

人工湿地处理系统中多环芳烃的行为

刘操^{1,2} 王子健^{1*} 许宜平¹ 黄炳彬² 李其军²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京市水利科学研究所, 北京 100044)

摘要 采用 Oasis HLB 柱固相萃取的前处理技术, 以气相色谱质谱联用仪(GC/MS)的分析方法, 对我国北方永定河上游黑土洼人工湿地中多环芳烃污染的特征以及分布规律进行了研究。结果表明, 该湿地系统以低环数多环芳烃污染为主, 其中浓度最高的是菲和蒽, 未检出高环数(5环、6环)多环芳烃。通过比较进水和出水的浓度, 湿地系统总体上不能有效去除进水中的多环芳烃。但是比较不同工艺单元进出水浓度, 复氧、植物根系及微生物等均影响到多环芳烃的去除效果, 去除率在 28% ~ 65% 之间。

关键词 多环芳烃 人工湿地 去除效果

中图分类号 X52; X171.4 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2006)11-0062-04

Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in a constructed wetland treatment system

Liu Cao^{1,2} Wang Zijian¹ Xu Yiping¹ Huang Bingbin² Li Qijun²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

2. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044)

Abstract Solid phase extraction by Oasis HLB column and gas chromatograph-mass spectrometer (GC/MS) analysis were utilized to find the characteristics and concentration changes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a constructed wetland located in the upstream of Yongding River in Beijing, China. The results indicated that the dominant PAHs were those less than 4 rings, in which concentrations of phenanthrene and anthracene were the most highest. High-rings PAHs (5-rings and 6-rings) could not be detected. The constructed wetland treatment system could not remove PAHs efficiently. However in comparisons among different processes, oxygenation, roots systems of plants and microbes should play major roles in the removal of OAHs, and the removal rates are between 28% and 65%.

Key words polycyclic aromatic hydrocarbons; constructed wetland; removal efficiency

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 类化合物是一类特殊而稳定的环状结构的污染物, 由 2 个或 2 个以上稠合苯环组成的广泛存在于各种环境介质中的持久性有机污染物, 难以生物降解。半衰期少则 2 个月, 多则几年^[1,2]。环境中的 PAHs 除极少量来源于生物体(某些藻类、植物细菌)内合成, 森林草原自然起火、火山喷发等自然本底外, 绝大部分由人为活动污染造成, 主要包括化石燃料的燃烧(家庭及生活炉灶、工业锅炉等)、各种产生和使用焦油的工业过程、汽车尾气和原油运输泄漏、各种人为原因的露天焚烧和失火等等^[1,2]。这类化合物具有明显的“三致”效应(致癌、致畸和致突变)^[3], 特别是 5 环芳烃苯并[a]芘、二苯并[a, h]荧蒽等具有强烈的致癌效应, 对人类健康的危害极大, 已被世界各国列为优先控制的有机污染物。

PAHs 可通过排放废气、废水及废物, 对水、大气及土壤产生直接污染。中国是一个燃煤、燃油大国, PAHs 类污染现象比较普遍。

目前, 有关学者对水体中 PAHs 处理效果的研究多集中于各种给水工艺以及垃圾渗滤液处理方法, 刘凌等^[4]以美国纽约州 Mossna 城郊实验基地为研究对象, 建立了定量预测 6 环芳烃湿地处理效果的模型, 但对于湿地中 PAHs 的行为研究则相对较少。

永定河由桑干河和洋河汇合而成, 沿途受纳了山西、河北等地的大量工业废水和生活污水, 水质较

收稿日期: 2006-07-31; 修订日期: 2006-09-26

作者简介: 刘操(1977~), 男, 硕士研究生, 主要从事水处理和水环境监测评价工作。E-mail: lc@bwsti.com

差。永定河上游黑土洼人工湿地建成于 2004 年,占地 110 亩,是我国北方地区现有的规模最大的人工湿地,主要用于净化进入官厅水库的永定河原水。本文作者采用 Oasis HLB 柱固相萃取的前处理技术,以气相色谱质谱联用仪(GC/MS)的分析方法,对我国北方永定河上游黑土洼人工湿地中 PAHs 污染的特征以及分布规律进行了研究。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

本研究分别在 2005 年秋季(9 月,植物茂盛)和冬季(11 月,植物枯萎)对永定河 8 号桥原水和黑土洼湿地处理系统各工艺段出水样品进行采集。使用棕色玻璃瓶采集水样 20 L/个样点,采用 48 h 连续采样技术,间隔 2 h 采样 1 次,采完后混匀,加入 0.5% 的甲醇(抑止微生物活性,保持目标化合物溶解状态);使用 6N 的 HCl 调整水样的 pH 到 <2.0。样品运回实验室后保存于冰箱(4℃)中,密封避光保存。

