

黄河有机污染物挥发特性研究

刘昕宇 杨勋兰 宋庆国 张曙光 暴维英

(黄河流域水环境监测中心,河南 郑州 450004)

摘要 针对黄河多泥沙和有机物污染状况,研究清水和含沙量为 1 g/L、3 g/L 的混水中萘和 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)两类有机污染物的挥发过程及规律,用气相色谱仪测定挥发过程溶液质量浓度的变化,实验数据用数学模型进行曲线拟合,得到挥发动力学方程、挥发速率常数和半衰期。分析有机物的物化性质、风速和泥沙含量等环境因素对挥发速率的影响,为确定黄河对有机污染物的承纳水平和总量控制提供依据。

关键词 萘 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT) 挥发特性 有机污染 黄河

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2007)01-0031-04

Study on volatilization characteristics of organic pollutants in Yellow River

LIU Xin-yu, YANG Xun-lan, SONG Qing-guo, ZHANG Shu-guang, BAO Wei-ying

(Water Environmental Monitoring Center of Yellow River Basin, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: Based on the condition of much sediments and organic contamination in Yellow River, the volatilization processes of naphthalene and BHT in pure water and sandy water containing 1 g/L and 3 g/L sediment were studied. The solution concentration during the volatilization process was measured by gas chromatograph. The experimental data were fitted to curve equation by mathematical model, and the volatilization dynamics equation, speed constant and half life were obtained. The influence of the physical and chemical characters of organic contaminants, wind speed and sediment concentration on the volatilization process was discussed. The self-purification law of volatilization provides a basis for determining the capacity of contaminants and gross control.

Key words naphthalene; BHT; volatilization characteristic; organic pollution; Yellow River

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威胁^[1-2]。疏水性有机化合物、分子量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^[3],泥沙对有机物的迁移转化有很大影响。胡国华等^[4]初步研究了黄河多泥沙水体泥沙对石油污染物的吸附及石油污染物的自净规律。国内外环境化学工作者针对各个河流或湖泊对有机物的挥发过程进行了许多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^[5-9]。本文根据黄河有机污染物

现状和多泥沙特性,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。

1 主要试剂和仪器

a. 主要试剂:萘(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;2,6-二叔丁基对甲酚(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;正己烷(农残级);甲醇(色谱纯);无水硫酸钠(分析纯),使用前在 500℃条件下烘 4 h,除

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50239060)

作者简介:刘昕宇(1967—)男,天津人,高级工程师,硕士,主要从事水环境分析与污染物总量控制工作。E-mail: lzliuxinyu@yahoo.com.cn

通讯作者:杨勋兰, E-mail: yxunlan@163.com

去其中的水分,在干燥器中冷却至室温备用。

b. 泥沙:实验用沉积物为2004年11月在黄河兰州河段的什川断面采集的河流底质,取回后冷冻干燥,使用前剔除其中的石块、植物根茎等杂物,过100目孔径的筛子后备用。

c. 主要仪器:电子天平,1000 mL烧杯,电动搅拌器,250 mL分液漏斗,电风扇,风速仪,TurboVap II型氮气吹干仪,SXL-1008型程控箱式电炉,HS-260型振荡器,Agilent 6890A型气相色谱分析仪配FID检测器。

2 实验方法

2.1 基准溶液的配制

用逐级稀释法配制基准溶液:首先准确称取萘和BHT各1.0 g,用甲醇溶解,转入100 mL容量瓶并用甲醇定容,质量浓度为10000 mg/L。然后取上述溶液2.0 mL,用甲醇稀释并在100 mL容量瓶中定容,质量浓度为200 mg/L,用作配制实验水溶液的标准溶液。

2.2 挥发性模拟实验

2.2.1 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质量浓度范围是0.01~0.45 mg/L,本实验用基准溶液配制成质量浓度约为1.0 mg/L的水溶液1000 mL,室温18℃,用电动搅拌器搅拌。考虑到溶液配制过程的损失及测定的及时性,取最初计时取样的溶液质量浓度为初始值,每隔1 h准确移取100 mL水样,用20 mL正己烷液萃取2次,再用无水硫酸钠对正己烷萃取液吸水除湿,并用氮气吹干仪浓缩到1 mL,用气相色谱定量分析。

