

渤海湾海河口区阴离子表面活性剂的 环境地球化学*

吴景阳 李健博 李云飞 宋怀龙

(中国科学院海洋研究所)

随着石油化学工业的发展,由石油裂解产物制成的合成洗涤剂的产量正在飞速增长。1960 年到 1972 年,我国合成洗涤剂产量增长了 16 倍,1984 年年产量已达 70 多万吨,而且近年来有更大的增长趋势。一般的洗衣粉约含 20% 的表面活性物质,其余主要是增净剂(如磷酸盐、硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐)等。表面活性剂根据其在水溶液中显示出的离子特性,可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和非离子表面活性剂等四类。我国生产的合成洗涤剂以阴离子型为主,占总产量的 70% 以上。

合成洗涤剂的广泛应用产生了一系列环境污染问题,特别是对水生生物的影响和危害已引起人们的关注。目前,国内外对此问题正从以下几方面开展研究:(1)大量洗涤剂排入水体产生泡沫层并消耗溶解氧而引起的水质和底质的恶化;(2)表面活性剂本身对生物的急性和慢性的致毒效应;(3)表面活性剂的界面活性作用所引起的水环境中污染物界面交换过程的变化,以及由此而产生的生物效应;(4)洗涤剂中的增净剂等成分所引起的水质富营养化等。

另一方面,我们也注意到,不仅大量生活和工业用洗涤剂随废水进入河口浅海区后对生态环境的影响值得重视,而且研究其在河口区的地球化学特征,显然能为河口海域环境特征及污染状况的研究提供重要的信息。然而国内尚未见有我国河口海域阴离子洗涤剂含量分布的任何资料。在国外虽然有过这方面工作的某些报道(Ambe, 1973; Gagnon, 1983),但以河口水体、底泥及其诸环境因素作为一个整体来考察阴离子表面活性剂的行为及其环境意义的工作还属罕见。为此,我们研究拟定了简便快速测定阴离子表面活性剂的方法,结合海河口有机污染的调查,进行了这方面的研究工作。

一、取样及分析方法

1984 年 5 月进行了底质取样,8 月和 10 月进行了水体采样并分析测定了其中的阴离子表面活性剂的含量。取样站位见图 1。8 月份还在 8, 17 和 20 号站进行了 24h 定点间隔取水样,以观测其周日变化。

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1402 号。

收稿日期: 1986 年 8 月 11 日。

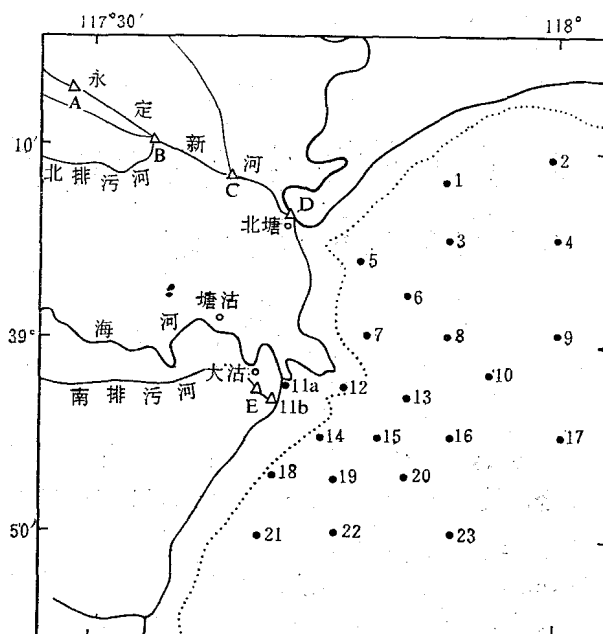


图1 取样站位

为适应河口环境地球化学调查研究的需要,我们研究并拟定了测定海洋沉积物及海水中阴离子表面活性剂(AS)的简便快速方法(吴景阳等,1986)¹⁾。

沉积物的分析是用无水乙醇提取干样,提取液分别用乙基紫萃取光度法和原子吸收间接法测定。沉积物于低温下烘干,一般取样5g,用60mL无水乙醇分两次振荡萃取及一次洗涤处理。以光度法测定时,分取提取液5mL加入到含2mL 0.2mol/L醋酸-醋酸钠缓冲溶液($\text{pH} = 4.5-5$)及2mL 0.025%乙基紫溶液的近30mL水相中,用5mL甲苯萃取后于波长610—615nm处测定萃取液的吸光度。用原子吸收法测定时,分取提取液25mL于小烧杯中蒸除乙醇并使待测物转入1%NaCl水溶液中,用3mL MIBK萃取后直接用火焰原子吸收法测定有机相中的Na含量,从而间接求得AS的含量。两种方法都用直链烷基苯磺酸钠(LAS)为标准计算含量。

