

自然冰冻对松花江冰与水中硝基苯分配的影响

刘广民¹,任南琪²,沈吉敏²,齐 飞²,李永峰²

(1. 哈尔滨工程大学 化工学院, 哈尔滨 150001, E-mail: liuguangmin@vip.sina.com;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为了解松花江水中硝基苯在自然冰冻情况下的归趋,在冬季室外自然气候条件下进行硝基苯水样冰冻实验,并且对松花江达连河断面主河道冰层中硝基苯含量进行分层检测.结果表明,在水样全部结冰情况下,冰中硝基苯质量浓度(以融化后水中硝基苯质量浓度计,下同)与原水样中硝基苯质量浓度比值与冰冻速度没有明显关系,其比值一般在 0.47~0.80;而在水样不完全结冰情况下,结冰速度对硝基苯在冰相与水相中的分配比具有显著影响,快速结冰时分配比为 0.21,慢速结冰时仅为 0.050.冰冻过程中水中硝基苯逐渐被浓缩,部分硝基苯挥发到大气中.污染带流经达连河断面所结冰的各个层位中硝基苯质量浓度均远远低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)限值.

关键词: 自然冰冻;硝基苯污染;硝基苯归趋;松花江;冰层

中图分类号: X507 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)06-0982-03

Natural icing effects on nitrobenzene distribution in ice and water of Songhua River

LIU Guangmin¹, REN Nanqi², SHEN Jimin², QI Fei², LI Yong-feng²

(1. Chemical Engineering School, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China, E-mail: liuguangmin@vip.sina.com;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: For understanding nitrobenzene distribution of water under natural ice in Songhua River, nitrobenzene contents of different ice layers of main river way were examined in different layers at Dalianghe in Songhua River. It is shown that nitrobenzene concentrations in ice has no distinct relationship with those in original water samples under entirely icing conditions. The ratio of nitrobenzene concentrations in ice to those in water is 0.47 - 0.80. The icing velocity has obvious effects on nitrobenzene distributions in ice and water phases under incompletely icing conditions. For fast icing, the distribution ratio of nitrobenzene concentrations in ice to those in water is 0.21; while for slow icing, the distribution ratio was 0.050. During the course of icing, nitrobenzene was condensed gradually and part of nitrobenzene volatilized into the air. When nitrobenzene-polluted band flowed into Dalianhe sections, nitrobenzene concentrations in different layers of the ice were less than the demand of concentrations in the national standard of environmental quality for surface water.

Key words: natural ice; nitrobenzene pollutions; nitrobenzene distribution; Songhua river; ice layer

国际癌症研究机构 (ARC) 已将苯和硝基苯划为 2B 组致癌物^[1,2],硝基苯通过活性氧引起肝

细胞毒性,通过影响细胞周期的改变而致癌^[3],还能诱发人外周血淋巴细胞的微核率增加^[4],水体中的硝基苯会对鱼肝微粒体 EROD 酶活性产生影响^[5].按照我国《地表水环境质量标准》(GB3838—2002),集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值,苯为 0.01 mg/L,硝基苯为 0.017 mg/L.

2005 年 11 月 13 日中石油吉林石化公司双

收稿日期: 2005-12-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30470054); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目 (002100260716).

作者简介: 刘广民 (1965—),男,博士,教授;

任南琪 (1959—),男,特聘教授,博士生导师.

苯厂苯胺车间爆炸事故,造成松花江污染,主要污染物为苯和硝基苯. 污染物进入松花江后,随着污染带向下游移动,由于稀释和吸附等作用的影响,污染物质量浓度逐渐降低. 在污染带顺松花江下移过程中,天气转冷,气温下降,松花江开始结冰,11月26日松花江四方台段出现岸冰,11月30日20时,松花江哈尔滨城区段江面全面封江.

污染带经过冰冻后,水中、冰中硝基苯含量如何变化备受关注. 本文研究了不同冰冻条件下水中硝基苯在冰中分配状况,同时对松花江达连河断面冰层进行了采样分析. 研究结果对于弄清冰冻条件下水中硝基苯的归趋、了解松花江冰中硝基苯污染状况以及预测污染残留程度等有重要意义.

1 实 验

硝基苯水样包括硝基苯蒸馏水溶液和松花江实际水样两种. 硝基苯蒸馏水溶液用色谱纯硝基苯配制而成,配制时经过长时间搅拌振荡并逐级稀释. 松花江水样取自达连河断面 0.5 m 水深处.

