

合成洗涤剂中磷对富营养化湖泊污染作用分析 ——以吉林省四平市二龙湖为例

王占华, 王 宁

(东北师范大学环境科学与工程系, 吉林 长春 130024)

摘要 合成洗涤剂的主要成分是表面活性剂和助洗剂, 介绍了助洗剂的主要成分三聚磷酸钠的作用及其其中的磷对水体的危害。通过对水质指标的测定, 分析了吉林省四平市二龙湖水体的富营养类型, 计算了合成洗涤剂中磷对湖体总磷的贡献率, 为二龙湖的富营养化治理提供了定量依据。

关键词 合成洗涤剂; 三聚磷酸钠; 阴离子表面活性剂; 磷贡献率

中图分类号 X522 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2004)01-0031-02

合成洗涤剂给人类带来了洁净, 但却是潜在的危害人类健康和生存环境的物质之一。在合成洗涤剂中, 三聚磷酸钠(STPP)作为助洗剂, 其本身对人体及生物均无害, 但它所含的磷对水环境造成的污染十分严重, 是引起水体富营养化的一个重要因素。

发达国家早在 20 世纪 70 年代就已经纷纷制定了禁磷、限磷的法规政策, 这些法规的实施对富营养化湖泊的治理发挥了重要的作用。我国许多地区近几年也开始制定相关的禁磷、限磷法规条例, 以控制和治理富营养化湖泊。如自 1999 年 1 月 1 日起, 江苏太湖流域已全面实施禁磷措施, 云南省在《滇池保护条例》中也加入了禁用含磷洗涤剂的规定, 以确保滇池的污染治理。吉林省四平市的二龙湖水体近年来水质逐渐恶化, 趋于富营养化水体, 但是关于湖泊的富营养类型、合成洗涤剂中磷对湖泊富营养化的贡献及其禁磷、限磷可行性等方面的研究还未见报道。本文对此进行测定和计算, 旨在分析洗涤剂中磷对湖泊富营养化的贡献率, 为二龙湖富营养化的治理提供科学依据。

1 合成洗涤剂的组成与作用

合成洗涤剂是为了区别于传统的以天然油脂为原料的肥皂而命名的。GB/T 5327—85《表面活性剂名词术语》中的定义为^[1]: 合成洗涤剂是通过洗净过程, 用于清洗而专门配制的产品, 通常包括主要组分——表面活性剂和辅助成分——助洗剂等。

表面活性剂具有去污、润湿、分散、乳化、增溶能力, 其分子都是由非极性的、亲脂的碳氢链部分和极

性的亲水基团两部分组成的。这两部分形成不对称结构, 因此, 表面活性剂是两亲分子, 具有亲脂性和亲水性, 可以与污垢发生反应, 将污垢从被污基材上清洗下来^[2]。但是由于水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及其重金属离子与表面活性剂结合生成不溶物, 使洗涤剂去污能力降低或失效, 因此, 必须加入助洗剂, 通过它对重金属离子的螯合作用, 对污垢的乳化、分散和胶溶作用, 对洗涤液 pH 值的缓冲作用和对表面活性剂的协同效应等, 提高污垢的悬浮能力, 防止污垢再次沉积到基材上^[3]。

目前, 在含磷合成洗涤剂中, 使用最多的助洗剂仍是三聚磷酸钠, 由于它的使用增加了生活污水中磷的排放浓度, 最终使接纳水体中磷的负荷大大增加, 加速了湖泊富营养化的进程。如江苏省太湖流域, 含磷洗涤剂中磷约占水体富营养化污染总磷量贡献权重的 13.3%^[4], 流域内生活污水含磷量已在国际限磷范围内。在广东省东莞市和深圳市境内的 D 流域, 为解决地区用水需要而建立的跨流域引水工程, 洗涤剂排磷量占入湖总磷负荷的 28.5%, 与日本 20 世纪 70 年代中期的禁磷水平相一致^[5]。