海水的分析亦采用原子吸收法。水样经中速滤纸过滤除去过多的浊物后,取200mL分析。盐度大于10‰的海水,可直接加入数毫升MIBK进行萃取测定;而盐度较小的河口水,可加NaCl,使其浓度大于1%。标准曲线可用标准海水或NaCl溶液作为基体,加入LAS配制。为在盐度变化大的河口进行对测定结果的盐度校正,须配制不同盐度基体的标准系列。当日取的水样当日进行萃取测定。

二、阴离子表面活性剂的分析地球化学

从分析方法的研究和样品的分析过程中可得到关于所测得的阴离子表面活性剂的某

1) 另见: 吴景阳、李健博, 1984。海洋沉积物中阴离子表面活性剂的乙基紫萃取光度测定。中国海洋湖沼学会第四届全国会员代表大会暨学术年会论文摘要汇编, 第225—226页。

些地球化学特性的信息。

1. 分析方法的选择性

国外对阴离子表面活性剂的分析方法已作了大量工作,提出了许多测定方法,有比色法、红外光谱法、紫外光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、火焰光谱法、原子吸收光谱法等等,不同方法有不同的特点和适用范围。美、日等国都曾以亚甲蓝比色法作为测定水中阴离子洗涤剂的标准方法,但该法干扰因素过多,包括一些常见的无机阴离子在内,都会产生不同程度的正干扰,且操作也较繁琐。另有些方法虽然选择性较好,甚至能测定出特定成分的表面活性剂,但需要特殊的仪器和昂贵的设备,分析手续也相当繁杂,不适合现场调查和快速测定。我们所用的分析方法操作简便快速。至于此种方法的选择性,通过简单的试验,可得出以下几点:

(1) 因沉积物的分析采用无水乙醇提取干样的方法,故可推知沉积物中的大量无机盐未被提取。曾试验将沉积物经高温灼烧后再按所用方法测定,测得的值相当于试验空白值,这表明沉积物中的无机盐不干扰测定。另外,乙基紫萃取光度法的选择性亦比常用的亚甲蓝法好,一般非离子表面活性剂等有机成分亦不干扰测定 (Motomizu, 1982)。方法的回收率可达 95%。光度法测得值较原子吸收法为高,其原因有待进一步研究。河口区不同站位和类型的样品用两种方法分析的结果相关性极为显著 ($r = 0.96$),而且所得的区域含量分布模式的趋势也一致。

(2) 海水分析时,以盐度相当的标准海水和 NaCl 溶液作为基体制得的标准曲线是相同的,表明海水中的主要离子不干扰测定。但阳离子表面活性剂及两性表面活性剂会产生负干扰。

(3) 常用的阴离子表面活性剂有烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠和烷基硫酸钠等。直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 是当前用得最多的阴离子表面活性剂,本工作分析时即用它作标准。但如前所述,分析方法不是专一性的,测得结果是以 LAS 量表示的各类阴离子表面活性剂的总量。

2. 水体中 AS 的富集状态

水样用滤纸过滤后测得的 AS 含量,较未经过滤的水样低。经试验,河口区部分水样经中速滤纸过滤后测得的含量为未过滤水样含量值的 50—90%。由此推知,水体中的 AS 在悬浮颗粒中较富集。河口海域部分沉积物中 AS 的含量一般为 mg/kg(ppm) 级,而水中一般为 $\mu\text{g/L}$ 级,悬浮体中的含量则一般与沉积物中的含量相当或略高,由此也证明水体中的 AS 主要富集于悬浮颗粒之中。

3. AS 的稳定性及降解

据 8 月份的试验,水样放置一昼夜后测得的 AS 含量为原测定量的 60%,有些样品减少得更多。其原因除了可能有生物降解的作用外,估计主要与水样在放置期间的进一步絮凝沉淀等理化反应有关。底泥样品中的 AS 含量则比较稳定,看来能长期保持在沉积物中,但某些样品取回后一两个月内也有含量随时间而趋于减少的现象。数年前的表