冰冻实验在室外进行,依据不同实验目的选择相应冰冻容器. 冰冻容器包括 100 mL 玻璃烧杯、500 mL 玻璃烧杯和直径 30 cm 平底带盖不锈钢锅. 松花江冰样分层采集,用不锈钢容器盛装.

水中硝基苯用正己烷萃取,用带电子捕获检测器 (ECD)的气相色谱仪进行定量分析^[6].

2 结果与讨论

2.1 硝基苯溶液全部结冰时硝基苯在冰中的残留

用蒸馏水配制一系列质量浓度不同的硝基苯溶液各 100 mL,取不同质量浓度的硝基苯溶液各 50.00 mL 分别置于干燥的 100 mL 烧杯中,烧杯口用稍大滤纸封盖,将各烧杯放在室外避风阴凉处. 待溶液全部彻底结冰后,将烧杯取回室内,拆下滤纸,并将烧杯与冰一起倒置于 500 mL 大烧杯中,冰逐渐融化. 融化初期,小烧杯多破裂.

分别对硝基苯溶液的原液和冰融化后的溶液进行硝基苯含量测定,结果见表 1.

从表 1 可见,硝基苯溶液全部结冰后,冰中会包含有硝基苯,冰中硝基苯质量浓度因冰冻前原溶液质量浓度不同而不同,原溶液质量浓度高,冰中包含的硝基苯质量浓度也高. 将原溶液质量浓度与全部结冰后冰中硝基苯质量浓度进行线性拟和,获得的直线方程为 $c_{冰} = 0.58 c_{水}$,相关系数 $r = 0.97$. 该方程的斜率 0.58 就是硝基苯溶液在完全结冰情况下冰中的硝基苯残留系数,它与溶液中硝基苯质量浓度无关.

表 1 不同质量浓度硝基苯溶液全部结冰后硝基苯在冰中的残留

序号	原溶液 $\rho(\text{硝基苯})$ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	冰中 $\rho(\text{硝基苯})$ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	冰中与原溶液 中质量浓度比
1	11.50	7.54	0.66
2	23.29	13.93	0.60
3	48.94	35.54	0.73
4	103.39	82.92	0.80
5	208.24	98.50	0.47
6	266.63	180.54	0.68
7	355.02	193.36	0.54

注:原溶液质量浓度为测定值;冰中硝基苯质量浓度指冰融化后的水溶液质量浓度,下同.

以上结果发现,全部结冰后硝基苯在冰中的残留系数远小于 1,硝基苯的量出现缺失. 根据硝基苯化学性质分析,冰冻不可能引起硝基苯化学反应. 所以,全部冰冻时硝基苯的缺失是向大气挥发所致.

2.2 不同冰冻速度和冰冻程度下硝基苯在冰相与水相中的分配

实验水样采于松花江达连河断面 0.5 m 水深处,采样时间是 2005 年 12 月 6 日至 2005 年 12 月 8 日. 在室外自然条件下,由于条件所限,冰冻速度的相对大小通过冰冻容器的表面来控制. 容器表面积不同,盛装相同体积水样时水的深度就不同,在同一自然环境条件下结冰时,大表面积水浅的容器中水结冰速度快,而表面积较小水较深的容器中水结冰速度相对较慢. 冰冻程度分全部结冰和不完全结冰,通过冰冻时间控制. 不完全结冰实验冰冻结束后,迅速将冰中液体倒出,并量取体积. 冰在室内室温条件下融化,冰的体积以融化后水的体积计.

不同冰冻速度和冰冻程度下硝基苯在冰相与水相中的分配见表 2 表 2 中,实验 a 为快速全部结冰结果,实验 b 为快速不完全结冰结果,实验 c 为慢速不完全结冰结果. 由表 2 的实验 a 可见,含硝基苯的松花江水全部结冰后,冰中包含的硝基苯质量浓度与原溶液质量浓度的比值同表 1 蒸馏水配制的硝基苯溶液实验结果基本一致.

从表 2 的实验 a 和 b 结果对比可见,快速结冰时,冰中会包含一定量的硝基苯,但冰冻程度对冰中包含的硝基苯质量浓度与原溶液中硝基苯质量浓度比值的影响不大,快速全部结冰时为 0.70 (实验 a),快速不完全结冰时为 0.64 (实验 b).

