种环境介质的分布水平将趋于稳定, 即当时间 $t\rightarrow\infty$ 时, $\frac{df_i}{dt}\rightarrow 0$, 式(5-19)~式(5-22)变为:

$$E_1 + D_{21}f_2 - (D_{12} + D_{13})f_1 = 0 \quad (5-24)$$

$$E_2 + D_{21}f_{21} + D_{12}f_1 + D_{32}f_3 + D_{42}f_4 - (D_{20} + D_{21} + D_{23} + D_{24})f_2 = 0 \quad (5-25)$$

$$E_3 + D_{31}f_{31} + D_{13}f_1 + D_{23}f_2 + D_{43}f_4 - (D_{30} + D_{32} + D_{34})f_3 = 0 \quad (5-26)$$

$$D_{24}f_2 + D_{34}f_3 - (D_{43} + D_{4\text{VO}})f_4 = 0 \quad (5-27)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{f}(t) + \mathbf{I} \cdot \mathbf{U}(t) = 0 \quad (5-28)$$

可见, 污染源稳定连续排放时, 原Ⅳ级逸度模型简化为Ⅲ级逸度模型, 且模型的稳定解为:

$$\mathbf{f} = -\mathbf{A}^{-1}\mathbf{U} \quad (5-29)$$

将 $\mathbf{A}$ 与 $\mathbf{U}$ 代入式(5-29) 得: $\mathbf{f} = \begin{pmatrix} 0.0114 \\ 0.0088 \\ 0.0367 \\ 0.0898 \end{pmatrix}$ 。

因此环境系统达到稳定后，菲在大气、水、悬浮颗粒物、底部沉积物中的逸度分别为 0.0114Pa、0.0088Pa、0.0367Pa、0.0898Pa。可见，环境系统达到稳定后，菲在底部沉积物中的逸度最高。由上述稳定分布可以得到菲在各种环境介质中的总量、浓度与质量百分比，详见表 5.7。

表 5.7 菲在稳定环境系统的分布

环境介质	逸度/Pa	浓度	总量/kg	质量百分比/%
大气	0.0114	0.86μg/L	5699.89	57.54
水	0.0088	11.92μg/L	394.76	3.98
悬浮颗粒物	0.0367	13.83mg/kg	650.08	6.56
底部沉积物	0.0898	4.77mg/L	3161.77	31.92
总和	—	—	9906.50	100

由表 5.7 知，环境系统达到稳定后，系统内菲的总量为 9906.50kg，其中大气中的总量最高（达 57.54%），底部沉积物中的总量次之，水体中的总量最少（仅占 3.98%）。

(3) 逸度模型的数值模拟 在时段 $[0,t]$ 上对式(5-23) 两端积分，得到式(5-23) 的解析解为：

$$f(t) = \exp(\mathbf{A}t) \cdot f(0) + \int_0^t \exp[\mathbf{A}(t-\tau)] \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{U}(\tau) d\tau \tag{5-30}$$

其中 $f(0) = \begin{bmatrix} f_{10} \\ f_{20} \\ f_{30} \\ f_{40} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.00472 \\ 7.71 \times 10^{-4} \\ 2.596 \times 10^{-3} \\ 4.75 \times 10^{-4} \end{bmatrix}。$

为分析菲在环境系统的变化趋势，确定环境系统达到稳定的时间，现对式(5-30) 进行离散化处理，然后通过迭代计算，模拟各环境介质内污染物在不同时刻的含量。

设时间步长为 Δt ，则在任意时刻 $t = (k+1) \cdot \Delta t$ ，由式(5-30) 得到：

$$f[(k+1)\Delta t] = \mathbf{W}(\Delta t) f(k \cdot \Delta t) + \mathbf{H}(\Delta t) \mathbf{U}(k \cdot \Delta t) \tag{5-31}$$

其中 $\mathbf{W}(\Delta t) = \exp(\mathbf{A} \cdot \Delta t)$ ， $\mathbf{H}(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} \exp(\mathbf{A}\tau) \mathbf{I} \cdot d\tau。$

当时间步长 Δt 给定时， $\mathbf{W}(\Delta t)$ 与 $\mathbf{H}(\Delta t)$ 均为常数矩阵，由式(5-31) 得：

$$f[(k+1)\Delta t] = \mathbf{W}^{k+1} f(0) + (\mathbf{I} + \mathbf{W} + \Delta + \mathbf{W}^k) \mathbf{H} \mathbf{U} \tag{5-32}$$

在 $t = (k+1) \cdot \Delta t$ 时刻，菲在各种环境介质中的浓度为：

$$c_i(t) = c_i[(k+1) \cdot \Delta t] = Z_i f_i[(k+1) \cdot \Delta t], \quad i=1,2,3,4 \tag{5-33}$$

其中 $k=0, 1, 2, \Delta$ 。

取时间步长 $\Delta t=1\text{h}$ ，利用 Matlab6.5 软件对式(5-32) 进行模拟计算，即得不同时刻菲在大气、水、悬浮颗粒物与底部沉积物的逸度（见表 5.8）。

表 5.8 逸度模型的模拟

时间 / 10^2h	逸 度/Pa				总 量/kg			
	大气	水	悬浮物	沉积物	大气	水	悬浮物	沉积物
0	0.00472	0.000771	0.002596	0.000475	2360.1	34.6	46	16.7
5	0.00534	0.0049	0.003607	0.000612	2670	219.5	63.8	21.54
10	0.00598	0.0067	0.01231	0.01263	2990	300.2	217.8	448.3
15	0.00846	0.0076	0.02847	0.02875	4230	340.5	503.9	1012.0
20	0.00974	0.0081	0.03196	0.04362	4870	362.9	565.7	1124.9
25	0.01041	0.0084	0.0339	0.05572	5205	376.3	600.0	1961.3
30	0.01080	0.0085	0.0350	0.0650	5408	380.8	619.5	2288.0
35	0.01101	0.0086	0.0356	0.07191	5501	385.3	630.1	2531.2
40	0.01113	0.00867	0.0360	0.07697	5565	388.4	637.2	2709.3
45	0.01123	0.0087	0.0362	0.08066	5615	389.8	640.7	2839.2
50	0.01128	0.00874	0.0364	0.08329	5640	391.5	644.3	2931.8
55	0.01130	0.00876	0.0365	0.08513	5650	392.4	646.0	2996.6
60	0.01132	0.0088	0.0365	0.08651	5660	394.2	646.0	3045.1
65	0.01135	0.0088	0.0366	0.08743	5675	394.2	647.8	3077.5
70	0.01136	0.0088	0.0366	0.08809	5680	394.2	647.2	3100.8
75	0.01137	0.0088	0.03665	0.08861	5685	394.2	647.2	3119.1
80	0.01140	0.0088	0.0368	0.08894	5700	394.2	647.2	3130.7
∞	0.0114	0.0088	0.0367	0.0898	5700	395	650	3161

由模拟过程看出，菲在大气中的变化速率最快，在水与悬浮物中的变化速率基本一致，在底部沉积物中变化速率较缓慢。若以最终稳定总量的 99% 为标准，则由初始时刻开始，大气中的菲经过 4000h 趋于稳定，水与悬浮物中的菲经过 5000h 后趋于稳定，但沉积物中的菲直至 8000h 才接近于稳定水平。

5.3.4 黄河兰州段壬基酚聚氧乙烯醚（NPEOs）的环境归趋研究

5.3.4.1 构建 NPEOs 的状态空间

假设 NPEOs 在水与悬浮颗粒物之间处于平衡状态，根据 NPEOs 的迁移转化特性，将 NPEOs 的存在状态分为 5 种：状态 1——被光解，状态 2——被生物降解，状态 3——迁移输出，状态 4——在水中，状态 5——在沉积物中。在上述 5 种状态中，前 3 种状态为吸收状态，后两种状态为转移状态。

5.3.4.2 NPEOs 的初始分布与污染源排放强度

由实验室分析（采样时间为 2004 年 11 月 8~10 日）知，NPEOs 在水

与沉积物中的浓度分别为 5.312nmol/L 和 0.588nmol/g。从总量来看, NPEOs 在两种转移状态的初始分布向量为 $\mathbf{X}_0 = (175.93 \ 299.48)$ (mol), 假设 NPEOs 在三种吸收状态的初始分布向量为 $\mathbf{Y}_0 = (0 \ 0 \ 0)$, 则 NPEOs 在所有状态的初始分布向量为 $\mathbf{T}_0 = (\mathbf{Y}_0 \ \mathbf{X}_0) = (0 \ 0 \ 0 \ 175.93 \ 299.48)$ 。

根据对兰州河段排污口及上游输入的调查与估算, NPEOs 在吸收状态和转移状态的输入向量分别为 $\mathbf{E}_Y = (0 \ 0 \ 0)$ 和 $\mathbf{E}_X = (77 \ 0)$ (mol/d), 故 NPEOs 在所有状态的输入向量为 $\mathbf{E} = (\mathbf{E}_Y \ \mathbf{E}_X) = (0 \ 0 \ 0 \ 77 \ 0)$ 。

5.3.4.3 黄河兰州段 NPEOs 的迁移转化矩阵

由实验室分析知, 水体中 NPEOs 的光解速率和生物降解速率分别是 0.04399d^{-1} 和 0.036d^{-1} , 向下游的迁移速率为 0.3342d^{-1} , 悬浮颗粒物的沉降速率为 0.006d^{-1} ; NPEOs 在沉积物中的生物降解速率为 0.0056d^{-1} , 再悬浮速率为 0.000096d^{-1} 。取时间步长为 24h (即 1d), 由此得 NPEOs 在兰州河段的转移矩阵为: $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_3 & 0 \\ \mathbf{R} & \mathbf{Q} \end{pmatrix}$, 其中 $\mathbf{I}_3$ 为三阶单位阵, $\mathbf{R} =$

$$\begin{pmatrix} 0.04399 & 0.036 & 0.3342 \\ 0 & 0.0056 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0.5798 & 0.006 \\ 0.000096 & 0.9943 \end{pmatrix}。$$

由 Markov 链的特性知, 基本矩阵 $\mathbf{N} = (\mathbf{I}_2 - \mathbf{Q})^{-1} = \begin{pmatrix} 2.3804 & 2.5057 \\ 0.0401 & 175.4808 \end{pmatrix}$ 中的元素表示 NPEOs 在环境介质间的迁移时间, 即水体中的 NPEOs 向沉积物的迁移时间为 2.5d, 沉积物中的 NPEOs 向水体的迁移时间为 0.04d。NPEOs 在水体及沉积物中的滞留时间分别为 4.886d 和 175.52d, 可见水体中的 NPEOs 将对沉积物造成更持久的有害影响。在稳定的输入条件下, NPEOs 在水与沉积物中的稳定分布向量为 $\mathbf{X} = \mathbf{E}_X \cdot \mathbf{N} = (183.29 \ 192.94)$ (mol)。

5.3.4.4 Markov 模型的建立

假设在任意时刻 k , NPEOs 在所有状态的分布向量为 $\mathbf{T}_k$ 。则在上述输入条件下, 根据 NPEOs 的迁移转化特性与 Markov 原理, NPEOs 的状态变化规律为:

$$\mathbf{T}_0 = (\mathbf{Y}_0 \ \mathbf{X}_0) \quad (5-34)$$

$$\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (5-35)$$

.....

$$\mathbf{T}_k = \mathbf{T}_{k-1} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (5-36)$$

式(5-34)~式(5-36)即为用 Markov 原理描述的 NPEOs 在黄河兰州段的迁移转化与归趋模型。

将式(5-34)~式(5-36) 整理得：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{T}_k &= \boldsymbol{T}_0 \boldsymbol{P}^k + (0 \boldsymbol{E}_X)(\boldsymbol{I}_n + \boldsymbol{P} + \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{P}^{k-1}) = (\boldsymbol{Y}_k \boldsymbol{X}_k) \\ &= (\boldsymbol{Y}_0 + \boldsymbol{X}_0 \boldsymbol{R}_k + \boldsymbol{E} \sum_{i=1}^{k-1} \boldsymbol{R}_i \quad \boldsymbol{X}_0 \boldsymbol{Q}^k + \boldsymbol{E} \sum_{i=0}^{k-1} \boldsymbol{Q}^i) \end{aligned} \tag{5-37}$$

因此经过时间 k 后，菲的降解量和迁移输出量（即吸收状态向量）为：

$$\boldsymbol{Y}_k = \boldsymbol{Y}_0 + \boldsymbol{X}_0 \boldsymbol{R}_k + \boldsymbol{E}_X \sum_{i=1}^k \boldsymbol{R}_i \tag{5-38}$$

转移状态向量为：

$$\boldsymbol{X}_k = \boldsymbol{X}_0 \boldsymbol{Q}^k + \boldsymbol{E}_X \sum_{i=0}^{k-1} \boldsymbol{Q}^i \tag{5-39}$$

其中 $\boldsymbol{R}_k = (\boldsymbol{I} - \boldsymbol{Q}^k)(\boldsymbol{I} - \boldsymbol{Q})^{-1} \boldsymbol{R}$, $k=1, 2, \boldsymbol{\Lambda}$ 。

5.3.4.5 Markov 模型的模拟

将初始状态向量 $\boldsymbol{Y}_0$ 、 $\boldsymbol{X}_0$ 与输入向量 $\boldsymbol{E}$ 代入式(5-38) 和式(5-39)，利用 Matlab6.5 软件进行迭代计算，即得不同时刻 NPEOs 在兰州河段的分布、迁移量、降解量、迁移输出量，详见表 5.9。

表 5.9 马尔柯夫模型的迭代结果

时间/d	光解/mol	生物降解/mol	迁移输出/mol	在水中/mol	在沉积物中/mol
0	0	0	0	175.93	299.48
8	63.7487	65.4892	484.3108	183.2194	294.6179
16	128.2506	131.3845	974.3430	183.3114	290.0725
24	192.8	197.1	464.4	183.3	285.7
32	257.3	262.6	1954.5	183.3	281.6
40	321.8	327.9	2444.6	183.3	277.6
48	386.3	393.1	2934.7	183.3	273.8
60	483.1	490.5	3669.9	183.3	268.5
76	612.1	619.9	4650.1	183.3	261.9
92	741.1	748.7	5630.2	183.3	255.9
108	870.1	876.9	6610.4	183.3	250.4
124	999.1	1004.7	7590.6	183.3	245.3
140	1128.1	1132.1	8570.7	183.3	240.8
164	1322	1322	10041	183.3	235
188	1515	1512	11511	183.3	229
216	1741	1732	13226	183.3	224
244	1967	1952	14942	183.3	219
296	2386	2358	18127	183.3	213
350	2902	2855	22047	183.3	207
425	3587	3513	27254	183.3	201
545	4555	4439	34605	183.3	197
725	6006	5823	45631	183.3	194
$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	183.29	192.94

由表 5.9 知, 水体与沉积物中的 NPEOs 都随时间变化而逐渐减少, 但 NPEOs 在水中的变化速度明显大于在沉积物中的变化速度, NPEOs 在水体与沉积物中的最终稳定含量分别为 183.29mol 和 192.94mol。自初始时刻开始, 水体中的 NPEOs 经过 20d 后趋于稳定 (自第 20d 后 NPEOs 在水中的含量为 183.3mol), 沉积物中的 NPEOs 经过 725d (此时沉积物中 NPEOs 的总量为 194mol) 后趋于稳定。可见由于河水的平流迁移作用, 水体中的 NPEOs 很快趋于稳定, 但沉积物中的 NPEOs 变化比较缓慢, 因为沉积物不易随水流迁移。由此表还可看出, 尽管兰州河段的污染源持续而稳定地排放, 该河段的最终污染水平仍属中等, 但迁移输出量随时间的推移而无限限制地增加, 势必会加重黄河中下游河段的污染水平。因此为了减轻对下游河段的影响, 应该采取措施控制兰州河段的污染源排放。

参 考 文 献

- 1 Donald Mackay. Finding fugacity feasible, *Environmental Science & Technology*, 1979, 13: 1218~1223
- 2 Donald Mackay, Salley Paterson. Calculating fugacity, *Environmental Science & Technology*, 1981, 15: 1006~1014
- 3 Mackay D. Multimedia environmental Models: the fugacity approach, 1991, Lewis Publishers, Chlelsea MI, USA
- 4 S. Bintein, J. Devillers. Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, 1996, 32: 2441~2456
- 5 W. G. Booty, I. W. S. Wong. Application of a fugacity model for assessing chemical fate in eco-districts of southern Ontario, *Ecological Modelling*, 1996, 84: 245~263
- 6 Christopher S. Warren, Donald Mackay, Nisheeth P. Bahadur, David G. B. Boocock. A suite of multi-segment fugacity models describing the fate of organic contaminants in aquatic systems: application to the Rihand Reservoir, India, *Water Research*, 2002, 36: 4343~4355
- 7 Donald Mackay, Brendan Hickie. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec, *Chemosphere*, 2000, 41: 681~692
- 8 Ronald W. Russell, Rodica Lazar and G. Douglas Haffner. Biomagnification of organochlorines in lake Erie white bass, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, 14: 719~724
- 9 Matthew Macleod and Donald Mackay. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada, *Chemosphere*, 1999, 38: 1777~1796
- 10 Tom Clark, Kathryn Clark, Sally Paterson, Donald Mackay. Wildlife monitoring, modelling and fugacity, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22: 120~127
- 11 徐克学. 生物数学. 北京: 科学出版社, 1999.185~196
- 12 Lei Wang etc. Distribution and dissipation pathways of nonylphenol polyethoxylates in the Yellow River: Site investigation and lab-scale studies, *Environment International*, 2006, 32 (7): 907~914
- 13 叶常明. 多介质环境污染研究. 北京: 科学出版社, 1997.120~135

第 6 章 河流中多环芳烃的来源解析

多环芳烃 (PAHs) 是一类重要的致癌有机物, 具有低水溶性、高辛醇-水分配系数、高沉积物-水分配系数和较低的蒸气压。它可以通过大气沉降、城市污水排放以及雨水冲刷作用进入水体, 对整个生态系统的健康造成威胁。

沉积物是多种污染物的汇, 通过各种途径进入水体的 PAHs 绝大部分吸附于颗粒物并最终归于沉积物, 因此水环境中 PAHs 的源解析多集中于沉积物。

目前从黄河兰州段水体中已检测出 60 余种有机污染物, 其中有 21 种 PAHs, 对人体健康造成了极大的威胁, 因此对该河段 PAHs 来源进行解析并得出各种污染源对黄河受体的贡献率是一项十分有意义的工作。源解析的结果将为制定合理的黄河水体质量控制方案提供科学依据。

6.1 多环芳烃来源解析研究进展

源解析 (source apportionment) 技术最先起源于对大气颗粒物中污染物的来源分析。美国、日本是最早进行此类工作的国家。研究环境中污染物来源的数学模型可以分为两种。一种是以污染源为对象的扩散模型 (diffusion model); 另一种是以污染区域为对象的受体模型 (receptor model)。应用扩散模型需要跟踪污染物从源排放到受体所经历的一切迁移转化过程, 包括: 大气扩散、干湿沉降、光氧化、生物降解、气固液三相分配等, 而这个过程与排放条件、地理地形、气象及物质本身性质密切相关。受体模型则是通过受体和污染源样品的化学和显微分析来确定污染源对受体的贡献值, 由于其不依赖于污染物在迁移过程中的多种参数, 避开了扩散模型计算遇到的困难, 因此自 20 世纪 70 年代应用以来发展很快。

美国 20 世纪 70 年代提出了化学质量平衡法 (CMB), 并用 CMB 法对芝加哥、华盛顿等许多城市大气颗粒物中 PAHs 的来源做了大量的工作, 取得了与实际情况相符合的计算结果, 为针对性地治理这些城市的 PAHs 污染做出了重要的贡献。

南开大学在城市空气中颗粒物来源解析方面开展了大量工作, 戴树桂等提出了目标识别因子分析 (TRFA), 并首次在我国运用混合模型 (FA/

CMB) 进行污染源解析研究, 这些研究促进了受体模型在我国的应用和发展。成玉、朱坦等运用比值法, 通过 Flu/Py (荧蒽/芘)、间四联苯/荧蒽、BaP/Cor (苯并 [a] 芘/晕苯) 和 BaP/BghiP (苯并 [a] 芘/苯并 [g, h, i] 芘) 的比值识别煤类、油类、垃圾焚烧高温燃烧来源。冯银厂、白志鹏等针对利用 CMB 法受体模型开展大气颗粒物来源研究中所遇到的一套数据多种结果和同一源类的颗粒物会以不同的形式通过不同的途径进入到环境空气中等技术难题, 首次提出“二重源解析”技术。该技术将不同的 CMB 模型计算结果定量地联系在一起, 融合了 CMB 模型的技术优势, 并解决了 CMB 模型目前没有解决的技术难题。二重源解析技术已在济南市和石家庄市的大气颗粒物来源解析研究项目中得到应用, 并取得了理想的解析结果。

用于源识别的受体模型可分为定性及半定量方法和定量方法, 前者有比值法、轮廓图法和特征化合物法, 后者有多元统计法、化学质量平衡法 (CMB)、逸度模型 (FA) 等。

6.1.1 定性及半定量方法

在源解析工作中, 污染源中特征污染物的成分和比值是非常重要的参数。根据 PAHs 产生过程的差异性, 可以将其进入环境的途径分为三种, 并且每一种途径都有自己独特的成分和比值。

(1) 自然途径 (natural source) 其特征 PAHs 有二萘嵌苯 (perylene), 是二萘嵌苯苯醌 (perylenequinone) 母体或一些别的有机质在早期成岩作用中产生的; 还有 1,7-二甲基菲 (又称海松烯), 是松香酸 (abietic acid) 成岩作用的产物, 裸子植物树脂里富含这种酸。因此如果沉积物里这两种 PAHs 占了较大比例, 则意味着该地环境还没有受到明显的人类活动干扰。

(2) 石油来源 (petrogenic source) 主要是由于石油泄漏、正常油轮排放、城镇地面冲刷或别的途径。这种途径产生的 PAHs 没有经过高温热解过程, 烷基化 PAHs 和低分子量 PAHs 占较大比例, 对应常用的两个指标分别是 MP/P (甲基菲与总菲的比值, 2~6) 和 H/L (高分子量 PAHs 与低分子量 PAHs 的比值。高分子量 PAHs 一般指五到六个环, 如苯并 [a] 蒽; 低分子量 PAHs 指三到四个环, 如菲、芘)。

(3) 燃烧来源 (pyrogenic source) 主要是来自汽车排放、燃煤、森林火灾、生物质燃烧、冶炼厂等。这种途径产生的非烷基化 PAHs ($MP/P = 0.5 \sim 1$) 和高分子量 PAHs 占较大比例。早期认为 PAHs 的异构体具有相似的热力学和动力学特征并且同一个源的异构体经历同一种迁移过程, 它们的比值可以作为该源的特征值, 在区分污染源时常用到以下几种比值:

BaA/Chy, BaP/BeP, InP/BghiP, BbF/BkF。另外 Hites 等还提出两个判断因子: $C_{16}H_{10}/C_{18}H_{12}$ (荧蒽+芘/苯并[a]蒽+蒽) 为 2.5 左右和 $C_{14}H_{10}/C_{20}H_{12}$ (菲+蒽/苯并荧蒽+苯并[a]芘) 为 0.5 左右; Venkatesan 和 Kaplan 则提出荧蒽/芘为 1 左右。

有些特殊的过程会产生特殊的分子标记物, 如 1-甲基-7 异丙基菲是木头燃烧的分子标记物, 植烷 (hopanes) 同系物的比值如 $C_{29}17\alpha/C_{30}17\alpha$ 和 $C_{31}\sim C_{35}17\alpha/C_{30}17\alpha$ 能区别不同产地的石油, 汽车轮胎橡胶老化产生的 NC-BA (正环己基-2-苯并噻唑) 可以作为公路尘的分子标记物。

轮廓图法是以样品中主要 PAHs 含量作图, 再与特征污染源的 PAHs 含量图作对比来识别源。特征化合物法是以一些包括特征 PAHs 在内的生物标志物 (biomarkers) 作为污染源的标志物, 如煤燃烧或裂解产生的茚并[1,2,3-*c*, *d*] 芘, 汽车尾气中排放的晕苯 (Cor) 和苯并[*g*, *h*, *i*] 芘 (BghiP) 等, 该方法可以粗略识别污染源, 一般不单独使用。Zakaria 等 (2002) 在研究马来西亚河口 PAHs 污染的过程中使用了比值法和轮廓图法对 PAHs 的源进行识别, 考虑到低环的 PAHs 更容易被微生物降解、挥发或溶于水中, 可能会对源解析的结果造成影响, 又使用了一些常用的植烷 (hopanes) 作为生物标志物, 取得了很好的结果。

6.1.2 定量方法

6.1.2.1 逸度模型 (fugacity model)

逸度 (f) 是表征物质脱离某一相倾向性的热力学量。1979 年 Mackay 首次把这一概念引入有机化学品在多介质环境的分布与预测模型的研究, 并提出了逸度模型。该模型有两个基本假设: ①均相, 即某一介质中所有点的逸度都相等; ②所有的迁移、转化和降解反应都符合一级动力学反应。

该模型发展至今, 形成两种思路: 一是“预评价”, 即预测化学品在一个假设的“单位环境”各相中的浓度和质量分布、反应特性和持久性, 模型的正确性已经得到证实并已被广泛应用; 二是“源解析”, 即在一个真实的环境里, 求出化学品在各环境单元的 f 值, 根据质量平衡原理和稳态条件, 从而求解各环境单元对受体污染物的贡献率。Mackay 首次将逸度稳态模型应用于加拿大魁北克省 Lac Saint Louis 湖 PAHs 源解析, 基本方程式是:

$$f_i \cdot \sum D_{ij} = I + \sum f_j D_{ji} \quad (6-1)$$

$$Z \cdot f = c \quad (6-2)$$

方程式(6-1) 左边表示从环境单元 j 损失的 PAHs 的流量; D 是迁移系数; 右边 $\sum f_j D_{ji}$ 表示从各个相邻环境单元平流输送到 j 的 PAHs 流量; I 表示点源排放流量和大气输送流量。方程式(6-2) 中 Z 表示逸度容量, 是一

常数, 与 PAHs 和其所在相的性质有关, c 是 PAHs 在某相的浓度。

通过模型运算, 得出 Alcan 铝厂大气排放物对 Lac Saint Louis 湖 PAHs 的贡献率是 56.0%, Saint Louis 河的贡献率仅为 0.36%, 其他河流的贡献率是 41.5%, 大气背景的贡献率则是 2.5%。

与以浓度为基础的源解析模型相比, 逸度模型的优点主要为: ①逸度模型只需要污染物的理化性质及环境参数, 模型的计算与求解比较简单, 且适用于由任意多个环境介质构成的环境系统; ②逸度模型以热力学原理为基础, 许多参数可以直接由热力学计算获得, 减少了实验测定工作; ③利用逸度模型中的各种动力学和平衡参数可以比较各种迁移、转化和降解过程的速率, 确定污染物在环境系统的主要变化过程, 并合理解释模型的输出。

但模型的前提假设决定了该模型不能应用于非均相和非线性环境系统, 它的应用将会使模型输出的不可靠性增大。

6.1.2.2 多元统计法

多元统计法包括主成分回归法 (PCR)、一般因子分析法/多元线性回归法 (FA/MR) 和目标因子转换分析法 (TTFA)。Kleinman 发展了 FA/MR 模型以解析纽约市的总悬浮颗粒物 (TSP)。此方法首先用一般因子分析法 (FA) 识别污染源的种类以及各污染源的表征示踪物, 然后解析在逐步多元回归中作为独立变量的污染源标识示踪物, 所得系数作为源对污染物的贡献率。

因子分析法是一种多元统计方法, 它分为 R 型因子分析和 Q 型因子分析两种。R 型因子分析是研究变量 (指标) 间的相互关系的分析方法; Q 型因子分析是研究样品间的组合相似关系的分析方法。随着现代科学技术的发展, 人们可以观测到越来越多的数据, 因子分析就可以把这些庞大的、互相牵制、互相掩盖、互相重叠的数据进行科学的、逻辑的加工达到简化数据的目的。R 型因子分析按照环境过程来归纳原始的环境特征, 每一个因子代表了一组密切相关的环境特点, 因此, R 型因子分析所得到的因子具有环境成因的意义。而 Q 型因子分析则把变量和样品的作用调换过来, 把样品归纳为几个因子, 这几个因子代表几个不同的样品。

用因子分析进行源解析的原理是将污染源作为若干个待求的因子, 建立起污染源因子与污染物元素数据间的数学模型, 再由该数学模型推导出两者间应满足的关系式, 解算得关系式后, 需要对关系式系数矩阵 (称为因子负载矩阵) 进行判断, 判断结果即可得到某区域的污染源类型。

FA/MR 与其他模型进行比较, 优点如下: ①它使用简单; ②它不需要研究地区优先源的检测数据; ③对 PAHs 成分谱缺乏的污染源仍可以解析;

④不必了解降解因子或假设为 1；⑤可广泛使用统计软件对数据进行处理。它的不足是：①当一个或多个源示踪物不是来自于同种类型的污染源时，它的应用就受到限制；②需要受体样品数较多，一般要超过 50 个；③实际使用中，多元分析技术只能识别 5~8 个污染源。1987 年，Morandi 对 FA/MR 模型进行了改进，使得 FA/MR 模型能应用于解决示踪物来自于多种类型污染源的解析问题。

主成分分析和因子分析都被成功地应用于实际环境保护工作。主成分分析曾被用于中国澳门海滨 PAHs 和密尔沃基市港口沉积物 PCB 的源解析，其中后者与前期所做的 CMB 源解析结果取得了良好的一致性。因子分析曾被用于芝加哥 Calumet 湖沉积物和威斯康星州密尔沃基市 Michigan 湖沉积物 PAHs 的源解析。其中前者也与其前期所做的 CMB 源解析结果做了比较，结果是一致的。在模型的应用中，由于实际能获得的污染源成分谱的表现形式不同和放大成分谱特征的需要，输入模型的 D 矩阵的数据也不同。前者的 D 矩阵数据是被 BeP 浓度值标准化的 PAHs 浓度的分数值，后者的 D 矩阵数据是修正后的各个年代段总 PAHs 的通量。另外，模型总是理想化和简单化的，为了使预测值和实测值最大限度的逼近，总是需要根据实际情况对原始数据做些修正。比如 Michigan 湖沉积物 PAHs 的源解析中，由于湖底是漏斗形，沉积物会向中心迁移，这样就抹杀了不同年代段 PAHs 通量的特征，因此作者用由 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 活性决定的聚集因子（focusing factors）修正了数据，放大了受体成分谱特征。

6.1.2.3 化学质量平衡法（Chemical Mass Balance, CMB）

化学质量平衡模型是另外一种源解析模型，是由 Miller 等和 Winchester 等独立提出来，在大气污染物源解析上的应用已经有三十多年历史并且被美国国家环保总局规定为源解析的标准方法。

化学质量平衡法（CMB）假设在受体所测得污染物的量是各类污染源对其贡献量的线性加和，可表示为：

$$c_i = \sum (S_j \cdot F_{ij}) + E_i \quad (6-3)$$

式中 c_i ——受体上第 i 种污染物的浓度；

S_j ——污染源 j 对污染物的贡献率；

F_{ij} ——污染源 j 中污染物 i 的浓度；

E_i ——相似不确定性误差。

因此对模型输入的数据包括：各类污染源的成分谱（ F_i ）；受体颗粒物上 PAHs 的浓度（ c_i ）；相似不确定性的估计（ E_i ）。并且要对源的线性关系予以检验。

这种方法有一定的局限性：①缺乏各污染源较完整可靠的成分谱；②同一类型污染源排放的 PAHs 成分谱变化较大（如燃煤锅炉源的成分谱与锅炉的型号、煤的类型、燃烧温度、氧气供给相关）；③PAHs 被排入环境中后，易发生化学反应，生成其他污染物，对源排放组分的受体浓度会产生较大的误差。

该模型在水体中 PAHs 源解析的应用比较少，目前主要集中于沉积物 PAHs 的源解析。Su 等曾应用化学质量平衡模型研究威斯康星州 Green 海湾标时沉积物的来源课题，解析结果与历史能源利用和消费资料有很好的—致性。Gu 等也用该方法解析了俄亥俄州 Black 河标时沉积物的来源问题，得出主要污染源是燃煤、高速公路尘和木材燃烧。在这两个案例中，作者均提出了 PAHs 在传输过程中质量不守恒且降解速率不一致的问题。由于目前无法得到沉积物中 PAHs 在天然条件下的降解速率，前者利用统计方法对其进行估计，首先在模型中纳入了降解因子，并将半衰期设定在 0.1~9999 年，模型不断进行迭代运算，能使模型有最好输出结果的半衰期值作为降解因子的估计值。

在主成分分析/因子分析和化学质量平衡模型的假设条件里都要求成分谱线性无关，因此区别程度高的成分谱的确定是模型成败的重要因素。成分谱的最原始数据是源和受体样本的成分清单，即各种 PAHs 的绝对浓度值，为了达到较好的解析效果，一方面可以对原始数据做数学处理，除了上文中提到的浓度分数值（PAHs/BeP）、各年代段 PAHs 通量以外，还有 PAH/tPAHs（某 PAH 与总 PAHs 浓度比值）、PAH/tVOCs（某 PAH 与总有机碳的比值）、PAH/PM₁₀（某 PAH 与 PM₁₀ 的比值）。另一方面要挑选纳入模型拟合的 PAHs，从芝加哥 Calumet 湖沉积物源解析例子可以看到：纳入 13 种 PAHs 的解析结果的 R^2 分别是 0.87、0.87、0.78，而纳入 7 种 PAHs 的解析结果的 R^2 分别是 0.95、0.93、0.98、0.95、0.95、0.89。