层样品及深层样品仍能测得相当高的 AS 含量,这表明底泥中的 AS 是难降解的。

三、海河口区阴离子表面活性剂的含量水平及分布特征

从表 1 可以看出,海河口区三个不同区段中 AS 的含量水平有显著的差别。水质的变化尤为突出,永定新河河口段及大沽排污口区的 AS 含量较河口近岸海区高得多,其平均含量约为河口近岸海区的 20—150 倍。10 月份河口近岸海区的最低含量为 $1.6\mu\text{g/L}$,而永定新河河口段的最高含量达 $1800\mu\text{g/L}$,相差达千倍。值得注意的是,河口段水体中的 AS 含量已达到近 2ppm,据某些研究报道,这个浓度已足以造成对水生生物的危害(Bock, 1982)。

表 1 海河口区不同区段水质和底泥中 AS 的含量

区段 含量 介质		永定新河河口段		大沽排污口区		河口近岸海区		全部调查区	
		含量范围	平均	含量范围	平均	含量范围	平均	含量范围	平均
水质 ($\mu\text{g/L}$)	8 月	18.0—172.5	129.4	20—185.0	126.7	2.25—24.45	6.67	2.25—185.0	37.06
	10 月	107—1800	884.4	137.5—900	414.2	1.60—19.9	5.66	1.60—1800	203.18
底泥 (mg/kg)	光度法	3.0—5.09	4.23	13.8—60.0	29.6	2.4—4.68	3.61	2.4—60	6.70
	原子吸收法	0.8—1.6	1.30	5.3—25.0	14.6	1.0—2.6	1.79	0.8—25	3.14

底泥中 AS 的最高含量出现在大沽口南排污河中的 E 站,达 60mg/kg (光度法)。虽然永定新河水体中 AS 的含量极高,但其底泥中的含量并不很高,与河口近岸海区底泥中的平均含量相差不大。造成这种状况的原因可能与其他污染物在该河道底泥中没有明显的积累一样,主要是因为河段中的水流流速相当大,加上潮水的作用,污染物在河道底泥中不易沉积(见本集吴景阳等另文)。

由图 2, 3 可看出水中 AS 含量从河口内向外海急剧降低的变化情况。在北塘口断面

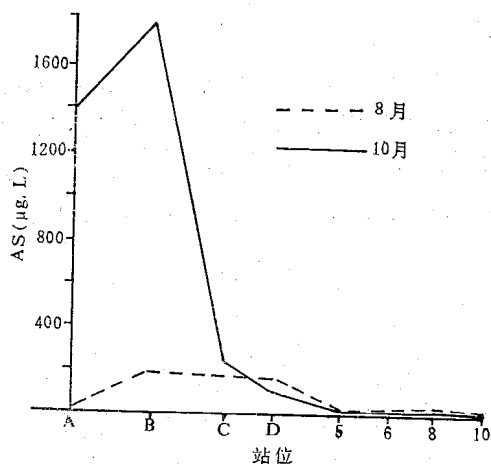


图 2 北塘口断面水中 AS 含量变化

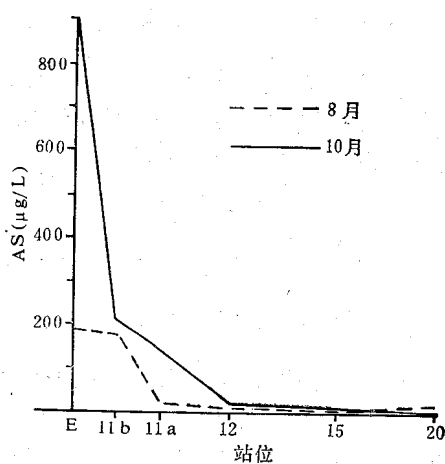


图 3 大沽口断面水中 AS 含量变化

上, B 站的 AS 含量最高, 这显然与天津北排污河在此处排入永定新河有关。AS 由河口进入河口近岸海区后, 由于稀释扩散、吸附沉降、生物降解等的综合作用, 浓度骤然消减。从 10 月份来看, 其消减幅度比水体中其他有机污染物浓度的消减幅度更大些。这说明水体的阴离子表面活性剂在河口区的自净作用是比较强的。