2 研究区域及研究方法

2.1 二龙湖水库污染概况

二龙湖水库位于北纬 43°12', 东经 124°47', 地处吉林省四平市梨树县境内东辽河中上游, 是四平市居民的水源地, 同时担负南崴子、梨树、秦家屯、双山四大灌区约 6 700 hm² 耕地的灌溉任务, 是拦截东辽河干流和北大河而形成的弯月型人工湖, 其中东辽

基金项目: 吉林省环保局科技项目(吉环科字 2001021)

作者简介: 王占华(1978—), 女, 蒙古族, 辽宁朝阳人, 硕士, 从事环境化学研究。

河是二龙湖的主要补给水源和污染源。

通过四平市环境保护监测站对历年监测结果进行分析:二龙湖水质主要是有机污染类型,主要污染因子为 TP、TN、COM_{Mn}、挥发酚、非离子氨、石油类。对比 20 世纪 80 年代监测值发现,90 年代后,pH 值等指标的污染指数明显下降,TP、TN 成为主要的污染因子,这是因为 90 年代以来,工业污染得到一定程度的控制,而生活污水的排放和农药、化肥的使用量增大。二龙湖水体自 1998 年开始出现明显的富营养化现象($\rho_{TP}=0.867\text{ mg/L}$, $\rho_{TN}=2.710\text{ mg/L}$)^①。

根据 2000 年四平市环境监测站的监测数据(见表 1),在二龙湖水体污染指标的年平均值中,TP(0.05 mg/L)和 TN(1.54 mg/L)都已超过 GB 3838—2002《地面水环境质量标准》中Ⅱ类水标准($\rho_{TP}\leq 0.025\text{ mg/L}$, $\rho_{TN}\leq 0.5\text{ mg/L}$)。国内外研究表明^[6],湖水中 $\rho_N:\rho_P$ 在 10:1~25:1 范围内时,引起富营养化的藻类的增长与 N、P 质量浓度呈线性相关。在湖泊中,当 $\rho_N:\rho_P>10:1$ 时湖泊为磷响应型,只有 $\rho_N:\rho_P<4:1$ 时,湖泊才可能为氮响应型。二龙湖水体中 $\rho_N:\rho_P=30:1$,远大于 10:1,根据利贝格最小值定律,可以确定二龙湖为磷响应型水体。

表 1 2000 年四平市 TP 和 TN 质量浓度值 mg/L

指 标	TP	TN	指 标	TP	TN
第一季度	0.039	—	第四季度	—	—
第二季度	0.037	2.77	年平均值	0.05	1.54
第三季度	0.073	1.30			

2.2 研究方法

为了测定和计算二龙湖水体中合成洗涤剂中磷对水体 TP 的贡献率,2002 年 10 月 16 日,在湖体内布设 4 个采样点,在 2 个主要支流入湖口分别布设 1 个采样点,共采集 6 个水样。依据水质标准测定方法对水样进行过滤和消解,然后用氯化亚锡还原光度法测定总磷酸盐、溶解性正磷酸盐、溶解性总磷酸盐质量浓度;用次甲基蓝比色法测定阴离子表面活性剂质量浓度^[7],测定结果见表 2。

表 2 二龙湖水质监测结果

地点	采样点	总磷酸盐 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶解性正磷酸盐 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶解性总磷酸盐 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	阴离子表面活性剂 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
湖体	坝上	0.0763	0.0312	0.0284	0.1589
	湖北	0.7285	0.0227	0.0293	0.1183
	湖心	0.5455	0.0003	0.0124	0.1475
	湖南	0.3495	0.0221	0.0296	0.1610
入湖	东辽河	1.7234	0.0821	1.2616	1.8691
支流	北大河	0.0886	0.0403	0.0247	0.0475