我国的 PAHs 源解析工作相对于国外开展的比较晚，也取得了一定的成绩，特别是在 CMB 法的应用方面，但大多集中于大气污染控制，在水环境和土壤中的应用较少。而且目前还没有系统地建立一套可靠的污染源成分谱，对污染源的识别方法单一。仅简单地将污染源分为燃煤源和燃油源两种。这方面有待于通过深入、细致地研究，建立适合我国国情的 PAHs 识别和解析的模型，实现对 PAHs 来源的定量分配。

6.2 黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型源解析

目前在世界范围内有很多源解析应用的实例，但根据黄河兰州段的具体

情况, 还有一些问题有待深入研究和解决。本章主要研究如何应用源解析受体模型分析黄河兰州段沉积物中 PAHs 的污染来源问题。

6.2.1 污染源多环芳烃成分谱的建立

受体模型是通过污染源和环境受体样品的化学和显微分析来确定各类污染源对受体的贡献值的一系列源解析技术。该模型最初应用的成分谱元素是金属和无机盐离子, 如钾、钠、铁、硅、铝、钙等、硝酸铵、硫酸铵、氯离子等和元素碳。随着 PAHs 及其衍生物的致突变性和致癌性得到越来越高的关注以及研究发现不同的燃烧过程确实能生成不同种类及不同比例的 PAHs, 因此以 PAHs 作为标识物的源解析技术得到了长足的发展。

CMB 受体模型的关键步骤之一是调查污染源和受体的污染物清单及在此基础上建立成分谱。成分谱特征可以是若干具体污染物化学组成的加权值或平均值, 该特征不仅是识别不同来源 PAHs 的依据, 也是纳入 CMB 模型进行定量计算各类污染源贡献率的重要输入参数。

6.2.1.1 黄河兰州段 PAHs 污染源的识别

黄河兰州段地处黄河上游甘肃省境内, 穿行在峡谷与川地之间, 形成念珠状河道, 先后流经兰州、白银两市。由于所研究的具体河段主要落在兰州市内, 所以应根据兰州市社会、经济和地理状况识别和确定污染源。兰州市独特的环境特点即降雨量少、静风天气多、逆温层厚、大气扩散条件差加之三面环山的峡谷地形, 严重阻碍了污染物的传送和稀释, 大气中二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等主要指标均超过大气环境质量的二级标准。兰州市区大气污染物主要来自各种燃烧过程中排放的烟气、烟尘、工业排放的有害气体和机动车辆排放的尾气等, 这些过程均与 PAHs 的产生有重要的因果关联。河段两岸分布着许多炼油、化工、制药、热电等大型工业企业, 市区上游工业废水和生活污水都排入黄河。随着城市和人口的发展, 污水量逐年增加, 而城市环境基础设施建设相对滞后, 相当数量的生活污水和部分企业废水未经处理或处理未达标排放。其中工业废水对本河段的污染最为严重, 且以有机污染物为主; 另外, 我国的烹饪过程以煎、炒、烹、炸为主, 兰州市更是以烧烤为特色, 烹调过程中产生的油烟和经过以上过程加工的食品均含有 PAHs, 北欧冰岛当地的烟熏食物中苯并[a]芘的含量每公斤高达数十微克, 生活污水是油烟和食品中 PAHs 的重要的汇, 也是黄河中 PAHs 的重要的源。基于以上分析, 根据兰州市具体情况, 重点建立了大气源、高速公路尘源和污水排放源的成分谱。

污染源的排放形态可分为三类, 第一类是颗粒物吸附态, 如大气总悬浮颗粒物和高速公路尘; 第二类是气态, 如大气中气态 PAHs; 第三类是水溶

解态,如污水排放源。本书所涉及的直接采样形态为第一类和第三类,第二类是根据第一类数据和文献数据估算所得。

6.2.1.2 大气来源 PAHs 成分谱

(1) 大气来源 PAHs 的形态 大气中 PAHs 的形态主要为颗粒物吸附态和气态。颗粒物吸附态 PAHs 由两部分组成,一是不可交换部分 (non-exchangeable fraction),即牢固地吸附于颗粒物的活性点位或者被包裹在颗粒物的孔隙中,不与气态 PAHs 构成平衡;二是可交换部分 (exchangeable fraction),即与颗粒物松散地结合并受到气态 PAHs 浓度的控制。与有机氯化物和正构烷烃相比,PAHs 吸附于颗粒物的不可交换部分比重更大些。

大气中 PAHs 在吸附态和气态的分配比例受到其物质本身蒸气压、分子大小、气温和颗粒物浓度的影响。Baker 等在研究苏必利尔湖上方气水交换课题时发现气态 PAHs 主要由芴、菲、荧蒹和芘组成,吸附态则主要由高分子量 PAHs 组成;李军等在研究广州麓湖时指出大气中气态 PAHs 的总量要远远高于吸附态,占总浓度年平均值的 92.5%,夏季和冬季的气态 PAHs 总量相差较大,夏季气态 PAHs 占总 PAHs 的 97% 以上,冬季仅为 58%。

(2) 大气来源 PAHs 与水体的作用方式 大气通过水面与水体的作用方式有颗粒物沉降(湿沉降和干沉降)、气态湿沉降和水-气界面气体交换。PAHs 因其物化性质上的差异性而在与水体的作用方式上各有侧重。颗粒物沉降的主要对象是吸附态 PAHs;气态湿沉降的主要作用对象是气态 PAHs;而水-气界面气体交换的主要作用对象是在气态和溶解态含量均较高的一些 PAHs,如萘、菲。Gustafson 等发现切萨皮克海湾 PAHs 气-水界面气体交换中,萘总是从水体挥发到大气中,5 环的苯并 [b] 荧蒹则总是从大气进入水体,而 3~4 环 PAHs 的迁移方向和数量则会随着季节和空间位置变化,同一个采样点萘、芘、芴、菲、芘和苯并 [b] 荧蒹的气体交换通量分别为 $+1200\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $+1.5\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $+81\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $-29\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $-25\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $-0.25\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (“+”表示从水体进入大气,“-”表示从大气进入水体)。Ligocki 等则发现大气中 2~4 环的 PAHs 主要以气态湿沉降的形式被去除。

(3) 大气来源 PAHs 成分谱 基于以上分析,建立大气来源 PAHs 成分谱应当同时考虑吸附态和气态。在本研究中,由于仪器条件所限,只采集了吸附态 PAHs,各种 PAHs 的总量(吸附态+气态)数据是根据吸附态数据以及其占总量的比例估计得到的,即:

$$\text{TPAH}_i = \text{PPAH}_i / p\% \quad (6-4)$$

式中 TPAH_i ——第 i 种 PAH 总量(吸附态+气态), $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

PPAH_{*i*}——第 *i* 种 PAH 的吸附态浓度，μg/m³；
p%——第 *i* 种 PAH 吸附态占总量的比例。

参考比例见表 6.1。

表 6.1 PAHs 吸附态与气态的比例

多 环 芳 烃	P% ^①	多 环 芳 烃	P% ^①
萘(NaP)	0.6	苯并[<i>a</i>]蒽(BaA)	45
二氢苊(AcN)	2.3	蒎(Chy)	61
芴(Fl)	1.3	苯并[<i>b</i>]荧蒽(BbFlA)	88
菲(PhA)	3.4	苯并[<i>b</i>]荧蒽(BkFlA)	89
蒽(An)	4.1	苯并[<i>a</i>]芘(BaP)	93
荧蒽(FlA)	10	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘(IP)	97
芘(Py)	14	苯并[<i>g,h,i</i>]芘(BghiP)	94

① P%指大气中吸附态 PAHs 占总 PAHs 的比例，是文献报导数据的几何平均值。

根据兰州市环保局环境监测点优化布控结果，分别于 2004 年 7 月下旬和 8 月中旬在兰苑宾馆和生物制品所采集 TSP 样品。兰苑宾馆位于兰州市西固区兰州炼油化工总厂（黄河以南），采样高度为 20m 左右。生物制品所位于兰州市城关区（黄河以北），采样高度为 10m 左右。每一个采样点均采集 3 个样品，每一个样品均采集 24h，流量为 100L/m³ 大气。TSP 样品经前处理后，利用 HPLC 测定了 14 种 PAHs，其中菲与蒽的色谱峰没有分开，以菲 & 蒽表示。由于萘易挥发且在采样和测试过程中损失较大，故将其从成分谱中剔除（其他污染源和受体的成分谱中也均剔除萘，以下行文中如有类似情况不再赘述）。成分谱中 13 种 PAHs（吸附态+气态）的归一化浓度结果列于表 6.2。

表 6.2 大气来源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	(18.1±3.90)×10 ⁻³ ②	Chy	(1.70±1.40)×10 ⁻³
Fl	—③	BbFlA	(2.00±2.00)×10 ⁻⁴
PhA&An	(95.30±1.35)×10 ⁻²	BkFlA	(3.00±1.00)×10 ⁻⁴
FlA	(10.60±6.40)×10 ⁻³	BaP	(5.00±2.00)×10 ⁻⁴
Py	(10.30±6.40)×10 ⁻³	IP	(2.00±0.00)×10 ⁻⁴
BaA	(2.00±1.40)×10 ⁻³	BghiP	(3.00±1.00)×10 ⁻⁴

ΣPAHs=1.0000

- ① 样品数为 5。
- ② 平均值±标准偏差。
- ③ 未检出。

6.2.1.3 高速公路尘来源 PAHs 成分谱

(1) 高速公路尘来源 PAHs 的形态 机动车尾气排放是城市环境中 PAHs 的重要来源之一。尾气中的 PAHs 以两种形态存在，分别是颗粒物吸附态和气态。由于高速公路路面尘土较大，机动车速度较快，易使尘土扬起，使得近地面大气中颗粒物浓度急剧升高；另外，尾气排放高度一般又低于 50cm，因此尾气中的 PAHs 多吸附于扬起的颗粒物并自然沉降在路基周围。Nielsen 在交通源 PAHs 贡献率的调查中指出交通源对公路尘 PAHs 的贡献率平均为 80%，其中在工作日为 90%，周末为 60%。尾气中 PAHs 的数量和组成是由多种因素决定的，如油料的品种、机动车的载重量、发动机状态（如全速、怠速）、道路状况以及机动车里程数等。

(2) 高速公路尘来源 PAHs 与水体作用方式 高速公路尘来源 PAHs 可以通过两种方式进入水体，一是雨水冲刷路基时，公路尘通过地表径流进入水体；二是来往的汽车或自然风使公路尘扬起进入大气，进而通过干、湿沉降进入水体。

(3) 高速公路尘来源 PAHs 成分谱 在本次实验中，于 2004 年 7 月中旬共采集了 4 个公路尘样品，其中 3 个样品是沿黄河两岸的高速公路——滨河路采集，第 4 个样品是在市中心汽车站采集。采样点描述详见表 6.3。

表 6.3 高速公路尘采样点描述

编号	采 样 点	描 述
1	北滨河西路	位于安宁区,多为重型汽车通过,路面上有明显的煤颗粒
2	北滨河中路	位于城关区,多为公交车通过
3	雁滩黄河大桥	位于城关区,多为重型汽车和公交车通过
4	西关什字汽车站	位于城关区,大量的公交车在此发车,发动机属于怠速状态,路面尘土颜色呈深黑色

在公路路基上，用洁净的毛刷扫取少量尘土，收集于保鲜袋中，低温避光保存和运输。根据测试结果，可将成分谱分成两类，第Ⅰ类是 1 号采样点；第Ⅱ类是 2、3、4 号采样点。Ⅰ类和Ⅱ类成分谱中 13 种 PAHs 的归一化浓度列于表 6.4 和表 6.5 中。1 号采样点距市中心较远，多为长途运输煤矿汽车通过，汽车类型及运载货物可能是造成两类成分谱的主要原因。

6.2.1.4 废水排放源 PAHs 成分谱

(1) 废水排放源 PAHs 的形态及与水体作用方式 废水排放源 PAHs 主要以溶解态存在。从废水源到沉积物受体，PAHs 的存在形态发生变化。一部分 PAHs 仍以溶解态存在被水流稀释，另一部分 PAHs 则吸附于水体

表 6.4 高速公路尘来源 I 类 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(18.5 \pm 3.7) \times 10^{-3} \text{②}$	Chy	$(7.33 \pm 1.47) \times 10^{-2}$
Fl	$(38.0 \pm 8.00) \times 10^{-3}$	BbFlA	$(49.3 \pm 9.80) \times 10^{-3}$
PhA&-An	$(13.77 \pm 2.75) \times 10^{-2}$	BkFlA	$(7.55 \pm 1.51) \times 10^{-2}$
FlA	$(8.74 \pm 1.75) \times 10^{-2}$	BaP	$(14.89 \pm 2.98) \times 10^{-2}$
Py	$(14.39 \pm 2.88) \times 10^{-2}$	IP	$(8.54 \pm 1.71) \times 10^{-2}$
BaA	$(5.54 \pm 1.11) \times 10^{-2}$	BghiP	$(12.09 \pm 2.42) \times 10^{-2}$
$\Sigma \text{PAHs} = 1.000$			

① 样品数为 1。
② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。

表 6.5 高速公路尘来源 II 类 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(177 \pm 7.00) \times 10^{-4} \text{②}$	Chy	$(5.89 \pm 5.84) \times 10^{-2}$
Fl	0.0057 ± 0.0052	BbFlA	$(32.0 \pm 5.60) \times 10^{-3}$
PhA&-An	0.5320 ± 0.0876	BkFlA	$(4.45 \pm 1.29) \times 10^{-2}$
FlA	$(3.23 \pm 1.18) \times 10^{-2}$	BaP	$(4.23 \pm 1.59) \times 10^{-2}$
Py	$(10.28 \pm 1.82) \times 10^{-2}$	IP	$(25.2 \pm 4.30) \times 10^{-3}$
BaA	$(5.14 \pm 1.20) \times 10^{-2}$	BghiP	$(5.76 \pm 2.72) \times 10^{-2}$
$\Sigma \text{PAHs} = 1.000$			

① 样品数为 3。
② 平均值±标准偏差。

中大量的悬浮颗粒物，进而归于沉积物。溶解态与吸附态之间的需要较长时间达到平衡，受到标化分配系数 K_p 的控制。

为便于研究，将 PAHs 从废水源到沉积物受体之间的变化假设为两个过程，第一个过程是废水源 PAHs 进入水体后立即与悬浮颗粒物达到吸附-解吸平衡，第二个过程是达到平衡的颗粒物吸附态 PAHs 归于沉积物。

已有试验表明，在粒径相等，有机质含量相等的情况下：

$$c_s / c_w = K_p (T) \tag{6-5}$$

$$c_s = c_t / (1 / K_p + c_p) \tag{6-6}$$

式中 c_s ——PAHs 在泥沙上的吸附浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 c_w ——PAHs 在水中平衡浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

- K_p ——泥沙-水分配系数；
- T ——温度；
- c_t ——PAHs 溶解态和吸附态浓度之和， $\mu\text{g/L}$ ；
- c_p ——单位溶液体积颗粒物的浓度， kg/L 。

利用公式对废水来源的多环芳烃分布特征进行校正后，即可纳入化学质量平衡模型的源成分谱，参加拟合计算。

(2) 废水排放源 PAHs 成分谱 在本次实验中，于 2004 年 7 月中旬沿黄河共采集 6 个污水排污口水样。采样点描述详见表 6.6。6 个废水来源成分谱 13 种 PAHs 归一化浓度列于表 6.7～表 6.12。

表 6.6 废水排放源采样点描述

编号	采 样 点	描 述
1	兰州维尼纶厂	位于西固区,黄河兰州段的上游,八盘峡下游
2	304 厂(兰州橡胶厂)	位于西固区,兰州维尼纶厂下游,304 厂管道桥上游
3	兰州炼油化工总厂	位于西固区,304 厂下游,兰炼管道桥上游
4	中山桥生活污水	位于城关区,黄河兰州段中游,黄河大桥上游
5	油污干管	位于城关区,黄河兰州段下游,兼有生活污水与工业废水
6	雁儿湾污水处理厂	位于城关区,油污干管下游,包兰桥上游 1000m

表 6.7 兰州维尼纶厂污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(11.00 \pm 2.20) \times 10^{-2②}$	Chy	—
Fl	— ^③	BbFlA	$(10.10 \pm 2.02) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(27.0 \pm 5.40) \times 10^{-3}$	BkFlA	$(12.86 \pm 2.57) \times 10^{-2}$
FlA	$(7.40 \pm 1.48) \times 10^{-2}$	BaP	$(19.58 \pm 3.92) \times 10^{-2}$
Py	$(5.83 \pm 1.16) \times 10^{-2}$	IP	$(22.64 \pm 4.53) \times 10^{-2}$
BaA	$(6.05 \pm 1.21) \times 10^{-2}$	BghiP	—

$\Sigma \text{PAHs} = 1.000$

① 样品数为 1。

② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。

③ 未检出。

表 6.8 304 厂污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(9.79 \pm 1.96) \times 10^{-2} \text{②}$	Chy	—
Fl	— ^③	BbFlA	$(9.02 \pm 1.80) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(5.10 \pm 1.02) \times 10^{-2}$	BkFlA	$(12.03 \pm 2.41) \times 10^{-2}$
FlA	$(5.88 \pm 1.18) \times 10^{-2}$	BaP	$(16.02 \pm 3.20) \times 10^{-2}$
Py	$(47.7 \pm 9.50) \times 10^{-3}$	IP	$(17.69 \pm 3.54) \times 10^{-2}$
BaA	$(49.6 \pm 9.90) \times 10^{-3}$	BghiP	$(14.74 \pm 2.95) \times 10^{-2}$

$\Sigma\text{PAHs}=1.000$

- ① 样品数为 1。
② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。
③ 未检出。

表 6.9 兰州炼油化工总厂污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(19.0 \pm 4.0) \times 10^{-4} \text{②}$	Chy	$(9.00 \pm 2.00) \times 10^{-4}$
Fl	$(40.0 \pm 8.00) \times 10^{-4}$	BbFlA	$(5.86 \pm 1.17) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(36.0 \pm 7.00) \times 10^{-4}$	BkFlA	$(24.14 \pm 4.83) \times 10^{-2}$
FlA	$(14.6 \pm 2.90) \times 10^{-3}$	BaP	$(6.17 \pm 1.23) \times 10^{-2}$
Py	$(19.48 \pm 3.90) \times 10^{-2}$	IP	$(11.02 \pm 2.20) \times 10^{-2}$
BaA	$(11.2 \pm 2.20) \times 10^{-3}$	BghiP	$(14.76 \pm 2.95) \times 10^{-2}$

$\Sigma\text{PAHs}=1.000$

- ① 样品数为 1。
② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。

表 6.10 中山桥生活污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(29.4 \pm 5.90) \times 10^{-3} \text{②}$	Chy	$(3.00 \pm 1.00) \times 10^{-4}$
Fl	$(24.3 \pm 4.90) \times 10^{-3}$	BbFlA	$(5.29 \pm 1.06) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(40.2 \pm 8.00) \times 10^{-3}$	BkFlA	$(26.44 \pm 5.29) \times 10^{-2}$
FlA	$(33.4 \pm 6.70) \times 10^{-3}$	BaP	$(6.52 \pm 1.30) \times 10^{-2}$
Py	$(45.4 \pm 9.10) \times 10^{-3}$	IP	$(7.24 \pm 1.45) \times 10^{-2}$
BaA	$(5.48 \pm 1.10) \times 10^{-2}$	BghiP	$(26.49 \pm 5.30) \times 10^{-2}$

$\Sigma\text{PAHs}=1.000$

- ① 样品数为 1。
② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。

表 6.11 油污干管污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(21.6 \pm 4.30) \times 10^{-3}$ ^②	Chy	$(3.00 \pm 1.00) \times 10^{-4}$
Fl	— ^③	BbFlA	$(16.42 \pm 3.28) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(17.0 \pm 3.40) \times 10^{-3}$	BkFlA	$(34.41 \pm 6.88) \times 10^{-2}$
FlA	$(26.1 \pm 5.20) \times 10^{-3}$	BaP	$(22.65 \pm 4.53) \times 10^{-2}$
Py	$(32.3 \pm 6.40) \times 10^{-3}$	IP	$(5.28 \pm 1.06) \times 10^{-2}$
BaA	$(17.3 \pm 3.40) \times 10^{-3}$	BghiP	$(30.8 \pm 6.20) \times 10^{-3}$

$\Sigma \text{PAHs} = 1.0000$

- ① 样品数为 1。
- ② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。
- ③ 未检出。

表 6.12 雁儿湾污水处理厂污水源 PAHs 成分谱

多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①	多 环 芳 烃	归一化浓度 ^①
AcN	$(10.39 \pm 2.08) \times 10^{-2}$ ^②	Chy	—
Fl	— ^③	BbFlA	$(9.13 \pm 1.83) \times 10^{-2}$
PhA&.An	$(5.18 \pm 1.04) \times 10^{-2}$	BkFlA	$(14.61 \pm 2.92) \times 10^{-2}$
FlA	$(7.14 \pm 1.43) \times 10^{-2}$	BaP	$(19.47 \pm 3.89) \times 10^{-2}$
Py	$(5.54 \pm 1.11) \times 10^{-2}$	IP	$(22.51 \pm 4.50) \times 10^{-2}$
BaA	$(6.02 \pm 1.20) \times 10^{-2}$	BghiP	—

$\Sigma \text{PAHs} = 1.0000$

- ① 样品数为 1。
- ② 平均值±标准偏差，其中平均值是双平行样均值，标准偏差=平均值×0.20。
- ③ 未检出。

6.2.2 不同污染源 PAHs 成分谱特征比较

由于燃料种类、燃烧条件及产生 PAHs 机理的差异，不同来源排放物中 PAHs 的含量和分布也表现出不同特点。下面从两个方面来分析成分谱特征。

6.2.2.1 污染源成分谱中不同苯环数 PAHs 分布特征

PAHs 环数相对丰度可以从一个侧面反映污染物来源，通常，高分子量的 4 环及以上 PAHs 主要来自化石燃料的高温不完全燃烧（pyro-generated），而低分子量（2、3 环）PAHs 则主要来源于石油类污染（petro-generated）。本次实验三大类污染源排放物中不同苯环数目的 PAHs 在排放物中所占的比例列于表 6.13。

表 6.13 污染源排放物中不同环数 PAHs 所占比例的比较

污 染 源 类 别	3 环 PAHs	4 环 PAHs	5 环 PAHs	6 环 PAHs
大气来源	0.971	2.73×10^{-2}	1.00×10^{-3}	5.00×10^{-4}
高速公路尘来源Ⅰ类	0.160	0.360	0.274	0.206
高速公路尘来源Ⅱ类	0.555	0.245	0.119	8.28×10^{-2}
兰州维尼纶厂	0.137	0.193	0.425	0.226
304 厂(兰州橡胶厂)	0.149	0.156	0.371	0.324
兰州炼油化工总厂	9.40×10^{-3}	0.221	0.362	0.258
中山桥生活污水	9.40×10^{-2}	0.134	0.383	0.337
油污干管	3.86×10^{-2}	7.59×10^{-2}	0.735	8.36×10^{-2}
雁儿湾污水处理厂	0.156	0.187	0.432	0.225

从表 6.13 列出的结果可以看出，在所研究的三大类污染源中，根据不同环数 PAHs 所占比例的特征可将污染源分为两组：第一组是大气来源，这类污染源中 4 环以上 PAHs 所占比例不足 3%，相反，3 环 PAHs 比例却很高，这应与兰州市以石油化工为主的产业结构有关——石油中的轻组分极易挥发到大气中。第二组是高速公路尘来源和废水排放源，这类污染源中除高速公路尘来源Ⅱ类外 4 环以上 PAHs 占 80% 左右，而高速公路尘来源Ⅱ类 3 环 PAHs 的比例达 55% 以上，这与该路段多为柴油车通过有关。

6.2.2.2 不同污染源 PAHs 成分谱轮廓特征比较

不同污染源产生的 PAHs 相对含量常表现出一定的差异性，即每类污染源成分谱有其独特的轮廓特征，这一特征构成了利用轮廓图法识别 PAHs 来源的基础。为了比较方便，分为图 6.1 和图 6.2 列出三大类污染源 PAHs 的成分谱曲线，横坐标表示所测定的 13 种 PAHs，纵坐标表示各种 PAHs 的相对浓度，即归一化浓度。

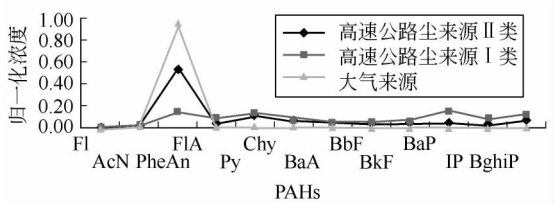


图 6.1 大气来源和高速公路尘来源 PAHs 成分谱图比较

从图 6.1 可以看出，除菲 & 蒽的含量外，高速公路尘来源Ⅱ类与大气来源的 PAHs 成分谱图非常相似。这可能与高速公路尘一部分质量来自于大气颗粒物沉降有关。高速公路尘来源Ⅰ类和Ⅱ类的差异在 6.2.1.2 中已有解释，此处不再赘述。

从图 6.2 可以看出，6 个废水排放源 PAHs 成分谱各有差异，这与其生产工艺及废水处理工艺和水平有关。除兰州炼油化工总厂 PAHs 成分谱图

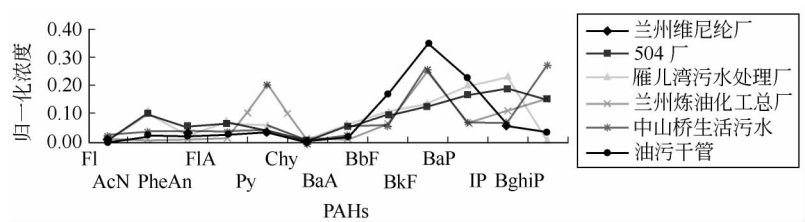


图 6.2 废水源排放源 PAHs 成分谱图比较

呈现 3 个峰值以外，其余 5 个废水排放源基本上呈现左低右高趋势。由于废水源排放物进入水体的顺序有先后，而且该源污染特征会随着与污染源头距离的增加而消失，因此在纳入模型废水污染源数据时要考虑距离受体较近的上游污染源，进而也不会产生污染源共线性的问题。

本次实验于 2004 年 7 月中旬自兰州八盘峡至什川桥的黄河水段上共设置了 17 个监测点，具体点位见图 6.3，采样河段约长 83km，沉积物采样深度约为 15cm，测定其中的 14 种 PAHs。

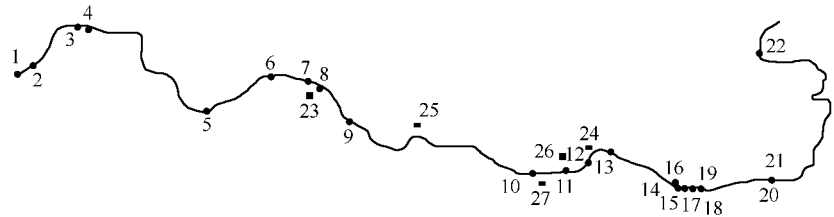


图 6.3 采样点示意图

1—八盘峡电站；2—八盘峡；3—兰维厂排污口；4—八盘峡下 6km；5—西固码头；6—304 厂排污口；7—304 厂管道桥；8—兰炼排污口；9—兰炼管道桥；10—中山桥生活污水排污口及采样点；11—黄河大桥下 1km；12—生物制药厂；13—省教育学院；14—油污背景；15—油污干管排污口；16—油污混匀处左和右；17—污水处理厂排污口；18—吊桥下左；19—吊桥下右；20—峡谷左；21—峡谷右；22—什川右；23—兰苑宾馆（TSP）；24—生物制品所（TSP）；25—北滨河西路（公路尘）；26—北滨河中路（公路尘）；27—西关什字（公路尘）

6.2.2.3 黄河兰州段沉积物 PAHs 的分布及特征比值

黄河兰州段沉积物 PAHs 总浓度平均值为 $28.29\mu\text{g/g}$ ，变化范围为 $16.58\sim 61.17\mu\text{g/g}$ ，沉积物 PAHs 沿河流方向分布趋势见图 6.4。最高值与最低值分别出现在峡谷右和西固码头。与长江南京段沉积物 PAHs 总浓度 ($0.21\sim 0.55\mu\text{g/g}$)、辽河新民段沉积物 PAHs 总浓度 ($0.03\sim 0.20\mu\text{g/g}$) 和珠江三角洲沉积物 PAHs 总浓度 ($0.40\sim 10.81\mu\text{g/g}$) 相比，黄河兰州段表层沉积物 PAHs 的污染水平要高出 10~100 倍。由图 6.4 可以看出，黄河兰州段表层沉积物 PAHs 的总浓度沿黄河流动方向，除了个别点外，基本

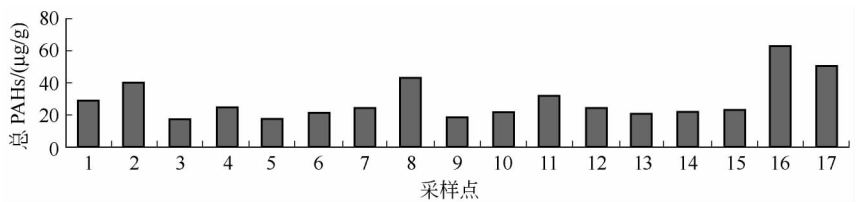


图 6.4 黄河兰州段沉积物 PAHs 沿河流方向分布趋势

1—八盘峡；2—八盘峡下 6km；3—西固码头；4—304 厂管道桥；5—兰炼管道桥；6—中山桥右；7—黄河大桥下 1km；8—生物制药厂；9—省教育学院；10—油污背景；11—油污混匀处右；12—油污混匀处左；13—吊桥下左；14—吊桥下右；15—峡谷左；16—峡谷右；17—什川右

在同一水平，这说明黄河兰州段沉积物中 PAHs 的分布比较均匀。

目前颗粒物中 PAHs 含量的特征比值可作为分子标志物指数用于识别 PAHs 来源，各污染源 PAHs 的特征比值以及本次采样测得的 PAHs 比值见表 6.14。

表 6.14 黄河兰州段沉积物采样点与各种源的比值

比 值 ^①	BaA/Chry	BbF/BkF	Flu/Py	BaP/BghiP
采样点 ^②	1.7(0.4~5.0)	1.8(0.6~3.0)	2.0(0.6~3.7)	1.1(0.8~1.5)
燃煤源	1.0~1.2	0.99~1.53	1~5	0.9~6.6
汽油燃烧	0.28~1.2	3.53~3.94	0.6~0.9	0.3~0.78
柴油燃烧	0.17~0.36		0.6~0.9	0.46~0.81
石油源	<1		<1	

① BaA——苯并[a]蒽，Chry——蒽，BbF——苯并[b]荧蒽，BkF——苯并[k]荧蒽，Flu——荧蒽，Py——芘，BaP——苯并[a]芘，BghiP——苯并[g,h,i]芘。

② 采样点数据由两部分构成，括号中数据是 17 个采样点特征比值的变化范围，括号外数据是平均值。

由表 6.14 可知，本次采样点的各项比值变化幅度均很大，反映出黄河兰州段各采样点受到污染情况的复杂性。BaA 与 Chry 的比值落在汽油燃烧排放源特征比值范围之内，与柴油燃烧排放源接近，BbF 与 BkF 的比值落在燃煤源和汽油燃烧排放源特征比值范围之内，Flu/Py 比值变化范围较大，涵盖了燃煤源，也可能还有其他的污染源，BaP/BghiP 比值最接近燃煤源特征比值。可见，黄河兰州段沉积物 PAHs 的来源可能有燃煤源、汽油和柴油燃烧排放源。

PAHs 环数的相对丰度也可以反映来自热解或石油类污染。黄河兰州段沉积物中不同环数 PAHs 的相对分布见图 6.5。

从图 6.5 可以看出，绝大部分采样点 3 环 PAHs 占总 PAHs 浓度值的 90% 以上，油污混匀处左和黄河大桥下 1km 采样点低环 PAHs 分别占总

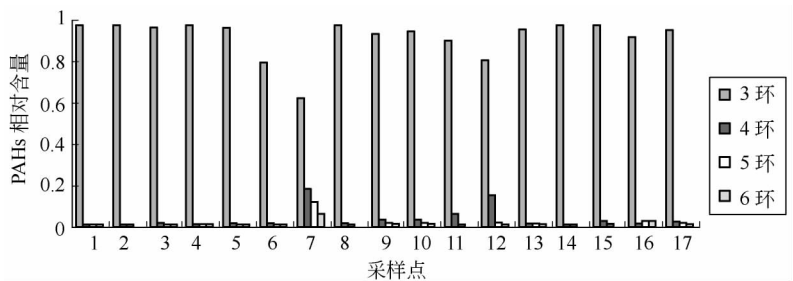


图 6.5 黄河兰州段各采样点沉积物不同环数 PAHs 的相对分布

1—八盘峡；2—八盘峡下 6km；3—西固码头；4—304 厂管道桥；5—兰炼管道桥；6—中山桥右；7—黄河大桥下 1km；8—生物制药厂；9—省教育学院；10—油污背景；11—油污混匀处右；12—油污混匀处左；13—峡谷左；14—峡谷右；15—什川右；16—吊桥下左；17—吊桥下右

PAHs 浓度值的 81.00%和 70.77%，而 4 环、5 环和 6 环 PAHs 占的比例相对较小。这说明石油来源的 PAHs 对黄河兰州段沉积物有重要的影响。