四、海河口近岸海区阴离子表面活性剂的分布模式

1. 表层海水中 AS 的区域分布

图 4 中虚线所示为 1984 年 10 月 AS 在河口近岸海区表层水中分布的等值线。可以看出, 在大沽口有一高含量区, 自河口向外海含量递减, 呈环带状分布。在北塘口东北近岸海区含量也较高, 也向外含量递减。这反映出海域的 AS 污染主要来源于大沽口和北塘口, 并且前者的污染重于后者; 另外也反映出了污水在河口区的主要运移方向。

2. 表层沉积物中 AS 的区域分布

河口海区底质表层沉积物中 AS 分布的等值线见图 4 中实线所示。从沉积物中 AS 的分布同样可看出大沽口和北塘口排污造成的对底质的影响。污染物在沉积物中的时空分布一般比水体中的分布相对稳定得多, 所以其分布图更能反映出区域污染的常年平均

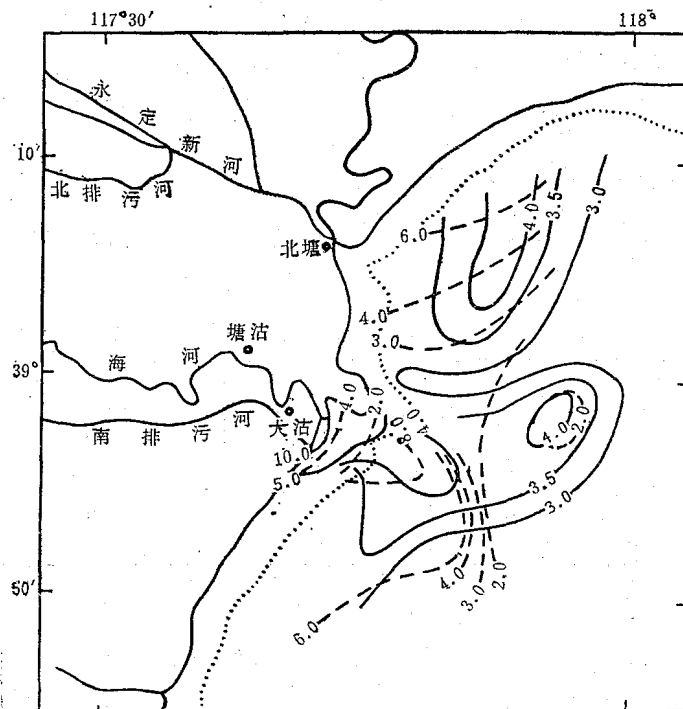


图 4 水体和底泥中 AS 的分布

--- 水体中 AS 的分布 ($\mu\text{g/L}$)

— 底泥中 AS 的分布 (mg/kg)

状况,以及污染物在河口区迁移沉积的总趋向。

3. 区域分布模式及其对河口悬浮污染物运移的指示作用

将上述 AS 在水体和沉积物中的分布加以比较 (图 4), 就能清楚地看出它们的一致性。AS 的这种分布模式与海河口区某些有机污染物的分布相似, 也与该区重金属污染的分布趋势 (吴景阳等, 1985) 基本一致。它除了指示出海河口区的污染源之外, 也反映了该区的水动力状况。渤海湾的水流以潮流为主, 基本上是东西向往复流, 且涨潮流大于落潮流, 因此, 总的看来, 由径流排出的颗粒态污染物向东运移的距离并不很远。特别是涨潮时, 在北塘口附近, 潮流将河口污染物向偏北方向推移后沉积, 形成北塘口东北的较高含量区; 而在海河口和大沽口, 河流输出物的很大部分则就近堆积在河口处, 形成大沽口的高含量区, 其余的, 有一部分随潮流向偏南方向迁移沉积, 另一部分随河流水东进并逐渐沉积下来。东进的这部分污染物在落潮时会迁移得更远些, 在新港以东可能还汇集了部分北塘口来的物质一齐沉积, 形成海河口的舌状分布, 并使 10 号站 (新港以东) 的含量亦较高。这种分布格局与遥感所得资料也是吻合的, 利用陆地卫星影像解释的泥沙动向是“从河口输出的泥沙在涨潮流的作用下, 部分形成向南北的两支混浊流, 另一部分仍带回海河口港区淤积” (濮静娟等, 1984)。

