

巢湖西北部水域的有机污染 和富营养化*

祝心如 姚渭溪 何芬珠 刘秀芬 王大力 王文

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

提要 于1988年8月和1989年11月在巢湖西部的南淝河下游、河口及湖区采集水样, 用GC/MS法分析, 检出了酚类、农药、氯代烃类、脂肪烃、苯系物, 以及多环芳烃等多种有机污染物, 表明巢湖部分水域已受到污染。河水中检出的多环芳烃的浓度要比湖水中的高得多。实验室藻培养液的分析说明, 湖水中存在的 α -蒎烯、萹、二甲基二硫化物、6-甲基-2-庚酮是来源于生物的; 湖水中存在的正十七烷也部分地来源于藻类活动。用富营养化水体作为水源经氯化处理生产自来水, 会增加自来水中潜在致突变物质的含量。

关键词 巢湖 污染 富营养化

70年代到80年代初, 对巢湖水质的研究, 均以常规检测项目及综合指标进行(刘雪芬, 1987), 未能对水体中有机污染物做进一步研究¹⁾。本文作者于1988—1989年对巢湖水系污染最严重的水域——南淝河下游及施口湖区的水样进行了GC/MS分析, 定量测定了多环芳烃; 通过实验室培养湖区采集的藻类, 了解了湖水中藻类挥发性化学物质的存在。还比较了河、湖水中的腐殖酸的存在量, 讨论了以富营养水做为源水生产自来水存在的问题。

1 实验部分

采样站位见图1。于1988年8月和1989年11月, 用玻璃瓶和搪瓷桶在各站位采集35—60L上层水, 在实验室静置过夜, 上层清液经滤纸过滤后, 流经GDX树脂柱。然后, 树脂分别用二氯甲烷, 甲醇索氏抽提

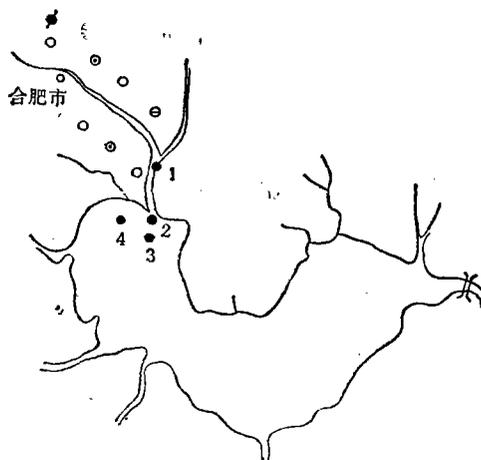


图1 采样站位及沿南淝河工业分布

Fig. 1 Schema of sampling sites and distribution of the industrials

● 电厂; ○ 化工厂; ⊙ 纺织印染厂; ⊖ 钢铁厂; ● 采样站位。

* 本工作为联邦德国研究技术部、中国科学院、联合国教科文组织人与生物圈计划共同负责的合作生态研究的一部分。GC/MS实验在北京中关村分析测试联合中心资助下, 由清华大学分析中心完成。

作者曾与西德马普湖沼研究所 Jüttner 教授讨论关于藻生物物质的实验研究, 并得到有益帮助; 本实验的采样及必要的样品前处理, 得到合肥市环境监测站的帮助, 均志谢忱。

收稿日期: 1991年3月11日; 接受日期: 1992年10月19日。

1) 安徽省环境保护科学研究所, 1986。巢湖水域环境的生态评价及对策研究。

8h,抽提液由 K-D 浓缩器浓缩。

二氯甲烷提取液用于 GC 分析 (HP-5890 气相色谱仪, FID, DB-1 石英柱, 0.32 mm ID, 25m 长。初始温度 70℃, 2 分钟后以 5℃/min 升温至 250℃, 保持 20min。高纯氮为载气), 以及 GC/MS 分析 (Finnigan Mat 4510 GC/MS 仪, SE-54 石英柱, 0.22mm ID, 30m 长。升温程序及载气同 GC 分析)。

二氯甲烷提取液还用于 PAHs 的定量测定 Shimadzu LC-3A 液相色谱仪, RF-510 LC 荧光分光检测器。Zorbax ODS 柱, 46mm ID, 25cm 长, 流动相为水(8): 甲醇(92), 流速 1ml/min。