6.2.3 黄河兰州段沉积物受体 PAHs 成分谱的建立

黄河兰州段 17 个采样点的沉积物中 PAHs 归一化浓度变化趋势可以分为三类，分别见图 6.6(a)、(b) 和 (c)。

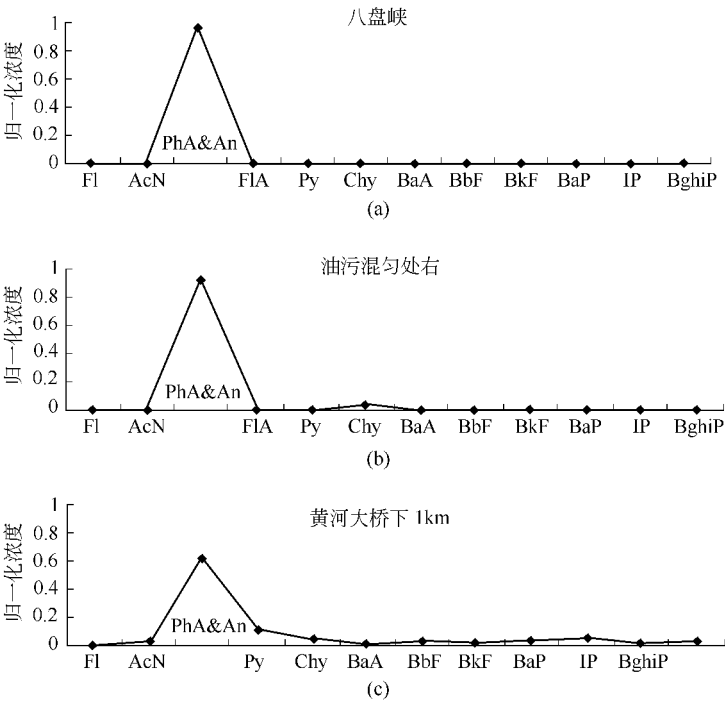


图 6.6 黄河兰州段沉积物 PAHs 成分谱

第一类是八盘峡、八盘峡下 6km、西固码头、304 厂管道桥、兰炼管道桥、中山桥右、生物制药厂、省教育学院、油污背景、峡谷左、峡谷右、什川右、吊桥下左和吊桥下右等 14 个采样点，特征是菲和蒽在总量居主要位置，其他 12 种 PAHs 比重相当，约共占总量的 10% 以下。

第二类是油污混匀处左和右两个采样点，特征是菲和蒽居主要位置的同时，蒾的比重明显高出其他 PAHs，分别占 5% 和 9% 左右。

第三类是黄河大桥下 1km 采样点，特征是菲和蒽仅占总量的 58.70%，蒽含量显著高于其他采样点，达到 9% 以上，其他高环 PAHs 的比重与前两类谱图相比较也明显上升，约共占总量的 30%。

17 个受体表现出 3 类不同的折线变化趋势，说明对它们产生主要影响的污染源种类不同，贡献率也不一样。待将源和受体的成分谱纳入模型，依照实际社会生活状况，将会得出合理科学的源解析结果。

6.2.4 黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型解析结果

为降低污染源和环境受体样品中 PAHs 实测浓度的标准偏差，对分析结果进行归一化处理，并将归一化浓度纳入化学质量平衡模型中进行拟合计算，确定各类污染源对沉积物受体中 PAHs 的贡献率，并根据残差平方和、回归系数、质量百分数、灵敏度矩阵、 T 统计值对拟合结果的优劣进行诊断检验。

6.2.4.1 黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型解析结果

利用 NKCMB2.0 软件，根据实际地理地形和废水排放源的分布情况，选择合理的大气来源、高速公路尘源和废水排放源纳入模型。位于兰州市西北师范大学附近的采样点纳入高速公路尘源 I 类（在西北师范大学附近没有沉积物采样点），其余各采样点纳入高速公路尘 II 类；废水排放源则只纳入距离受体最近的上游污染源。根据灵敏度矩阵选择纳入模型的拟合物质，进行拟合计算以确定 PAHs 污染源的贡献率。源解析结果见表 6.15。

6.2.4.2 拟合结果的诊断检验

拟合结果的残差平方和、回归系数、质量百分数、 T 统计值和自由度列于表 6.16。从 17 个拟合结果中选取中山桥右、油污混匀处左和黄河大桥下 1km 3 个采样点的 PAHs 实测值和 CMB 模型的计算值进行比较，比较结果列于表 6.17。从表 6.16 可以看出模型拟合结果是理想的。有些受体拟合结果的 T 统计值小于 2，当把该源剔除时，另外两个源的拟合结果基本不变，因此未将其剔除，亦列于表中以作参考。

从实测值和模拟值的比较中发现，对于参加拟合计算的物质，这两个值的比值接近于 1。对于未参加拟合计算的物质，一部分物质的模拟值/实测值 >1 ；另一部分物质则 <1 。对于 >1 的这部分物质，原因可能是在传输过

表 6.15 黄河兰州段沉积物 PAHs 源解析结果

受 体	大气来源	高速公路尘源		废 水 排 放 源	
八盘峡	0.98	Ⅱ类	0.02	—	—
八盘峡下 6km	0.81	Ⅱ类	0.03	—	—
西固码头	0.91	Ⅱ类	0.06	兰州维尼纶厂	0.01
304 厂管道桥	0.96	Ⅱ类	0.03	304 厂	0.01
兰炼管道桥	0.97	Ⅱ类	0.03	兰州炼油化工总厂	0.003
中山桥右	0.90	Ⅱ类	0.09	—	—
生物制药厂	0.96	Ⅱ类	0.06	—	—
省教育学院	0.64	Ⅱ类	0.12	—	—
油污背景	0.87	Ⅱ类	0.07	—	—
峡谷左	0.96	Ⅱ类	0.056	雁儿湾污水处理厂	0.010
峡谷右	0.84	Ⅱ类	0.019	雁儿湾污水处理厂	0.002
什川右	0.98	Ⅱ类	0.01	雁儿湾污水处理厂	0.000
吊桥下左	0.92	Ⅱ类	0.07	雁儿湾污水处理厂	0.009
吊桥下右	0.94	Ⅱ类	0.01	雁儿湾污水处理厂	0.032
油污混匀处左	0.75	Ⅱ类	0.14	—	—
油污混匀处右	0.69	Ⅱ类	0.01	—	—
黄河大桥下 1km	0.43	Ⅱ类	0.32	中山桥生活污水	0.103

表 6.16 拟合结果诊断检验指标值

受 体	残差平方和	回归系数	质量百分数	T 统计值	自由度
八盘峡	0.24	0.99	100.9%	AIR ^① -4.6955	3
				HWⅡ ^② -6.2686	
八盘峡下 6km	0.74	0.97	83.9%	AIR-5.2612	2
				HWⅡ ⁻ -3.2726	
西固码头	1.12	0.98	99.16%	AIR-4.5082	1
				HWⅡ ⁻ -1.9831	
				LW ^③ -1.9534	
304 厂管道桥	0.36	0.99	100.0%	AIR-4.6412	0
				HWⅡ ⁻ -0.8806	
				304 ^④ -1.3465	
兰炼管道桥	0.00	1.00	101.3%	AIR-5.4699	1
				HWⅡ ⁻ -1.0047	
				LL ^⑤ -0.4205	
中山桥右	0.85	0.98	99.86%	AIR-5.3578	2
				HWⅡ ⁻ -6.1332	

续表

受 体	残差平方和	回归系数	质量百分数	T 统计值	自由度
生物制药厂	0.30	0.99	102.8%	AIR-4.5484	2
				HWⅡ -5.4836	
省教育学院	1.49	0.95	76.82%	AIR-4.7468	2
				HWⅡ -4.5966	
油污背景	1.88	0.90	93.56%	AIR-4.3201	3
				HWⅡ -4.6807	
峡谷左	0.00	1.00	102.6%	AIR-5.5050	1
				HWⅡ -1.9088	
				YW ^⑥ -1.8981	
峡谷右	1.22	0.98	86.7%	AIR-5.3765	1
				HWⅡ -1.8246	
				YW-1.2206	
什川右	0.00	1.00	99.6%	AIR-4.7418	0
				HWⅡ -2.9119	
				YW-0.1226	
吊桥下左	0.00	1.007	99.8%	AIR-4.5151	0
				HWⅡ -1.8213	
				YW-1.6313	
吊桥下右	0.00	1.00	98.2%	AIR-4.5718	0
				HWⅡ -0.2856	
				YW-2.7544	
油污混匀处左	0.82	0.97	89.1%	AIR-5.1983	1
				HWⅡ -3.7105	
油污混匀处右	1.53	0.96	69.8%	AIR-5.0988	2
				HWⅡ -4.1348	
				YG ^⑦ -0.7813	
黄河大桥下 1km	0.00	1.00	85.7%	AIR-2.7055	0
				HWⅡ -2.5444	
				ZW ^⑧ -2.0943	

① 大气来源。
② 高速公路尘Ⅱ类。
③ 兰州维尼纶厂。
④ 304 厂。
⑤ 兰州炼油总公司。
⑥ 雁儿湾污水处理厂。
⑦ 油污干管。
⑧ 中山桥生活污水。

表 6.17 PAHs 实测值与模拟值的比较

采 样 点	PAHs	实测归一化浓度	模拟归一化浓度	模拟值/实测值
中山桥右	AcN	4.13×10^{-2}	1.80×10^{-2}	0.44
	Fl	0.000	0.0000	—
	PhA&.An ^①	0.915	0.9141	1.00
	FlA	1.56×10^{-2}	1.25×10^{-2}	0.80
	Py	5.90×10^{-3}	2.10×10^{-2}	3.54
	BaA	3.00×10^{-3}	6.30×10^{-3}	2.15
	Chy	1.50×10^{-3}	6.80×10^{-3}	4.60
	BbFlA ^①	3.70×10^{-3}	3.10×10^{-3}	0.83
	BkFlA ^①	3.00×10^{-3}	4.20×10^{-3}	1.44
	BaP	4.20×10^{-3}	4.20×10^{-3}	1.00
	IP ^①	2.50×10^{-3}	2.40×10^{-3}	0.97
	BghiP	4.90×10^{-3}	5.40×10^{-3}	1.10
油污混匀处左	AcN ^①	0.160	0.161	1.01
	Fl	4.50×10^{-3}	8.00×10^{-4}	0.18
	PhA&.An ^①	0.789	0.789	1.00
	FlA	2.59×10^{-2}	1.26×10^{-2}	0.49
	Py	2.19×10^{-2}	2.45×10^{-2}	1.11
	BaA	1.83×10^{-2}	8.80×10^{-3}	0.48
	Chy	9.16×10^{-2}	9.70×10^{-3}	0.11
	BbFlA	8.60×10^{-3}	4.80×10^{-3}	0.55
	BkFlA	2.20×10^{-3}	6.60×10^{-3}	3.08
	BaP ^①	9.90×10^{-3}	6.40×10^{-3}	0.65
	IP ^①	3.20×10^{-3}	3.70×10^{-3}	1.16
	BghiP	9.30×10^{-3}	8.50×10^{-3}	0.92
黄河大桥下 1km	AcN	4.28×10^{-2}	1.66×10^{-2}	0.39
	Fl	0.000	0.000	—
	PhA&.An ^①	0.587	0.587	1.00
	FlA	9.64×10^{-2}	1.84×10^{-2}	0.19
	Py ^①	4.35×10^{-2}	4.35×10^{-2}	1.00
	BaA	3.26×10^{-2}	2.31×10^{-2}	0.71
	Chy	1.40×10^{-2}	1.98×10^{-2}	1.42
	BbFlA	2.75×10^{-2}	1.59×10^{-2}	0.58
	BkFlA ^①	4.17×10^{-2}	4.17×10^{-2}	1.00
	BaP	4.84×10^{-2}	2.06×10^{-2}	0.42
	IP	3.00×10^{-2}	1.57×10^{-2}	0.52
	BghiP	3.11×10^{-2}	4.60×10^{-2}	1.48

① 为参加拟合的物质。

程或沉积物中物质发生光解或生物分解。而对于 <1 的物质,原因可能是其来自水体再悬浮的非表层沉积物。Li等在研究美国俄亥俄 Ashtabula 河沉积物时发现除了菲之外,其他 PAHs 几乎不被降解,即半衰期无限大,而且 PAHs 的降解速率与沉积速率成反比。

综上所述,黄河兰州段沉积物中 PAHs 源解析结果是可以接受的。

6.2.4.3 黄河兰州段沉积物 PAHs 化学质量平衡模型源解析结果讨论

从源解析结果来看,大气来源贡献率达到 0.90 以上的采样点有 10 个,0.8~0.9 之间的有 3 个,0.5~0.8 之间的有 3 个,0.5 以下的有 1 个;高速公路尘来源贡献率达到 0.1 以下的采样点有 14 个,0.1~0.2 之间有 2 个,0.2 以上有 1 个;废水来源贡献率达到 0.1 以下的采样点有 16 个,且大部分集中在 0.01 左右,0.1 以上的有 1 个。综上所述可得,黄河兰州段沉积物中 PAHs 主要贡献源为大气和高速公路尘,废水源贡献甚微。

而大气和高速公路尘并不是 PAHs 的原始贡献源,只是 PAHs 在环境中迁移转化过程的中间状态。作为汇,大气中 PAHs 主要来源于工厂烟尘和烟气排放物、汽车尾气排放物、扬尘以及从较远的地区凭借大气运动传输过来的颗粒物,高速公路尘中 PAHs 主要来源于汽车尾气排放物和大气颗粒物。如此看来,第一,高速公路尘源和大气源都可能包含一定程度的对方特征(相关系数达 0.9),但从源成分谱分析,大气中低分子量 PAHs 比重达 95%,高速公路尘中中高分子量 PAHs 比重显著上升,接近于 50%,因此大气来源主要解释了沉积物受体所含低分子量 PAHs 的来源,高速公路尘主要解释了沉积物受体所含中高分子量 PAHs 的来源;第二,须将大气颗粒物和高速公路尘进行再次源解析,确定原始污染源,才能提出合理的控制 PAHs 的措施。

废水源 PAHs 多为溶解态,在纳入模型时根据黄河兰州段的悬浮颗粒物含量进行校正,得到吸附态平衡浓度。而采样点位置并不一定是废水源中 PAHs 吸附解吸达到平衡的位置,这样就使得纳入模型的源成分谱有偏差,另外,瞬时采集的样品的代表性较差,因此对废水来源 PAHs 的贡献率的估计可能偏低。

6.3 黄河兰州段沉积物 PAHs 因子分析模型源解析及与 CMB 模型解析结果比较

6.3.1 黄河兰州段沉积物 PAHs 因子分析模型源解析

因子分析模型是一种把具有复杂关系的变量归结为少数几个综合因子的多元统计分析方法,与化学质量平衡法相比,不需要完整的成分谱,其模型

推测结果的准确程度需要依靠污染源、迁移过程和受体的特点来评价,近年来在 PAHs 源解析方面应用广泛。黄河兰州段位于黄河上游,兰州市又是我国重要的石油化工基地,因此该段水质状况对中、下游城市取水有重要影响。本节的目的就是通过因子分析模型对黄河兰州段沉积物 PAHs 的污染特征、来源及贡献率进行研究。

6.3.1.1 黄河兰州段沉积物 PAHs 数据的统计检验

纳入因子分析模型的受体 PAHs 数据的 Kaiser-Meyer-Olkin 取样适当性量数为 0.627 (>0.5), Bartlett 球型检验值为 317.977,显著程度为 0,因此可以进行因子分析。

沉积物中 13 种 PAHs 的相关系数列于表 6.18。从表 6.18 可以看出,中高分子量(分子量 >228) PAHs 之间有较好的相关系数,可能来自相同污染源。而低分子量 PAHs 之间的相关性较低,可能来自不同污染源。

6.3.1.2 黄河兰州段沉积物 PAHs 因子分析结果

考虑到萘的不稳定性,在对黄河兰州段表层沉积物测得的 PAHs 进行因子分析并进行最大方差正交旋转时将其从矩阵中剔除,得表 6.19,共解析出 3 个因子,占总方差的 85.20%。由于具有非负限制的正交旋转会改变受体的污染物特征,结果会存在一定偏差,故没有采取该种旋转方式,因此使得一部分物质的因子载荷为非正值。

在因子 1 中,4 环及以上 PAHs,除蒽和苯并[a]蒽外,其因子载荷都很高,符合燃烧来源 PAHs 分布特征。根据文献资料可知,柴油燃烧源排放物中苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和茚并[1,2,3-c,d]芘的因子载荷很高,汽油燃烧源排放物中苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-c,d]芘的因子载荷很高。此因子同时具备两种污染源的特征,所以可以认定因子 1 为交通污染源,即高速公路尘携带 PAHs 进入水体,沉积于沉积物。由于苯并[a]芘因子载荷最高,且在因子 2 和 3 中载荷都很低,所以以苯并[a]芘为交通源的标识物。

在因子 2 中,蒽的因子载荷最高,其他 PAHs 的载荷均很低。兰州市城市人口密集,工矿企业多,工业废水和生活污水大部分未经处理或少部分只经一级处理便直接排入黄河。其中工业废水以石油加工业和化学加工业为主,分别占总排量的 30.9%和 21.05%;生活污水中的 PAHs 则主要来自煎炒烹炸等食物制作过程。因此推测因子 2 可能表示直接排放到黄河的污水,即生活和工业污水携带 PAHs 进入水体,沉积于沉积物。蒽为生活和工业污水的标识物。

在因子 3 中,因子载荷最高的 PAHs 是菲 & 蒽和茚,二氢芘达到 0.412,

表 6.18 13 种 PAHs 相关系数

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 ^①	1.00	-0.139	0.255	-0.258	0.946	0.844	0.026	0.638	0.883	0.982	0.960	0.961	0.738
2	-0.139	1.00	0.080	0.428	-0.208	-0.134	-0.060	-0.138	-0.129	-0.211	-0.240	-0.241	-0.278
3	0.255	0.080	1.00	0.279	0.267	0.071	-0.354	-0.098	0.129	0.242	0.215	0.272	0.121
4	-0.258	0.428	0.279	1.00	-0.271	-0.328	-0.126	-0.216	-0.305	-0.264	-0.309	-0.339	-0.360
5	0.946	-0.208	0.267	-0.271	1.00	0.917	0.170	0.657	0.903	0.941	-0.962	0.932	0.759
6	0.844	-0.134	0.071	-0.328	0.917	1.00	0.371	0.684	0.842	0.833	0.883	0.817	0.702
7	0.026	-0.060	-0.354	-0.126	0.170	0.371	1.00	0.727	0.178	-0.017	0.112	-0.001	0.111
8	0.638	-0.138	-0.098	-0.216	0.657	0.684	0.727	1.00	0.669	0.597	0.644	0.583	0.526
9	0.883	-0.129	0.129	-0.305	0.909	0.842	0.178	0.669	1.00	0.922	0.937	0.923	0.901
10	0.982	-0.211	0.242	-0.264	0.941	0.833	-0.017	0.597	0.922	1.00	0.974	0.980	0.819
11	0.960	-0.240	0.215	-0.309	0.962	0.833	0.112	0.644	0.937	0.974	1.00	0.981	0.848
12	0.961	-0.241	0.272	-0.339	0.932	0.817	-0.001	0.583	0.923	0.980	0.981	1.00	0.867
13	0.738	-0.278	0.121	-0.360	0.759	0.702	0.111	0.526	0.901	0.819	0.848	0.867	1.00

① 1-Nap, 2-Fl, 3-AcN, 4-PhA&AN, 5-FIA, 6-Py, 7-Chy, 8-BaA, 9-BbFIA, 10-BkFIA, 11-BaP, 12-In, 13-BghiP; 样本数=17, 单边 90%置信概率的 $R^2=0.328$ 。

表 6.19 黄河兰州段表层沉积物 PAHs 因子分析结果

PAHs	因子 1	因子 2	因子 3	决定系数
芴	-0.139	4.580×10^{-2}	0.786	0.639
二氢芴	0.328	-0.600	0.412	0.637
菲 & 蒽	-0.222	-0.144	0.810	0.726
荧蒽	0.966	6.821×10^{-2}	-5.900×10^{-2}	0.941
芘	0.877	0.296	-6.800×10^{-2}	0.862
蒾	0.104	0.944	2.830×10^{-2}	0.902
苯并[a]蒽	0.646	0.682	1.082×10^{-2}	0.883
苯并[b]荧蒽	0.951	0.119	-8.800×10^{-2}	0.926
苯并[k]荧蒽	0.972	-6.900×10^{-2}	-0.105	0.960
苯并[a]芘	0.980	2.877×10^{-2}	-0.132	0.979
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.972	-0.083	-0.161	0.978
苯并[g,h,i]芘	0.852	1.692×10^{-2}	-0.254	0.791
累计方差贡献率	0.566	0.720	0.852	—

其他均低于 0.26。根据文献资料，这是典型煤燃烧 PAHs 排放特征。西固热电厂和兰州二热电厂为兰州市耗煤大户，年耗煤量占城区总耗煤量的 40%和 13%左右。与因子 1 和因子 2 相比，芴的因子载荷具有高值特征，因此芴可以作为煤燃烧排放源的标识物。

6.3.1.3 黄河兰州段沉积物 PAHs 因子得分

黄河兰州段沉积物 17 个采样点的因子得分列于表 6.20。根据因子得分绝对值大者为主要影响因子原理，每个采样点取 3 个因子得分绝对值相加，得总得分，然后用每一个因子得分的绝对值与总得分相除，得到比值，即贡献率。计算公式如下：

$$c_{ij} = |F_{ij}| / (|F_{1j}| + |F_{2j}| + |F_{3j}|) \tag{6-7}$$

式中 c_{ij} ——第 j 个采样点第 i 个因子的贡献率；

F_{ij} ——第 j 个采样点第 i 个因子的得分。

17 个沉积物采样点的 3 个主因子的贡献率在表 6.21 列出。从表 6.21 可以看出因子 1 的贡献率变化范围是 0.022~0.748，主要受到因子 1 影响 ($c_{1j} > 0.7$) 的采样点有八盘峡和黄河大桥下 1km；因子 2 的贡献率变化范围是 0.019~0.883，主要受因子 2 的影响 ($c_{2j} > 0.7$) 的采样点有油污混匀处左和右；因子 3 的贡献率变化范围是 0.013~0.827，主要受到因子 3 影响 ($c_{3j} > 0.7$) 的采样点有什川右；主要受到因子 2 和因子 3 影响的采样点有

中山桥右、生物制药厂、峡谷右、吊桥下左和吊桥下右；主要受到因子 1 和因子 3 影响的采样点有八盘峡下 6km、兰炼管道桥和省教育学院；受到 3 个因子较为均衡影响的采样点有西固码头和油污背景。

根据兰州市地理地形和排污情况，对因子分析模型的解析结果分析如下。因子 1 以交通源为特征，受其主要影响的两个采样点之一八盘峡处建有八盘峡水电站，近年来在库区周围建成了度假区，从兰州市有公交车转至，在自然本底值较低和缺少工矿企业排污的情况下，交通产生的 PAHs 显得格外重要，另外，八盘峡库区采沙猖獗，以柴油为动力燃料的采沙船对 PAHs 的贡献亦不可忽视；采样点之二黄河大桥下 1km 位于市中心，交通要道繁复错杂，运输繁忙，且距离上游污水排放源较远，因此以交通源为主要影响因子是合理的。

因子 2 以生产和生活污水源为特征，受其主要影响的两个采样点油污混匀处左和右为黄河同一断面上的点，逆流而上 1km 左右可寻得油污干管，该管是 1958 年与兰州市西固工业区的配套建设，全长 26km，纵贯兰州市区主要街道，是重要的排污口，其中工业废水和生活污水的比例约为 2：1，并且生活污水的比例有上升趋势。

表 6.20 17 个采样点因子得分表

受 体	因子 1	因子 2	因子 3
八盘峡	－0.607	0.173	－0.031
八盘峡下 6km	－0.413	0.082	1.091
西固码头	－0.386	－0.815	－0.609
304 厂管道桥	－0.383	－0.195	0.329
兰炼管道桥	－0.629	－0.034	－1.085
中山桥右	－0.270	－0.723	－0.433
生物制药厂	－0.049	－0.706	0.510
省教育学院	－0.429	0.208	－1.134
油污背景	－0.263	－0.274	－0.391
峡谷左	－0.378	－0.209	－0.750
峡谷右	－0.144	－0.659	1.186
什川右	0.076	－0.510	2.798
吊桥下左	－0.219	－0.706	－0.523
吊桥下右	0.344	－0.477	－1.002
油污混匀处左	－0.281	2.486	0.352
油污混匀处右	0.300	2.539	－0.038
黄河大桥下 1km	3.733	－0.180	－0.274

表 6.21 17 个采样点的主因子贡献率表

受 体	因子 1	因子 2	因子 3
八盘峡	0.748	0.213	0.038
八盘峡下 6km	0.260	0.052	0.688
西固码头	0.213	0.450	0.336
304 厂管道桥	0.422	0.215	0.363
兰炼管道桥	0.360	0.019	0.621
中山桥右	0.189	0.507	0.304
黄河大桥下 1km	0.892	0.043	0.065
生物制药厂	0.039	0.558	0.403
省教育学院	0.242	0.117	0.640
油污背景	0.283	0.295	0.421
油污混匀处左	0.090	0.797	0.113
油污混匀处右	0.104	0.883	0.013
峡谷左	0.283	0.156	0.561
峡谷右	0.072	0.331	0.596
什川右	0.022	0.151	0.827
吊桥下左	0.151	0.488	0.361
吊桥下右	0.189	0.262	0.550

因子 3 以煤燃烧排放源为特征，受其主要影响的采样点什川右位于皋兰县内，该河段没有支流汇入，也没有入黄的直接排污口，交通亦比较闭塞。其余各点的因子得分 c_3 与 c_1 或（和） c_2 相比较为均衡，即这些采样点受到交通源、生产和生活污水源、燃煤排放源的综合影响。

6.3.2 两种源解析方法解析结果比较

因子分析模型的基本思想是通过变量的相关系数矩阵内部结构的研究，找出能控制所有变量的少数几个随机变量去描述多个变量之间的相关关系。化学质量平衡模型的基本思想则是根据源和受体所测得物质浓度去判断不同类型源对受体的贡献率。前者仅从受体出发，后者兼顾源和受体。现将两种源解析方法对黄河兰州段沉积物 PAHs 解析结果比较如下。

（1）就污染源类别而言，因子模型（FA）与化学质量平衡模型（CMB）的结果基本一致 因子模型解析出来的 3 个污染源分别为交通源、工业和生活污水源、煤燃烧排放源。纳入化学质量平衡模型的 3 个污染源分别为大气源、高速公路尘源、工业和生活污水源。其中，CMB 大气源和

FA 煤燃烧排放源都以菲 & 蒽为绝对主要污染物, 因此可以认为这两者为同一污染源; CMB 高速公路尘源 I 类与 FA 交通源相似, 均以中高环 PAHs 为主要污染物, 而 CMB 高速公路尘源 II 类中菲 & 蒽的含量占 50% 左右, 其高环 PAHs 约各占 5% 左右, 与 FA 交通源相差较大, 可能是较多载带 PAHs 的大气颗粒物沉降所致; CMB 工业和生活污水源中 PAHs 校正前以二氢苊为主要污染物, 校正后以高环 PAHs 为主要污染物, FA 工业和生活污水源以蒽和苯并 [a] 蒽为主要污染物, 两者相差较大, FA 工业和生活污水源可能是被忽视的污染源。

(2) 就污染源对受体的贡献率而言, FA 与 CMB 的解析结果有一定差异 主要表现在 CMB 的解析结果是大部分采样点受到大气来源 PAHs 影响, 大气来源的贡献率约占 90%, 占总量 90% 的菲 & 蒽的实测值和拟合值也吻合得较好; FA 的解析结果是大部分采样点 (12 个采样点) 受到煤燃烧排放源、工业生活污水源、交通源中两个源或者 3 个源的综合影响, 只有 5 个采样点受到了单一因子的显著影响。造成这种现象的原因可能有以下几点。

① CMB 大气来源 PAHs 的成分谱虽然与 FA 煤燃烧排放源相似, 但前者作为工厂烟尘和烟气排放物、汽车尾气排放物、扬尘以及从较远的地区凭借大气运动传输过来的颗粒物的汇, 其 PAHs 的特征是各种污染源特征的综合体; 从传输过程考虑, 前者是后者与 PAHs 最终受体的中间体, PAHs 从后者到前者之间还要经历一系列物理化学变化过程, 其间 PAHs 成分谱特征会被修改。因此, 大气来源 PAHs 的特征与沉积物 PAHs 的特征要更接近一些, 在 CMB 模型解析结果中大气来源 PAHs 的贡献率就会偏大。

② CMB 高速公路尘中 PAHs 是汽车尾气排放物和大气颗粒物的汇, 也是大气来源 PAHs 的源, 因此高速公路尘 PAHs 对受体的贡献率可能会有一部分被大气来源 PAHs 解释。

③ CMB 废水排放源 PAHs 成分谱是根据瞬时样品中溶解态 PAHs 浓度值和泥沙-水分配系数换算得到的吸附解吸平衡时颗粒物吸附浓度, 这样存在的问题可能有: 第一, 瞬时样品的代表性可能较差, 不能全面和准确反映废水排放源的长期污染特征; 第二, 黄河两岸污水偷排管道较多, 为采样工作造成困难, 因而没有采集到对黄河水体有重大影响的污染源; 第三, 采样点位置并不一定是废水源中 PAHs 吸附解吸达到平衡的位置, 这样就使得纳入模型的源成分谱不准确。因此 CMB 废水排放源 PAHs 成分谱与 FA 生产和生活污水源 PAHs 成分谱相差较大。

综上所述, 污染源成分谱的准确与否以及所选择的解析过程对解析结果

有非常重要的影响。一个准确的解析结果应该建立在有代表性的成分谱和最大程度保证物质惰性的传输过程的基础上。这里成分谱的代表性指时间和空间双重准确。而且,废水排放源作为污染源纳入 CMB 模型有其空间和时间上的特殊性,因此废水排放源成分谱的代表性显得尤其重要。

CMB 模型和 FA 模型作为两种定量源解析方法,目前尚无对解析结果准确程度的检验方案,只能根据研究对象的社会背景资料和地理地形情况做出定性判断,或者参照其他数学模型的解析结果,判断是否存在显著性差异。从黄河兰州段沉积物 PAHs 的 CMB 模型解析结果和 FA 模型解析结果判断,黄河兰州段沉积物主要受到大气来源、交通源、工业和生活污水源的综合影响,其中大气来源的贡献率较大。

参 考 文 献

- 1 Bixian Mai, Shihua Qi, Eddy Y. Zeng et al.. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (21): 4855~4863
- 2 Donald Mackay, Bredan Hickie. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. *Chemosphere.*, 2000, 41: 681~692
- 3 Friedman J. H., Tukey J. W.. A projection pursuit algorithm for exploratory data analysis. *IEEE Transon computer*, 1974, 23 (9): 881~890
- 4 Immaculada Tolosa, Josep M. Bayona, Joan Albaiges. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (8): 2495~2503
- 5 Jae-Kil Jang. Temporal and spatial distribution and source identification of organic pollutants in Lake Column; [PhD dissertation]. Chicago: University of Illinois at Chicago, 2001
- 6 Joel E. Baker, Steven J. Eisenreich. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24 (3): 342~352
- 7 Kai Li, Erik R. Christensen, Ryan P. Van Camp et. al. PAHs in dated sediments of Ashtabula River, Ohio, USA. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (14): 2896~2902
- 8 Kannan, K.; Johnson-Restrepo. Spatial and Temporal Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Michigan Inland Lakes. *Environ. Sci. Technol.*; 2005; 39 (13): 4700~4706
- 9 Kurt E. Gustafson, Dickhut, R. M.. Gaseous exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (6): 1623~1629
- 10 Kleinman M. T., Pasternack B. S., Eisenud M., Kneip T. J.. Identifying and estimating the relative importance of the sources of airborne particulate. *Environ. Sci. & Technol.*, 1980, 14: 62~66
- 11 Ming-Chien Su, Erik R. Christensen, Jay F. Karls. Determination of PAH source in dated sediments from Green Bay, Wisconsin, by a chemical mass balance model. *Environmental Pollution*, 1998; 411~419

- 12 Mohamad Pauzi Zakaria, Takada, H., Tsutsumi, S. et al.. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia; a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (9): 1907~1918
- 13 Morandi M. T., Daisey J. M. Liroy P. J.. Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed. *Atmos. Environ.*, 1987, 21: 1821~1831
- 14 Philipa. B. Zdusek, Erik R. Christensen. Source Apportionment of Sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago: Application of Factor Analysis with Nonnegative Constraints. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 97~103
- 15 Rachda wong, P.; Christensen. Determination of PCB Sources by a Principal Component Method with Nonnegative Constraints. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (9): 2686~2691
- 16 Sheng-He Gu, Andrew C. Kralovec, Erik R. Christensen. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research*, 2003, 37: 2149~2161
- 17 Torben Nielsen. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 1996, 30 (20): 3481~3490
- 18 成玉, 朱坦. 广州市气溶胶中多环芳烃分布/季节性变化及来源判别指标. *中国环境科学*, 1998, 18 (2): 136~139
- 19 戴树桂. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展. *中国环境科学*, 1995, 15 (4): 252~257
- 20 冯银厂, 白志鹏, 朱坦. 大气颗粒物二重源解析技术原理与应用. *环境科学*, 2002, (S1): 106~108
- 21 李军, 张干, 祁士华等. 多环芳烃在城市湖泊气-水界面上的交换. *湖泊科学*, 2004, 16 (3): 238~244
- 22 杨清书, 欧素英, 麦碧娴等. 珠江虎门潮汐水道多环芳烃的分布、组成及来源解析. *海洋通报*, 2003, 22 (6): 1~8
- 23 张丽, 戴树桂. 多介质环境逸度模型进展. *环境污染与防治*, 2005 (1): 97~99