由表 2 可以看出,二龙湖水体中各测点的 TP 质

量浓度均已超过 GB 3838—2002 中Ⅱ类水水质要求,而阴离子表面活性剂质量浓度只有入湖河流东辽河测点超过了 GB 3838—2002 中Ⅱ类水水质要求。

3 结果与讨论

地表水中磷的来源很多,除了矿石风化、侵蚀、淋溶外,主要来源于工业污水、农业退水及生活污水。所有的磷化合物均以正磷酸盐和聚磷酸盐的形式存在,而聚磷酸盐通常以六聚磷酸盐、三聚磷酸盐和焦聚磷酸盐的形式存在。通过调查东辽河上游工业企业类型发现,流域中没有提供六聚磷酸盐和焦聚磷酸盐的污染源,因此可以认为,二龙湖水体中聚磷酸盐绝大部分由生活污水和农业退水排入。从入湖河流和湖内水质测定数据可以看出,来源于生活污水的磷大多是由东辽河水域提供的,因为合成洗涤剂向水体提供阴离子表面活性剂的同时也提供了磷。对湖泊中阴离子表面活性剂和总磷酸盐浓度做回归分析可知,其相关系数为 0.94。北大河及湖区周边流域农药、化肥的使用增加了湖内农业退水的磷含量,因此可以得出,二龙湖水体中来自于入湖河流东辽河的磷大部分是生活污水中合成洗涤剂提供的三聚磷酸盐。

三聚磷酸盐浓度的估算可由总磷酸盐浓度与溶解性正磷酸盐浓度之差求得,且合成洗涤剂中三聚磷酸盐的纯磷含量为 25%^[4],因此,可换算出合成洗涤剂中的纯磷浓度,再用纯磷浓度除以湖体 TP 浓度,则可以计算出合成洗涤剂中的纯磷对 TP 的贡献率,见表 3。

表 3 二龙湖监测数据计算结果

地点	采样点	三聚磷酸盐 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	三聚磷酸盐中 纯磷质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	对 TP 贡献 率/%
湖体	坝上	0.0451	0.0113	14.78
	湖北	0.7058	0.1765	24.22
	湖心	0.5452	0.1363	24.99
	湖南	0.3274	0.0819	23.42
入湖	东辽河	1.6412	0.4103	23.81
支流	北大河	0.0483	0.0122	13.63

通过对二龙湖监测数据计算结果分析可知,二龙湖湖体中合成洗涤剂的磷对 TP 的贡献率平均值为 21.85%,东辽河支流上游为 23.81%,北大河为 13.63%,均高于太湖的 13%^[4],可见控制合成洗涤剂中磷的排放量对二龙湖富营养化的治理将起到重要作用,东辽河值最高,应重点控制。另外,要尽量减少其他形式 N、P 的排入,对湖泊进行综合管理,以彻底治理二龙湖的富营养化问题。(下转第 36 页)

① 数据采用 1990 年以来四平市环境监测站监测数据。

岸基质材料等。各级地方政府要给予必要的技术、政策的导向和协助。

e. 河湖底泥的生态疏浚。河湖淤积物是河湖营养盐的储存库,其形成分布一般都符合河流湖泊动力学、泥沙运动学和化学物质沉积原理。实施底泥的疏浚,其目的在于清除高营养盐含量的表层沉积物,它有别于一般的工程疏浚。依据营养盐在底泥中的垂直分布,一般疏浚深度 40~60 cm 不等,需因地制宜监测分析后慎重确定。

f. 加快中小城镇污水处理厂建设。村镇生活污水处理必须坚持生态型、高稳定性、较低投入、少维护的绿色环保工艺。对分散农户可推广合并净化槽,或采用生态型处理,即氧化塘、土壤渗滤和生物处理。对集中的小型村落,推广二级加生物加强技术,国内有关环保产业部门应加强中小城镇污水处理成套设备的研制推广工作。