用 Shimadzu RF-520 荧光光谱仪, 测定甲醇提取液的荧光激发光谱和荧光发射光谱。

在塘西湖区(站位 4), 采集水体上层藻体, 用 20 L 玻璃缸在实验室内培养, 培养液配方及培养条件如文献所述 (Jüttner, F., et al., 1983)。20d 后, 培养液经过滤再通过 GDX 树脂。然后与湖水样品一样, 进行提取、浓缩和 GC, GC/MS 分析。

所用树脂为 GDX 102 和 GDX 502, 40—60 目, 天津化工厂生产。用二氯甲烷、甲醇 8h 索氏抽提净化。所用滤纸、玻璃棉、无水硫酸钠等, 均同样经过二氯甲烷、甲醇 8h 索氏抽提净化。部分二氯甲烷经全玻璃蒸馏器重蒸馏, 用于抽提富集过水样的树脂。所用其它化学试剂均为分析纯。NaFe EDTA 为西德马普湖沼研究所 Jüttner 教授赠送。

2 结果与讨论

2.1 水污染状况 表 1 给出了水样的 GC/MS 分析结果, 显示在南淝河下游及河口处水体中存在有许多有毒有机污染物, 如: 酚类、农药、氯代烃类、苯系物、多环芳烃等。这表明, 该水域受到了严重的来自工厂排废的污染。与河水相比, 从湖水中检出的有机污染物的数目较少, 这是由于稀释、沉降及生物降解所造成的。

表 1 河湖水样中 GC/MS/COM 的部分检出物

Tab. 1 Some compounds tentatively identified by GC/MS/COM from river and lake waters

化合物名称	检出水域		化合物名称	检出水域	
	河	湖		河	湖
甲苯, 乙苯, 甲乙基苯等苯系物	✓	✓	荧蒽	✓	
甲基戊烷, 环己烷等 C ₅ —C ₁₀ 烷烃	✓	✓	苊	✓	
苯酚, 甲、乙基苯酚等	✓		1,2,3-丙三醇三乙酸	✓	
苯乙酮, 环戊烯酮, 环己酮, 蒽酮二等	✓	✓	壬酸	✓	✓
1,1,2-三氯乙烷	✓		十六酸	✓	✓
六六六	✓	✓	十八烯酸		✓
六氯乙烷	✓	✓	9,12-十八二烯酸		✓
2,2,2-三氯乙醇	✓		十六酸甲酯		✓
1,3-二氯-丙醇	✓	✓	16-甲基十七酸甲酯		✓
1,3-二氯-丙酮		✓	萘	✓	✓
甲基, 二甲基吡啶	✓		6-甲基, 2-庚酮		✓
甲基, 二甲基喹啉, 异喹啉等	✓		乙基苯甲醛, 2,5-二甲基苯甲醛		✓
1-萘腈	✓		二甲基二硫化物		✓
1,4-二氢1,4-亚甲基, 9-羟基萘	✓		苯并噻唑	✓	✓
萘	✓	✓	苯并喹啉	✓	
菲	✓		邻苯二甲酸酯类	✓	✓

液相色谱定量测定表明,在湖水水中都可检出菲、荧蒽、芘等多环芳烃物质,只是在湖水中的浓度要低得多(表 2)。这表明,这类物质的污染主要是直接来源于工业废水。河水入湖后,污染物被稀释,另外疏水性的多环芳烃易被泥沙吸附而进入水体底质 (MaCarthy, P., 1989; Morehead, N. R., et al., 1986)。因此,多环芳烃将会通过水体和泥沙沉积物二个途径由南淝河向湖区扩散,造成面积越来越大的污染区域。

表 2 多环芳烃物质的检出及在水中的浓度^{a)}

Tab. 2 Concentration of PAHs in the waters

化合物名称	水中浓度 ($\mu\text{g/L}$)		
	站位 2	站位 3	站位 4
菲	0.37	0.01	0.01
蒽	0.09	ND ^{b)}	ND
荧蒽	0.63	0.03	0.008
芘	1.36	0.008	0.008
苯并(a)蒽(含有蒽)	0.17	0.006	0.008
苯并(k)荧蒽[含有芘,苯并(e)芘]	0.01	0.0006	0.0002
苯并(a)芘	0.007	ND	ND
苯并(ghi)芘	0.005	0.0007	ND
总计多环芳烃	2.64	0.055	0.034