采集的样品主要包括:永定河引水口、湿地进口、主配水池和后续各工艺段出水。工艺流程如图 1 所示。

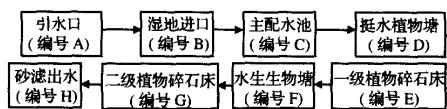


Fig. 1 Treatment processes of Heituwa wetland system

1.2 样品前处理

1.2.1 过滤

过滤使用直径为 142 mm 的 Millipore 微滤系统和 APFF 玻璃纤维滤膜(美国 Millipore);滤过水样收集于已洗净的带塞棕色玻璃瓶保存。

1.2.2 富集

采用 500 mg 的 HLB(美国 Waters)或 C₁₈(美国 Applied Separation)固相萃取柱用于水样的富集,按照每支小柱富集 2 L 水样的比例。先安装好真空抽滤装置及固相萃取装置,固相萃取柱在使用前依次用洗脱溶剂(按照目标化合物而异)、甲醇、蒸馏水各 5 mL 清洗,加液后保持 5 min,开真空泵抽取液体,处理完后小柱处于活化状态。调节好真空度,使

水样过柱的流速保持 8 mL/min 左右。

1.2.3 洗脱

富集完毕后,将水抽干。对每支小柱,首先以 5 mL 甲醇/水混合溶剂(甲醇体积百分比=5%)为清洗剂洗掉极性杂质,浸泡 5 min 后,以滴速流出,然后抽干 30 min 以上;再以 10 mL 二氯甲烷为淋洗剂洗脱。洗脱液旋蒸浓缩,置换溶剂为正己烷,吹蒸至 1 mL 左右,硅胶/氧化铝复合层析柱净化,添加内标化合物并定容至 0.2 mL。

所有有机溶剂均为农残级纯度或色谱纯,购自 J. T. Baker 公司。

1.3 样品分析测定

使用气相色谱/质谱联用仪(GC/MSD,美国 Agilent,6890/5973)分析样品中的 PAHs 组分。分析条件如下:载气,高纯氮气;色谱柱,DB-5MS 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。柱箱采用程序升温:始温 50℃ 保留 2 min,20℃/min 升至 200℃ 保留 2 min,5℃/min 升至 240℃ 保留 2 min,3℃/min 升至 290℃ 保留 15 min。进样口温度:280℃;进样口采用恒流模式,流速 1 mL/min,线速度 26 cm/s,无分流进样 1 μL。气相色谱-质谱传输线温度 300℃;溶剂延迟 10 min。

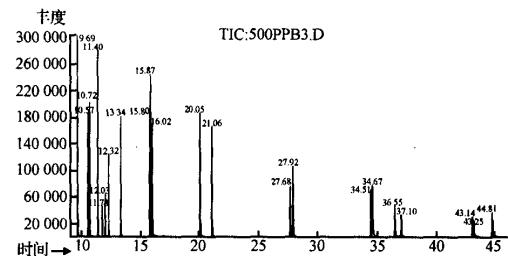


Fig. 2 Chromatogram of the PAHs standard substance

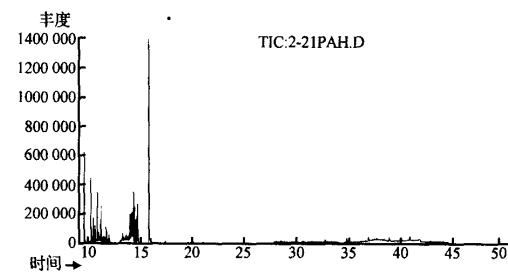


Fig. 3 Chromatogram of the sample

1.4 质量控制

方法回收率均在 80% ~ 120% 之间,采用内标峰面积法建立校正曲线,校正曲线的回归系数 > 0.99。各种 PAHs 检出限如表 1 所示。

表 1 PAHs 检出限

Table 1 Detection limits of PAHs

化合物	检出限(ng/L)
萘	1.82
苊烯	2.16
苊	1.79
芴	1.64
菲	2.24
蒽	2.93
荧蒽	3.67
芘	3.07

2 结果与讨论

地表水中 PAHs 污染主要来源于石油化工等工业排放污水和化石燃料的不完全燃烧。石油排污中油类和石油类烷基取代的 PAHs 含量较高,且母体 PAHs 多为含有低环数的 PAHs;而化石燃料和木材等的不完全燃烧则由于高温使烷基取代的 PAHs 支链被打断,一般烷基化程度不高且母体 PAHs 以难以开环裂解的高环数 PAHs 为主^[5,6]。

样品分析使用 PAHs 标准物质为 16 种母环 PAHs 混合标样,皆为美国环保局规定优先控制污染物。水样中检出 PAHs 残留水平较高,结果见表 2。永定河 8 号桥原水中检出 PAHs 以低环数 PAHs 为主,包括二环芳烃萘、三环芳烃苊烯、苊、芴、菲、蒽,4 环芳烃荧蒽、芘,进水未检出高环数 PAHs(5 环、6 环芳烃)。在湿地系统各处理工艺段也没有发现高环数 PAHs。湿地系统中检出浓度最高的是菲和蒽,两者总量占全部 PAHs 的 63% ~ 93%。和我国地表水环境质量标准(GB3838-2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准相比,永定河原水和各工艺段出水样品中均未检出苯并[a]芘。