2.2.2 多泥沙水体中有机物挥发实验

含沙混水首先要存放12 h,使有机物在泥沙固相和水相分配平衡,考虑到泥沙吸附和挥发损失,预先配制溶液质量浓度约为1.5 mg/L。根据黄河多沙特性和含沙量,分别配制含沙量为1 g/L和3 g/L的萘和BHT水溶液1000 mL,置于1000 mL烧杯中,封口并搅拌12 h以上。然后开始计时,敞口并继续慢慢搅拌使有机物挥发,室温18℃,用电风扇水平吹风模拟自然风,实验台处风速1 m/s。随着挥发过程的进行,每隔30 min准确取水样100 mL,转入铁制离心管中用锡箔纸封口,以4000 r/min的转速离心分离5 min,将清液转入分液漏斗,用20 mL正己烷对水溶液液萃取2次,加适量无水硫酸钠除水并用氮气吹干仪浓缩到1 mL,气相色谱检测溶液浓度随时间的变化。

2.3 气相色谱仪分析条件

HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m × 530 μm × 1.50 μm),进样量2 μL,进样口温度260℃,分流比10:1,检测器(FID)温度280℃,色谱柱程序升温:145℃(2 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(2 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(5 min)。气相色谱仪根据有机物色谱峰的保留时间和峰面积定性定量分析,用外标法确定溶液质量浓度。

3 结果与讨论

3.1 蒸馏水中萘和BHT的挥发特性研究

模拟萘和BHT在清水中的挥发过程,根据上述实验方法得到溶液质量浓度随挥发时间的变化,并非线性拟合得到挥发速率曲线(图1)。挥发过程拟合曲线方程为一级动力学方程:

$$c = c_0 e^{-Kt} \quad (1)$$

式中: c_0 , c 为初始和 t 时水溶液中有机物质量浓度,mg/L; K 为挥发速率常数, h^{-1} 。

当 $c = 0.5c_0$ 时,由式(1)可得有机物的挥发半衰期与挥发速率常数成反比:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K$$

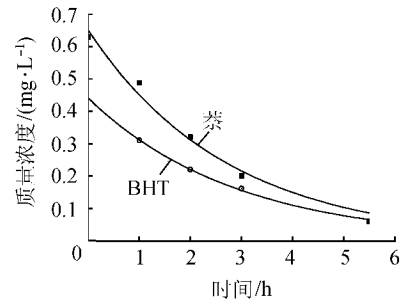


图1 蒸馏水中萘和BHT的挥发曲线

由图1可见,当起始质量浓度一定时,萘和BHT溶液质量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 $c = c_0 e^{-Kt}$ 拟合,得到相关性较好的曲线方程,挥发速率与溶液质量浓度的一次方成正比,溶液质量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。挥发曲线拟合参数和挥发半衰期见表1。

表1 萘和BHT曲线拟合方程参数

有机物	初始质量浓度 c_0 (mg·L ⁻¹)	挥发速率 常数 K/h^{-1}	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

3.2 含沙水中萘和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含沙量分别为 1 g/L、3 g/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,结果见图 2。

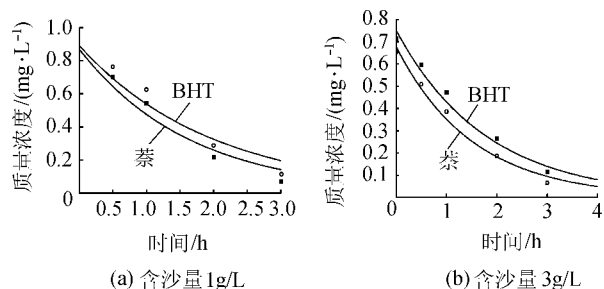


图 2 混水中萘和 BHT 的挥发曲线

在含沙量 1 g/L、3 g/L 的水体中,吸附平衡后萘和 BHT 挥发规律与蒸馏水中相同,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,挥发速率与溶液质量浓度一次方成正比,挥发曲线拟合参数和挥发半衰期见表 2。