a) 站位 2 处采水样 35L; 站位 3,4 处各采水样 60L。

b) ND 为未检出。

值得注意的是,不论是湖水还是河水,从中都检出了大量的脂肪烃和苯系物,约占检出有机物总量的 1/3。主要是运输船只燃油泄漏和随意排放含油污水造成的。

2.2 水体富营养化及天然有机物 巢湖地处温暖地带,湖面开阔,平均水深 3m 左右,湖区周围为山地丘陵和农业区。这种地理条件,易于营养物在湖水中累积。

近几十年来,由于化肥和生活污水大量入湖,使巢湖水体中总氮量高达 1.68mg/L,总磷量高达 0.127mg/L¹⁾,致使水体中藻类大量繁殖,水华经常发生。又由于湖区常年主导风向为自东南向西北,水华发生时,藻体浮沫常被风吹得淤集于西北部湖区,严重时,蓝绿色的浮沫可达 15cm 厚。藻类的生长、死亡以及微生物对藻体的分解,导致湖水呈胶态状。

对藻培养液的分析,可帮助了解湖水样品中由于藻类活动而生成的挥发性有机物。结果示于图 2。二甲基二硫化物曾被多次报道从富营养化的水体中检出。它可由微囊藻的活动产生,并可散发气味 (Hofbauer, B., et al., 1988)。

α -蒎烯和萹不仅从湖水中检出,也从藻培养液中检出。这说明了这二个化合物来源于生物。水体中蓝藻和绿藻的分泌作用,常使水体中存在类胡萝卜素物质 (Jüttner, F., 1988)。在本研究中检测到湖水中的 6-甲基-2-庚酮,从藻培养液分析证实,它是藻生有机物。藻培养液的分析还表明:藻类活动还产生正十七烷。显然,湖水中存在的十七烷,除人为污染所致外,藻类的活动也有一定的贡献。

1) 见本文 191 页脚注 1)。

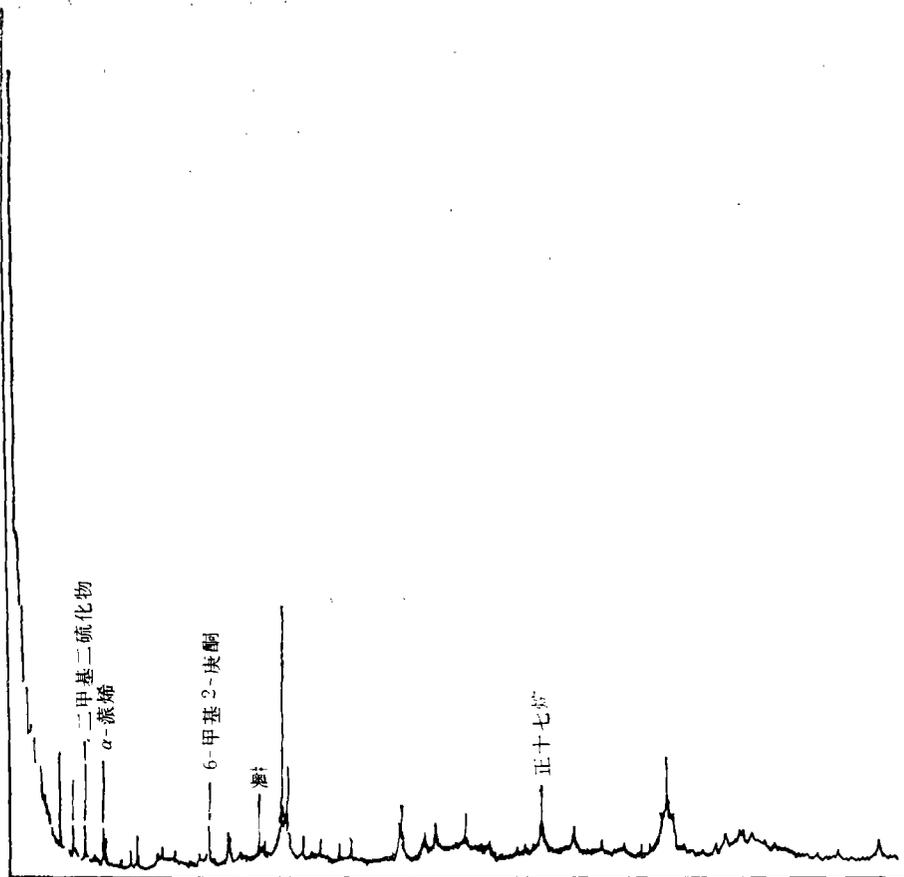


图 2 藻培养液色谱分析重建离子流图

Fig. 2 GC/MS RIC of the culture liquid of algae

由于水体富含营养物质,藻类以及其它浮游生物的繁忙的生命活动,为水体制造了分子量从小到大的各种各样的有机物质 (Takes Hama, et al., 1980)。这些物质的生成和不断增加将逐渐改变水质,使生态环境发生变迁。很有必要对此进行深入研究。