各处理工艺段对 PAHs 的浓度变化规律如图 4 所示。2 个季节的采样分析结果均表明湿地处理系统总体上对 PAHs 没有明显去除效果。永定河水中 PAHs 浓度至湿地进口段(B)有一定上升,然后在后续各处理工艺段出水中浓度起伏,但是出水浓度与进水基本相同,甚至在 9 月采样期有所升高。

表 2 各工艺段出水中 PAHs 检出结果

Table 2 The concentrations of PAHs in the

treatment units

(ng/L)

	采样点								
	A	B	C	D	E	F	G	H	
萘	9月	25	N.D.	72	32	2	40	N.D.	52
	11月	6	195	136	22	27	4	N.D.	146
苊烯	9月	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	29	N.D.	
	11月	N.D.	216	N.D.	N.D.	131	N.D.	N.D.	
苊	9月	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	11月	14	10	8	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
芴	9月	22	27	27	42	40	10	20	26
	11月	58	54	43	33	40	43	20	37
菲	9月	106	263	130	244	164	93	261	246
	11月	367	245	237	158	197	301	161	265
蒽	9月	103	312	143	261	159	110	311	284
	11月	319	196	232	108	26	265	52	236
荧蒽	9月	12	11	9	18	17	5	11	13
	11月	27	21	14	17	37	22	26	19
芘	9月	6	8	7	12	12	4	7	10
	11月	22	16	11	15	26	16	18	14
PAHs	9月	274	621	394	609	394	262	639	631
	11月	813	953	681	361	353	782	277	717

注: N.D. 表示未检出

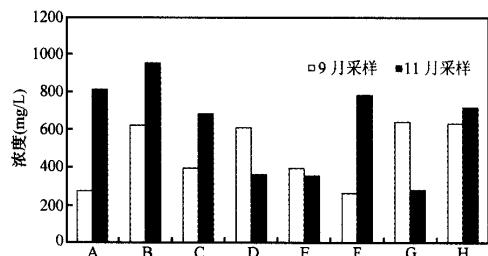


图 4 各工艺段对 PAHs 的处理效果

Fig. 4 Removals of PAHs in treatment units

比较不同工艺段出水 PAHs 的浓度,去除率按以下式计算:

$$\text{去除率} = \frac{\text{浓度 A} - \text{浓度 B}}{\text{浓度 A}} \times 100\%$$

式中浓度 A、浓度 B 分别表示不同样品的测定结果。

从湿地入口(编号 B)到主配水井(编号 C) PAHs 的消减效果明显,分析原因应该是水体在被

水泵输送过程中强烈的复氧作用,9月和11月的去除率分别为37%和28%。一级植物碎石床(编号E)和水生生物塘(编号F)中旺盛的植物根系在9月通过吸附以及与微生物协同作用对PAHs起到了良好去除效果,处理率分别达到了35%和33%以上。从11月的数据可以看出,挺水植物塘(编号D)和植物碎石床(编号E、G)在低温季节仍能够大幅度降低水体中的PAHs含量,分别为47%和65%,生长于塘中柔性填料上和碎石床砾石中的微生物应该发挥重要作用。而且不受季节与植物状态影响。

比较9月和11月样品,尽管11月进水中PAHs含量明显高于9月,但出水中PAHs含量在这2个月基本相同。这一结果表明,湿地系统不同单元内存在相对独立的平衡机制,如水和泥及人工构筑物之间的交换作用。

出现上述实验现象的原因是多方面的。首先,该湿地系统受上游集中排放污水的强烈影响,进入湿地系统的高浓度PAHs在各工艺段土壤中形成累积,并由分配过程控制水中PAHs浓度的变化。其次,湿地系统总体上对PAHs的处理能力有限,湿地处理系统总出水的PAHs浓度可能并不受进水浓度控制,而只是表现为不同单元内PAHs浓度的动态平衡。

3 结 论

所研究的湿地系统总体上对PAHs的去除没有

明显效果。不同工艺单元对PAHs的处理效果与季节有关,影响去除效果的主要因素应该是复氧、植物和微生物的作用。由于本研究开展于湿地建成运行初期,湿地系统中的沉积物很少,因此本研究中底泥对湿地的去除效果产生的影响很小。

参 考 文 献

- [1] Nie Maiqian and Zhang Zhijie. The pollution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons and the progress of biotechnology for purification of them. *Environmen Herald*, 2001, (1):18~21
- [2] Miton L. *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*. New York: Academic Press INC, 1981
- [3] Marcé R. M. and Borrull F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *J. Chromatogr. A*, 2000, 885: 273~290
- [4] 刘凌, 陆小华, 等. 多环芳烃湿地生物处理规律研究及污染风险分析. *水利学报*, 2004, (1):122~128
- [5] Dahle S. , Savinov V. M. , Matishov G. G. , et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *Sci. Total Environ.* , 2003, 306:57~71
- [6] Colombo J. C. , Pelletier E. , Brochu C. , et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polycyclic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* , 1989, 23 (7): 888~894