由此看来, 利用 AS 的分布作为河口悬浮体和某些污染物迁移沉积的示踪剂是有可能的。

五、海河口区阴离子表面活性剂与其他环境因素的相关性及其意义

1. 水体中 AS 与各环境参数的相关分析

根据各站位的两次调查实测数据统计计算得到的 AS 与各环境参数间的相关系数列于表 2。

表 2 AS 与各环境参数间的相关系数 ($N = 21$)

相关 系数 月份	环境 参数	S	COD	BOD	TN	TIN	TON	TP	TIP	TOP	CB	CHLA	DS
8 月		-0.27	0.83	0.84	0.43	0.48	0.36	0.33	0.36	0.26		0.27	-0.48
10 月		-0.85	0.42	0.47	0.82	-0.17	0.82	0.94	0.98	0.63	0.70	0.97	-0.44

从表 2 可以看出, AS 含量与河口区水中的盐度 (S) 及浮游植物多样性指数 (DS) 呈明显的负相关关系, 而与 COD, BOD, 氮 (N), 磷 (P), 大肠菌群 (CB) 及叶绿素 a (CHLA) 之间存在着显著的正相关关系 [只 10 月份的无机氮 (TIN) 例外], 特别是与 8 月份的 COD, BOD 以及 10 月份的总氮 (TN)、有机氮 (TON)、总磷 (TP)、无机磷 (TIP) 和 CHLA 之间的相关性更为密切。这主要是因为海河口区的这些成分都主要来自大沽口内与北塘口内的河道, 与城乡的排污密切相关, 在一定的环境条件下, 某些

组分又以基本相似的模式在河口区迁移扩散。AS 与 10 月份的无机氮之所以会有负相关关系,主要原因可能是河口内污水中的有机氮很高,占总氮量的绝大部分,而有机氮在河口近岸环境中向无机氮转化,加上不同海区浮游生物摄取量的差异等因素,其含量分布呈现出复杂的变化。然而总的看来,河口海域受污水带入的某些污染物污染的程度,是有可能利用 AS 含量来作为指标的。

2. 沉积物中 AS 与其他有机组分的相关分析

河口区表层沉积物中 AS 与其他有机组分含量间的线性回归方程和相关系数如下:

$$\text{HA}(\%) = 0.109 + 0.0079\text{AS}(\text{mg/kg}) \quad (r = 0.94, N = 24);$$

$$\text{TOC}(\%) = 0.634 + 0.024\text{AS}(\text{mg/kg}) \quad (r = 0.95, N = 24);$$

$$\text{S}^=(\text{mg/kg}) = -15.041 + 25.20\text{AS}(\text{mg/kg}) \quad (r = 0.91, N = 26);$$

$$\text{TP}(\%) = 0.057 + 0.00062\text{AS}(\text{mg/kg}) \quad (r = 0.79, N = 26);$$

$$\text{TON}(\%) = 0.052 + 0.0045\text{AS}(\text{mg/kg}) \quad (r = 0.64, N = 23);$$

烧失量与 AS 之间的相关性不明显,相关系数 $r = 0.009$ ($N = 24$)。

由上可见,AS 与腐植酸(HA)、有机碳(TOC)、硫化物($\text{S}^=$)、磷(TP)和有机氮(TON)的含量之间存在着显著的正相关关系,特别是与 HA, TOC 和 $\text{S}^=$ 的关系更为密切。AS 与沉积物的烧失量之间的关系则不甚明显。若把沉积物中的 AS 看作纯属人为成因的污染,则由相关分析结果可以推断出,海河口区沉积物中富集的腐植酸、有机碳和硫化物也与大沽口及北塘口入海的污水有直接的关系。烧失量虽也是衡量沉积物中有机物多少的参数,但河口区某些站位的高值看来不是由污水物质直接沉积所造成,而可能与其他因素有关。因此可以指望,利用这种与 AS 含量的相关性分析,能为判断底质中某些组分与污水来源之间关系的直接程度提供重要信息。

六、海河口区水体中阴离子表面活性剂含量周日变化的特点

在 17, 8 和 20 号站上进行的定点周日观测中,表层和底层海水中 AS 的含量变化范围见表 3,各站的 AS, COD, 盐度和水深等环境因素的周日变化曲线见图 5。

表 3 海水中 AS 含量的周日变化范围

站 号	层 次	含 量 ($\mu\text{g/L}$)		
		范 围	平 均	表底层总平均
17	表	5.3—8.8	6.7	7.7
	底	6.9—10.9	8.8	
8	表	10.4—14.1	12.8	12.1
	底	5.9—17.8	11.4	
20	表	8.3—17.6	12.6	12.3
	底	5.5—23.0	12.1	