2.3 富营养的水体做为自来水水源的问题 生产规模为 $(15-35) \times 10^4 \text{t/d}$ 的合肥市第四水厂以巢湖水为水源,取水口位于经常淤集藻体浮沫的塘西湖区。除人为污染问题外,水厂生产和水质主要受藻类恶性繁殖的影响。

1988年夏末,湖区发生微囊藻水华,水厂供应的自来水呈绿色、有臭味,生产终止。1989年秋,发生硅藻水华,粘稠的胶态物质堵塞了砂滤池,使生产无法继续。这些事实使人们不得不认真考虑以富营养的水体做为自来水厂水源的问题。

藻类物质产生臭、味、色,常常降低自来水的水质。一般的澄清过滤和氯化处理不能有效地去除这些物质。例如,藻生物质甲基异冰片和1-羟基-2,6-二甲基双环[4,4,0]癸烷能使自来水具有霉腐气味,而用液氯、漂白粉和高锰酸钾消毒处理,都不能有效地从水中去除这二种化合物,只有活性炭或是臭氧处理才具有一定的作用。这就大大地提高了自来水的成本。

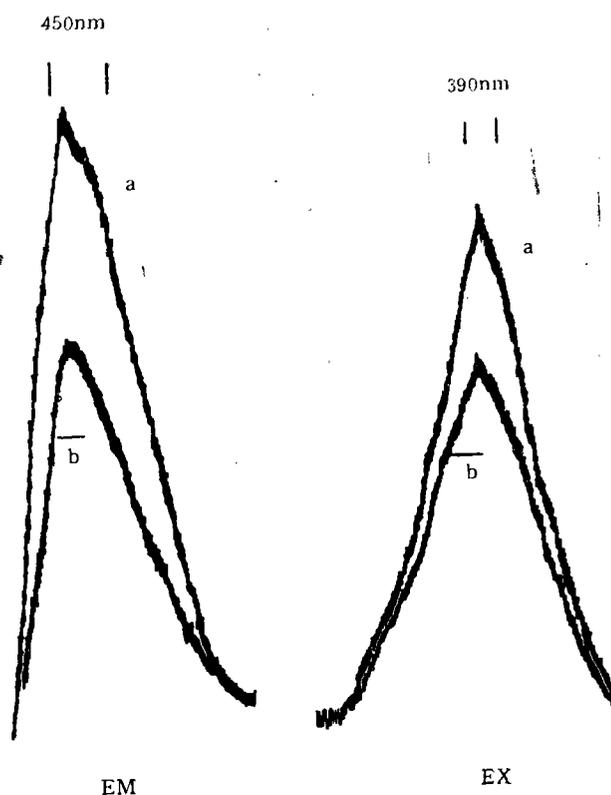


图3 河、湖水样甲醇提取液的荧光激发光谱和荧光发射光谱
 Fig. 3 The fluorescent excitation and emission spectra of the humic materials from the river and lake waters

a 河水样品: 20 L 河水富集于 100ml 甲醇中; b 湖水样品: 10 L 湖水富集于 136ml 甲醇中。

富营养的水体中往往腐殖酸的含量也高。本实验中水样的甲醇提取液的荧光激发光谱和发射光谱示于图3。390nm 处和 450nm 处的馒头状峰表明了水样中腐殖酸物质的存在。其中湖水中腐殖酸的量: 河水中腐殖酸的量 = 1.9:1.0。水体中的腐殖酸不仅可以改变疏水性有机污染物在水中的溶解度、生物可利用性、毒性、迁移传输过程等等,更重要的是在进行饮水氯化处理时可生成卤代烃等致突变物质。经历约 20 年的广泛深入研究,这一点已普遍为人们认识(祝心如等,1988; Fielding, M., et al., 1986)。