第 7 章 黄河兰州段两类典型污染物对水生生态环境的影响和危害

7.1 黄河兰州段两类典型污染物在生物体中的积累和分布

7.1.1 生物样品的采集与测定

采样时间：2004 年 7 月和 2005 年 7 月。采样点：生物样品采自八盘峡、油污干管（工业废水集中排放河段）和什川（油污干管下游）三处，包括这三个站位和其他站位均为水质采样点。采样点分布见图 7.1，生物样品来自 1 号、6 号和 11 号采样点。

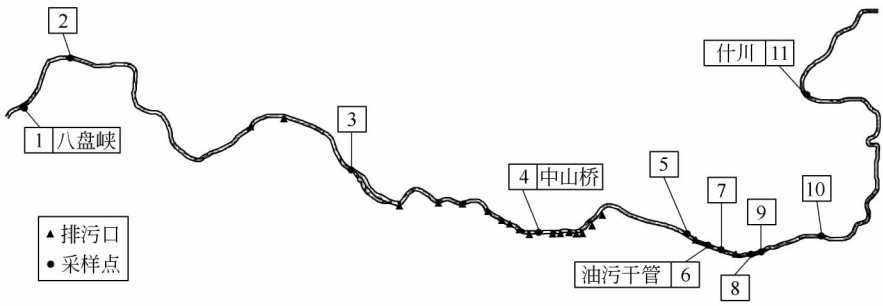


图 7.1 黄河兰州段采样点分布图

7.1.1.1 样品的采集与前处理

在以上采样点分别采集浮游植物、浮游动物及鱼类样品。

(1) 所用器材与试剂

① 试剂 二氯甲烷（分析纯）；硫酸钠（分析纯，天津市天大化工实验厂）。

② 器材 浮游生物采样网（中科院水生所）；电子天平（0.0001g，Sartorius BP61）；旋转蒸发仪（RE-52AA）；超声清洗仪（KQ3200B 型）；马弗炉（天津市中环实验电炉有限公司）；循环水式多用真空泵（郑州长城科工贸有限公司）；索氏提取器；水浴锅；温度计。

(2) 样品采集与前处理方法

① 浮游生物 在各采样点用 13 号（采集浮游动物）和 25 号（采集浮

游植物)浮游生物采样网(购自中科院水生所,武汉)过滤定量体积河水,将浮游生物采样网内收集物转移到取样瓶中,用河水冲洗采样网2~3次,将网内剩余物全部转移到取样瓶中带回实验室,沉淀泥沙,抽滤上清液(浮游生物悬浮于上清液中),保留滤纸。索氏提取法(US EPA Method 3540)处理上述滤纸,提取溶剂为二氯甲烷,提取时间为24h,在平底烧瓶中将提取液进行旋转蒸发至约1~2mL,转移至试管,用少量二氯甲烷冲洗平底烧瓶,将平底烧瓶中剩余物全部转移至试管中,对试管中液体进行旋转蒸发至干,将试管连同其内蒸干物放置干燥器内干燥24h,对试管和其内物质称重,封口胶密封试管,零下20℃冷冻,待测;测定完洗净试管,对干净空试管干燥称重,前后二者质量差为样品脂肪质量。

② 鱼 从八盘峡河段现场获得两条鱼,属于底栖鱼类,体长分别为11.2(1号鱼)和14.1cm(2号鱼),体重分别为14.736g和19.403g。剥去其表皮挑去鱼刺,将鱼肉和内脏分离,各自称重,用质量约等于其3倍的无水硫酸钠(300℃马弗炉烘6h)分别与鱼肉或内脏一起混合研磨。索氏提取同浮游生物。

③ 对索氏提取后生物样品净化处理 采用干燥过的变色硅胶和无水硫酸钠做填料,采用色谱柱法净化样品。

7.1.1.2 样品测定

(1) 所用仪器与试剂

① 试剂

壬基酚(NP)、壬基酚一乙氧基醚(NP1EO)、壬基酚二乙氧基醚(NP2EO,标准试剂, Hayashi Pure Chemical Company); PAHs 标准试剂; 二氯甲烷(分析纯,天津市化学试剂三厂); 甲醇(色谱纯,廊坊兴科化工有限公司); 双蒸水、正己烷、异丙醇(色谱纯,天津市光复精细化工研究所)。

② 仪器

高效液相色谱仪(Waters 1525); 荧光检测器(Waters 2475); Waters W21081N 007 正相氨基柱(μ Bondapak 3.9 i. d. $\times$ 300mm $\times$ 10 μ m); Millennium 32 工作站; 用于壬基酚测定; Waters 反相柱(Symmetry Shield™, RP₁₈ 5 μ m, 3.9 i. d. $\times$ 150mm)用于多环芳烃测定。

(2) 测定方法

① 壬基酚 将索氏提取处理过的样品用1mL正己烷定容。采用高效液相色谱法测定,色谱条件为流动相A为正己烷/异丙醇(98/2, V/V),流动相B为异丙醇/超纯水(98/2, V/V),流速为1.0mL/min,洗脱30min,

由 $A : B = 95 : 5$ 线性变化为 $A : B = 50 : 50$, 30~35min 内线性变化为 $A : B = 70 : 30$, 具体如表 7.1 所示。荧光检测器激发波长 233nm; 发射波长 302nm, 进样量 $20\mu\text{L}$ 。

表 7.1 液相色谱梯度洗脱变化表

时间	A/%(正己烷/异丙醇=98/2)	B/%(异丙醇/水=98/2)
0	5	95
30	50	50
35	70	30
40	65	35
45	50	50
55	5	95

② 多环芳烃 将索氏提取处理过的样品用 1mL 甲醇定容。采用高效液相色谱法测定, 条件为 Waters C18 反相柱, 流动相为乙腈/水 (80/20, V/V), 等度洗脱, 流速为 1mL/min。荧光检测器, 激发波长为 280nm, 发射波长为 355nm。进样量为 $20\mu\text{L}$ 。

7.1.2 测定结果

7.1.2.1 壬基酚及代谢产物在不同生物体内的含量

黄河兰州河段生物相中的壬基酚含量及生物浓缩系数如表 7.2 所示。

由表 7.2 可以看出, 生物体单位脂肪内壬基酚含量范围为 3.07 (鱼肉)~52.70 (浮游植物) $\mu\text{g/g}$ 。

7.1.2.2 多环芳烃在不同生物体内的含量

测定结果如以下各表所示 (由于菲和蒽的峰重叠, 故将二者浓度之和记在一起)。

表 7.2 NP 在生物样品中的分布 (2004-7)

采 样 点	生物样品	分 布	采 样 点	生物样品	分 布
八盘峡	浮游植物	45.89 ± 5.36	油污干管	浮游植物	52.70 ± 4.52
	浮游动物	33.63 ± 2.30		浮游动物	21.38 ± 5.56
	1 号鱼肉	4.72			
	1 号鱼内脏	10.36	什川	浮游植物	41.70 ± 3.10
	2 号鱼肉	3.16		浮游动物	15.62 ± 1.63
	2 号鱼内脏	3.07			

注: 表中表示每克脂肪中污染物含量, $\mu\text{g/g}$, 下同。

从表 7.3~表 7.5 可以看出, 生物体单位脂肪内总多环芳烃含量范围为 1.54~22.29 $\mu\text{g/g}$ 。

表 7.3 PAHs 在浮游生物体中的分布（2004-7）

污 染 物 / ($\mu\text{g/g}$)	样 品					
	八盘峡浮 游动物	八盘峡浮 游植物	油污干管 浮游动物	油污干管 浮游植物	什川浮游 动物	什川浮游 植物
萘	0.029	0.040	—	—	—	—
芴	3.823	5.272	4.268	5.551	4.543	4.662
蒽	0.016	0.022	0.008	0.025	0.007	—
菲/蒹	2.943	4.295	4.879	6.429	4.512	4.469
荧蒹	0.066	0.141	0.108	0.140	0.089	0.103
芘	0.314	0.129	0.086	0.160	0.079	0.042
蒎	1.713	1.130	0.907	1.181	0.735	0.753
苯并[<i>a</i>]蒹	0.033	0.019	0.012	0.014	0.009	0.012
苯并[<i>b</i>]荧蒹	0.196	0.090	0.058	0.102	0.045	0.024
苯并[<i>k</i>]荧蒹	0.055	0.018	—	—	—	0.012
苯并[<i>a</i>]	0.057	—	—	—	—	—
茚并[1,2,3- <i>c</i> , <i>d</i>]	0.014	—	—	—	—	—
苯并[<i>g,h,i</i>]	—	—	—	—	—	—
总 和	9.259	11.157	10.326	13.613	10.019	10.077

表 7.4 PAHs 在浮游生物体中的分布（2005-7）

污 染 物 / ($\mu\text{g / g}$)	样 品					
	八盘峡浮 游动物	八盘峡浮 游植物	油污干管 浮游动物	油污干管 浮游植物	什川浮游 动物	什川浮游 植物
萘	0.030	0.039	0.069	0.105	0.054	0.053
芴	0.005	0.006	0.014	0.017	0.009	0.010
蒽	0.002	0.002	0.004	0.006	0.003	0.030
菲/蒹	0.507	0.385	1.310	1.579	0.744	0.910
荧蒹	0.012	0.013	0.104	0.385	0.056	0.087
芘	0.014	0.008	0.137	0.415	0.091	0.090
蒎	0.015	0.012	0.886	2.242	0.223	0.342
苯并[<i>a</i>]蒹	0.001	0.003	0.083	1.120	0.072	0.163
苯并[<i>b</i>]荧蒹	0.032	0.041	0.501	1.655	0.157	0.348
苯并[<i>k</i>]荧蒹	0.047	0.055	0.470	1.118	0.268	0.267
苯并[<i>a</i>]	0.014	0.013	0.236	0.670	0.092	0.129
茚并[1,2,3- <i>c</i> , <i>d</i>]	1.345	0.842	2.308	2.681	1.215	1.341
苯并[<i>g,h,i</i>]	0.007	0.008	0.145	0.125	0.015	0.026
总 和	2.031	1.426	6.269	12.198	3.000	3.768

表 7.5 PAHs 在鱼类体中的含量（2004-7）

污 染 物/(μg/g)	鱼 类			
	1 号鱼肉	1 号鱼内脏	2 号鱼肉	2 号鱼内脏
萘	0.153	0.047	0.092	0.026
芴	1.501	15.785	0.959	20.856
苊	0.169	0.074	0.049	0.186
菲/蒽	0.428	1.884	0.233	1.498
荧蒽	0.118	0.019	0.062	0.015
芘	0.013	0.086	0.004	0.069
䟽	1.230	3.863	0.121	0.203
苯并[a]蒽	0.006	0.010	0.004	0.009
苯并[b]荧蒽	0.001	0.012	0.001	0.010
苯并[k]荧蒽	0.008	0.033	0.013	0.021
苯并[a]芘	0.002	0.031	0.002	0.026
茚并[1,2,3-c,d]芘			0.001	
苯并[g,h,i]芘		0.081		0.012
总 和	3.628	21.925	1.539	22.930

7.1.3 两类污染物在水生生物体内的蓄积性

7.1.3.1 壬基酚在生物体内的蓄积作用分析

根据上述生物样品的测定结果和第 3 章中水体壬基酚的浓度计算各采样点生物的生物浓缩系数。

根据表 7.6，与河水中壬基酚浓度相比，生物单位脂肪中壬基酚浓度至少被浓缩了 6.032×10^3 倍，从浮游植物到浮游动物，到鱼类，BCF 值没有逐步增大，这些结果说明壬基酚在水生生物体内具有生物积累作用，但没有观察到生物放大作用。

表 7.6 生物体对 NP 的富集浓缩

采 样 地 点	(单位脂肪/水)	BCF	(单位脂肪/水)	BCF
八 盘 峡	浮游植物/水	7.013×10^5	1 号鱼肉/水	7.211×10^4
	浮游动物/水	5.139×10^5	1 号鱼内脏/水	1.583×10^5
			2 号鱼肉/水	6.032×10^3
			2 号鱼内脏/水	4.684×10^4
油 污 干 管	浮游植物/水	8.799×10^4		
	浮游动物/水	3.570×10^4		
什 川	浮游植物/水	5.619×10^5		
	浮游动物/水	2.104×10^5		

7.1.3.2 多环芳烃在生物体内的蓄积作用分析

根据上述生物样品的测定结果和第 3 章中水体总 PAH 的浓度计算各采

样点生物的生物浓缩系数。

根据表 7.7，可以看出，与壬基酚的情况相似，和河水中总 PAH 浓度相比，生物单位脂肪中总 PAH 浓度至少被浓缩了 1.539×10^2 倍，从浮游植物到浮游动物，到鱼类，BCF 值没有发现逐步的增大现象，鱼类 BCF 值反而有所降低，说明水生生物对 PAHs 同样具有生物积累作用，但没有观察到生物放大作用。

表 7.7 生物体对 PAHs 的富集浓缩

采样地点	(单位脂肪/水)	BCF	(单位脂肪/水)	BCF
八盘峡	浮游植物/水	1.116×10^3	1 号鱼肉/水	3.628×10^2
	浮游动物/水	9.259×10^2	1 号鱼内脏/水	2.193×10^3
			2 号鱼肉/水	1.539×10^2
			2 号鱼内脏/水	2.293×10^3
油污干管	浮游植物/水	1.221×10^3		
	浮游动物/水	9.261×10^2		
什川	浮游植物/水	1.735×10^3		
	浮游动物/水	1.725×10^3		

7.1.4 小结

生物体单位脂肪内壬基酚含量范围从 $3.07 \sim 52.70 \mu\text{g/g}$ 。生物体中壬基酚比同一采样点水体中浓度高至少 6.032×10^3 倍，且从浮游植物到浮游动物，到鱼类，BCF 值没有发现逐步增大现象，说明兰州段水生生态系统中生物对壬基酚具有浓缩作用，但没有生物放大现象。生物体单位脂肪内总多环芳烃含量范围从 $1.54 \sim 22.92 \mu\text{g/g}$ ，比同采样点水体中浓度高至少 1.539×10^2 倍，与壬基酚的情况相似，生物对多环芳烃具有浓缩作用，但没有生物放大现象。

7.2 两类典型污染物对生物的毒性效应及生态风险评价

7.2.1 壬基酚对生物的毒性效应

壬基酚对生物有毒害作用。壬基酚抑制植物种子发芽、减慢植物发育、破坏植物细胞，甚至导致植物死亡；壬基酚也能引起动物的死亡，对动物产生致畸、致癌作用，影响动物的内分泌系统和生殖系统。

7.2.1.1 壬基酚对动物的毒性效应

壬基酚具有和雌激素受体结合的能力。一些学者研究了壬基酚的类雌激素作用。动物活体试验和细胞培养试验表明壬基酚能够与雌激素受体结合。类雌激素发挥作用需要存在叔碳烷基基团，该基团由 6~8 个碳组成主链并

对位连接在无取代酚环上。Tabira 等发现当使用人类雌激素受体时，烷基碳的数量为 9 时，烷基酚的受体结合程度最大，壬基酚就是此类情况。壬基酚能刺激雄性和未成熟雌性鱼类的肝产生卵黄前体——卵黄蛋白原，卵黄蛋白通常在成熟雌鱼体内含量很高。Islinger 等对壬基酚刺激雄性虹鳟鱼的卵黄前体产生的能力进行了概算，结果是比 17β -雌二醇低 2000~3000 倍。壬基酚还能使雄鱼的精原周期发生改变。Ren 等研究当虹鳟鱼暴露于壬基酚浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的环境，72h 后，检测卵黄蛋白前体（作生物标记物），发现雌化效应明显提高，他在另一项研究中发现壬基酚浓度低至 $10\mu\text{g/L}$ ，暴露时间为 4h 的情况下壬基酚能刺激卵黄蛋白原 mRNA 的产生。壬基酚在浓度为 $50\mu\text{g/L}$ 和 $100\mu\text{g/L}$ 的环境下暴露 3 个月，能分别引起 50% 和 86% 的雄性日本青鳉（*Oryzias latipes*）发生性别转化（包括生殖腺中的睾丸和卵巢组织），性别比例的变化趋向于雌鱼。Purdum 等用污水处理厂的出水饲养虹鳟鱼，发现其血液中的卵黄蛋白原增加，他们证明了出水中的一种雌激素就是壬基酚。

7.2.1.2 壬基酚对植物的毒性效应

壬基酚对水生植物同样具有毒性作用，但与对水生动物的毒性相比，水生植物对壬基酚的敏感性低得多。Ward 和 Boeri 将绿藻暴露在存在壬基酚的环境中 4 天，采用细胞计数的方法，计算 EC_{50} 为 $410\mu\text{g/L}$ ，在这个毒性试验结束时，他们把高浓度暴露条件（ $720\mu\text{g/L}$ ）下的藻转移到中性淡水溶液中，在其后的 7 天中，细胞数量呈指数上升，这些表明，在此浓度下暴露 4 天，不会发生抑藻作用。

7.2.1.3 对不同水生生物的急性及慢性毒性

美国环保局的水资源办公室于 2003 年 12 月发布了针对壬基酚的水生生

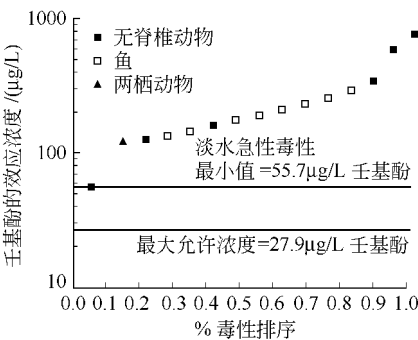


图 7.2 壬基酚对水生生物的急性毒性几何平均值排序

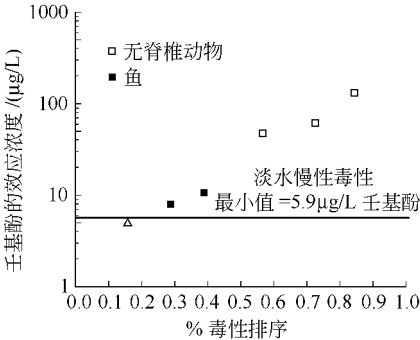


图 7.3 壬基酚对水生生物的慢性毒性几何平均值排序

物水环境质量标准草案，其对壬基酚的毒性进行综合分析。

从图 7.2 和图 7.3 可以看出，壬基酚对多种水生生物存在急性和慢性毒性作用。由资料得知壬基酚对一部分水生生物的 LC₅₀ 值。表 7.8 所示为壬基酚对水生生物的急性毒性。

表 7.8 壬基酚对水生生物的急性毒性

受 试 生 物	受试时间/h	试验情况	LC ₅₀ /(mg/L)
斜生栅藻(<i>Scendesmus obliuus</i>)	96	S	3.82
大型蚤(<i>Daphnia magna</i>)	96	S	0.23
剑尾鱼(<i>Xiphophorus</i>)	96	S	0.465
淡水虾	96	S	0.4
龙虾	96	S,10℃	>0.2
鲑鱼	96	S,10℃	>0.9
鲑鱼	96	F	>0.13~0.19
虾	96	SS,10℃	>0.3
虾	96	F	0.43
水蚤	96	S,20℃	0.3
LC _{50min}			0.23
LC _{50max}			3.82

注：S 为静态实验；SS 为半静态实验；F 为流动状态实验。

7.2.2 多环芳烃对生物的毒性效应

7.2.2.1 致突变、致畸、致癌作用

PAHs 中一些，包括苯并 [*a*] 蒽、苯并 [*a*] 芘、苯并 [*b*] 荧蒽、苯并 [*j*] 荧蒽、苯并 [*k*] 荧蒽、蒽和茚并 [1,2,3-*c*,*d*] 芘，经过动物实验证明，通过呼吸、长时间的饮食和皮肤接触会引起肿瘤发生。对人类的研究表明个人长时间呼吸暴露或皮肤接触包含 PAHs 和其他化学物的混合物会引发癌症。短期和长期暴露动物试验还表明 PAHs 能引起皮肤损伤及免疫系统的损伤。关于化学品的致癌风险评价（如致癌潜在因子，cancer potency factor），苯并 [*a*] 芘有确定标准，根据 Neal 和 Rigdon 和 Brune 的研究结果，通过计算风险评价统计得几何平均值，得出它的致癌潜在因子 (*q**) 是 7.3 (mg/kg)/d。

在水生物中的生物积聚是随分子尺寸的增加而增加的。鱼和贝壳类动物的生物浓缩因子的计算值对萘是 90，对蒽是 500 而对苯并 [*a*] 芘则大于 4000。通常报告的关于 PAHs 生物积累因子的测定值在 100~2000 之间。PAHs 对甲壳纲动物的短期毒性也遵循随分子量增加而增加的规律。对水蚤属 *Daphnia pulex* 萘的 LC₅₀ 是 1.0mg/L，菲是 0.1mg/L，而苯并 [*a*] 芘是 0.005mg/L。PAHs 的急性毒性中等，对老鼠的经口 LD₅₀ 值对萘是

490mg/kg 体重，而对蒽是 18000mg/kg 体重。许多 PAHs 对哺乳动物的关键性影响是引起癌症的能力。这些物质的代谢环氧化作用产生的中间体会与细胞 DNA 共价结合。国际癌症研究机构把苯并 [a] 蒽、苯并 [a] 芘、二苯并 [a,h] 蒽分类为对人很可能有致癌性。苯并 [b] 荧蒽和茚并 [1,2,3-c,d] 芘被分类为对人可能有致癌性。

美国卫生与公共服务部（Department of Health and Human Services, DHHS）认定苯并 [a] 蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [j] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、二苯 [a,h] 并蒽和茚并 [1,2,3-c,d] 芘是已知动物致癌物。国际癌症研究机构（International Agency for Research on Cancer, IARC）认定苯并 [a] 蒽和苯并 [a] 芘属于对人类可能致癌的物质；苯并 [b] 荧蒽、苯并 [j] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽和茚并 [1,2,3, -c,d] 芘属于怀疑对人类致癌的物质。美国 EPA 对各种 PAHs 的致癌性分类及物质致癌分级定义如表 7.9 和 7.10 所示。

表 7.9 U. S. EPA 确定的部分 PAHs 的致癌等级

PAH	EPA 致癌等级	PAH	EPA 致癌等级
芘	D	蒽	B2
蒽	D	二苯并[a,h]蒽	B2
苯并[a]蒽	B2	荧蒽	D
苯并[b]荧蒽	B2	芴	D
苯并[k]荧蒽	B2	茚并[1,2,3-c,d]芘	B2
苯并[g,h,i]芘	D	菲	D
苯并[a]芘	B2	芘	D

表 7.10 EPA 物质致癌分级定义

级 别	类 别
A	人类致癌物
	可能的人类致癌物
B	B1 有限的人类证据
	B2 有充足动物证据没有充分的人类证据
C	可能人类致癌物
D	未分类
E	有显著的对人非致癌证据

7.2.2.2 酶系统的诱导与抑制作用

PAHs 为间接致癌物，只有被酶系统代谢，转化为多种代谢产物后，其中某些活性形成的代谢产物与 DNA 发生共价结合，才具有致癌作用。通常情况下，进入人和生物体内的 PAHs 首先经过混合功能氧化酶系统（MFD）

催化形成 PAHs 环氧化物。然后再经过环氧水化酶催化形成 PAHs 二氢二醇衍生物，后者可以形成具有亲电子性的正碳离子，可与 DNA 分子鸟嘌呤的 N-2 结合，使 DNA 烷基化，以致 DNA 的碱基三联体发生变化，使遗传密码发生改变，引起突变，再进一步引起癌变。

7.2.2.3 免疫毒性效应

活体实验表明，高剂量 PAHs 可以引起实验动物胸腺、脾、骨髓、淋巴结及肠系膜淋巴结等淋巴组织的萎缩，而淋巴组织萎缩可能与 PAHs 诱导程序性细胞死亡有关。但低剂量的 PAHs 可以诱导免疫抑制，而无明显的细胞毒性。研究还发现，具有致癌性的 PAHs 同时也具有免疫毒性，而无致癌性的 PAHs 一般也无免疫毒性。

7.2.2.4 急性毒性

各种多环芳烃对同种生物的急性毒性差别较大，同种多环芳烃对不同生物的急性毒性差别也较大。从表 7.11 可以看出，萘和二氢萘等 3 环以下的多环芳烃的毒性较小，蒽和苯并[a]蒽等 3 环、4 环多环芳烃毒性较大。

表 7.11 PAHs 对部分水生生物的 LC₅₀/(μg/L)

实验生物	萘	蒽	二氢萘	蒽	荧蒽	蒽	苯并[a]蒽
埃及库蚊(<i>Aedes aegypti</i>)				150	10		
黄点蝶鳃(<i>Ambystoma maculatum</i>)					55.5		
糠虾幼体(<i>mysis bahia Opossum shrimp</i>)				3.6			
卤虫(<i>Artemia salina</i>)	10640			50			
摇蚊(<i>Chironomus tentans</i>)	13000			6			
致倦库蚊(<i>Culex quinquefasciatus</i>)				37	45		
杂色鲮鱼(<i>Cyprinodon variegates</i>)	2400		111000		159		
大型蚤(<i>Daphnia magna</i>)	13200		240	15	117	4	5
端足类(<i>Eohaustorius estuarius</i>)							
钩虾(<i>Gammarus annulatus</i>)	3930	600					
蚌科钩介幼虫(<i>glochidial larvae</i>)				1.93		2.63	
蜉蝣(<i>Mayfly, Hexagenia bilineata</i>)		5800	160500				
沟鲈鱼(<i>Ictalurus punctatus</i>)					36		
蓝鳃鱼(bulegill)	760			3.36			
沼虾(<i>Macrobrachium kistnensis</i>)	2000						
大口鲈鱼(large mouth bass)	510	2000					
蟾蜍(<i>Mulinia lateralis</i>)				68.9			
沙蚕(<i>Neanthes arenaceodentata</i>)	3800	1000					1000
虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	1700	820				2000	
淡水虾(freshwater prawn)	2350				6.6		
螺(<i>Physa herostropha</i>)					190		
胖头鲤鱼(<i>Pimephales promelas</i>)	1990			5.4	13.2		5.6
豹纹蛙(<i>Rana pipiens</i>)					30.6		

7.2.3 壬基酚污染的生态风险评价

7.2.3.1 单种生物的风险表征

本研究采用商值法评价黄河兰州段壬基酚对单种水生生物的风险值。

商值法是目前使用最广泛的风险表征方法，即把环境中污染物的浓度与污染物的危害指标（如半致死浓度 LC_{50} 或半效应浓度 EC_{50} ）相比较，再根据一定的商值范围判断风险的有无，这里的风险是无不可接受的风险。商值法给出的结果是风险的有无，是一种半定量风险评价，基本应用公式如下。

致死风险（浮游动物、鱼）： $Q=EEC/LC_{50}$

生长抑制风险（藻类）： $Q=EEC/EC_{50}$

EEC——污染物环境暴露浓度（Environmental Exposed Concentration），本研究中实测的黄河兰州段水体中污染物浓度即环境暴露浓度。

根据 2004 年 7 月黄河实测数据，得出黄河兰州段整个河段的 NP 平均值为 $0.1215\mu\text{g/L}$ ，并以此为根据计算黄河兰州段河水中壬基酚对一些水生生物的风险值（见表 7.12）。

表 7.12 NP 对单种水生生物的 LC_{50} 、 EC_{50} 及风险值

生物种类	LC_{50} 或 $EC_{50}/(\mu\text{g/L})$	Q 值	风 险
绿藻(<i>Green algae</i>)	410(S)	$2.96\times10^{-4}<0.001$	低风险(抑制生长)
成年环节动物(<i>Annelid</i>)	342(F)	$3.55\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
成年蜗牛(<i>snail</i>)	774(F)	$1.57\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
枝角类(<i>Cladoceran</i>)(<24h old)	126.9(S)	$9.57\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
甲壳类(<i>Midge</i>)(2nd instar)	160(F)	$7.59\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
蜻蜓幼虫(<i>Dragonfly</i>)(nymph)	596(F)	$2.04\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
端足类(<i>Amphipod</i>)	55.72(F)	$2.18\times10^{-3}>0.001$	进一步评价
虹鳟(<i>Rainbow trout</i>)	221(S)	$5.50\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
鲑鱼(<i>Apache trout</i>)	169.7(S)	$7.16\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
山鳟(<i>Greenback cutthroat trout</i>)	150(S)	$8.10\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
鳟鱼(<i>Lahontan cutthroat trout</i>)	166.6(S)	$7.29\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
大头鲤鱼(<i>Fathead minnow</i>)	133.9(S)	$9.07\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
鲢鱼(<i>Bonytail chub</i>)	289.3(S)	$4.20\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
唇鱼(<i>Colorado squawfish</i>)	254.6(S)	$4.77\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
锐项亚口鱼(<i>Razorback sucker</i>)	174.4(S)	$6.97\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
耙齿小花鲢(<i>Gila topminnow</i>)	230(S)	$5.28\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
泉镖鲈(<i>Fountain darter</i>)	110(S)	$1.10\times10^{-3}>0.001$	进一步评价
丽镖鲈(<i>Greenthroat darter</i>)	190(S)	$6.39\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
蓝鳃鱼幼鱼(<i>Bluegill</i>)(juvenile)	209(F)	$5.81\times10^{-4}<0.001$	低风险(致死)
蟾蜍(<i>Boreal toad</i>)	120(S)	$1.01\times10^{-3}>0.001$	进一步评价

注：S——静态实验；F——流动态实验。

端足类 (*Amphipod*)、泉镖鲈、蟾蜍的 Q 值在 0.001~0.1 之间, 需要进一步评价 (见表 7.13)。通过外推法获得 NOEC, 采用 U. S. EPA 安全因子法 (1992 年 Sloof 提出)。这里安全因子取 1000。NOEC 的外推值为实测的 LC_{50} 除以 1000, 得出:

$$Q=EEC/NOEC$$

表 7.13 对 Q 值>0.1 的情况进行进一步评价的结果

生物种类	$LC_{50}/(\mu g/L)$	NOEC	Q 值	风险
端足类	55.72	0.06	$2.18>0.1$	高风险
泉镖鲈	110	0.11	$1.10>0.1$	高风险
蟾蜍	120	0.12	$1.01>0.1$	高风险

由此可见, 黄河兰州段水体中存在的壬基酚浓度可以对个别敏感性生物种类, 如甲壳动物端足类 (*Amphipod*)、泉镖鲈 (*Fountain darter*) 和蟾蜍 (*Boreal toad*) 构成高风险, 但没有资料表明当地存在这几种生物, 因此需要做进一步的分析。

7.2.3.2 水生生物群落的风险表征

(1) 食物链关系评价 以群落和生态系统为受体的风险评价才是最终的研究目标, 仅用单种生物评价化学物质对水生生态系统的毒性是不够的, 生态系统是由食物网构成的, 需要选择有代表性的食物链关系中的多种生物数据来表示群落水平的生物效应。这些物种应该包括: 初级生产者 (藻类)、初级消费者 (浮游动物) 和捕食者 (鱼)。Kooijman 提出了外推公式评价单种化学物质对群落的风险。

(2) 生态系统模型评价 在 95% 保护水平下, Kooijman 提出外推公式:

$$\ln HCS=X_{m\text{平均}}-K_k S_m$$

式中 $X_{m\text{平均}}$ ——不同物种的平均 $\ln LC_{50}$ 或 EC_{50} ;

S_m —— X_m 的标准偏差;

HCS——95%物种的安全阈值;

K_k ——常数, 由物种数量决定。

应用综合水生生态系统模型 (Comprehensive Aquatic System Model, CASM), 选择 20 种浮游植物、浮游动物、杂食鱼和食鱼鱼, $M=20$ 时, 为 2.06, 它们的毒性数据如表 7.14 所示。

根据上面的数据计算:

$$X_{m\text{平均}}=5.314$$

$$S_m=0.602$$
$$\ln HCS=4.074$$
$$HCS=58.767\ (\mu\text{g/L})$$
$$Q=EEC/HCS=0.1215/58.767=0.0021$$

根据表 7.14，安全因子取 100，则：

$$Q=0.0021\times 100=0.21>0.1，为可能有风险。$$

表 7.14 安全因子 T 值表

假定可获得的信息	评价因子
① 实测最低 L(E)C ₅₀ 值或 QSARs 估算的急性毒性值	1000
② 测试物作用于最小的藻类、甲壳纲类、鱼类最低的 L(E)C ₅₀ 值(实测或 QSARs 估算)	100
③ 实测最低 NOEC 值或 QSARs 估算的慢性毒性值	10
④ 测试物作用于最小的藻类、甲壳纲类、鱼类最低的 NOEC 值(实测或 QSARs 估算)	10

结果表明，黄河兰州段水体中壬基酚对水生生物群落存在可能风险。

7.2.4 多环芳烃污染的生态风险评价

生态风险分析是定量研究有毒污染物生态危害的重要手段，目前用于风险分析的方法很多，既有简单的风险系数的计算，也有基于概率意义的风险分析。各种方法被广泛应用于污染物的生态风险评价。对于多种污染物共同作用导致的生态危害，大多采用推广风险系数的方法。推广的处理方法基于如下假设：即环境中存在多种污染物时，如果各种污染物致毒机理相同，其总效果表现为单一污染物独立作用效应的简单叠加，这种叠加可以通过风险系数直接相加或者对等效浓度进行简单加和的方法实现。对于作用机制不同，效应无法叠加的污染物，往往权宜地取单种风险系数的最大值表现它们的共同作用。本节基于等效系数的概念，对多种 PAHs 的生态毒性进行叠加，计算等效浓度，评价黄河兰州段水体中十几种多环芳烃对水生生态系统的危害。