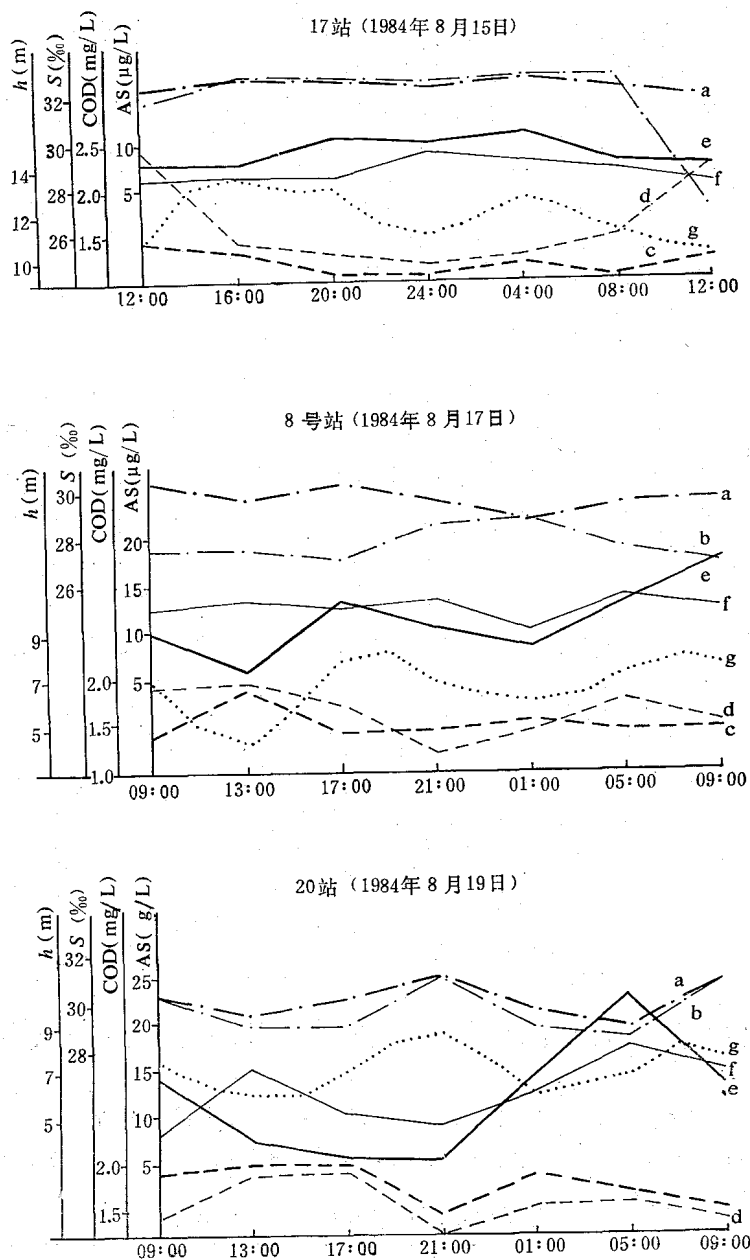


图5 河口水体中 AS 与其他环境因素的周日变化

a. 底层盐度; b. 表层盐度; c. 底层 COD; d. 表层 COD; e. 底层 AS; f. 表层 AS; g. 水深

所得结果显示如下一些分布变化特点: (1) 离岸较远的 17 号站 AS 的平均含量较低, 变幅也较小, 离岸较近的两个站 (8 和 20 号站) 则平均含量较高, 日变幅较大。COD 亦有此变化特点, 但不如 AS 明显。(2) 17 号站底层水 AS 的含量高于表层水, 而 COD 则是表层水含量高于底层水。但是离岸较近的两个站的变化情况就比较复杂, 无论 AS 还是 COD, 在周日变化中都是有时表层含量高于底层, 有时则相反。(3) 在周日变化中 AS 含量与盐度的关系不如 COD 密切, COD 与盐度的变化呈现出更显著的负相关关