表 2 不同冰冻速度和冰冻程度下松花江水中硝基苯在冰相与水相中的分配

实验 序号	水样中 ρ (硝基 苯)($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	冰冻容器	水样体积 /mL	冰冻速度	冰冻程度	冰冻后冰与 水的体积/mL		冰冻后冰与水相中 ρ (硝基苯)($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		冰相与原溶 液浓度比	冰相与水 相浓度比
						冰	冰中水	冰	冰中水		
a	78.36	直径 30 cm 不锈钢平 底锅	200.0	快	全部结冰	—	—	54.56	—	0.70	—
b	144.72	直径 30 cm 不锈钢平 底锅	200.0	快	不完全 结冰	181.5	14.0	93.01	450.29	0.64	0.21
c	176.56	500 mL 玻 璃烧杯	500.0	慢	不完全 结冰	231.0	265.5	13.54	271.63	0.077	0.050

比较实验 b 和 c,快速结冰时,冰相与原溶液质量浓度比、冰相与水相质量浓度比 2 项指标分别为 0.64 和 0.21,而慢速结冰时这 2 项指标仅为 0.077 和 0.050,可见,结冰速度对硝基苯在冰与水中的分配影响极其显著,实验 c 冰中硝基苯质量浓度 $13.54\text{ }\mu\text{g/L}$ 低于国家标准 (GB3838—2002),而冰中水溶液的硝基苯质量浓度达 $271.63\text{ }\mu\text{g/L}$,超过国家标准 14.98 倍.所以,松花江水慢速不完全结冰时,绝大部分硝基苯仍保留在水相溶液中,冰中包含的硝基苯质量浓度极低.换言之,慢速不完全结冰对水相中硝基苯起到浓缩作用.

应该说明,结冰速度的快慢是相对而言.500 mL 玻璃烧杯中水样的结冰速度比 30 cm 直径的平底锅慢,而相同条件下松花江中水的结冰速度要比 500 mL 玻璃烧杯中水的结冰速度更慢.

2.3 松花江污染断面结冰冰中硝基苯含量状况

2005 年 12 月 1 日,松花江达连河断面开始检出硝基苯,12 月 2 日达连河断面封江江面行人可以行走,12 月 5 日硝基苯污染质量浓度达到峰值,本文冰样采于 2005 年 12 月 8 日 11 时,采样位置是达连河断面主河道,距断面水样取样口 10 m,取样时冰层厚度 20 cm.冰面由上至下分层取样,共分 4 层,每层冰分别用不锈钢容器盛装,并密闭.冰样在实验室内室温下慢慢融化,测融化后水中硝基苯含量,测定结果见表 3.

2005 年 12 月 2 日至 2005 年 12 月 8 日,黑龙江省持续低温,松花江达连河段面冰层厚度逐渐增加,本文采集的冰样中多为污染团经过断面时结的冰,所以,表 3 中结果能够真实反映污染带移动过程中所结的冰中硝基苯的残留状况.由表 3 可见,松花江污染断面各个层位冰中硝基苯的含量均较低,远远低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的限值.

表 3 松花江污染断面冰层中硝基苯含量 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

层位深度 /cm				GB3838—2002 标准
表层 (0—5)	上层 (5—10)	三层 (10—15)	底层 (15—20)	
0.78	0.72	0.80	<0.50	

3 结 论

- 1)硝基苯溶液全部结冰后,冰中会包含硝基苯,质量浓度是结冰前的 0.47 ~ 0.80 倍.全部结冰过程中,部分硝基苯会挥发到大气中.
- 2)不完全结冰时,结冰速度对硝基苯在冰中的残留影响显著,结冰速度快则残留在冰中硝基苯含量高,反之结冰速度慢,冰中硝基苯含量低.松花江结冰过程属于慢速不完全结冰.
- 3)松花江达连河断面污染带结冰冰层中,硝基苯的含量极低,远低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的限值.

参考文献:

[1]O'CONNOR O A, YOUNG L Y. Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 1989, 8(10): 853 - 862

[2]HOLDER J W. Nitrobenzene potential human cancer risk based on animal studies [J]. Toxicology & Industrial Health, 1999, 15(5): 458 - 463

[3]韩春华,王起恩,吴萍,等. 硝基苯对肝癌细胞系的细胞毒性机制 [J]. 中华预防医学杂志, 2001, 35(1): 48 - 60

[4]臧宇,王永兴,夏洁,等. 硝基芳烃类化合物诱发体外人外周血淋巴细胞微核的研究 [J]. 南京大学学报(自然科学), 1997, 33(2): 273 - 276

[5]徐镜波,王咏,张蕾,等. 9 种硝基苯对鱼肝微粒体 EROD 活性的影响 [J]. 环境科学研究, 2003, 16(1): 43245

[6]陈忠林,沈吉敏,纪峰,等. 液液微萃取气相色谱法快速测定硝基苯 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(6): 77 - 79

(编辑 刘 彤)