7.2.4.1 不同多环芳烃种类等效系数的计算

分别从美国环保局毒性数据库（www.epa.gov/ecotox）及相关文献中收集到，包括蒽、苯并[a]芘、荧蒽、芘、苊、菲、蔡、二氢苊等 20 余种多环芳烃对水生生物的急性毒性数据。根据黄河兰州段实地采集的水样测定结果和相关毒性数据，从中选取了 7 种在黄河中存在较多并且毒性数据较全的多环芳烃，表 7.11 中所列即为所选取的多环芳烃及其对部分水生生物的 LC₅₀ 值，涉及的生物种包括绿藻（*Selenastrum capricornutum*）、硅藻（*Skeletonema costatum*）、五带淡水库蚊（*Culex quinque fasciatus*）、埃及伊蚊（*Aedes aegypti*）、水蚤（*Daphnia magna*）、鳟鱼（*Oncorhynchus*

mykiss)、淡水虾 (*Palae monetes*)、蜗牛 (*Physahete roseropha*) 等, 毒性数据主要取 24~96h 的 LC₅₀。由于多环芳烃对生物的致毒机理相似, 同时, 主要多环芳烃对生物的致毒机理相似, 同时作用效应叠加, 故有可能利用等效系数表征它们的联合作用。

计算等效系数的公式如下:

$$c_{\text{等效}} = e^{\frac{\ln LC_{50i}}{\ln LC_{50e}}} \cdot \ln c \tag{7-1}$$

式中, c 表示特定多环芳烃的实际浓度; $c_{\text{等效}}$ 代表与此浓度该化合物毒性相当的苯并 [a] 芘浓度 (即等效浓度)。LC_{50e} 和 LC_{50i} 分别表示苯并 [a] 芘和该化合物对水生生物的半致死浓度 (均值)。对于简单指数响应关系, 浓度与半致死浓度关系为:

$$c_{\text{等效}} = c \frac{LC_{50i}}{LC_{50e}} \tag{7-2}$$

式中符号与式(7-1) 相同。在这种假设下, 各种多环芳烃有确定的等效系数, 即 $c_{\text{等效}}$ 与 c 的比值。

7.2.4.2 单种生物的风险表征

通过分析多环芳烃在黄河兰州段水体环境中的浓度 (11 个采样点, 每个采样点检测 14 种 PAHs), 根据毒性数据的可获取性选择了 7 种代表性化合物进行分析, 表 7.15 列举了这 7 种多环芳烃在黄河兰州段水体中的含量。

表 7.15 7 种多环芳烃的等效系数

PAHs	萘	芴	二氢芘	蒽	荧蒽	芘	苯并[<i>a</i>]芘	菲
等效系数	0.076	0.165	0.004	9.873	4.360	0.504	1.000	0.410

等效系数可以在一定程度上反映各种多环芳烃的毒性差别, 等效系数越大, 毒性越强。所研究的 7 种多环芳烃中蒽对水生生物的毒性最强, 萘的毒性最弱, 苯并 [a] 芘的毒性居中。在根据两种不同方式进行上述转换后, 有可能根据以上几种多环芳烃实测浓度求出等效浓度。等效浓度将多种多环芳烃的危害归于统一尺度下, 可在加和得到总有效浓度后进行 PAHs 总风险分析, 可与基于总有效浓度的风险商 (等效浓度和苯并 [a] 芘对生物 LC₅₀ 平均值之比) 进行对比。依照 2004 年 7 月的数据和等效系数法得出的各采样点苯并 [a] 芘等效浓度见表 7.16。

从表 7.15~表 7.17 可以看出, 黄河兰州段水体中二氢芘浓度最高, 苯并 [a] 芘浓度最低; 生物对蒽最敏感, 对二氢芘的耐受性最强, 生物耐受性二氢芘>萘>芴>荧蒽>苯并 [a] 芘>芘>蒽; 就暴露浓度和半致死浓

表 7.16 黄河兰州段水体中 PAHs 分布/(μg/L)

地 点	萘	芴	二氢萘	蒽(8-菲)	荧蒽	芘	苯并[a]芘
八盘峡	3.69		1.65	0.89	1.34	0.99	0.17
兰维厂右	0.14		1.90	0.15	0.17	0.12	0.12
兰炼管道桥右	0.22		1.84	0.26	0.18	0.10	0.12
中山桥生活污水	1.60		1.59	0.68	0.24	0.28	0.13
油污背景	0.34		1.99	0.15	0.13	0.46	0.12
油污干管	5.22		1.96	0.48	0.32	0.34	0.73
油污混匀处	0.96	1.13	2.03	0.40	0.32	0.14	0.12
污水处理厂排污口	0.99		1.80	0.28	0.17	0.11	0.12
吊桥下	0.90	0.42	2.06	1.16	0.37	1.65	0.13
峡谷	0.85	4.95	2.33	0.38	0.39	0.19	0.13
什川	0.88		2.20	0.77	0.38	0.92	0.13

度而言，半致死浓度总体上高于环境中的暴露浓度，其中蒽的差别较小，二氢萘差别较大。

表 7.17 7 种 PAHs 在黄河兰州段水体中的等效浓度/(μg/L)

PAHs	萘	芴	二氢萘	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]芘	总浓度
等效浓度	0.1083	0.0972	0.0072	5.0085	1.5815	0.2390	0.1830	7.2245

通过等效系数法计算得到黄河兰州段河水中总等效浓度为 7.2245μg/L，求苯并 [a] 芘的平均毒性为 336μg/L，最小 LC₅₀ 为 5.6μg/L，采用商值法计算风险商值。

$Q=7.2245/5=1.5>1$ 即存在风险。

可以此分析 PAHs 对水生生物的风险（见表 7.18）：

表 7.18 苯并 [a] 芘等效浓度方法分析总 PAHs 风险等级

实 验 种	LD ₅₀	Q	风 险
大型蚤(<i>Daphnia magna</i>)	5	1.5	有风险
沙蚕(<i>Neanthes arenaceodentata</i>)	1000	0.0072	进一步分析
胖头鲤鱼(<i>Pimephales promelas</i>)	5.6	1.29	有风险

因为对沙蚕，Q 值在 0.001~0.1 之间，需要进一步评价。采用外推法获得 NOEC。采用 USEPA 安全因子法，NOEC 的外推值为：

$$NOEC=LC_{50}/1000=1$$

$Q=7.2245/1=7.2245$ ，为高风险。

由于这方面的毒性数据有限，无法对 PAHs 做群落风险分析。

7.2.5 综合分析

上述生态风险分析结果表明黄河兰州段存在壬基酚污染和多环芳烃污染, 水体中存在的壬基酚浓度对大部分水生生物为低风险, 对少数水生生物(端足类动物、漂鲈鱼、北方蟾蜍)存在高风险, 对水生生态群落存在可能风险。水体中存在的多环芳烃浓度会对水生生态系统造成危害, 对大部分水生生物存在风险, 且对部分生物存在高风险。因此从整体上看, 尽管对该河段的水生生态状况了解不够, 根据生态风险评价的结果, 说明调查期间黄河兰州段水体中存在的这两类典型有机污染物浓度已经对水体生态系统构成较大威胁, 其污染状况不容忽视。

7.2.6 两类典型污染物的人体健康风险评价及生态承纳水平分析

7.2.6.1 人体健康风险评价

20 世纪 70 年代, 随着人们对致癌物质的不断重视, 健康风险评价被广泛用于致癌物的风险评价。1976 年 U. S. EPA 首先公布了可疑致癌物风险评价准则, 提出了有毒化学品的致癌风险评价方法, 这个方法为很多环境立法机构接受, 同时也引起了学术界的广泛深入的研究和讨论, 使风险评价的方法日渐成熟。但是由于没有统一规范化的程序, 不同研究室往往采取不同的评价方法。基于这种情况, 美国国家科学院(NAS)于 1983 年编制了有关风险评价的研究报告, 明确了风险评价的程序, 对一些术语做出了明确规范。这个报告得到了学术界的普遍认可。在此基础上, U. S. EPA 对致畸物、生殖毒物、混合化学物质等有毒物质的风险评价相继问世。目前, 风险评价方法已被法国、荷兰、日本、中国等国家和一些国际组织如国际发展与合作组织(OECD)、欧洲共同体(EEC)等所采用。由于健康风险评价是从致癌风险评价开始的, 因而致癌风险评价是研究最多、程序相对成熟的风险评价方法。此外, 诱变性、生殖毒性、神经毒性等风险评价程序也相继建立。

(1) 基本内容和步骤 1983 年, 美国科学院首先确立了风险评价的基本概念, 并提出风险分析的四阶段法——健康危险度评价方法(Health Risk Assessment, HRA), 这一方法是目前国际上比较成熟的健康风险评价方法, 它利用现代流行病学、毒理学及相关实验研究的最新成果, 按一定准则, 对有害环境因素作用于特定人群的有害健康效应(伤、残、病、出生缺陷、死亡等)进行综合定性定量评价的过程。它的基本步骤为: 危害鉴定、剂量反应评估、接触评估、风险评定等四个阶段。

① 危害鉴定(Hazard Identification) 危害鉴定是确定暴露于有害因子是否引起不良效应发生率升高的过程, 即对有害因子引起不良健康效应的潜力进行定性评价的过程。主要是依据化学物质的毒理学和流行病学资料, 确

定其是否对人体健康造成损害。在方法学上常用的方法有：病例收集、结构毒理学、短期简易测试系统、长期动物试验和流行病学调查等。程序上可以分为：筛选性研究、预测性测试、确定性测试、检测性研究。

② 剂量-反应评估 (Dose-response Assessment) 直接从流行病学调查中得到的化学物质剂量-反应关系是最有说服力的资料。有些情况下,得不到完整的与效应对应的人群暴露资料,尤其是对低剂量、长暴露、范围广、接触人群复杂的化学物质,这时候,就要采用动物实验作为剂量-反应关系评价的主要手段。再利用模式外推到人,得出近似的人群剂量-反应关系。剂量-反应评估的主要内容包括确定剂量-反应关系、反应强度、种族差异、作用机理、接触方式、生活类型以及与其有关的环境中的其他化学物质的混合作用等。在全面分析资料的基础上,审定这些资料的真实性和可靠性,确认能否用于数学模式,找到能供模式引用的剂量-反应参数和数据等。确定剂量-反应关系时,特别要说明不同接触水平或剂量水平所产生反应的程度,即某种特定强度下的效应在受作用群体中的发生率。尽可能有限采用人群流行病学调查资料,并注意区别大小剂量可能引起的不同质的反应,即所谓剂量依存差异。通过测定人的体液及组织中的化学物质或代谢物浓度估算污染物的接触水平。

③ 暴露评价 (Exposure Assessment) 暴露评价是对人群暴露于环境介质中有害因子的强度、频率、时间进行测量、评估或预测的过程,是进行风险评价的定量依据。接触人群的特征鉴定与被评价物质在环境介质中浓度与分布的确定,是接触评估中相关联而不可分割的两个组成部分。接触评估的目的是估测整个社会(或全国或某一个地区)人群接触某种化学物质的程度或可能程度。在进行基础评估时,应该对接触人群的数量、性别、年龄分布、居住地域分布、活动状况、人群的接触方式(一种或几种)、接触量、接触时间、接触频度以及所有能估计到的不确定因素等情况进行描述。直接进行总体测定来评估接触程度需要投入大量的人力物力,实际做法是从具有代表性的各种群体中抽样,做有限数量的测定分析,再做数学模式推导,以估测总体人群或不同亚群的接触水平。人群包括某种职业人群、某地区人群、老幼病弱等特别敏感人群等,一般是计算他们终生接触的平均水平。确定人群对某一化学物质的暴露水平,可以通过直接测定进行评价,但是多数情况下,是根据污染物的排放量,排放浓度以及污染物迁移转化规律方面的参数,采用一定的数学模式进行估算。在可以选到适宜指标的情况下,往往可以测定人的体液及组织中的化学物质或代谢产物浓度来估算污染物的接触量。根据环境介质中污染物的浓度及其空间分布情况,人的活动参数,从空

气、水、食品中的摄入参数，生物监测数据等，用适当的模型，可以估算出不同人群、不同时期污染物的总接触量，在致癌风险评价中常用人的终生暴露量。

④ 风险度评定 (Risk Characterization) 风险度评定就是利用前面三个阶段所获得的数据，估算不同接触条件下，可能产生的健康危害的强度或某种健康效应的发生概率的过程。风险度评定主要包括两个方面：一是对有害因子的风险大小做出定量估算与表达；二是对评定结果的解释与对评价过程的讨论，特别是对前面三个阶段评定中存在的不确定性做出评估，即对风险评价结果本身的风险做出评价。风险度评价的另一个主要内容是评定结果的解释及评价过程的讨论，对整个风险评价过程都有至关重要的意义，特别是对评价过程中的各个环节的不确定性进行分析。

(2) 评价结果

① 危害鉴定 壬基酚可以经过皮肤、呼吸道和消化道被人体吸收，进入人体，肝脏和肾脏中含量明显高于肌肉组织，进入人体的壬基酚会随尿液和粪便排出一部分。壬基酚对人体存在类雌激素作用。根据壬基酚的毒性研究内容，壬基酚不仅对水生生物存在危害，对哺乳动物存在类雌激素效应。

PAHs 属于 POPs 类物质，会在环境介质中较长时间存在，根据前面对 PAHs 的毒性分析，PAHs 中大部分对生物具有三致效应。

② 剂量-反应评价 NP 推荐环境安全值为 $1\mu\text{g/L}$ ，欧共体规定饮用水中总 PAHs 标准为 $0.1\mu\text{g/L}$ 。

③ 暴露评价 以个体或人群终生日均暴露剂量表示，单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。污染区人体的壬基酚和多环芳烃的暴露途径主要是饮水和食物。

a. 人体暴露模型 人体暴露模型不是用来表示对任何一具体的个体生命的暴露，而是表示对反映生物特性、生活方式和群体食物消耗个体的暴露。暴露模型所用参数见表 7.19。

表 7.19 暴露模型所用参数^①

参 数	儿 童	成 人
年龄/岁	0~10	10~70
平均体重/kg	17	60
饮水量/(L/d)	1.4	2.0
水果、蔬菜和谷物摄入量/(kg/d) ^②	0.15	0.23
食用鱼量/(kg/d)	2.0×10^{-3}	6.5×10^{-3}

① 国际放射保护委员会 (International Commission on Radiological Protection, ICPP, 1975)，美国核控制委员会 (U. S. Nuclear Regulatory Commission, USNRC, 1977)。

② 以干重计。

$$E=(1/70\text{ 岁})[(10\text{ 岁}/17\text{kg})\sum I_i^c+(60\text{ 岁}/60\text{kg})\sum I_i^a]$$

式中 E ——在年龄段内对 P 途径的平均暴露量, 单位为 $\text{ng}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;

I_i^c 、 I_i^a ——分别为儿童和成人通过 I 途径的日吸收量, 单位 ng/d 。

模型中考虑的暴露途径有: 饮用水、水果、蔬菜、谷物和鱼的摄取。

b. 暴露量 根据实测结果, 黄河兰州段末段什川段水体中壬基酚浓度为 $0.074\mu\text{g}/\text{L}$, 多环芳烃浓度为 $5.81\mu\text{g}/\text{L}$, 根据兰州八盘峡段得到的鱼肉中壬基酚含量(湿重)平均为 $0.19\mu\text{g}/\text{g}$, 总多环芳烃平均含量(湿重)为 $0.13\mu\text{g}/\text{g}$ 。表 7.20 所示为成人、儿童的暴露量。

表 7.20 成人、儿童的暴露量/ $(\mu\text{g}/\text{d})$

化 合 物	人 群	饮 用 水	鱼	总暴露量
NP	儿童	0.10	0.38	0.48
	成人	0.15	1.24	1.38
PAHs	儿童	8.13	0.26	8.39
	成人	11.62	0.85	12.47

④ 风险度表征

a. 人群终生超额风险度

$$R=(\text{LADD}/\text{RfD})\times 10^{-6}$$

式中 LADD ——人群终生日均暴露量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;

RfD ——参考剂量, 根据欧美研究者推荐的环境标准值, 确定 NP 的参考剂量为 $1.0\mu\text{g}/\text{L}$, PAHs 的参考剂量为 $0.1\mu\text{g}/\text{L}$;

10^{-6} ——可接受风险, 即与 RfD 相对应的风险水平, 指为社会公认、公众可以接受的不良风险效应的风险概率, 一般生活环境中的各种活动与行为都有可能使个体出现死亡的危险, 每年的风险度约为 $10^{-5}\sim 10^{-6}$, 所以 10^{-6} 就被定义为与 RfD 想对应的风险水平。

b. 人群年超额风险度

$$R_{(\text{PY})}=R/70$$

式中 70 ——人均寿命。

计算结果

对壬基酚:

$$\text{LADD}=(10/17\times 0.48+60/60\times 1.38)=1.66$$

$$R=1.66/1.0\times 10^{-6}=1.66\times 10^{-6}$$

$$R_{(\text{PY})}=1.66\times 10^{-6}/70=2.37\times 10^{-8}$$

对多环芳烃:

LADD=(10/17×8.39+60/60×12.47)=17.41

R=17.41/0.1×10⁻⁶=1.74×10⁻⁴

R_(PY)=1.74×10⁻⁴/70=2.49×10⁻⁶

结果表明，应用此模型计算，壬基酚的年超额风险度为 2.39×10⁻⁸；多环芳烃的年超额风险度为 2.49×10⁻⁶。按照卫生部 1999 年发布的《环境 污染健康影响评价规范》，风险度的可接受水平为 10⁻⁵~10⁻⁷，所以黄河兰 州段存在的壬基酚和多环芳烃的风险尚在可接受范围内。

7.2.6.2 生态承纳水平分析

(1) 分析依据 根据第 3、4 两章中黄河兰州段实测的数据，可以看出 黄河兰州段中两种典型污染物在整段河流的分布具有一定的规律性。从若干 采样点中挑选八盘峡（上游）、油污干管（污染源）和什川（下游）三点， 分析壬基酚和多环芳烃在兰州河段的变化情况。

尽管八盘峡及什川点水样中壬基酚及多环芳烃含量普遍低于油污干管 点，说明壬基酚和多环芳烃在黄河兰州段的起点及下游也存在一定污染。从 油污干管点到什川点，壬基酚及多环芳烃除了在水体中被稀释，部分吸附于 悬浮颗粒物表面，并随悬浮物转移至底泥中。

(2) 分析结果 以此计算油污干管和什川点的水对人体健康的年超额风 险度。

从表 7.21 可以看出，什川点河水中 NP 和 PAHs 对人体健康的年超额 风险度明显低于油污干管点，壬基酚的年超额风险度降低了近 90%，多环 芳烃的年超额风险度降低了约 50%。由此可见，从油污干管点到什川点， 在河段中水体可通过自净作用去除很大一部分壬基酚和多环芳烃，黄河兰州 段水体对这两类污染物都有一定的承载能力。

表 7.21 分别比较油污干管和什川两点的河水对人类健康年超额风险度

不同地点化合物	污染物含量 /(μg/L)	儿童暴露量 /(μg/d)	成人暴露量 /(μg/d)	平均暴露量 /(μg/d)	R	年超额风 险度
油污干管 PAHs	11.15	15.61	22.3	0.4497	3.15×10 ⁻⁴	4.50×10 ⁻⁶
什川 PAHs	5.81	8.134	11.62	0.2344	1.64×10 ⁻⁴	2.34×10 ⁻⁶
油污干管 NP	0.599	0.8386	1.198	0.0242	1.69×10 ⁻⁶	2.41×10 ⁻⁸
什川 NP	0.074	0.1036	0.148	0.0030	2.09×10 ⁻⁷	2.99×10 ⁻⁹

7.2.7 小结

结果表明黄河兰州段存在壬基酚污染和多环芳烃污染，调查期间水体中 的壬基酚浓度对大部分水生生物为低风险，对少数水生生物（端足类动物、 漂鲈鱼、北方蟾蜍）存在高风险，对水生生态群落存在可能风险。调查期间

水体中的多环芳烃浓度会对水生生态系统造成危害，对大部分水生生物存在风险，且对部分生物存在高风险。

根据黄河兰州段现场实测数据和健康标准对兰州河段壬基酚和多环芳烃进行健康风险评价，得出作为下游地区的取水口，壬基酚和多环芳烃对人体健康的风险在可接受范围内。什川点河水中 NP 和 PAHs 对人体健康的年超额风险度明显低于油污干管点，壬基酚的年超额风险度降低了近 90%，多环芳烃的年超额风险度降低了约 50%，河水对这两类污染物都有一定的承纳能力。

参 考 文 献

- 1 胡二邦. 环境风险评价实用技术和方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 305~310
- 2 叶常明. 多介质环境污染研究. 北京: 科学出版社, 1997: 187
- 3 周启星. 生态毒理学. 北京: 科学出版社, 2004: 412~435
- 4 田裘学. 健康风险评价的基本内容和方法. 甘肃环境研究与监测, 1997, 10 (4): 32~36
- 5 Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995: 227~239, 255~299
- 6 Erickson R. J., Ankley G. T., Defoe D. L., et al. Additive toxicity of binary mixtures of phototoxic polycyclic aromatic hydrocarbons to the Oligochaete *Lumbriculus variegatus*. *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 1999, 154 (1): 97~105
- 7 Kooijman, S. A. L. M. A safety Factor for LC_{50} Values Allowing for Differences in Sensitivity Among Species. *Water Research*, 21 (3): 269~276
- 8 Logan D. T., Wilson H. T. An ecological risk assessment method for species exposed to contaminant mixtures. *Environ Toxicol Chem.*, 1995, 14 (2): 351~359
- 9 Lutz, I. and W. Kloas. Amphibians as a model to study endocrine disruptors; I. Environmental pollution and estrogen receptor binding. *Sci. Total Environ.*, 1999, 225: 49~57
- 10 Petry T., Schmid P., Schlatter C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere*, 1996, 32 (4): 639~648
- 11 Servos, M. R. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, 1999, 34: 123~177
- 12 Soldá P. Toxic risk of surface water pollution -six years of experience. *Environ Int.*, 2003, 28 (8): 677~682
- 13 Solomon K. R., Sibley P. New concepts in ecological risk assessment: why do we go from here. *Mar Pollut Bull.*, 2002, 44 (4): 279~285
- 14 Staples C. A., Davis J. W. An examination of the physical properties, fate, ecotoxicity and potential environmental risks for series of propylene glycol ethers. *Chemosphere*, 2002, 49 (1): 61~73
- 15 Steven M. Bartell, Guy Lefebvre, Gregoire Kaminski, et al. An Ecosystem Model for Assessing Ecological Risks in Quebec Rivers, Lakes, and Reservoirs. *Ecological Modeling*, 1999, 124: 43~67

- 16 Tsai P. J. , Shich H. Y. , Lee W. J. , et al. . Health risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. *Sci Total Environ.* , 2001, 278 (1~3): 137~150
- 17 United States Environmental Protection Agency. Peer Consultation Workshop on Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Health Assessment, 2002
- 18 U. S. EPA Office of Water. December Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Nonylphenol-Darft. EPA822-R-03-029, 2003
- 19 U. S. Department of Health and Human Services Public Health Service. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1995, August
- 20 Wataru Naito, Ken-ichi Miyamoto, Junko Nakanishi. Application of an Ecosystem Model for Aquatic Ecological Risk Assessment of Chemicals for a Japan Lake. *Water Reserch.* 2002, 36: 1~14

第 8 章 黄河兰州段典型 污染物承纳水平研究

8.1 研究思路及技术路线

8.1.1 研究目的意义

近年来城乡饮水安全问题受到党中央、国务院的高度重视和社会各界的广泛关注。胡锦涛总书记在今年中央人口资源环境工作座谈会上指出水利工作“一定要把切实保护好饮用水源，让群众喝上放心水作为首要任务”。国务院总理温家宝在 2006 年的政府工作报告中指出：“我们的奋斗目标是，让人民群众喝上干净的水、呼吸清新的空气，有更好的工作和生活环境。”并提出要“加强对城乡污染源的监控，保护饮用水源地，保障群众饮水安全”。我国政府按照联合国千年宣言的要求，承诺在 2015 年基本解决饮水安全问题。另外，水利部党组针对近年来我国饮水安全问题的严峻性，将保障饮水安全作为重中之重，列为水利部门的首要任务。

但是，随着我国经济社会的发展和城市化进程的加快，水污染严重已经成为制约我国国民经济可持续发展的重要因素。由于大量污水未经处理直接排入地表水体，还有大量的未达标处理的废水被偷排、转输，以及农业生产中化肥和农药的大量使用，污染长期累积，导致江河湖库严重污染，水源地安全已受到严重的威胁，除常规污染因子外，有毒有机物污染在相当部分饮用水水源中也有不同程度的检出。

获得安全的饮用水是人类的基本需求和基本人权。随着工业的快速发展，城市化进程的加快，人民生活水平的提高，人们对供水的要求将越来越高，所关注的将不仅仅限于一些常规污染因子。据悉，我国新的饮用水国家标准将在不久的将来颁布施行，这也是我国 1985 年来首次修订饮用水国家标准。据有关部门透露本次新标准中的水质检测指标增加到了 100 多项，远远超过现在的 35 项，新增加的指标主要是针对工业化带来的有机污染物等有害物质。

甘肃省兰州市作为我国西北的重要城市之一，工业类型主要为煤炭、石油、电力、制药和化工等，根据罗雪梅的研究，正是这些工业的存在，使黄河水体中含有多多种有机污染物，其中多环芳烃类是主要有机类污染物。多环

芳烃和壬基酚类物质作为与人群健康效应密切相关的三致物质和环境激素类物质,其不断地生成、迁移、转化和降解,通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体,极大地威胁着人类的健康。

从社会属性和自然属性来讲,水体具有承纳由于人类社会活动,包括工农业生产和生活所带来的各种污染物的能力,但是由于水域稀释自净污染物的能力一定,也就是说水体承纳污染物的能力有限,超过了一定承纳水平,水体必然受到污染,人群健康必然受到威胁。黄河是目前兰州市最主要的城市集中饮用水水源,开展上述两类物质在黄河水域内的承纳能力及承纳水平研究,提出两类物质的防治措施,对控制两类物质在水环境中的含量、改善水环境质量、保障人群健康将起到重要作用。

8.1.2 研究总体目标

本专题研究的总体目标是,通过对黄河多环芳烃和壬基酚类物质水域纳污能力和承纳水平概念的界定,计算研究河段两类典型物质水域纳污能力,调查研究河段两类典型物质入河通量,并判定研究河段水域承纳水平,给出研究河段相应的污染物总量控制指标,提出污染控制对策措施,为保护黄河水体水质和人群健康提供技术支持。

8.1.3 研究范围、内容和重点

8.1.3.1 研究范围

黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质河流承纳水平研究范围从黄河八盘峡大坝至什川吊桥河段,河段长 88km,研究河段穿行在峡谷(柴家峡、桑园峡)与川地(河口、兰州)交叉的“串珠状”一束一放的河道之间,河段内流速变化较大,水内环流形势复杂、紊动能量大。

8.1.3.2 研究内容

- ① 黄河多环芳烃和壬基酚类污染物质水域纳污能力概念及其内涵研究;
- ② 黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类污染物质生态风险评价目标;
- ③ 黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质水域纳污能力研究;
- ④ 黄河兰州段多环芳烃物质污染物总量控制方案研究,包括多环芳烃物质入河通量调查、污染物总量控制方案制定等;
- ⑤ 黄河兰州段水域多环芳烃和壬基酚类物质防治对策措施研究。

8.1.3.3 研究重点

目前,与水域污染物承纳水平相关的概念如水环境承载能力、水环境容量、水域纳污能力等较多,各概念之间严格来讲既有联系又有区别,但在业内使用时大都混为一谈,且目前上述概念在国内使用时主要集中在我国污染较为严重的有机污染物如 COD、氨氮等,对水体中微量或痕量物质的研究

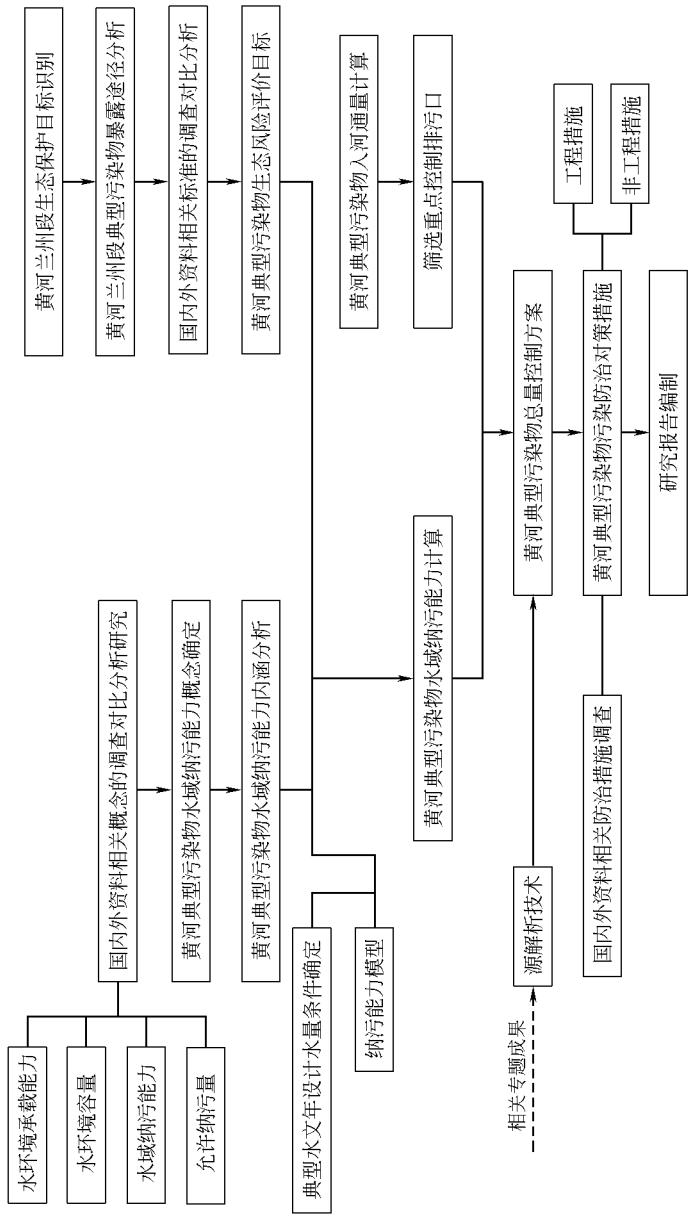


图 8.1 黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质河流承纳水平研究技术思路框图

还鲜有报道。由于黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质在水中含量极低,仅为 $\mu\text{g/L}$ 级,且该两类物质不像其他有毒物质具有“即时效应”,其对生物的影响尤其是人体影响具有一个长期的毒理过程,从这个角度来看,黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质水域纳污能力概念及内涵应该有别于其他有机污染物。

因此,本次黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质河流承纳水平研究的重点,在于确定两类污染物质纳污能力概念,分析其内涵,并在黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类污染物质生态风险评价目标的基础上,确定黄河兰州段两类物质的水域纳污能力。考虑到项目对两类物质入河通量资料掌握所限,本次两类物质污染物总量控制方案不作为本次研究的重点。

8.1.4 研究思路及技术路线

研究思路及技术路线见图 8.1。

8.2 水域典型污染物纳污能力及承纳水平

8.2.1 相关研究进展

人类社会进入 20 世纪后,生产力飞速发展,环境污染日趋严重,在某些地区资源的掠夺性开发及环境污染已威胁着人类自身的生存,人们开始思考一个问题:这种社会经济发展模式能够维持多久?什么是健康的社会经济发展模式?由此而出现了可持续发展的观点,既满足当代人的需要,又不对后人满足其自身需要的能力构成危害的发展 [1987 年,世界环境与发展委员会及挪威首相希伦特兰 (Brundtland)]。为了实现可持续发展,人们很自然地提出了环境承载能力的问题,即人们寻求的资源开发程度和污染水平不应超过环境承载能力。各国在自己的发展战略中都做了有法律约束的规定,我国科委发布的《环境保护技术政策》中指出:区域的开发建设,要进行经济、社会发展、资源、环境承载能力的综合平衡。但是环境承载能力在其定义、内容、研究方法等方面仍不是十分明确,具体界定到“水环境”中的水环境承载力概念也是如此。

目前,与水环境承载力相关的定义概念较多,诸如“水环境承载(能)力”、“水域纳污能力”、“水环境容量”、“水体允许纳污量”等。但是这些概念在研究范畴、概念内涵、量化指标、相关计算方法等方面均有所不同。

以下就有关水环境承载力的研究状况做一简单介绍。

8.2.1.1 有关概念

(1) 环境容量与水环境容量 “容量”一词最早源于电工学中的“电容量”。为改善水和大气环境质量状况,1968 年日本学者首先提出了环境容量

的概念。自日本环境厅委托卫生工学小组提出《1975 年环境及量化调查研究报告》以来,环境容量在日本得到广泛应用。以环境容量研究为基础,逐渐形成了日本的环境总量控制制度。欧美国家的学者较少用环境容量这一术语,而是用同化容量、最大容许纳污量和水体容许排污水平等概念。

我国对环境容量的概念、解释及应用是从国外引进的,《辞海》中将环境容量定义为“自然环境或环境组成要素对污染物质的承受量和负荷量”。《中国大百科全书·环境科学》中环境容量(environmental capacity)是指在人类生存和自然生态不致受害的前提下,某一环境所能容纳的污染物的最大负荷量。

其中,水环境容量作为环境容量的一个重要组成部分,我国自 20 世纪 70 年代开始研究,经过近 30 年的发展历程,水环境容量已经成为我国水环境综合整治规划的重要技术方法和水质目标管理的科学基础,在城市水环境综合整治规划、水污染防治规划、水污染物总量控制等方面得到了广泛应用,为改善我国水环境质量起到了重要作用。