表 2 混水中萘和 BHT 挥发曲线拟合参数和挥发半衰期

有机 物	含沙量/ (g·L ⁻¹)	初始质量浓度 c_0 (mg·L ⁻¹)	挥发速率 常数 K/h^{-1}	相关 系数 R	挥发半衰 期 $t_{1/2}/h$
萘	1	0.870	0.603	0.978	1.15
	3	0.891	0.503	0.965	1.38
BHT	1	0.678	0.655	0.991	1.06
	3	0.751	0.560	0.985	1.23

由表 2 可见,随水体中含沙量的增大,有机物萘和 BHT 挥发速率常数增大,挥发半衰期缩短。且萘比 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。

3.3 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 3 所示。

表 3 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 1 m/s、含沙量 1 g/L 时水中速率常数; K_3 ——风速 1 m/s、含沙量 3 g/L 时水中速率常数。

由表 3 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^[3]。风速越大气液界面的气体流动越快,气液传质也越快。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质量浓度远低于平衡质量浓度,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。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。泥沙作为污染物和污染物的载体又对水环境造成污染^[4,10-11]。随着挥发过程的进行,泥沙上吸附的有机物析出补充到水体中,对溶液质量浓度起到一定程度的缓释作用。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。

水温和水流速度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,夏季水中挥发性有机污染物快速挥发,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^[12]。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 结 论

a. 模拟研究了清水和含沙量为 1 g/L 和 3 g/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,挥发速率与溶液质量浓度一次方成正比。

b. 受物性影响,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、水温和水流速度等环境因素对挥发过程也有促进作用。

c. 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,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] 高宏, 暴维英, 张曙光, 等. 多沙河流污染化学与生态毒

- 理研究 M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2001: 162-187.
- [2] 刘昕宇, 冯玉君, 刘玲花, 等. 黄河重点河段水环境有毒有机物污染现状浅析 J]. 水资源保护, 2004(2): 37-38.
- [3] 邓南圣, 吴峰. 环境化学教程 M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2000: 197.
- [4] 胡国华, 李鸿业, 赵沛伦, 等. 黄河多泥沙水体石油污染物自净实验研究 J]. 水资源保护, 2000(4): 31-32.
- [5] 侯灵, 赵元慧, 赵晓明, 等. 江河中有机污染物挥发速率的模拟与预测 J]. 环境化学, 1997, 16(4): 333-340.
- [6] 赵元慧, 郎佩珍, 龙凤山. 模拟实验测定江河中有机物的挥发速率 J]. 环境科学, 1990, 11(13): 53-57.
- [7] CHENG Wen-hsi, CHOU Ming-shean, PERNG Chih-hao. Determining the equilibrium partitioning coefficients of volatile organic compounds at an air-water interface J]. Chemosphere, 2004, 54: 935-942.
- [8] ALEXANDER P B, MARK S V. Volatilisation processes in wastewater treatment plants as a source of potential exposure to VOCs J]. Pergamon, 1997, 21: 5-7.
- [9] REBECCA E C, REBECCA M D, ELIZABETH A C. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 209-224.
- [10] 牛明颖, 王伟, 王静. 黄河水沙对水环境的影响 J]. 黄河水利职业技术学院学报, 2003, 15(4): 10-12.
- [11] 李怡庭, 张曙光, 李淑贞, 等. 黄河泥沙对水质参数影响的研究 J]. 水利水电科技进展, 2003, 23(1): 11-13.
- [12] 全雯, 郎佩珍. 挥发性有机物挥发速率的影响因素 J]. 环境化学, 1988, 7(6): 39-43.