再者,富营养水体含有氨基酸类物质。这一类物质也是氯化处理生成致突变物的重要的前体物质(LeCloirec, C., et al., 1985)。具有致癌性和致突变活性的卤代乙腈就是由氨基酸氯化生成的。致突变活性很高的二氯甲基羟基氨基喹啉酮就是由含酪氨酸的水氯化时生成的。另外,藻类毒素也使水质恶化。这些毒素大体上是生物碱、多肽或脂多糖类物质,氯化处理能否有效地从水中去除这些物质,这些物质在处理过程中是否发生了不利方向的变化,尚不得而知。

本实验虽未能对上述种种问题进行深入研究,但十分明显,以富营养化水体为水源,经氯化处理来生产自来水,无疑会增加自来水中潜在致突变物质的含量,使消费者面临更大的威胁。

参 考 文 献

- 刘雪芬, 1987, 五大淡水湖水质状况的初步分析, 海洋湖沼通报, 1: 22。
- 祝心如、戴广茂, 1988, 水氯化处理引起的环境问题, 环境化学, 7: 1。
- Fielding, M., Horth, H., 1986, Formation of mutagens and chemicals during water treatment chlorination, *Water Supply*, 4: 103.
- Hofbauer, B., Jüttner, F., 1988, Occurrence of isopropylthio compounds in the aquatic ecosystem (Lake Neusiedl, Austria) as a chemical marker for *Microcystis flos-aquae*, *FEMS Microbiology Ecology*, 53: 113.
- Jüttner, F. et al., 1983, Environmental factors affecting the formation of mesityloxiide, dimethylallylic alcohol and other volatile compounds excreted by *Anabaena cylindrica*, *J. General Microbiology*, 129: 407.
- Jüttner, F., 1988, Biochemistry of biogenic off-flavour compounds in surface waters, *Wat. Sci. Tech.*, 20: 107.
- LeCloirec, C., Martin, G., 1985, Evolution of amino acids in water treatment plants and the effect of chlorination on amino acids, *In Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 5, eds. Jolley, R. L., et al., Lewis Publishers Inc., pp. 821—834.
- McCarthy, P., 1989, Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants, *Adv. Chem. Ser.*, 219: xvii—xxx.
- Morehead, N. R. et al., 1986, The sorption of PAH onto dissolved organic matter in Lake Michigan waters, *Chemosphere*, 15: 403.
- Takes Hama, Nobuhiko Handa, 1980, Molecular weight distribution and characterization of dissolved organic matter from lake waters, *Arch. Hydrobiol.*, 90: 106.

WATER POLLUTION AND EUTROPHICATION OF THE NORTHWEST PART OF THE CHAOHU LAKE

Zhu Xinru, Yao Weixi, He Fenzhu, Liu Xiufen, Wang Dali, Wang Wen

(The Research Center for Eco-environmental Sciences Academia Sinica, Beijing 100083)

ABSTRACT

The paper gives the GC/MS analysis results of the water samples collected from downstream of The Nanfei River, and the Chaohu Lake in August, 1988 and November, 1989. Phenols, pesticides, chlorohydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, benzene hydrocarbons, and polynuclear aromatic hydrocarbons were found there, it showed that The Nanfei River conveys industrial waste into the lake and the related lake area has been seriously polluted. Both river water and lake water have been contaminated by the diesel leak from the engined boats as a large quantity hydrocarbons were found in the waters. Eight PAH compounds are detected from the samples taken at river mouth: phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, benzo(k) fluoranthene, benzo(a)pyrene, and benzo(ghi)perylene, the concentrations are 0.37, 0.09, 0.63, 1.36, 0.17, 0.012, 0.007, 0.005 $\mu\text{g/L}$, respectively. PAHs are also detected in lake water samples but in much lower concentration.

α -pinene, azulene, dimethyl disulfide, and 6-methyl heptan-2-one detected in the lake water were biogenic, it is confirmed by the analysis of the algal culture liquid. The activities of algae also had a certain extent contribution to the existence of n-heptadecane in the lake water.

The paper gives a discussion on the issue of taking the eutrophic water as a source for the production of drinking water. In eutrophic waters, generally, the concentrations of amino acids, humic materials are higher than that in ground water or other surface water which is not eutrophic. Therefore, the production of mutagenicity resulting from chlorination of eutrophic water will be in a larger probability.

Key words Chaohu Lake Pollution Eutrophication