从诸多概念来看,水环境容量是在水环境管理中实行污染物浓度控制时提出的概念,即考虑到污染源达标排放基础上污染物排放的总量仍然过大使环境受到严重污染,在环境管理上开始采用污染物总量控制法,即把各个污染源排入环境的污染物的总量限制在一定的数值之内,这就是环境容量,就一个特定的水环境来看,对污染物的容量是有限的。其中,我国在“六五”期间开展的《主要污染物水环境容量研究》中指出,水环境容量是在规定环境目标下所能容纳的污染物的量,环境目标、水环境特征、污染物特性是水环境容量的三类影响因素。夏青在《流域水污染物总量控制》中将水环境容量定义为水域使用功能不受破坏条件下,受纳污染物的最大数量。通常将给定水域范围、给定水质标准、给定设计条件下、水域的最大允许纳污量称为水环境容量。方子云在《水资源保护工作手册》中指出,水环境容量是满足水环境质量标准要求的最大允许污染负荷量或纳污能力。认为水环境容量包括稀释容量、迁移容量和净化容量三部分,其大小与给定水域水文、水动力学条件、水体稀释自净能力、排污点的位置与方式、水环境功能需求和水体自然背景值等因素有关。从水环境容量计算来看,涉及到水污染物在水体中的稀释、迁移、转化规律,因此,水环境容量的计算自然而然地与具体水域的水质模型相联系。

(2) 水环境承载(能)力 “承载力”一词最早来源于生态学中的概念,是指在某一环境条件下,某种生物个体可存活的最大数量。起初,承载力的概念只用于生态学领域,但随着人类社会经济活动的逐渐扩大带来日益严峻

的环境问题，以及可持续发展观念的提出，承载力概念逐渐被环境科学所借鉴，以此来描述人类人口和经济发展、周边环境的关系。水环境承载力正是在此背景下提出的。

首先来看，作为实体形式存在的水资源其作用已经为社会公众所认知，水资源承载力概念已经得到广泛应用，“以供定需”等水资源配置模式正是在此概念下提出来的。近年来随着人们对与水资源伴生的水环境认知程度的逐渐提高，水环境资源和价值属性的认识也日益得到认可，这正是水环境承载力的理论基础。

目前，国内对水环境承载力或水环境承载能力的概念研究时间不长，对该概念近年研究热点大体始于水利部汪恕诚部长在《水环境承载能力分析 with 调控》一文所提出的水环境承载能力概念。文中由水资源承载能力谈到水环境承载能力，指出水资源承载能力与水环境承载能力是一个问题辩证的两个方面，水资源承载能力讲的是用水即取水这一方面，水环境承载能力是排水排污这个方面。其中，“水资源承载能力指的是在一定流域或区域内，其自身的水资源能够持续支撑经济社会发展规模，并维系良好的生态系统的能力”。“水环境承载能力指的是在一定的流域，其水体能够被继续使用并仍保持良好生态系统时，所能够容纳污水及污染物的最大能力。”同时，考虑到目前我国水污染防治状况，“水体能够被继续使用并仍保持良好生态系统”这个远期目标目前难以实现，近期可提出“还能被继续使用”这个比较低的要求，可以说，水环境承载能力包括水体的自净能力。

另外，郭怀成等认为水环境承载力是指某一地区、某一时间、某种状态下水环境对经济发展和生活需求的支持能力。廖文根等认为水环境承载力是指水环境系统功能可持续正常发挥前提下接纳污染物的能力（即纳污能力）和承受对其基本要素改变的能力（即系统调节能力）。从以上对水环境承载力概念的不同定义可以看出，虽然定义有所差别，但都是指在保证水环境的继续使用和功能完整的前提下，水体容纳污染物的能力。

彭静在《广义水环境承载理论与评价方法》中系统总结诸多成果，将水环境承载力概念扩展到人类社会经济活动领域，她认为水环境承载力可以理解为：在某一时期，某种状态或条件下，某地区的水环境所能承受的人类活动作用的阈值。水环境承载能力是相对于一定时期、一定区域的社会经济发展状况和水平而言的，其目标是保护现实的或拟定的水环境状态（结构）不发生明显的不利于人类生存的方向性改变，以保障水环境系统功能的可持续发挥，以此为前提，对区域性的人类社会活动，特别是人类经济发展行为在规模、强度或速度上的限制值。

(3) 水域纳污能力 “纳污能力”一词最早源于全国水资源保护规划(1998),其后以此为核心被我国水资源保护行业广泛应用。2002年《中华人民共和国水法》首次在法律上明确了“水域纳污能力”的概念,并与水域限制排污总量意见一起构成我国水资源保护行业的核心工作。但是,迄今为止,在法律层面仍然没有见到关于纳污能力的确切定义。

《全国水资源综合规划地表水资源保护技术培训讲义》中所定水功能区纳污能力,系指对确定的水功能区,在满足水域功能要求的前提下,按给定的水功能区水质目标值、设计水量、排污口位置及排污方式,功能区水体所能容纳的最大污染物量,以吨/年表示。水利部水资源司原司长吴季松等在《水资源保护知识问答》中,定义水体的纳污能力是指在水域使用功能不受破坏的条件下,受纳污染物的最大数量,即在一定设计水量条件下,满足水功能区水环境质量标准要求的污染物最大允许负荷量。其大小与水功能区范围的大小、水环境要素的特性和水体净化能力、污染物的理化性质等有关。中国水利水电规划设计总院朱党生等在《水资源保护规划理论及技术》中指出水体纳污能力是在给定水域的水文、水动力学条件、排污口位置及排放方式情况下,满足水功能区划确定的水质标准的排污口最大排放量,定义为该水域在上述情况下所能容纳的污染物总量,通常称为水体纳污能力。王超在《水域纳污能力及限制污染物排放总量方法研究》中认为,水域纳污能力是与水环境容量同时产生的,两者没有本质上的区别。

此外,在我国水环境管理、水资源保护等相关部门以及高等院校和科研院所在不同时期也提出了与水环境承载(能)力类似的概念,如允许纳污量、控制区域容许排污量、区域容许排污量、湖泊容许负荷量等。总的来看,这些定义内涵基本一致,都是指一定水域范围内,为保护水体水质达到一定目标情况下,水体所能容纳的最大污染物量,没有太大的差别。有关定义归纳见表 8.1。

8.2.1.2 研究范围

水环境承载(能)力研究涉及水环境科学的许多基本理论问题和水污染控制的许多实际问题。它的产生和发展在很大程度上取决于污染物在水环境中迁移、转化和归宿研究的不断深入,以及数学手段在水环境研究中应用程度的不断提高。经过多年的深入研究,目前水环境承载(能)力的污染物研究对象从一般耗氧有机物(目前我国水体主要受到有机污染物的污染,主要代表综合因子是 COD 和氨氮)和重金属(“湘江重金属的水环境容量研究”等),扩展到氮、磷负荷和油污染。空间分布上,从小河水环境容量研究扩展到长江、珠江、淮河等大水系的水环境容量研究,从枝状河流水环境容量

表 8.1 水环境承载（能）力概念归纳

序号	名 称	定 义	出 处
1	允许纳污量	根据水环境管理要求,划分水体保护区范围及水质标准要求,根据给定的排污地点、方式和数量,把满足不同设计水量条件,单位时间内保护区所能受纳的最大污染物量,称为受纳水域容许纳污量	朱党生、王超、程晓冰,《水资源保护规划理论及技术》
2	控制区域容许排污量	依据水域保护目标,在已确定的水域容许纳污量基础上,经过技术、经济可行性论证后,对影响水域水质的陆上控制区污染物排放总量所规定的限值,称为控制区域容许排污量。控制区域,通常应与受纳水域保护目标相对应,与设计条件规定的污染物类别、控制时间相对应	朱党生、王超、程晓冰,《水资源保护规划理论及技术》
3	区域容许排污量	按照水资源保护规划目标,或将水体纳污能力加乘安全系数,或根据规划区域内排污总量的控制要求,在经过技术、经济可行性论证后确定的污染物排放总量控制目标,称为区域容许排污量	朱党生、王超、程晓冰,《水资源保护规划理论及技术》
4	湖泊容许负荷量	具有某一设计水量的(即某一保证率)湖泊为维持其水环境质量标准,所容许污染物质最大的入湖数量,称为湖泊水环境容量。在单位湖泊面积上容许污染物质入湖数量,称为湖泊容许负荷量	顾丁锡、舒金华,《湖泊水污染预测及其防治规划方法》

研究扩展到湖泊、河口海湾及河网化地区的水环境容量研究。

但是，对于微量有毒有机物，由于其在环境中的迁移转化规律尚未完全掌握，在水域中含量又极低，而对人体的影响也不像某些物质那么迅速，有一个累计过程，有些物质目前我国也尚无“标准”，水环境承载（能）力还少有研究。

8.2.1.3 计算方法

根据国内外研究者提出过的多种水环境容量的定义，这些定义可大致分为以下几类：

- ① 水环境容量是污染物容许排放总量与相应的环境标准浓度的比值；
- ② 水环境容量是水体的自净同化能力；
- ③ 水环境容量是指不危害水体环境的最大允许纳污能力；
- ④ 水环境容量是指环境标准值与本底值确定的基本水环境容量和自净同化能力确定的变动水环境容量之和。

目前，绝大多数水环境承载（能）力研究都是以水质模型为基础，建立水环境容量计算数学模式，在计算方法上，从解析公式算法、模型试错法发展到多目标综合评价模型、潮汐河网地区多组分水质模型，非点源模型、富营养化生态模型、大规模系统优化模型等。蒋晓辉、万飙、刘兰芬

用 $E_1 = C_s(Q_{pf} + q_i) - Q_{pf}C_{01} - C_s(Q_{pf} + q_i) \left[1 - \exp\left(-K_f \frac{x_l}{u_l}\right) \right]$ 对环境容量进行计算。李适宇引进贡献度系数, 分区达标控制法用于求解海域环境容量。而韩进能、董梅等、钟成华等、陈燕华等、李开明等、梁荫也针对不同河流对环境容量进行了计算。曾慧等、李隽等、罗旭升、刘文样对水库的环境容量进行了计算。孙卫红等提出了环境容量计算中的不均匀系数问题。慕金波等、杨志平等建立了潮汐河流环境容量的计算方法。徐贵泉等指出潮汐作用、调蓄库容、水利工程的调控运行、污染物的降解系数和边界引水水质都是环境容量的因素, 并建立了感潮地区河网水水环境容量的计算公式。李开明建立了潮汐河网地区的随机模型, 给出了随机参数的分布形式, 用 Monte-Carlo 随机抽样法求解水质模型。并进行了敏感性讨论。郑孝宇基于“河道-节点-河道”算法的河网水质模型的河网非稳态水环境容量的计算模式。

8.2.1.4 黄河有关纳污能力的研究

为实现黄河流域水资源永续利用和社会经济可持续发展, 改善黄河流域水体水质, 保障黄河流域工农业和生活用水安全, 黄河流域水资源保护局于 1998 年后陆续开展了与水域纳污能力审定、水污染物总量控制有关的基础资料搜集和研究、规划工作, 先后编制完成了“黄河重点河段水功能区划及入河污染物总量控制方案研究”、“黄河流域水资源保护规划”等, 对黄河干流及湟水、汾河、渭河、洛河和大汶河等 5 条主要支流进行了水体纳污能力审定和污染物入河总量控制工作。另外, 在 2002 年特殊旱情紧急情况下, 以《2002~2003 年黄河旱情紧急情况下水量调度预案》中水量调度方案为设计条件, 编制完成了“2003 年旱情紧急情况下黄河干流龙门以下河段入河污染物总量限排方案”, 对黄河龙门以下河段 6 条主要入黄支流和 10 个重要排污口及有关省提出了限制排污总量意见, 有效地改善了黄河龙门以下河段水体水质; 为了保障第八次引黄济津和沿黄人民群众的用水安全, 黄河流域水资源保护局与国家环保总局共同编制完成了“2003~2004 年引黄济津期黄河水污染控制预案”, 对重点水域、重点控制城市中重点控制对象提出了污染物浓度和通量的控制要求, 取得了良好的效果。

从工作成果内容来看, 黄河工作者认为水域纳污能力是指在既定水功能区水域的水文、水动力学条件、来水背景水质、排污口位置及方式情况下, 依据水体稀释和污染物自净规律, 利用数学水质模型计算出的满足水功能区水质标准的排污口最大允许排放量, 其含义与吴季松、朱党生等基本相同, 所研究的主要是黄河典型污染因子 COD、氨氮和石油类等。

8.2.2 研究河段水域典型污染物承纳水平概念及内涵

8.2.2.1 水环境承载（能）力概念对比分析

分析上述各概念内涵，笔者认为这些概念既有相同点，又有区别。主要体现在以下几个方面。

（1）相同点

① 作为非实体形式而客观存在的水环境承载（能）力，是制约人类经济社会发展速度和规模的重要因素。无论是水环境承载（能）力、水环境容量，还是水域纳污能力等概念，均是人类在水环境遭受（严重）污染后，从改善和保护水环境、水资源，实现水资源的高效、安全利用和对经济社会发展的持续支撑，保障人类赖以生存的生态环境安全角度出发，以水体稀释、自净和降解等水环境变化规律为基础，所建立起来的“限制人类社会经济活动，限制水域排污，将人类活动或水域容纳污染物控制在一定限度内的”水环境、水资源管理层面的概念。

② 水环境容量、水域纳污能力概念是与我国水环境、水资源保护管理政策相联系的，是我国水环境污染物总量控制的最重要的理论基础。具体来说，水环境容量主要是为区域水环境污染防治中的污染物总量控制提供量化依据，而水域纳污能力主要是提出水功能区限制排污总量，为监控水功能区的水质状况提供技术依据。

③ 从水环境、水资源管理层面来看，无论是水环境容量，还是水域纳污能力，都是相对具体的水环境、水资源保护管理单元，并且这些管理单元都有明确的水环境、水资源保护管理的水质保护目标，即保证水环境和水资源的继续使用和生态环境功能的相对完整。水环境容量是与具体的水环境功能区相挂钩，而水域纳污能力是与确定的水功能区相挂钩，实质上水环境功能区与水功能区没有本质上的区别，划分原则、划分方法、水质保护目标等基本雷同。

④ 从前述各概念定义来看，为更好地实施水环境、水资源的管理，从易操作性角度出发，水环境承载（能）力通常情况下都是水体或水域在一定设计水量〔通常是从最不利角度出发，《制定地方水污染物排放标准的技术原则和方法》（GB 3839—83）规定一般河流采用近十年最枯月平均流量，或90%保证率最枯月平均流量作为设计流量〕、水体保护目标条件下，所计算得出的水体最大容纳人类社会经济活动的排污限度或污染物的量。

⑤ 水环境承载（能）力以水环境变化规律为基础，基于目前人们对水环境规律认知程度，水环境承载（能）力一般都是以一定的水质模型为基础

进行计算和合理性分析所得出的。目前水质模型在理论方法上已相对比较完善,因此,进行水环境承载(能)力计算分析的关键问题是,如何针对水体的具体情况,科学选取符合实际情况的水质模型,避免由于模型计算过分夸大或过分缩小水环境承载(能)力,而造成水环境或水资源保护管理工作与实际情况的过于偏离。

(2) 不同点

① 可以说,承载力概念及其相关理论是伴随着可持续发展理论而逐渐发展起来的,因此,水环境承载(能)力所探究的是人类社会经济活动及其结果与水环境及其变化规律之间的关系。从这个角度来看,水环境承载(能)力应该具有比水环境容量、水域纳污能力等概念更广泛的内涵,其是在对区域社会经济—水资源—水环境关系进行系统分析的基础上,构建系统的评价指标体系,来研究水资源、水环境对社会经济活动的支撑能力及最大容忍限度。水环境承载(能)力评价指标体系比水环境容量、水域纳污能力等具有更广泛的反映指标,包括经济社会中的各项指标(人口、经济结构和产值等)以及社会经济活动所产生的环境结果(水质状况、排污状况等)。而水环境容量、水域纳污能力等概念只是反映了水资源、水环境对社会经济活动所产生的环境结果,且更偏向于基于水环境自然变化规律的水环境对各类污染物的接纳能力。

从直接作用于经济社会角度来看,水环境承载(能)力研究结果更易于直接指导流域或区域社会经济发展,但是由于水环境承载(能)力评价指标体系是一个庞大的系统研究工程,其中各项指标及指标间耦合关系在短时期内难以实现。因此结合我国目前水环境、水资源保护管理体系结构,采用水环境承载(能)力的单个要素来反映社会经济—水资源—水环境关系,更易于为相关管理部门及社会经济各单元接受。

以此角度来看,水环境承载(能)力依据人们对该概念的研究深度以及相关管理部门管理手段的完善程度,可划分为广义水环境承载(能)力和狭义水环境承载(能)力。其中,广义水环境承载(能)力指某一时期,在一定流域或区域内,水环境能够持续支撑人类社会经济活动的阈值;狭义水环境承载(能)力指某一时期,在一定流域或区域内,水环境能够持续支撑人类社会经济活动所产生的各类污染物的容纳能力。

② 水环境容量、水域纳污能力等概念作为狭义水环境承载(能)力研究的重要组成部分,目前,这两个概念被有关学者、管理机构视为等同被广泛应用,那么其与水环境承载(能)力到底有何关系呢,它们之间的关系又如何呢?

a. 首先，笔者认为研究空泛的水环境承载（能）力毫无意义，必须将其放置于特定的历史时期、环境条件下，该概念才能发挥其对社会经济较好的支撑作用。研究认为狭义水环境承载（能）力在一定时期、一定流域或区域内，实际反映为水域纳污能力，水环境容量则作为水域纳污能力的引申概念，两者只是侧重点不同而已。

“能力”在现代汉语词典中解释为“能胜任某项任务的主观条件”。因此，从字面上来理解水域纳污能力应该为：为维持一定水域水资源可持续利用、水生态良性维持的需要，水域主观能够承纳污染物的最大量，是水域天然能力的表现，其同水资源承载能力一样强调的是水域承纳污染物的“资源特性”。而“水环境容量”从字面上来理解应该为：为维持一定水域水资源可持续利用、水生态良性维持的需要，在现实水环境状态下水域能够容纳污染物的最大量，其同“可利用水资源量”一样强调的是“水域纳污能力的可利用资源量”。

因此，从这个角度来看，水域纳污能力应该属于资源管理和资源配置的范畴，而水环境容量则属于可利用资源管理的范畴，水域纳污能力包含水环境容量。

三者之间关系见图 8.2。

b. 基于上述对水域纳污能力、水环境容量概念的理解，可以深究这两个概念的内涵。

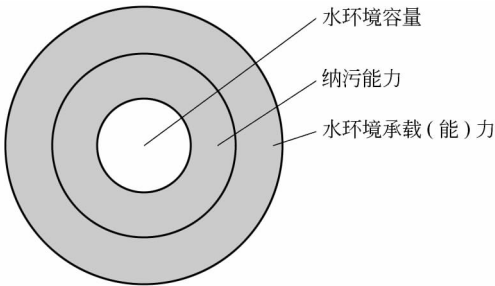


图 8.2 水环境承载能力、纳污能力、水环境容量关系图

● 水域水资源可持续利用、水生态良性维持是水域纳污能力、水环境容量计算分析的目标。客观来讲，这个目标过于宏观和空泛，不具有实体性。因此，在一定的人类社会发展历史时期，这个目标与人类对水环境和水生态认识水平和要求、相关环境技术发展水平等相关联，也就是说水环境承载（能）力具有随上述因素动态变化的特性。具体来说，近期我国水资源还只能做到“被继续使用”这个比较低的要求，现实这个目标具体表现为水环境质量标准，即狭义水环境承载（能）力的量化是建立在一定时期人们对水环境保护管理目标要求——水环境质量标准之上的。

这就涉及到以下几个问题：

第一，随着社会经济的发展，人类生活水平的逐渐提高，人类对生态环境质量的要求亦会越来越高，水环境质量标准也会随之越来越严。这样在人

类社会发展的不同阶段,水环境质量标准将作用于水环境承载(能)力,并使水环境承载(能)力愈来愈小。

第二,在人类社会生产力逐步提高的过程中,人类对环境规律的认识将不断得到深入,环境技术也将不断得到完善,因此,水环境质量标准亦将不断改进和完善,包括监测因子、标准要求值等,水环境承载(能)力指标体系亦将不断得到完善。目前国际上对水质的监测已从化学指标监测转向生理毒性监测,从单纯考虑水的化学物质组成向综合考虑水环境生态系统功能的方向发展,更加关心水环境对人类健康效应的监测,更加注重生态的表现,就如本次所研究的多环芳烃和壬基酚类物质一样。

- 与水资源伴生而存在的水环境承载(能)力资源,以及以现实可利用水环境承载(能)力资源存在的水环境容量,在研究过程中必然需要开展天然本底资源量的调查,以及现实资源量的调查计算分析。由于狭义的水环境承载(能)力资源具有社会和自然双重属性,带有一定的主观色彩,目前我国水环境、水资源保护管理中该资源是与水污染物总量控制和限制排污总量意见等污染物总量控制政策紧密联系的,如何在资源分配过程中体现“资源分配”的“公允性”就成了水环境承载(能)力资源调查过程中的一个重要问题。

通常狭义的水环境承载(能)力以水质模型的形式计算确定,在水质保护目标相同、有关模型参数确定的情况下,水域纳污能力、水环境容量取决于具体的水环境、水资源保护管理单元上游来水背景水质状况。一般情况下,水域纳污能力可取水环境天然本底值,与水质目标一起来反映水域主观能够容纳污染物的最大量。但是,目前我国水资源开发利用程度相对较高的部分水体都受到不同程度的污染,缺少水环境天然本底调查值,在这种情况下,显然采用水域污染物实测浓度反映的是在现实水环境状态下水域能够容纳污染物的最大量,即水环境容量。水环境承载(能)力是对水环境系统内在规律的客观反映,不受其开发利用程度的影响。由于水环境的连通性,水污染的连续传递性,在进行水域纳污能力计算分析时,为体现资源分配的公平性,体现“上游河段污染不影响下游河段”,不因上游污染严重而减少下游河段的纳污能力,也不因上游河段处于天然状态或污染较轻就增加下游河段的纳污能力,背景来水污染物浓度选用上游水环境、水资源保护管理单元的水质目标,这显然是既能够强化上游水质较好河段的水资源保护,又对下游河段是公平的,容易被各管理单元所能接受的。

- 前面谈到目前水域纳污能力和水环境容量是在一定设计水量条件下计

算分析完成的。由于狭义水环境承载（能）力计算分析目的不同于“制定地方水污染物排放标准”工作，且《制定地方水污染物排放标准的技术原则和方法》（GB 3839—83）编制时，我国的水环境污染状况不同于目前我国的水污染形势，因此笔者提出水域纳污能力和水环境容量设计水量条件是否有必要必须遵循有关标准要求、可否寻求新的出路的疑问。由于《制定地方水污染物排放标准的技术原则和方法》所规定的设计条件在水资源日常管理之中少有发生，在这种条件下所制定出来的污染物总量控制方案对入河污染物控制过严，尤其是对于北方季节性河流和有断流、脱流问题存在的部分水域，在实际操作中更是让有关水环境、水资源保护管理部门和排污企业难以接受、难以实施，而且由于河流水文、水质和水力条件是随时空条件变化的，河流水环境承载（能）力也应是一个变量，所确定的设计水量条件没有与水资源的变化规律相结合，依据确定性设计条件得到的水环境容量并不是河流真实状态下的水环境承载（能）力，对平、丰水期的水环境承载（能）力资源未能给予合理地开发、利用，不符合水环境承载（能）力是与水资源伴生存在的有关规律。

既然水环境承载（能）力与水资源承载能力是“一个问题的两个方面”，因此水环境承载（能）力应该主要受制于径流量而非流量，其完全可借鉴水资源承载能力的部分表现形式来构建自己的表现形式。笔者认为，狭义水环境承载（能）力可以以“一定设计条件下的水资源径流量”为基础，将年径流量分配到月，并以月平均设计流量来计算分析月水环境承载（能）力，合计月水环境承载（能）力来表现年水环境承载（能）力，如果需要亦可按旬计算，而不是目前的一个设计流量条件。不过时段愈短，其随机性亦相应增大。这样的话，狭义水环境承载（能）力可具有在多年平均、丰水年（ $p=25\%$ ）、平水年（ $p=50\%$ ）、枯水年（ $p=75\%$ ）和特枯年（ 90% 、 95% ）等不同设计径流条件下的资源状况。

8.2.2.2 研究河段水环境承载（能）力及容纳水平概念

（1）水域和水环境概念 中华人民共和国国家标准（GB/T 50095—98）对水环境（water environment）的定义，指围绕人群空间及可直接或间接影响人类生活和发展的水体，其正常功能的各种自然因素和有关的社会因素的总体。也就是说，水环境是以水体为核心，具有自然和社会双重属性的空间系统，其应该是包含水、水中悬浮物、溶解物、水生生物和底泥的综合体。

水环境是由水环境要素（水环境基质）（water environmental elements）组成的。根据（GB/T 50095—98）对水环境要素的定义，其是由构成水环

境整体的各个独立的、性质不同的而又服从整体演化规律的基本物质组成的。以此来看，水环境要素应该包含水体、流量及流态、水循环空间、下垫面及岸坡周边以及它们的组合方式、水体污染相对应的水体质量等。

因此，研究水域纳污能力就应该包含水环境所有要素，并在水环境系统变化的物理、化学和生物过程的基础上开展有关工作。考虑到黄河兰州段水资源主要供水对象为农业、城市生活和工业等，多在取水后采用工程设施进行水沙分离，以“清水”供给用户，况且该河段水体含沙量相对较低，因而重点研究水相中典型污染物的纳污能力具有重要的实际意义。

(2) 水域纳污能力概念 基于上述对狭义水环境承载（能）力和水环境概念的理解，研究认为，黄河兰州段典型污染物（多环芳烃和壬基酚类物质）水域纳污能力指：为维持黄河兰州段水域水资源可持续利用、水生态良性维持的需要，重点保障饮用水安全、与人群健康的需要，黄河兰州段水域（包含水相、悬浮物相和沉积物相）在一定时段内主观能够承纳典型污染物的最大量。

考虑到水环境、水资源保护管理的实际需要，黄河兰州段典型污染物水域纳污能力是指：在设计水量（主要是径流量）条件下，按照确定的典型污染物水质保护目标、河段上游来水典型污染物浓度，以及现有入河排污口分布情况，以典型污染物在黄河兰州段特定环境系统内的结构、功能以及物理、化学和生物学作用为基础，计算出的水功能区在一定时段内的最大允许容纳的典型污染物量。

(3) 承纳水平概念 “水平”，在现代汉语词典中解释为“业务、生产、生活等各方面所达到的程度”，是一个带有评价意味的概念。因此，研究认为“承纳水平”同水资源开发利用程度概念一样，强调的是资源开发利用程度。如国际上对水资源利用程度及用水问题的认识，用水消耗量占水资源总量比例达到 5%~10% 时，个别月份可能出现用水紧张局面，达到 10%~20% 时，将会出现周期性用水紧张局面，达到 20%~40% 时，将会面临持续性缺水，大于 40% 时，将会出现严重水荒，见表 8.2。

表 8.2 国际上对水资源利用程度及用水问题的认识

紧 张 程 度	用水消耗量占水资源总量比例/%	水 问 题
用水紧张	5~10	个别月份可能出现用水紧张
用水中度紧张	10~20	出现周期性用水紧张
用水中高度紧张	20~40	经受持续性缺水
用水高度紧张	>40	出现严重水荒

基于上述对承纳水平概念的理解,研究认为黄河兰州段典型污染物承纳水平为:判定黄河兰州段典型污染物水域纳污能力使用程度的指标,表现的是水域纳污能力资源被开发利用的程度,是已被过度开发利用或尚有开发利用的可能。由于水环境遭受污染后极不易恢复,因此,必须将黄河兰州段典型污染物承纳水平控制在一定程度之内,方能实现水资源的可持续利用和生态系统的良性维持。

8.2.2.3 水域纳污能力影响因子分析

根据以上笔者所界定的水域纳污能力概念,研究认为水域纳污能力影响因子可包含影响纳污能力的内涵因子和影响纳污能力的水环境要素。

(1) 影响纳污能力的内涵因子分析 影响纳污能力的内涵因子应该包括:

- ① 人们对环境的认识和要求水平;
- ② 环境技术发展水平;
- ③ 社会经济发展水平;
- ④ 环境保护和水资源保护政策、法规等管理水平。

前面在分析水环境承载(能)力、水环境容量、水域纳污能力等概念时已仔细探讨过上述内涵因子,在这里不再赘述。

(2) 影响纳污能力的水环境要素分析 总体来说,影响纳污能力的因素主要有以下几个方面。

① 设计径流量 一般枯水期纳污能力相对小一些,丰、平水期水量充足则纳污能力相对大一些。

② 水环境质量标准 水环境质量标准取决于国家的环境政策、地区的环境要求、经济财政能力、环境科学和技术水平。我国已经颁布了《地表水环境质量标准》、《生活饮用水标准》、《渔业水质标准》、《海洋水质标准》等。由于本次所研究的多环芳烃类物质在我国现有标准中没有明确要求,因此拟通过类比国外相关生态风险研究成果和有关标准确定本次水环境承载(能)力计算标准值。

③ 河段上游来水背景值 背景值高,环境容量则小,反之则大。在上游受到污染情况下,可采用上游水环境、水资源保护管理单元要求的水质目标值。

④ 污染物自净降解规律 污染物自净降解速率越快,水环境承载(能)力越大,反之则小。

⑤ 排污点的位置和方式 当排污点分布均匀时,水环境容量相对大些;若排污点集中,则水体的环境容量相应减小。

8.2.2.4 纳污能力特性分析

(1) 资源性 自然资源指为满足人类的生产和生活需要可被利用的一切自然物质和能量。由于水体具有降解水中污染物的动能、化学能和生物能,这些“能”源均可被人们所利用。因此,水环境承载(能)力是一种自然资源。

(2) 社会属性 前面提到水环境承载(能)力是一项人类自我设定的限制自我主观活动强度的阈值,受到人们对环境的认识和要求水平、环境技术发展水平、社会经济发展水平、环境保护和水资源保护政策、法规等管理水平诸多因素的影响,带有一定的人类主观色彩,因此具有一定的社会属性。

(3) 动态性 主要体现在两个方面。前面已谈到,一方面随着社会发展程度逐步提高的影响,水环境承载(能)力呈下降趋势;另一方面水环境承载(能)力受水资源变化的影响,具有一定的随机性。

(4) 地区性 水环境承载(能)力是与具体的水环境相挂钩的,在不同地区不同的水文、气象条件下,不同地带的水体对污染物有着不同的物理、化学和生物自净能力,因而决定了水环境承载(能)力具有明显的地区性特征。

(5) 极限性 谈到承载力就应该具有极限性。由于水环境承载(能)力的恢复与更新,主要依靠自然力,其人工可调性较弱,因此其是可以被耗尽的。

(6) 不确定性 水环境承载力涉及“自然-社会-经济-环境”这一复杂的巨大系统,大系统内部的结构因素之间的影响决定其具有不确定性。

(7) 可控制性 人类可通过陆地植被等自然生态系统的修复、水环境治理、水利工程的调节等工程措施,对水环境承载(能)力进行调控。

(8) 不具加和性 水环境承载(能)力的不具加和性是和地区性紧密联系在一起,某一个管理单元的水环境承载(能)力必须换算为同一管理单元后才能被另外一个管理单元利用。

(9) 对象性 狭义水环境承载(能)力其限制的直接对象是向水体输污的污染源,因此,只有针对一定管理对象的水环境承载(能)力才具有实际管理意义。某些学者所提出的“环境容量为某一断面的环境容量”的概念,本身没有问题,但只有在断面环境容量还原为控制对象的狭义水环境承载(能)力之后才能实际操作应用。

8.2.3 黄河兰州段水域承纳水平特性分析

8.2.3.1 时间分布差异明显

(1) 年际变化大 从黄河兰州断面多年实测径流量来看,最大年径流量

一般为最小年径流量的 3 倍以上，而且随着黄河上游水资源开发利用程度逐渐提高，工农业生产和生活用水的日益增加，黄河兰州断面实测年径流量呈现衰减趋势。1950～1986 年、1987～1997 年平均实测年径流量分别为 334.9 亿立方米和 269.4 亿立方米，1987～1997 年与 1950～1986 年相比减少了近 20%。另外，从多年的实测资料分析得知，黄河不仅存在连续枯水时段，而且还存在枯水时段持续时间长的特点，如在 1922～1932 年、1990～1997 年有长达 11 年和 8 年的枯水段。水量变化大，表明黄河水环境承载能力很不稳定，而水量的减少必然会带来黄河水环境承载能力的下降，连续枯水时段的存在又使黄河水环境承载能力持续走低。近年来经济的快速发展和城市化进程的加快，黄河流域废污水排放量呈与日俱增之势，其表现是水环境的压力越来越大，多数河段常年超负荷运行，水污染恶化情况得不到有效扼制。

(2) 年内分配集中 实测水资源量年内分配不均，年内逐月实测水资源量差别较大，汛期 4 个月可占年实测水资源总量的一半以上，与此相应的黄河水环境承载能力也存在同样的规律，即汛期显著高于非汛期。在黄河流域接纳废污水量基本稳定的情况下，汛期水环境质量明显优于非汛期。

(3) 受水温影响较大 由于黄河兰州段的水温变化主要来自于太阳辐射量的变化，受日照时间影响，水温年内变化幅度较大，由此而影响该段水域纳污能力年内分配状况。黄河兰州断面多年平均水温见表 8.3。