系。以上特点似可说明, 水体中 AS 更多地聚集在颗粒物中, 它在海水中的迁移能力比 COD 低。

七、沉积物岩芯样中 AS 含量的垂向分布特点

分析了 1979 年在大沽口潮间带采集的一个沉积物岩芯样, 其 AS 含量的垂向分布趋势为, 由深处向上含量在波动中有所增加, 若以 120cm 左右的层次为界, 则其上层的 AS 平均含量与下层的含量相差较大(图 6)。这种状况一方面显示出埋藏在沉积物中的 AS 比较稳定; 另一方面也可以认为, 它反映了阴离子表面活性剂的污染历史, 若结合污染源排污量的历史变化资料, 就有可能利用它来估算该处的沉积速率。

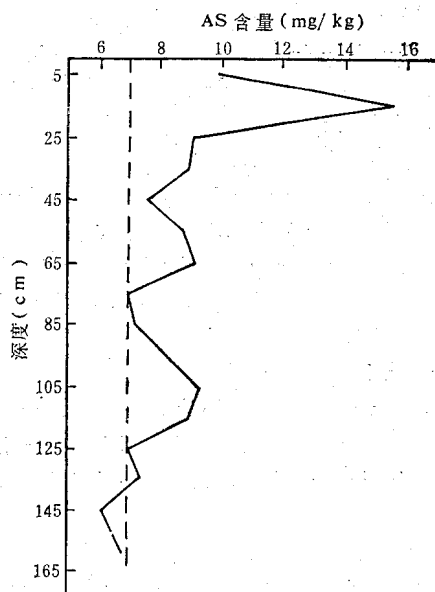


图 6 大沽口沉积物岩芯中 AS 的含量分布

参 考 文 献

- 吴景阳、李云飞, 1985。渤海湾沉积物中若干重金属的环境地球化学 I. 沉积物中重金属的分布模式及其背景值。海洋与湖沼 16(2): 92—101。
- 吴景阳、李健博、李云飞、宋怀龙, 1986。河口海域阴离子表面活性剂的分析。科学通报 31(22): 1759。
- 濮静娟等, 1984。陆地卫星影象中国地学分析图集。科学出版社, 54—55 页。
- Ambe Yoshinari, 1973. Tikylbenzene sulfomate (ABS) in the bottom muds of the inner part of Tokyo Bay. 日本海洋学会志 29(1): 1—7。
- Bock, K. J. and H. Stache, 1982. The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 3, part B. Springer-Verlag. Berlin, pp. 194—195。
- Gagnon, M. J., 1983. Monitoring anionic surfactants at a sea outfall, Halifax Harbour, Canada. Water Research 17(11): 1653—1659。
- Motomizu Shoji et al., 1982. Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with ethyl violet. Analytical Chemistry 54 (3): 392—397。

ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF ANIONIC SURFACTANT IN THE HAIHE RIVER ESTUARY*

Wu Jingyang, Li Jianbo, Li Yunfei and Song Huailong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A simple and rapid analytical method was developed for the determination of the anionic surfactants (AS) in the study of environmental geochemistry of the estuary. The sediments were analysed by the extraction-spectrophotometry with ethyl violet and the indirect atomic absorption methods, the sea-water was analysed by indirect atomic absorption method.

In estuary water the AS are less stable and enriched in the particles, but stable in sediments. The average concentration of AS in inner Beitang and Dagou outfalls is 20—150 times more than that in the inshore area. The highest value is about 2 mg/L. The regional distribution patterns of AS in surficial sea-water and surficial sediments reflect that Dagou and Beitang outfalls are its main contributors. And the pollution in Dagou outfall is stronger than that in Beitang. It also reflects the transport-sedimentary trend of the suspended pollutants. In water, the correlation between concentrations of AS and the salinity, the diversity of phytoplankton is negative, while that between concentrations of AS and COD, BOD, nitrogen, phosphorus, coliform bacteria as well as chlorophyll-a is positive. In sediments, the correlation between the concentrations of AS and organic C, humic acid, sulphide, phosphorus as well as nitrogen is distinctively positive. However, the relation between AS and ignition loss is not clear. Thus, it is possible that the AS can be used as a indicator of organic pollution in estuary and as a tracer of the sewage and suspensate.

The daily variation of AS shows that the average concentration is lower and the variation range is less in the farther station and that the concentration of AS in bottom water is higher than that in surface water. It suggests that the AS is richer in the particles in water and its transport capability is lower than COD.

The vertical distribution of AS in the core samples of sediments reflects the history of pollution, it can be used to estimate the rate of sedimentation.

* Contribution No. 1402 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.