g. 建立农村环境管理体系,强化政府宏观指导管理,制定行之有效的法规、制度和标准。非点源污染控制和治理应强化政府的宏观管理和政策指导。尽快通过产业结构调整,改变粗放的经济增长方式。结合城镇化建设,逐步建立农村环境管理体系,近期以垃圾集运分拣、农业生产性废弃物利用和规范畜禽养殖为重点。生活垃圾集中分拣,有机物作有机肥,加强废弃物管理的目标责任制,宣传教育推广科学种田、有机农业和文明生活。集中式畜禽养殖的污水,重在资源化再利用和将养殖业纳入区域农业生态系统运行,实现市场企业化生产。建立相关村规民约,强化行政管理措施、教育培训措施和经济杠杆措施,使农村污染源得到有效控制。

h. 非点源污染控制和治理实行市场化运作,辅以经济政策调节的杠杆作用。要利用税收调节杠杆作用,将农业过量使用化肥从源头上控制起来,同时补贴有机农业户。建议逐步征收磷、氮税,实施以税代费。要以民营资本为基础,包括建立环保资本的生成机制、组合机制、竞争机制和增值机制,建立环保持续发展战略投资体系。这是非点源污染治理和控制的资金筹措方向。

i. 加强全社会的环保意识教育和公众参与。非点源污染事关千家万户,要使流域内每一位公民都清楚地认识到:自己既是污染的贡献者,又是污染的受害者、治理的责任人、决策的监督人,更是治理纳税的付费人。

j. 过去在对太湖流域水污染状况监测和治理中积累了不少资料,但对非点源污染形成、运动、富集和控制机理研究不足。为此,要在充分汲取国内外已有研究成果的基础上,加强非点源污染形成机理、物理输移变化动力学过程和控制应用基础的研究工作。

参考文献:

[1] 吕耀. 苏南太湖流域非点源污染及农业持续发展战略[J]. 环境科学动态, 1998(2): 1~4.
[2] 国家环境保护局. 中国生态问题报告[R]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
[3] 高锡芸, 陆用海. 关于水体富营养化与洗涤剂禁(限)磷的思考[J]. 环境保护, 1997(9): 43~46.
[4] 李庆逵, 朱兆良, 于天仁. 中国农业持续发展中的肥料问题[M]. 南昌: 江西科技出版社, 1998.
[5] 王德建. 基塘系统的物质循环与能量传递[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998. 118~139.
[6] 陈荷生, 江溢, 宋祥甫, 等. 太湖湖内综合治理技术[J]. 水利水电技术, 2002(12): 46~49.

(收稿日期 2002-05-13 编辑 徐娟)

(上接第 32 页)

4 结 语

a. 合成洗涤剂对二龙湖富营养化发生起了重要作用,因此,在流域内开展禁磷、限磷工作将对二龙湖富营养化治理起到不可忽视的作用,是减少磷排放,降低水体中 TP 浓度成本最低、方法最简单的措施。太湖流域上游江苏省部分地区推广无磷洗涤剂后,可减少磷的入湖量 600 t/a。

b. 为了减轻农业面源的 N、P 污染对二龙湖水体富营养化的贡献,应在入湖河流区域内大力建设生态农业,推广使用绿肥,改进施肥比例和方式,改善土壤结构,减少水土流失,从而最大限度地减少营养物质的流失,削减入库的营养盐量。

c. 进行科学的水库管理。大力加强流域内居民环境教育,提高全民环境意识。通过政府管理和完善法律法规,切实做到清洁生产,减少排污量。

参考文献:

[1] 王大全. 精细化工词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 711.
[2] 欧阳艳. 合成洗涤剂与表面活性剂[J]. 伊犁师范学院学报, 2000(2): 89~92.
[3] 陈冠暉, 陈远, 时钧, 等. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 719.
[4] 刘鸿志, 任隆江, 胡明. 我国湖泊的限、禁磷现状及其对策[J]. 环境保护, 1998(8): 27~28.
[5] 杨扬, 熊丽, 刘明, 等. 洗涤剂禁(限)磷对流域水质影响预测[J]. 湖泊科学, 2001(3): 361~365.
[6] 刘培桐. 环境科学概论[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 92.
[7] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法编写组. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 285~432. (收稿日期 2003-01-14 编辑 胡新宇)