(收稿日期 2006-01-04 编辑: 傅伟群)

(上接第 16 页)

- [27] 吴剑锋. 基于遗传算法的模拟退火罚函数方法求解地下水管理模型 J]. 中国科学: E 辑, 1999, 29(5): 474-480.
- [28] 金菊良, 杨晓华, 金保明, 等. 基于遗传算法的地下水位动态预测双线性模型 J]. 水科学进展, 2001, 12(3): 361-366.
- [29] GIACOBBO F. Solving the inverse problem of parameter estimation by genetic algorithms: the case of a groundwater contaminant transport model J]. Annals of Nuclear Energy, 2002, 29: 967-981.
- [30] MARK E. Multi-objective optimal design of groundwater remediation systems: application of the niched Pareto genetic algorithm (NPGA) J]. Advances in Water Resources, 2002, 25: 51-65.
- [31] 李祚泳. 一个基于 GA 优化的地下水水质评价的通用公式 J]. 水文, 2002, 22(5): 31-34.
- [32] 王锦国, 周志芳, 黄勇, 等. 基于实码遗传算法的地下水污染物运移参数反演 J]. 水文, 2002, 22(5): 9-12.
- [33] 魏连伟. 基于模拟退火遗传算法的水文地质参数识别 J]. 天津大学学报, 2003, 36(5): 618-621.
- [34] 王福刚, 曹剑锋. 改进的遗传算法在地下水数值模拟中的应用 J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2002, 32(1): 64-68.
- [35] 姚磊华, 李竞生, 李钊, 等. 用改进的遗传算法反演地下水数值模型参数 J]. 水利学报, 2003, 12(4): 40-46.
- [36] 刘勇健. 基于智能算法的地下水位动态预测模型的建立与应用 J]. 水文地质工程地质, 2004, 3(3): 55-59.
- [37] PARK C H. Multi-objective optimization of pumping rates and well placement in coastal aquifers J]. Journal of Hydrology, 2004, 290: 80-99.
- [38] 高志亮, 陈石, 高鹏. 基于遗传算法的地下水非稳定流求参方法 J]. 西安科技大学学报, 2004, 24(4): 434-437.
- [39] WANG Q J. Using genetic algorithms to optimize model parameters J]. Environmental Modeling & Software, 1997, 12(1): 27-34.
- [40] CHENG C T. Combining a fuzzy optimal model with a genetic algorithm to solve multi-objective rainfall-runoff model calibration J]. Journal of Hydrology, 2002, 268: 72-86.
- [41] 曾光明, 洪亚雄, 秦肖生, 等. 改进的遗传算法在水环境模型参数估值中的应用研究 J]. 水电能源科学, 2002, 20(1): 38-40.
- [42] 李海英, 秦肖生. 综合性遗传算法用于水质模型参数估值 J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 28-30.
- [43] NG A W M, PERERA B J C. Selection of genetic algorithm operators for river water quality model calibration J]. Engineering Application of Artificial Intelligence, 2003, 16: 529-541.
- [44] 杨晓华, 杨志峰, 郦建强, 等. 蚁群加速遗传算法在水环境优化问题中的应用 J]. 水电能源科学, 2003, 21(4): 42-45.
- [45] 杨晓华, 杨志峰, 郦建强, 等. 水环境模型参数识别的一种新方法 J]. 水科学进展, 2003, 14(5): 554-557.
- [46] 王宗志, 金菊良, 张玲玲, 等. 改进的 GA 在河流水质模型参数优化中的应用 J]. 合肥工业大学: 自然科学版, 2004, 12(12): 1515-1519.
- [47] HONG Y S. Evolutionary self-organizing modeling of a municipal wastewater treatment plant J]. Water Research, 2003, 37(6): 1199-1212.
- [48] 李碧清. 城市节约用水的理论与方法 D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- [49] MORLEY M S. GA net: genetic algorithm platform for pipe network optimization J]. Advances in Engineering Software, 2001, 32(6): 467-475.
- [50] KUO S F, MERKLEY G P, LIU C W. Decision support for irrigation project planning using a genetic algorithm J]. Agricultural Water Management, 2000, 45(3): 243-266.
- [51] YAGI S, SHIBA S. Application of genetic algorithms and fuzzy control to a combined sewer pumping station J]. Water Science and Technology, 1999, 39(9): 217-224.

(收稿日期 2005-06-04 编辑: 傅伟群)