表 8.3 黄河兰州断面多年平均水温

月 份	多年平均水温/℃	月 份	多年平均水温/℃
1 月	3.6	7 月	17.9
2 月	2.6	8 月	19.1
3 月	4.1	9 月	17.6
4 月	7.5	10 月	14.6
5 月	10.6	11 月	11.4
6 月	15.1	12 月	6.2

8.2.3.2 可调节性较强

黄河兰州段以上有龙羊峡、刘家峡、盐锅峡、八盘峡等水利枢纽，河段内有小峡工程，水利工程情况详见表 8.4。其中龙羊峡、刘家峡水利枢纽具有水资源多年和年内调节功能。

1986 年 10 月龙羊峡水库下闸蓄水后，与刘家峡水库联合调度运用，使

表 8.4 黄河兰州段及其以上水利工程基本情况调查

序号	水库名称	集水面积 /km ²	最大坝高/m	总库容 /(10 ⁸ m ³)	多年平均流量 /(m ³ /s)	装机数 /台	总装机 /10 ⁴ kW	年发电量 /(10 ⁸ kW·h)	功 能
1	龙羊峡	131420	178	276.3	650	4	128	59.4	发电为主兼顾防洪和灌溉等
2	李家峡	136743	165	16.5	664	5	200	59	发电为主兼顾灌溉
3	刘家峡	181766	147	57	877	5	116	55.8	发电、防洪、灌溉、防凌和供水、养殖
4	盐锅峡	182704	57.2	2.2	823	9	40.2	21.7	发电为主兼顾灌溉
5	八盘峡	215851	33.0	0.49	1000	5	18	9.5	发电为主兼顾城市供水和灌溉等
6	大峡	227798		0.9	1037	4	30	14.7	发电为主兼顾灌溉

黄河兰州站径流的年内分配发生了明显的变化，汛期径流量大幅下降，非汛期明显增加，兰州站汛期实测径流量占全年的比例由 1950～1986 年的 56.7%下降为 1987～1997 年的 41.8%，出现了所谓的“丰水期不丰，枯水期不枯”现象。这在一定程度上缓解了黄河兰州段年内径流过于集中的现象，仅从这个角度来考虑，对改善非汛期水环境质量是非常有利的。但也应看到，由于实测年径流呈现衰减趋势，有可能导致年内各水期水环境承载能力均有所下降。

8.2.3.3 应用受外界条件制约

黄河兰州段穿行于峡谷与川地之间，从八盘峡大坝至什川吊桥河段长 88km。其中柴家峡与桑园峡约 30km 的河段，由于两岸为石质中低山和黄土低山丘陵地形，基本无人口和工矿企业存在，水资源开发利用率较低，部分功能区没有排污，这部分水域纳污能力暂时无法被利用。另外，八盘峡大坝至西柳沟近 23km 的河段为兰州市城市集中饮用水水源地，原则上不能进行大规模的开发利用活动；西柳沟至青白石近 36km 的河段是兰州市沿河重要景观带，是兰州市民重要的休闲和旅游场所，被划定为兰州工业景观用水区，按照景观用水区的有关要求，向水域排污是受限制的人类活动。总的来看，兰州市排污主要集中在青白石至包兰桥近 6km 的兰州排污控制区，这与实际入黄排污口调查结果是基本一致的。

8.3 水域纳污能力计算及评价

8.3.1 研究河段水质保护目标分析

8.3.1.1 饮用水水源地保护目标调查

黄河横穿兰州市区，是兰州市生活、工业的唯一水源，也是兰州市人民休闲娱乐的重要场所，沿岸建有滨河公园、白塔公园等。据调查，目前黄河干流八盘峡至什川吊桥河段分布大小小取水口 85 个，主要分布于兰州市从西柳沟至雁滩的城区河段，与生活有关的重要取水口 11 个，农业取水口 54 个，其他 19 个，年取水量 4.19 亿立方米。与生活有关的重要取水口包括兰州自来水公司、东风化学工厂、兰州日化厂、铁路局取水口、兽医生物药品厂、兰州制药厂、生物药品研究所、兰州化工研究院、九州开发公司、兰州二热、兰州钢厂等取水口。其中，兰州自来水公司取水口位于兰州市上游西固区下段，是兰州市目前最大、最主要和最重要的城市生活饮用水供水水源，根据《兰州市城市生活饮用水水源和污染防治办法》（1997 年 7 月 30 日第八届人大常委会第二十八次会议批准），黄河从西固区梁家湾起至兰州市自来水总公司一水厂排泥沟下游 50m 处水域和两岸各宽 1km 的陆域，兰州市自来水总公司一水厂至二水厂自流沟边线两侧各宽 25m 的陆域为城市生活饮用水源一级保护区；在一级保护区内禁止新建、扩建与供水设施、防护水源无关的建设项目和设置排污口，禁止向水域排放污水，禁止停靠船只、不得设置与供水无关的码头，禁止设置油库、加油站，禁止放养禽畜和网箱养殖，禁止可能污染水体的旅游活动和其他活动。黄河兰州段水质保护目标见表 8.5。

表 8.5 黄河干流兰州段保护敏感目标

序号	取水口名称	取水口位置	距黄河源/km	取水用途	取水单位
1	兰州自来水公司	兰州西固/西柳沟	2091.5	生活/工业	兰州自来水总公司
2	东风化工厂	兰州城关/草场街	2117.0	生活/工业	东风化工厂
3	兰州日化厂	兰州城关/大沙沟	2118.0	生活/工业	兰州日化厂
4	铁路局取水口	兰州雁滩尖子	2122.3	生活/工业	兰州铁路局
5	兽医生物药品厂	兰州中心滩	2122.5	生活/工业	兽医生物药品厂
6	兰州制药厂	兰州中心滩	2122.5	生活/工业	兰州制药厂
7	生物药品研究所	兰州中心滩	2123.0	生活/工业	生物药品研究所
8	兰州化工研究院	兰州中心滩	2123.0	生活/工业	兰州化工研究院
9	九州开发公司	兰州中心滩	2123.0	生活/工业	九州开发公司
10	兰州二热	兰州雁滩/北面滩	2127.1	生活/工业	兰州二热
11	兰州钢厂	兰州东岗	2131.2	生活/工业	兰州钢厂

8.3.1.2 水功能区概况

根据《中国水功能区划》(试行),黄河干流兰州河段属于黄河甘肃开发利用区,共划分有4个二级水功能区,黄河干流兰州河段及其附近河段水功能区划成果见表8.6。

表 8.6 黄河干流兰州河段水功能区划一览表

一级功能区名称	二级功能区名称	起始断面	终止断面	代表断面	长度/km	水质目标
黄河甘肃开发利用区	兰州饮用工业用水区	八盘峡大坝	西柳沟	新城桥	23.1	Ⅱ
	兰州工业景观用水区	西柳沟	青白石	兰州	35.5	Ⅲ
	兰州排污控制区	青白石	包兰桥	包兰桥	5.8	
	兰州过渡区	包兰桥	什川吊桥	(什川)	23.6	Ⅲ

(1) 黄河兰州饮用工业用水区 从八盘峡大坝到西柳沟入黄口,河长23.1km。兰州市自来水公司黄河供水工程取水口位于该河段(西固区最西端)的西柳沟。兰州维尼纶厂、兰州煤制气厂的6个排污口在新城桥上游排污入河,水质目标Ⅱ类。

(2) 黄河兰州工业景观用水区 黄河横贯兰州市区,随着兰州市城市环境综合整治,对黄河河岸进行了硬化、美化,沿黄河建设了滨河公园,是人们休息、娱乐、游览观光的重要场所。从西柳沟入黄口到青白石,河长35.5km。该河段主要是部分企业的工业用水和城市绿化用水等,自来水公司(三、四水厂)在滩地抽取少量地下水(占全市供水总量的10%左右)作为城市供水。黄河不仅是兰州市的主要供水水源,也是兰州市的纳污水体,市区的废污水除部分进入兰州市城市污水处理厂外,其余大部分直接排入黄河,对黄河水质产生一定影响,根据兰州市有关规划和水功能区管理需要,本功能区入河排污口应下移至排污控制区。水质目标Ⅲ类。

(3) 黄河兰州排污控制区 从青白石到包兰铁路桥,河长5.8km。河段内集中了油污干管、兰州钢厂、皮革厂、雁儿湾污水处理厂等4个较大排污口。

(4) 黄河兰州过渡区 从包兰铁路桥到什川吊桥,河长23.6km。榆中县在该河段有青城、三角城、和平3个较大的提灌站。该河段内没有直接入黄排污口,只有支流宛川河汇入,水质主要受上游来水和支流水质影响。水质目标Ⅲ类。

8.3.1.3 河流典型污染物水质保护指标调查分析

(1) 国内外典型污染物饮用水水质标准及生态风险承受指标

① 多环芳烃 各国及世界卫生组织均有较为完善的饮用水水质规定, 严格限制多环芳烃的浓度。其中欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC) 列出苯并 [*a*] 芘最高允许质量浓度 $0.01\mu\text{g/L}$, 苯并 [*b*] 荧蒽、苯并 [*k*] 荧蒽、茚并 [*1,2,3-c,d*] 芘和苯并 [*g,h,i*] 芘的总质量浓度最高限值 $0.10\mu\text{g/L}$ 。美国已公布地下水中 PAHs 的致癌浓度在 $0.2\sim 6.9\text{ng/L}$ 范围内。

我国标准规定生活饮用水苯并 [*a*] 芘不得超过 $0.01\mu\text{g/L}$, 地面水不超过 $0.0028\mu\text{g/L}$, 废水不超过 $30\mu\text{g/L}$ 。我国现行的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85) 是我国唯一对饮用水水质进行管理的法规, 它参考了世界卫生组织《饮用水水质准则》和美国《一级饮水水质规定》及《二级饮水水质规定》编制而成, 水质指标定为 35 项。1992 年颁布的中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划, 参照欧共体饮水指令 [98/83/EC], 结合中国首先控制污染物, 增加 53 个项目, 水质目标限定多环芳烃总量 (包括萘、荧蒽、苯并 [*b*] 荧蒽、苯并 [*k*] 荧蒽、苯并 [*a*] 芘、茚并 [*1,2,3-c,d*] 芘和苯并 [*g,h,i*] 芘) 最高允许质量浓度为 $0.2\mu\text{g/L}$ 。由于经济和工农业的迅速发展, 化学物质对水的污染愈来愈严重, 因此在符合国情的前提下, 尽量与世界接轨, 我国卫生部与建设部分别于 2001 年 6 月和 2005 年 6 月发布《生活饮用水卫生规范》与《城市供水水质标准》, 它们以 GB 5749—85 为基础, 以世界卫生组织的《饮用水水质准则》(1993 年版和 1998 年补充卷) 为主要依据, 同时参考了美国、日本、欧共体等国家和地区的饮水水质标准, 检测指标分别增至 96 项和 101 项, 其中大量增加了有机物、农药、消毒剂及副产物等非非常规项目。2006 年 6 月份新的《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006 已经进入报批阶段, 它将取代 GB 5749—85, 新的《生活饮用水卫生标准》中, 多环芳烃 (总量) 的生活饮用水水质参考指标及限值为 0.002mg/L 。

表 8.7 具体比较了各国饮用水水质标准对 PAHs 的规定。可以看出, 各国对多环芳烃及苯并 [*a*] 芘的限量标准各有不同, 基本上多环芳烃的限值在 $0.1\sim 0.2\mu\text{g/L}$ 范围内, 苯并 [*a*] 芘的限值在 $0.01\sim 0.7\mu\text{g/L}$ 范围内。由于水体中 PAHs 污染可导致鱼类及贝类的富集, 进而影响食用者的身体健康, 国际生物学组织或国家因此制定了评价水生生物暴露于水体的安全食用标准, 见表 8.8。将黄河兰州段水中各种 PAHs 的含量与表 8.8 相比发现, 个别组分如蒽、苯并 [*a*] 芘的含量已超过生态毒理评价标准, 分别超过范围上限 2.28 倍、2.48 倍。

② 壬基酚 壬基酚聚氧乙烯醚及壬基酚在内分泌干扰方面作用明显, 存在面广、存在量大。大量的野外研究表明, NP 通过类雌激素作用影响野

表 8.7 各国饮用水水质标准中多环芳烃的限值/(μg/L)

标 准		多环芳烃	苯并[a]芘	苯并[3,4] 荧蒽	总苯并芘及 苯并荧蒽
世界卫生组织《饮用水卫生准则》WHO			0.7 ^①		
美国现行应用水水质标准(2001 年)			0.2 ^②		
欧盟饮用水水质指令(98/83/EC)		0.10 ^③	0.01		
以 欧 盟 EC 为基础的标准	英国供水(水质)规则 2000(英格兰和威尔士) ^④	0.10 ^⑤	0.01		
	法国生活饮用水水质标准(95-368) ^⑥	0.2 ^⑥		0.01	<0.2
	德国饮用水水质标准(BGBl. I, S. 2613)(1990 年) ^⑧	0.2 ^⑨			
中华人民共和国城镇建设行业标准饮用净水水质标准 CJ 94—1999			0.01		
中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划水质目标(一类水司)		0.2 ^⑩	0.01		
深圳特区管道优质饮用水安全技术规范		0.1 ^⑪			
中华人民共和国地表水环境质量标准 GB 3838—2002 集中式生活饮用水地表水源地限值			0.0028		

① 过量致险值为 10⁻⁵。对于被认为有致癌性的物质，该指导值为致癌危险率为 10⁻⁵时其在饮用水中的浓度（即每 100000 人中，连续 70 年饮用含浓度为该指导值的该物质的饮用水，有一人致癌）。该值在 1984 年第一版中为 0.01μg/L，后来的 1993 年公布的第二版及 1998 年修订中皆为 0.7μg/L。

② MCL：即最大污染物浓度——公共供水系统的用户水中污染物的最大允许浓度，是强制执行标准。

③ 指的是 4 种化合物总浓度，具体包括：苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [g,h,i] 芘、茚并 [1,2,3-c,d] 芘。

④ 取样点为用户水嘴。

⑤ 其所指化合物为：苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [g,h,i] 芘、茚并 [1,2,3-c,d] 芘。此指标值是指在检测过程中被检测出并计数的各化合物的总浓度。

⑥ 共六种。

⑦ 是根据 1995 年 6 月生效的法国《1989 年 1 月 3 日法令第 89-3 号修正案》而整理的。该修正案是通过《1990 年 4 月 10 日法令第 90-330 号》、《1991 年 3 月 7 号法令第 91-257 号》和《1995 年 4 月 5 号法令第 95-363 号》而修订的。法国到目前为止并无国家强制性的 DBP 标准，而是采用欧盟指令为标准。该行所列的皆为指导标准。

⑧ 极限值。

⑨ 指的是荧蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [g,h,i] 芘、茚并 [1,2,3-c,d] 芘。极限值总计 0.0002mg/L，允许误差 0.0004mg/L。

⑩ 指标值取自 EC 和前苏联，多环芳烃总量中包括苯并 [a] 芘。

⑪ 总量，具体包含项目参照中国城镇供水规划 2000 年Ⅰ类水质标准。

表 8.8 国际生物学组织或国家制定的评价水生生物暴露于水体的安全使用标准

PAHs /(μg/L)	爱尔兰	加拿大	奥斯罗和巴黎委员会	本研究
	最大允许浓度	水质量评价标准	生态毒理评价标准	
苯并[a]芘	0.1	0.008	0.01~0.1	0.228
蒽		0.12	0.005~0.05	0.124
荧蒽	0.5		0.005~0.5	0.29
萘		11.0	1.0~10.0	0.33
菲	2.0	0.8		

生动物的繁殖发育与个体健康。由于壬基酚是壬基酚聚氧乙烯醚在水环境中的一个重要的降解产物，且能在环境中累积、较难降解，为保护水生生态系统中的各级生物及人类健康免受其侵害，保证水生生态系统中的生物多样性，因此必须对壬基酚聚氧乙烯醚进入水环境后的风险性加以关注。但是目前，各国尚未有关于壬基酚在水环境中含量的规定或标准。关于壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物对各生物的毒性，总的来说，NP 对鱼体的急性毒性浓度为 17~3000μg/L，无脊椎动物为 20~3000μg/L，藻类为 27~2500μg/L。一些研究者发现，水中 NP 浓度达 10μg/L 时就会发生虹鳟的生殖异常，有人据此按 1/10 的安全系数计算，建议以 1μg/L 作为环境标准。在定量试验的基础上，日本环境省、欧盟委员会、加拿大环保局规定 NP 对鱼体的影响浓度为 10μg/L，无影响浓度为 1μg/L。而世界各国的许多水体将会超过或接近这一数值，本研究兰州段 12 个采样点位 7 月及 11 月份 NP 浓度均在此环境安全推荐值以下。

(2) 悬浮物相、沉积物相浓度限值的测算

① 吸附分配理论基础 有毒有机物排入水环境后，经过一定的时间，在土壤有机质、水生生物脂肪以及植物有机质中达到溶解平衡状态，在一定条件下有毒有机物在固相有机质中和水相中的浓度之比为一常数，环境科学家们把这个常数称为有毒有机物的分配系数，而把有毒有机物在固相有机质中和水相中相互扩散的动态平衡过程，称为分配过程。

从热力学角度出发，在一定温度和压力下，单分子物质在两个互不相溶的体系中分配达到平衡时，它进入两相的化学势相等，即：

$$\mu_0 = \mu_w$$

或

$$\mu_0 + RT\ln(\mu_0 \gamma_0) = \mu_w + RT\ln(X_w r_w) \tag{8-1}$$

当液态溶质的标准状态选定为纯物质，固态溶质的标准状态选定为其过

冷液体的外推值时, $\mu_0 = \mu_w$, 此时式(8-1) 可变为:

$$X_0 \gamma_0 = X_w \gamma_w \quad (8-2)$$

以上两式中, μ_0 、 X_0 、 γ_0 为固相有机质中有机化合物的化学势、摩尔分数、活度系数; μ_w 、 X_w 、 γ_w 为液相中 (即水相中) 有机化合物的化学势、摩尔分数、活度系数。

由于化合物的摩尔分数可以用它的摩尔体积和摩尔浓度来表示, 式(8-2) 变为:

$$c_0 V_0 \gamma_0 = c_w V_w \gamma_w \quad (8-3)$$

式中, c_0 、 V_0 和 c_w 、 V_w 分别表示有机化合物在固相有机质中和水相中的摩尔浓度 (mol/L) 和摩尔体积 (L)。

有机化合物在悬浮颗粒物 (或沉积物)-水中的分配系数通常用下式来表示:

$$K_d = c_0 / c_w \quad (8-4)$$

式中, K_d 为有机化合物在固相和水相中的分配系数。

将式(8-3) 代入式(8-4) 中可得:

$$K_d = c_0 / c_w = \frac{\gamma_w}{\gamma_0} \times \frac{V_w}{V_0} \quad (8-5)$$

一般情况下, 如果已知 γ_0 、 γ_w 和 V_0 、 V_w , 由式(8-5) 可以计算出 K_d 的值, 但是在环境研究中, 固相有机质的摩尔体积既不是常数, 又不能精确确定, 很难用公式计算出来, 所以本课题通过测定一系列有机物在两相中的浓度值而求得。

② 分配系数计算 参考“泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制”一书中测定分配系数的实验方法及利用课题测定的不同批次的数据进行计算。

a. 多环芳烃 2006 年 6 月新的《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006 规定多环芳烃 (总量) 的生活饮用水水质参考指标及限值为 0.002mg/L。因此, 对于纳污能力可以给出底泥和悬浮颗粒物中多环芳烃总的浓度限值, 分配系数为综合分配系数。采用南开大学实测数据各个采样点各相浓度比值的平均值求得。

利用 2003 年 11 月所测数据 (水相浓度为 $\mu\text{g/L}$; 悬浮颗粒物和沉积物中为 $\mu\text{g/kg}$) 求得:

$$K_d (\text{悬浮颗粒物/水}) = 3993; K_d (\text{沉积物/水}) = 395$$

利用 2004 年 11 月所测数据求得:

$K_d(\text{悬浮颗粒物/水})=2663; K_d(\text{沉积物/水})=393$

两次再平均算得最终的多环芳烃分配系数为：

$K_d(\text{悬浮颗粒物/水})=3328; K_d(\text{沉积物/水})=394$

b. 壬基酚 按照巴黎委员会生态毒理评价标准及壬基酚对鱼体的无影响浓度取水体中的浓度为 $1\mu\text{g/L}$ ，根据上面的计算方法及 2003 年 11 月的数据可以求得：

$K_d(\text{悬浮颗粒物/水})=856; K_d(\text{沉积物/水})=141$

③ 各相浓度限值的测算

a. 多环芳烃 据此分配系数值、水环境中的浓度限值及公式(8-5) 分别求得悬浮颗粒物及沉积物中多环芳烃的浓度限值为 6.656mg/kg 和 0.788mg/kg 。

b. 壬基酚 将两值及水体中壬基酚浓度代入公式(8-5) 可得悬浮颗粒物及沉积物中壬基酚的浓度最大分别为 0.856mg/kg 和 0.141mg/kg 。

(3) 河流典型污染物水质保护指标 综上所述，本研究中多环芳烃（总量）、苯并[a] 芘、壬基酚在水中的环境推荐安全值（详见表 8.9）分别按照新的《生活饮用水卫生标准》、奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准及 NP 对鱼体的无影响浓度取为 $2\mu\text{g/L}$ 、 $0.1\mu\text{g/L}$ 、 $1\mu\text{g/L}$ ；悬浮颗粒物及沉积物中多环芳烃的浓度限值为 6.656mg/kg 和 0.788mg/kg ；悬浮颗粒物及沉积物中壬基酚的浓度最大分别为 0.856mg/kg 和 0.141mg/kg 。

表 8.9 推荐环境安全限值/ $(\mu\text{g/L})$

PAHs	环境安全限值	依 据	备 注
萘			
二氢萘			
芴			
芘			
蒽			
二苯并[a,h]蒽			
苯并[a]蒽	0.2	爱尔兰最大允许浓度	
萘	1.0~10.0	奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准	
菲	2.0	爱尔兰最大允许浓度	
蒽	0.005~0.05	奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准	

续表

PAHs	环境安全限值	依 据	备 注
荧蒽	0.005~0.5	奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准	2——依据新的《生活饮用水卫生标准》此六种 PAH 之和
苯并[<i>b</i>]荧蒽			
苯并[<i>k</i>]荧蒽	0.1	爱尔兰最大允许浓度	
苯并[<i>a</i>]芘	0.1	奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准的上限	
茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘			
苯并[<i>g,h,i</i>]芘	0.02	爱尔兰最大允许浓度	5.205~14.25
总 PAHs——上述各项之和	3.43~12.97		

8.3.2 计算思路及方法

8.3.2.1 总体思路

以黄河兰州段水环境作为研究对象，挑选一局部水域对多环芳烃和壬基酚类物质进行物质平衡分析：

- ① 该水域内入流两类物质包括上游水体带入的 W_1 ，排污口汇入 $q_i c_i$ ，大气沉降 W_3 ；
- ② 该水域内出流两类物质包括下游水体流出 W_2 ，大气挥发 W'_3 取水口引出 $q'_i c'_i$ ；
- ③ 汇入该水域的两类物质在水体内存在悬浮物中吸附与解析过程，沉积物与悬浮物的沉积再悬浮过程，水相、悬浮物、沉积物等三相中两类物质的生物降解过程。

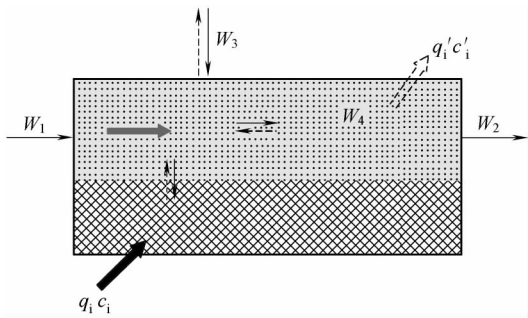


图 8.3 黄河兰州段典型污染物水体迁移转化模型示意图

沉积物与悬浮物的沉积再悬浮过程，水相、悬浮物、沉积物等三相中两类物质的生物降解过程。

黄河兰州段典型污染物水体迁移转化模型示意图 8.3。

河流水环境是一个复杂的大系统，污染物进入河流后，化学行为极为复杂，除自身的迁移转化外，还受到河流水文、水力学等多因素的影响，随机性极大。因此，要定量准确地计算确定河流水域纳污能力并非易事。

水域纳污能力主要用于水资源的保护管理，鉴于此，为更好地服务于水

资源的日常管理,使水域纳污能力研究成果在实际中具有更广泛的应用价值和较强的操作性,在研究确定黄河兰州段多环芳烃和壬基酚类物质水域纳污能力时,研究假设:

① 水相、悬浮物相、沉积物相和大气中多环芳烃和壬基酚类物质达到分配平衡,不再发生变化;

② 水环境中水相、悬浮物相、沉积物相中多环芳烃和壬基酚类物质达到分配平衡后,三相中两类物质的生物化学降解问题可以考虑忽略不计;

③ 一定时段内,黄河兰州段水流条件稳定,不随时间发生变化;

④ 考虑到多环芳烃类物质在黄河兰州段水环境中以3环、4环的PAHs等几种主要形式出现,壬基酚类物质以NP、NP1EO、NP2EO等几种主要形式出现,因此,研究认为可以以多环芳烃和壬基酚类物质总量来进行两类物质纳污能力的计算确定。

根据以上假设,以及黄河兰州段水域纳污能力定义,则有:

$$W = \sum_{n=1}^3 W_i \quad (8-6)$$

$$W_i = \sum_{n=1}^{16} W_{ij} \quad (8-7)$$

式中 W ——水域纳污能力,包括水相、悬浮物相和沉积物相;

W_1 ——水相纳污能力;

W_2 ——悬浮物相纳污能力;

W_3 ——沉积物相纳污能力;

W_{ij} ——各相中多环芳烃和壬基酚类物质纳污能力。

8.3.2.2 水相

张玉清认为水环境容量由稀释容量与自净容量两部分组成,分别反映污染物在水环境中迁移转化的物理稀释与自然净化过程的作用。只要有稀释水量,应存在稀释容量;只要有综合衰减系数,就存在自净容量。通常稀释容量大于自净容量,在径污比大于10~20倍的水体,可仅计算稀释容量。自净容量中设计流量的作用大于综合衰减系数,利用常规监测资料估算综合衰减系数,相当于加乘安全系数的处理方法,精度能满足管理要求。

根据方子云对水环境容量的认识,认为其基本方程式如下:

$$W = (c_n - c_0)Q + K \frac{X}{U} c_n Q \quad (8-8)$$

式中 W ——水环境容量;

c_n ——水资源质量标准;

- c_0 ——水域中污染物的自然背景值；
- X ——水域长度；
- Q ——来水量；
- U ——平均流速；
- K ——污染物综合降解系数。

根据黄河兰州段入河排污口及黄河兰州断面多年平均实测径流量（1990～2000 年）成果，见表 8.10。

表 8.10 黄河干流兰州河段径污比统计

年份	排污口废污水量/(10 ⁴ m ³ /a)	多年平均实测径流量/(10 ⁴ m ³ /a)	径污比
1993		298310	
1998	29363		10.2
2003	28406		10.5

考虑到多环芳烃（PAHs）惰性较强，性质稳定，壬基酚（NP）和壬基酚聚氧乙烯醚（NP_nEOs）较难降解，能够长时间滞留于水体中，加之两类物质在水体中处于 10⁻⁹ 级、含量极低，水环境中两类物质生物化学降解部分相比较于没有生物化学降解部分可以忽略不计。因此，在进行两类物质水域承纳水平研究时，研究认为可以不考虑两类物质在水相、悬浮物相和沉积物相的生物化学降解作用。则有：

$$W_1 = (c_n - c_0)Q$$

考虑到多环芳烃和壬基酚类物质在水环境中广泛存在主要是由于人工合成而造成的，可以近似认为天然水体中基本不含有多环芳烃和壬基酚类物质，即 $c_0 \approx 0$ ，可推得：

$$W_1 = c_n Q \tag{8-9}$$

8.3.2.3 悬浮物相

同理可有悬浮物中多环芳烃和壬基酚类物质纳污能力为：

$$W_2 = c_n V c_{SS} \tag{8-10}$$

- 式中 W_2 ——水环境容量；
- c_n ——悬浮物相中典型污染物浓度；
- V ——水域水体体积；
- c_{SS} ——悬浮物浓度。

8.3.2.4 沉积物相

同理可有沉积物中多环芳烃和壬基酚类物质纳污能力为：

$$W_3 = c_n \rho V \tag{8-11}$$

式中 W_3 ——水环境容量；
 c_n ——沉积物相中典型污染物浓度；
 ρ ——沉积物密度；
 V ——沉积物相体积。

8.3.3 河段典型水文代表年选择

8.3.3.1 典型水文代表年选择方法

在工程水文中，常采用按比例缩放代表年径流过程的方法，来确定设计年径流的时程分配。

(1) 代表年选择

① 根据设计标准，查年径流频率曲线，确定设计年径流量 W_p 或 $\overline{Q}_p$ 。为了检验工程在不同来水年份的运行情况，又常选出丰平枯 3 个月份（如频率 p 为 20%、50%、80% 或 p 为 25%、50%、75%）为代表年。对水资源综合利用工程，其中分项任务（城市供水、发电、灌溉等）设计标准各有不同，应选出相应各个分项任务设计标准的代表年。

② 在实测年径流资料 $W_{\text{实}}$ （或 $Q_{\text{实}}$ ）中，选出年径流量接近 W_p 或 $\overline{Q}_p$ 的年份。这种年份有时可能不止一个，可选出供水期径流较小的年份为代表年。

(2) 年径流时程分配计算 当代表年选定以后，统计出实测年径流 $W_{\text{实}}$ （或 $Q_{\text{实}}$ ），并求出设计年径流 W_p 或 $\overline{Q}_p$ 与实测年径流的比例系数 K 。

$$K = W_p / W$$

或
$$K = \overline{Q}_p / Q$$

用此系数遍乘代表年各月的实测径流过程，即得设计年径流的按月时程分配。

8.3.3.2 典型水文年选择

(1) 水文资料系列选取 经分析，黄河干流 1970~2000 年 31 年实测水文资料系列，涵盖了 20 世纪 70 年代以来的丰、平、枯水期，具有较好的代表性。干流主要水文站各时段实测年均径流量见表 8.11。

表 8.11 黄河兰州水文站各时期实测年均径流量/ 10^8 m^3

站名	1970~1979 年	1980~1986 年	1987~1998 年	1970~2000 年
兰州	317.9	354.3	264.8	304.7

1986 年 10 月，黄河龙羊峡水库下闸蓄水，按其调节性能，宜用该库投入运用以后的水文系列。但该系列较短，且 20 世纪 90 年代以来黄河处于枯水期，从兰州水文站不同系列 90% 保证率设计流量计算结果看，1989~1998 年

系列比 1970～1998 年系列明显偏小，若以短系列控制，代表性较差。

综合考虑社会经济发展和水资源保护的需要，选用 1970～1998 年实测水文资料系列进行设计流量计算。

(2) 保证率计算 利用“频率曲线分析系统 2004”(程序设计：吕红波)对黄河兰州断面 1970～2000 年水文系列资料进行 PⅢ 曲线分析，选取丰水年 ($p=25\%$)、平水年 ($p=50\%$)、枯水年 ($p=75\%$) 和特枯年 (90%、95%) 等五种保证率的典型年，用设计年径流进行同倍比放大，计算出黄河兰州断面设计年径流的年内分配成果。计算成果见表 8.12。

表 8.12 黄河兰州断面典型年选择

序 号	设计频率 P /%	年平均径流量 / 10^8m^3	典 型 年	
			年 份	年径流量/ 10^8m^3
1	25	342.633	1979	333.074592
2	50	292.964	1994	289.165248
3	75	253.089	1992	255.204864
4	90	225.107	1987	230.310432
5	95	211.815	1998	235.967872

利用比例系数 K 计算设计年径流的按月时程分配，分配结果见表 8.13。

表 8.13 各典型年水资源年内分配

月份	设计年径流月分配									
	25		50		75		90		95	
	径流量 / 10^8m^3	平均流量 / (m^3/s)	径流量 / 10^8m^3	平均流量 / (m^3/s)	径流量 / 10^8m^3	平均流量 / (m^3/s)	径流量 / 10^8m^3	平均流量 / (m^3/s)	径流量 / 10^8m^3	平均流量 / (m^3/s)
1	17.0	636	16.1	601	17.0	634	11.3	422	9.2	345
2	15.9	656	14.9	616	14.5	599	10.1	418	8.6	355
3	15.4	575	14.5	542	13.9	518	13.3	498	9.4	352
4	19.4	749	22.1	853	18.2	701	12.3	474	16.1	620
5	24.4	912	30.9	1154	31.2	1164	25.4	948	26.7	997
6	16.4	632	31.4	1213	26.1	1007	24.6	949	22.7	876
7	27.3	1018	32.1	1199	30.8	1148	24.9	930	21.4	799
8	72.5	2705	35.6	1329	24.6	918	28.8	1075	20.3	758
9	56.8	2191	28.0	1080	18.4	711	21.8	842	18.4	712
10	38.0	1420	24.5	916	20.6	769	21.9	816	22.2	830
11	23.7	915	23.5	905	21.8	841	18.1	698	20.8	803
12	15.8	592	19.3	719	16.1	601	12.6	471	15.9	593
合计	342.6		293.0		253.1		225.1		211.8	

8.3.4 水域纳污能力计算结果及评价

8.3.4.1 水相

黄河兰州段水相多环芳烃和壬基酚纳污能力计算结果见表 8.14。

表 8.14 各典型年水相纳污能力及年内分配

污 染 物	月 份 / (kg / 月)	水 相 纳 污 能 力				
		25	50	75	90	95
多 环 芳 烃	1	3406	3220	3396	2262	1847
	2	3175	2981	2897	2024	1720
	3	3080	2904	2777	2665	1883
	4	3882	4420	3633	2457	3212
	5	4888	6182	6238	5079	5339
	6	3274	6289	5220	4920	4543
	7	5455	6423	6152	4979	4280
	8	14493	7122	4920	5759	4059
	9	11359	5599	3687	4363	3689
	10	7605	4909	4121	4372	4449
	11	4741	4692	4357	3618	4164
	12	3169	3851	3222	2524	3178
	合 计 / (kg / a)	68527	58593	50618	45021	42363
壬 基 酚	1	1703	1610	1698	1131	923
	2	1588	1490	1448	1012	860
	3	1540	1452	1388	1333	942
	4	1941	2210	1816	1229	1606
	5	2444	3091	3119	2539	2670
	6	1637	3145	2610	2460	2272
	7	2728	3212	3076	2490	2140
	8	7246	3561	2460	2880	2030
	9	5679	2799	1843	2181	1844
	10	3802	2454	2060	2186	2224
	11	2370	2346	2179	1809	2082
	12	1584	1926	1611	1262	1589
	合 计 / (kg / a)	34263	29296	25309	22511	21182

8.3.4.2 悬浮物相

根据黄河兰州断面多年（2002～2005 年）悬浮物浓度监测结果，可得多年平均悬浮物浓度，见表 8.15。

表 8.15 黄河兰州断面多年平均悬浮物浓度/(kg/m³)

月 份	悬浮物浓度	月 份	悬浮物浓度
1 月	0.04	7 月	0.84
2 月	0.04	8 月	2.03
3 月	0.08	9 月	0.40
4 月	0.09	10 月	0.40
5 月	0.59	11 月	0.32
6 月	0.31	12 月	0.05

黄河兰州段悬浮物相多环芳烃和壬基酚纳污能力计算结果见表 8.16。

表 8.16 各典型年悬浮物相纳污能力及年内分配

污 染 物	月份/(kg/月)	悬 浮 物 相 纳 污 能 力				
		25	50	75	90	95
多环芳烃	1	434	410	432	288	235
	2	404	379	369	258	219
	3	392	370	353	339	240
	4	494	563	462	313	409
	5	622	787	794	646	680
	6	417	801	664	626	578
	7	694	818	783	634	545
	8	1845	907	626	733	517
	9	1446	713	469	555	470
	10	968	625	525	557	566
	11	603	597	555	461	530
	12	403	490	410	321	405
	合计/(kg/a)	8723	7459	6443	5731	5393

续表

污 染 物	月 份 / (kg / 月)	悬 浮 物 相 纳 污 能 力				
		25	50	75	90	95
壬 基 酚	1	56	53	56	37	30
	2	52	49	47	33	28
	3	50	48	45	44	31
	4	64	72	59	40	53
	5	80	101	102	83	87
	6	54	103	85	81	74
	7	89	105	101	82	70
	8	237	117	81	94	66
	9	186	92	60	71	60
	10	124	80	67	72	73
	11	78	77	71	59	68
	12	52	63	53	41	52
	合 计 / (kg / a)	1122	959	829	737	694

8.3.4.3 沉积物相

黄河兰州段水相多环芳烃和壬基酚纳污能力计算结果见表 8.17。

表 8.17 各典型年沉积物相纳污能力/kg

化 合 物	多 环 芳 烃	壬 基 酚
纳污能力	4013	718

8.3.4.4 计算结果分析

① 黄河兰州水资源较为丰沛，上游持续来水、来沙，多环芳烃和壬基酚类物质在水环境中水相、悬浮物相、沉积物相以及大气等之间相互迁移转化，构成互动状态。由于多环芳烃和壬基酚类物质一经沉积物吸附后较难从沉积物相解析出来，因此实际水环境中可利用的纳污能力主要是水相、悬浮物相纳污能力；另外，据有关资料表明，多环芳烃和壬基酚类物质仅可以从沉积物表层 5cm 厚度内解析出来，沉积物相能够利用的也仅只是这部分纳污能力。

② 目前兰州市入黄排污口主要分布在兰州饮用工业用水区、兰州工业景观用水区和兰州排污控制区内，从包兰桥至什川吊桥的兰州过渡区由于两

岸高山挺立无入黄排污口存在；同时，根据兰州市城市规划，集中了兰州大部分排污口的兰州工业景观用水区内排污口将进行改造调整，进入兰州排污控制区或者兰州市污水处理厂；另外，虽然目前西固区是兰州市石化工业的主要基地，但是由于兰州市主要在现状水质较好的兰州饮用工业用水区内集中取用生活用水，所以从保护集中式城市水源地角度来看，今后西固区也很难再在该水功能区内增设或者扩大入黄排污口。因此，实际可利用多环芳烃和壬基酚类物质的水域纳污能力主要为兰州工业景观用水区、兰州排污控制区等。

③ 同水资源一样，资源开发利用必有一定限度，超过了这个度，生态环境必然遭受一定程度损害，因此实际可利用的水域纳污能力不能为该项资源的全部，必须控制在一定开发程度之内。

④ 由于黄河是兰州市主要的城市供水水源，且目前我国没有制定专门针对工业点源的多环芳烃和壬基酚类物质的废污水和大气排放标准，因此如何合理利用水域纳污能力资源，制定合理的多环芳烃和壬基酚污染控制方案，是饮用水水源保护的关键。

8.4 典型污染物承纳水平

8.4.1 重点控制对象

根据源解析研究成果，本次开展了多环芳烃的源解析工作，因此承纳水平及总量控制方案也仅针对多环芳烃开展工作。黄河兰州段多环芳烃类物质主要来源于入黄排污口、大气降尘和高速公路尘（可以认为是一个大气源），但是从水污染控制角度来看，研究认为黄河兰州段多环芳烃类物质除开上述来源外，还包含有上游八盘峡下泄水流所带来的污染物质以及黄河兰州段内源（这个源从某种角度来看，实际上是其他几个源长期作用的结果）。

8.4.1.1 入黄排污口

（1）重点入黄排污口筛选 研究河段共有排污口 44 个，大部分排污口为常年不间断地向黄河中排放污水，包括工业污水和生活污水。排污口包括兰州维尼纶厂、兰州煤气厂、兰州 302 厂、兰州炼油总厂、热电厂、荧光厂、兰州钢厂、皮革厂、兰州中药厂、生物研究所、兰州铝厂等企业排放的工业废水，还有居民生活污水、医疗卫生、服务行业的污水，工业废水占较大比例。

分析多环芳烃的可能来源并了解企业的生产工艺，筛选纳入模型的污染源。其中，兰州化学工业公司排放的焦油废水；兰州钢厂、兰州煤制气厂将煤加热到高温进行燃烧，过程中将产生大量多环芳烃进入大气，通过干湿沉

降污染水体；兰州维尼纶厂采用电石乙炔法，此工艺不仅能耗大（煤），而且污染量也大；白银公司则主要为二氧化硫烟气的污染，兰州铝厂主要是含氟烟气。对于各个排污单位，在对其生产工序、工艺流程及污染废水废气进行分析后，筛选出表 8.18 所示的重点入黄排污口。

表 8.18 黄河兰州段多环芳烃类重点控制排污口一览表

序号	排 污 口 名 称	地 理 位 置	污 水 性 质				主要排污单位
			工业	生活	工业为主混合	生活为主混合	
1	兰州维尼纶厂 1#	兰州维尼纶厂后	√				兰州维尼纶厂
2	兰州维尼纶厂 2#	兰州维尼纶厂后	√				兰州维尼纶厂
3	兰州西固热电厂(304 厂)	钟家河桥下 2000m	√				
4	省委党校						
5	七里河桥排洪沟	七里河桥			√		七里河区居民
6	石碳沟	小西湖公园西侧				√	七里河区居民
7	中山桥	中山桥下 10m				√	生活污水
8	大沙沟	新大桥下 1km			√		兰州制药厂
9	油污干管	包兰桥上 1400m	√				兰化公司

(2) 入黄排污口污染物入河通量 重点入黄排污口典型污染物入黄通量见表 8.19。

表 8.19 重点入黄排污口多环芳烃入河通量/(kg/a)

项 目	兰维厂 排污口	西固热 电厂	省委 党校	七里河 排洪沟	石碳 沟	中山 桥	大沙 沟	油污 干管	总计
蔡	28	840	55	10	29	28	17	282	1289
萘	31	122	73	39	10	25	13	141	455
二氢萘	72	187	16	25	36	30	18	155	538
芴	37	117	30	20	17	18	69	87	395
菲	74	220	62	64	11	12	90	241	773
蒽	53	80	25	69	8	2	74	15	326
荧蒽	26	126	106	25	38	31	116	197	667
芘	7	1449	96	15	12	30	68	310	1988
苯并[a]蒽	80	42	92	45	55	58	90	88	550
蒉	30	483	55	28	37	29	49	237	954

续表

项 目	兰维厂 排污口	西固热 电厂	省委 党校	七里河 排洪沟	石碳 沟	中山 桥	大沙 沟	油污 干管	总计
苯并[b]荧蒽	8	120	202	59	28	29	69	64	579
苯并[k]荧蒽	124	495	182	30	33	62	20	111	1057
苯并[a]芘	140	143	65	80	17	15	51	25	535
茚并[1,2,3-c,d]芘	19	202	35	29	7	29	30	232	583
二苯并[a,h]蒽	127	60	32	15	38	6	28	107	412
苯并[g,h,i]芘	74	464	51	46	41	39	38	59	812
合计	2352	5149	1178	598	416	442	842	2352	11913

8.4.1.2 大气

目前多环芳烃在气-水界面上的交换通量通常采用国内外通用的双膜理论来进行计算，Nelson、Hornbuckle 等人利用此理论对北美五大湖和 Chesapeake Bay 的气-水界面交换做了估算，我国李军、张干等人计算了多环芳烃在广州麓湖水面上的交换通量。由于多环芳烃在气-水界面的交换通量除了直接与化合物本身的物化性质有关外，还受气态与溶解态的浓度值以及气象条件的影响，气-水界面总的物质转移系数影响因素复杂。考虑到本课程没有进行气-水界面总的物质转移系数的专门研究，本次多环芳烃在气-水界面上的交换通量利用源解析成果（因子模型）进行估算。多环芳烃在气-水界面上的交换通量估算结果见表 8.20。

表 8.20 多环芳烃在气-水界面上的交换通量估算结果/(kg/a)

因 子	因 子 1	因 子 3	合 计
受体	33583	24082	57665

注：因子 1 以交通源为特征，因子 3 以煤燃烧排放源为特征。

8.4.1.3 污染物入黄通量估算

表 8.21 为多环芳烃在气-水界面上的交换通量估算结果。

表 8.21 黄河兰州段水环境接纳多环芳烃通量估算结果/(kg/a)

项 目	合 计
受体	69578

8.4.2 研究河段典型污染物承纳水平

8.4.2.1 评价方法

典型污染物承纳水平主要是分析划定的评价单元污染物水域纳污能力被

开发利用的现状，是已被过度开发利用还是尚有开发利用的可能，可用水域纳污能力开发利用程度（S）来表示。

$$S=\frac{M}{W}$$

式中 S——水域纳污能力开发利用评价价值；
M——实际进入评价单元的污染物总量；
W——评价单元的水域纳污能力。

这个 S 的概念类似于水资源开发利用程度概念，这一点在前面已经谈到，在这里就不再赘述。

在水环境方面，类似概念所见报道不多。刘天齐、黄小林在《区域环境规划方法指南》中将 S 分为 5 级，详见表 8.22。他们认为 $S\leq 0.6$ 则水域纳污能力大可开发利用， $S>1.2$ 则水域纳污能力被严重过度利用。

表 8.22 评价价值 S 分级表

S	≤ 0.6	$>0.6,\leq 0.9$	$>0.9,\leq 1.0$	$>1.0,\leq 1.2$	>1.2
分级	大可开发利用	尚可利用	平衡	过度开发利用	严重过度利用

根据钱华在《河流水库水环境承载力研究——以黄河万家寨水库为例》研究中对水环境承载力程度的认识，他认为水环境承载力程度的取值范围是介于 0~1 之间的，其大小反映了区域水环境承载力的好坏，程度值越大说明该区域水环境承载力越好，能够承受比较大的压力，具有很大的弹性；值越小说明该区域水环境承载力越差，不能够承受较大的压力，水环境很脆弱甚至处于崩溃的边缘。水环境承载力程度见表 8.23。

表 8.23 水环境承载力程度

取值范围	0~0.2	0.2~0.5	0.5~0.8	0.8~1
水环境承载力程度	极差	差	一般	好
水环境状态	崩溃	脆弱	一般	弹性好

另外，在生态环境需水方面也有类似概念。脱离特定用途的生态环境需水量计算方法 tennant 法或 Montana 法，该方法以河流水生态健康情况下的多年平均流量观测值为基准，将保护水生态和水环境的河流流量值划分为若干个等级，并依据水生物对环境的季节性要求不同，分为 4~9 月鱼类产卵、育肥期和 10 月至次年 3 月的一般用水期，推荐的标准值是以河流健康状况下多年平均流量值的百分数为基础，详见表 8.24。

表 8.24 保护水生生态等有关环境资源的河流流量状况标准

不同流量 比值的描述	推荐的基流标准(%年平均流量)		说 明
	一般用水期(10 月～次年 3 月)	鱼类产类育幼期(4～9 月)	
最大	200	200	适用于各类用途的 河道内生态环境用水
最佳范围	60～100	60～100	
表现突出	40	60	适用于鱼类产卵 场、栖息地和特别重 要的景观娱乐河段
极好	30	50	
好	20	40	
尚可或有退化	10	30	
很差或最小	10	10	适用于没有特别要 求的一般河段
严重退化或不 可利用	<10	<10	

综上所述，研究对水域纳污能力利用程度及水环境问题的认识见表 8.25。

表 8.25 对水域纳污能力利用程度及水环境问题的认识

紧 张 程 度	S/ %	水 环 境 问 题
水环境良好	≤40	水资源得到可持续利用
水环境轻度污染	40～60	个别月份受到污染
水环境中度污染	60～90	经受持续性水污染
水环境严重污染	>90	水资源无法得到利用

8.4.2.2 评价结果及分析

黄河兰州段典型污染物承纳水平评价结果见表 8.26。

评价结果表明，在现有兰州市工业结构和人民生活水平情况下，在丰、平、枯和特枯来水年，黄河兰州段多环芳烃水域纳污能力均得到较高程度的开发，水环境受到不同程度多环芳烃物质的污染，来水越枯水体遭受污染程度越严重，一年之中汛期污染程度轻于非汛期，以 12 月到翌年 4 月为污染最严重时期，这与黄河兰州现状水质监测结果也基本相吻合。由于多环芳烃对人机体的影响作用需要一个较长时间过程才能逐渐显现出来，不像某些有机污染能够在水体中立即有表现，因此，切实加强多环芳烃类污染物质的排放控制工作，对黄河兰州段水资源保护就显得尤为重要。

表 8.26 黄河兰州段典型污染物承纳水平评价结果

典型年/% 月份	25	50	75	90	95
全年平均	89.1	104.0	120.1	134.7	143.0
1	148.4	156.9	148.9	221.6	269.8
2	159.0	169.2	174.0	246.9	289.1
3	163.8	173.5	181.4	188.8	264.8
4	130.5	114.8	139.3	204.4	157.2
5	104.0	82.4	81.7	100.1	95.3
6	154.3	81.0	97.4	103.3	111.8
7	93.3	79.3	82.8	102.1	118.5
8	35.3	71.6	103.3	88.4	124.9
9	45.0	90.9	137.3	116.3	137.2
10	67.1	103.5	123.0	116.1	114.1
11	107.2	108.3	116.5	139.9	121.8
12	159.3	131.5	156.8	199.1	158.9

8.4.3 研究河段典型污染物控制思路及方法

我国的水污染物总量控制研究工作从 20 世纪 70 年代中期开始，概念来自日本的“闭合水域总量归制”，而技术方法引自美国的水规划理论。30 多年来，在水资源保护工作者大量的实践基础上，经过不断的探索和研究，水污染物总量控制有了较大的发展，人们对总量控制的认识和理解也不断提高，现在国内总量控制已形成首先按达标排放控制排污总量，再按水质目标规定允许排污总量的基本模式。目前，我国的污染物总量控制主要针对的是一些有机污染因子，如 COD、氨氮等，另外，也有部分学者开展过关于重金属、总磷、总氮的研究，对于一些痕量物质的总量控制研究工作还尚未见报道。

由于某些 PAHs 属于强致癌物质，特别是苯并 [a] 芘被列为世界公认的三大最强致癌物之一，因此这类物质的污染控制应不同于以往常规的总量控制因子。

研究认为多环芳烃类物质水污染控制应在合理界定水域合理承纳水平的基础上，确定水域允许纳污量，进而确定污染源的控制指标，包括排污口浓度控制指标、大气浓度控制指标。

多环芳烃类物质水污染控制思路见图 8.4。

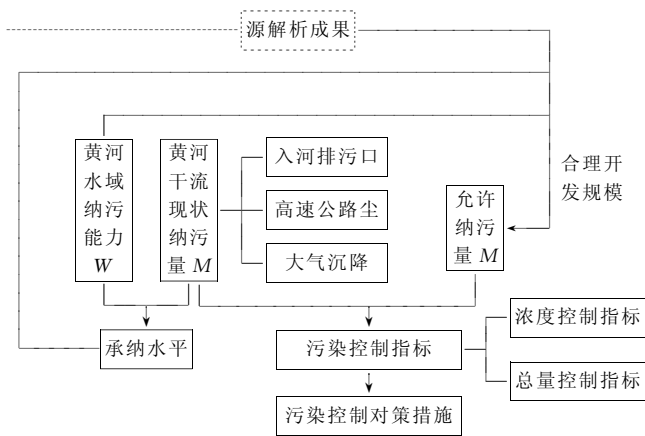


图 8.4 多环芳烃类物质水污染控制思路简图

$$W'_1=\delta_1\eta W$$

$$W'_2=\delta_2\eta W$$

$$c_{K1}=\frac{W'_1}{m_1}$$

$$c_{K2}=\frac{W'_2}{m_2}$$

式中 δ_1 ——排污口源解析贡献率；
 δ_2 ——大气沉降和高速公路尘源解析贡献率；
 η ——河流水资源可持续利用多环芳烃类物质承纳水平；
 W'_1 ——排污口允许纳污量；
 W'_2 ——大气沉降和高速公路尘允许纳污量；
 m_1 ——排污口废污水排放量；
 m_2 ——大气沉降和高速公路尘与水体交换体积；
 c_{K1} ——排污口控制浓度；
 c_{K2} ——大气沉降和高速公路尘控制浓度。

8.4.4 典型污染物控制建议指标初步确定

8.4.4.1 典型污染物控制建议指标计算结果

黄河兰州段不同来水情况下典型污染物水污染控制指标计算结果见表 8.27。

8.4.4.2 典型污染物控制指标计算值的归整和评价

通过聘请有关专家咨询、指导，对计算值进行规整，确定黄河兰州段不

表 8.27 黄河兰州段典型污染物水污染控制指标计算值

控制对象	典型年/%	25	50	75	90	95
	控制指标					
入黄排污口	排污口允许纳污量/(kg/a)	5347	4582	3968	3537	3332
	最大排污口控制浓度/(μg/L)	51.5	44.1	38.2	34.0	32.1
	排污口平均控制浓度/(μg/L)	18.8	16.1	14.0	12.5	11.7
大气 ^①	大气允许纳污量/(kg/a)	25884	22180	19207	17121	16129
	大气控制浓度/(μg/m ³)	74.3	63.7	55.2	49.2	46.3

① 含因子 1 和因子 3。

同来水情况下典型污染物水污染控制指标建议值见表 8.28，并对黄河兰州段重点控制排污口进行评价，评价结果见表 8.29。

表 8.28 黄河兰州段典型污染物不同水资源条件下水污染控制指标建议值

控制对象	典型年/%	25	50	75	90	95
	控制指标					
入黄排污口	最大排污口控制浓度/(μg/L)	50	40	35	30	30
	排污口平均控制浓度/(μg/L)	15	15	10	10	10
大气 ^①	大气控制浓度/(μg/m ³)	70	60	55	45	45

① 含因子 1 和因子 3。

表 8.29 黄河兰州段重点控制排污口超标倍数一览表

控制对象 典型年/%	兰维厂 排污口		西固热 电厂		省委党校		七里河 排洪沟		石碳沟		中山桥厂		大沙沟		油污干管	
	最大	平均	最大	平均	最大	平均	最大	平均	最大	平均	最大	平均	最大	平均	最大	平均
25	0.48	3.94	1.12	6.08		0.64		1.24		1.41		1.16		1.07	0.28	3.28
50	0.85	3.94	1.65	6.08		0.64		1.24		1.41		1.16		1.07	0.61	3.28
75	1.12	6.40	2.03	9.61		1.46		2.37	0.03	2.61		2.25		2.11	0.83	5.42
90	1.47	6.40	2.54	9.61		1.46	0.12	2.37	0.20	2.61	0.08	2.25	0.04	2.11	1.14	5.42
95	1.47	6.40	2.54	9.61		1.46	0.12	2.37	0.20	2.61	0.08	2.25	0.04	2.11	1.14	5.42

评价结果表明，黄河兰州段重点控制排污口均不同程度超出相应控制条件下多环芳烃控制标准，以兰维厂排污口、西固热电厂、油污干管等 3 个排污口为最，这也是兰州段多环芳烃类物质控制的重点。另外，需要注意的是研究所提出的总量控制建议指标是建立在连续均匀基础上的，如果是集中突击排放大量典型污染物质，如发生突发性污染事故等，则肯定会引起河道中污染物的大幅超标。

8.5 研究河段两类物质处理建议措施

8.5.1 加强法律法规、标准体系建设

水资源保护工作必须有许多法律法规与之配套,才能使保护措施得以实施。针对水环境中的持久性有毒有机化合物,水资源保护相关法律法规、标准体系建设应从以下几方面考虑:①建立和完善水资源保护管理体制和运行机制;②运用经济杠杆作用;③加强水资源保护政策法规的建设;④依法行政,建立水资源保护法规体系和执法体系,并进行统一监督与管理;⑤采取措施降低有机物排放,特别要注意粪水处理,采用富氧方式减少有毒有害污染物产生的可能性,严禁直接排入水体;⑥加紧制定水资源保护的法规,进一步完善《入河排污口管理办法》、《取水许可制度实施办法》、《污水综合排放标准》GB 8978—1996 等相关法规标准,将废污水中壬基酚类化合物、多环芳烃的含量限值纳入法律法规和标准体系中,并严格按照此标准付诸于实际企业管理体制当中。根据黄河兰州段多环芳烃类物质承纳水平研究成果,黄河兰州段多环芳烃在黄河平水条件下,入黄排污口最大控制浓度 $40\mu\text{g/L}$,排污口平均控制浓度 $15\mu\text{g/L}$,大气(含 TSP 和 PM_{10})控制浓度 $60\mu\text{g/m}^3$;为保障黄河兰州段饮用水水质,在黄河枯水条件下,入黄排污口最大控制浓度 $30\mu\text{g/L}$,排污口平均控制浓度 $10\mu\text{g/L}$,大气(含 TSP 和 PM_{10})控制浓度 $45\mu\text{g/m}^3$ 。

8.5.2 控制上游河段来水水质

研究河段不同断面多环芳烃化合物监测结果表明,研究河段的起始断面——八盘峡断面处多环芳烃的浓度不容忽视。究其原因可能是污染严重的支流湟水严重超标,在八盘峡上游汇入黄河干流,直接影响到研究河段水体水质。因此,流域管理部门应会同地方政府统一协调管理,控制上游入黄水质,加强上游河段区域环境、入河支流水环境的监督管理,加大湟水水污染治理力度,尽量减少上游本底对研究河段水质的影响。

8.5.3 加强研究河段区域环境治理

黄河水环境中多环芳烃主要由沿岸各企业污水排放、大气沉降及高速公路尘所致,多数工厂污水长期未经有效处理直接排入黄河水体,尤其是分布于兰州西固区和七里河区的兰州炼油厂、兰维厂、304 厂、兰州炼油化工总厂、中山桥生活污水、油污干管、雁儿湾污水处理厂等,其废气、废水中含有大量多环芳烃类物质,应加强对这些企业的监督管理,完善排污企业登记、审批和管理,实行企业排污总量控制和排污许可证发放制度,加强入河排污口管理,保护好取水敏感点。企业应通过工业结构调整来降低单位工业

产品或产值的排水量及污水排放量，积极推行清洁生产与绿色产业。对于排污口直接影响取水口水质的企业，政府机构、流域管理部门应统一协调，对取水口和排污口进行合理规范和调整，以保证取水水质安全。同时，国家应制定相应的排放标准，对排污企业废气及污水进行定期监测，对于超标排放的企业应用经济杠杆加以处罚。另外，应系统规划，将兰州饮用工业用水区、兰州景观用水区内入黄排污口进行截污改造，集中引入兰州市污水处理厂进行处理，以改善两水功能区水体水质，有效保障饮用水安全。

8.5.4 供水水厂加强深化处理措施

中国是一个燃煤、燃油大国，多环芳烃类污染现象比较普遍。鉴于生活饮用水中多环芳烃的含量直接关系到居民的生活健康，对此应引起特别关注。目前，多数供水水厂都是采用传统的“混凝-沉淀-过滤-消毒”工艺流程来处理原水，但据实际监测结果表明：此常规工艺对多环芳烃的去除效果并不显著，部分供水水厂的出水水质超过《中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》水质目标，因此需通过改进工艺流程来达到饮用水水质的标准。比如在混凝阶段采用新型混凝剂、助凝剂；在沉淀阶段采用高效斜管或斜板沉淀池强化沉淀效果，或采用气浮处理；将普通快滤池改为 3 层滤料滤池等；在过滤阶段加入活性炭、表面活性剂或者沙子，通过物理吸附来降低出厂水中低环数多环芳烃的浓度。供水企业也应加强原水的深化处理措施，不断改进工艺来满足供水水质的目标。

另外，依据《中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》和新的《生活饮用水卫生标准》GB 5749—2006 水质目标，政府应建立城市供水水质监察机构，实施城市供水水质督察，强化行政监管。

8.5.5 污水处理厂加强深化处理措施

对城市污水处理厂进行规划，选择去除多环芳烃污染物较好的工艺流程。在优先考虑经济价廉的天然净化处理系统情况下，采用先进高效的新技术和新工艺，提高污水处理率和处理深度，并积极探索污水资源化的有效途径。天然净化处理系统是利用生态工程学的原理及自然界微生物的作用，对废污水实现净化处理。目前，英国、加拿大、美国、墨西哥、印度、南非、巴西、澳大利亚以及欧洲的许多国家，都利用天然湿地或建造了不同类型的人工湿地来处理污水，规模大小不一，从小型单个家庭处理系统到每天处理 4536 万升废水的大型污水处理厂。有研究表明植物对多环芳烃和壬基酚类化合物有一定的降解作用，因此可以考虑在污水处理的工艺中增加经过水生植物的流程来降低出厂污水中的有机污染物。

同时，工业废水在进水口要实行污水分流，尽量减少含多环芳烃的废水

量。在可能的情况下,可以考虑从污水中回收有用物质,达到“变废为宝”的效果。如我国首钢经过技术改造实现了工业与废水的循环利用和综合利用,从含有多环芳烃污染物的焦化厂废水中回收化工产品——硫铵、煤焦油、酚、萘、蒽等,从而既减少了废水污染又直接创造了一定的经济效益,达到了化害为利的效果。

对于水体中多环芳烃——持久性有毒有机污染物,世界各国采取的对策除了关闭相关企业厂矿或者企业内部改进工艺降低出厂废水中多环芳烃的含量外,还采取各种物理化学方法来降解多环芳烃。经过近几十年科学工作者的大量实验研究,对于持久性有毒有机污染物在水体中的治理措施已经有了一定的研究成果。

目前主要的降解方法包括以下几种:①物理方法主要采用吸附机理。②高级氧化技术——多环芳烃降解的一种有效手段和方法。有研究表明,采用三种高级氧化方法(过氧化酶氧化、超声氧化和 Fenton 试剂光催化氧化)去除水及污水中的壬基酚化合物效果较好,去除率达 95% 以上。因此,随着科学技术的发展可以考虑将高级氧化处理技术用于污水处理厂的污水处理工艺中,改善出厂水质。

8.5.6 继续加大治理研究力度

目前,虽然对水体中持久性有毒有机化合物的迁移转化规律、降解治理措施有了一定的研究成果,但针对黄河特殊的水环境还需开展深入的研究工作。如确定多环芳烃、壬基酚类化合物从排污口到在水相、悬浮颗粒物、底泥三相间达到分配平衡所需要时间与流速关系的模型研究;化合物被悬浮颗粒物吸附后随水流迁移,在扩大污染范围的同时还可能由于外界条件的影响而被释放出来造成二次污染,应模拟研究此重新分配过程,控制影响因素,从而减少二次污染的发生;泥沙量、泥沙颗粒大小对污染物在水环境中迁移转化的影响等。有效的降解治理措施多数都处于实验室研究阶段,进行中试还存在诸多的问题。如成本代价高,生产设备条件苛刻,产生二次污染等。因此,应继续加大研究力度,深入分析此类污染物的迁移转化规律,不断改进现有降解方法的操作条件和研究新的降解治理措施,综合几种降解方法于一体,尽快找到水环境中持久性有毒有机化合物的有效处理措施,减少此类化合物在水体中的积累。

参 考 文 献

- 1 罗雪梅,刘昌明,何孟常. 黄河沉积物中多环芳烃的分布特征及来源分析. 环境科学研究. 2005, 18 (2): 48

- 2 夏青. 流域水污染物总量控制. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 170
- 3 方子云. 水资源保护工作手册. 南京: 河海大学出版社, 1988. 501
- 4 汪恕诚. 水环境承载能力分析 & 调控. 水利发展研究, 2002, (1): 3
- 5 郭怀成等主编. 环境规划学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- 6 廖文根等. 水环境承载力及其评价体系探讨. 中国水利水电科学研究院学报, 2002, 6 (1) 1~8
- 7 彭静等. 广义水环境承载理论与评价方法. 北京: 中国水利水电出版社, 2006. 81
- 8 中国水利水电规划设计总局. 全国水资源综合规划地表水资源保护技术培训讲义. 北京: 2003
- 9 吴季松, 袁弘任等. 水资源保护知识问答. 北京: 中国水利水电出版社, 2002. 104
- 10 朱党生, 王超, 程晓冰. 水资源保护规划理论及技术. 北京: 中国水利水电出版社, 2001. 136
- 11 王超, 刘平等. 水域纳污能力及限制污染物排放总量方法研究. 南京: 2003, 10
- 12 张永量, 洪继华, 夏青, 刘培哲. 我国水环境容量研究与展望. 环境科学研究, 1988, 1 (1) 73~81
- 13 李明霞. 淮河安徽段环境容量计算方法研究. 合肥: 2003, 7
- 14 《黄河流域水资源保护规划报告》. 郑州: 2001
- 15 《制定地方水污染物排放标准的技术原则和方法》(GB 3839—83). 北京: 中国环境科学出版社. 1983
- 16 汪恕诚. 资源水利与黄河治理. 郑州: 1999
- 17 周孝德, 郭瑾琰, 程文, 宋策, 曹刚. 水环境容量计算方法研究, 西安理工大学学报, 1999, 15 (3), 1~6
- 18 中国水功能区划. 北京: 水利部. 2002
- 19 于秀艳, 丁永生. 多环芳烃的环境分布及其生物修复研究进展, 大连海事大学学报, 2004 (11): 55~59
- 20 Law R. J., Dawes V. J., Woodhead R. J.. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Seawater around England Wales. Marine Pollution Bulletin, 1993, 34 (5): 306~322
- 21 S. Jobling, D. A. Sheahan, S. Jobling, P. Matthiessen, P. Neall, J. P. Sumpter, T. Taylor, N. Zaman, Environ. Toxicol. Chem., 16, 534, 1997
- 22 R. Renner, Environ. Sci. Technol., 31, 316A, 1997
- 23 日本环境厅综合环境政策局环境保健部, 壬基酚对于鱼类的内分泌干扰作用的实验报告, 2001年8月
- 24 European Union Risk Assessment Report (4-nonyphenol branch and nonylphenol), 2001
- 25 张玉清. 河流功能区水污染物容量总量控制的原理和方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2001. 1
- 26 叶守泽, 詹道江. 工程水文学. 北京: 中国水利水电出版社, 2000. 219~220
- 27 刘天齐, 黄小林等. 区域环境规划方法指南. 北京: 化学工业出版社, 2001. 166~167
- 28 钱华. 河流水库水环境承载力研究-以黄河万家寨水库为例. 北京: 2003. 35
- 29 Donald J. Orth and O. Eugene Maugh. Evaluation of the "Montana Method" for Recommending Instream Flows in Oklahoma Streams, Oklahoma Cooperative Fishery Research Unit, Oklahoma State University
- 30 熊毅, 高旭, 郭劲松等. 三峡库区城市给水厂多环芳烃含量水平评价, 重庆大学学报 (自然科学版), 2005, 28 (7): 90~92
- 31 李晓东, 蔡国庆, 马军. 水中有机成分及其对饮用水质的影响. 给水排水, 1999, 25 (5): 12~14
- 32 杨靖, 周柏青, 钱达中等. 水有机物污染的控制. 水处理技术, 2001, 27 (3): 125~128
- 33 邓南圣, 吴峰主编. 环境中的内分泌干扰物. 北京, 化学工业出版社, 2004, 209