

养殖水体中氯酚残留特征及其与环境因子关系初探

董 军¹, 陈若虹¹, 梁锐杰²

(1.中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275; 2.中山学院化学与生物系, 广东 中山 528403)

摘 要:采用固相微萃取(SPME)与气-质联用方法,测定分析了3种养殖模式水体中氯酚化合物(CPs)的污染特征。结果表明,19种CPs类化合物在一般四大家鱼养殖水体(A)、猪-鱼综合养殖模式水体(B)以及鸭-鱼综合养殖模式水体(C)表层水中的分布特征相似。总CPs及10种CPs化合物在不同养殖方式水体中浓度由高到低的顺序为A>B>C。表层水中残留浓度比较高的一氯酚、二氯酚、三氯酚和四氯酚分别是3-CP和4-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP、2,3,4,6-TCP。回归分析表明,铁、锰总含量与总CPs和PCP含量存在显著负相关。

关键词:养殖水;氯酚;残留;环境因子

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)03-0602-04

The Dependence of Residues of Chlorophenols in Aquaculture Surface Water on Aquatic Environmental Conditions

DONG Jun¹, CHEN Ruo-hong¹, LIANG Rui-jie²

(1.School of Life Science, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275, China; 2.Department of Chemistry and Biology, Zhongshan College, Zhongshan 528403, China)

Abstract: Content levels of 19 kinds of chlorophenols (CPs) in aquaculture surface water were determined by means of solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectra (GC-MS). The investigated aquaculture models included traditional feeding (A), pig-fish compound aquaculture (B) and duck-fish compound aquaculture (C). The results showed that the distribution of 19 kinds of chlorophenols (CPs) in three kinds of aquaculture surface water presented at a similar way. The content of total CPs and total content of 10 kinds of CPs chemicals in fishponds from high to low were ranked as the order of A > B > C. The concentrations of 2,4-DCP, 2,4,6-TCP and 2,3,4,6-TCP had a higher level. There should be a significant negative relationship between the contents of total CPs and PCP and the contents of total-Fe and Total-Mn.

Keywords: aquaculture surface water; chlorophenols; residue; environmental conditions

氯酚类化合物(CPs)因其本身的芳香性环状结构以及氯代原子的存在而具有非常强的毒性和抗降解能力,是美国EPA和我国优先控制的环境污染物质^[1-2]。CPs广泛用于木材防腐、除锈和杀虫杀菌剂等领域,进入水体后通过溶解、吸附等作用残留于表层水中或在沉积物中富集,构成持久性污染,并会通过食物链对人体造成毒害影响^[3-5]。近年来,CPs在环境中的污染水平成为学者研究的热点,有关学者对CPs尤其是

五氯酚(PCP)在雨水、饮用水、水生生物、土壤、食物中的残留水平进行了研究报道^[6-8]。但是,关于养殖水体环境中CPs污染特征的研究尚未见到报道。本文对淡水养殖水体中的CPs污染水平及特征进行了研究,并初步分析了污染物与环境因子的关系,旨在探索氯酚类化合物在淡水养殖环境中的分布规律,为养殖水体安全监控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007年2月,在广东省中山市SJ水产养殖区采集了3种养殖模式水体的表层水。养殖模式包括:一般四大家鱼养殖水体(A);猪-鱼综合养殖模式(B),

收稿日期:2008-04-30

基金项目:广东省自然科学基金项目(7010723);中山市科技计划项目(2006A154);中山学院科研启动项目(2007YKQ19)

作者简介:董 军(1971—),男,博士,副教授,从事污染生态学研究。

E-mail: dongjun@zsc.edu.cn

通讯作者:梁锐杰 E-mail: dj8217801@126.com

即塘中养鱼,塘边养猪,将猪粪尿及废水直接引入鱼塘养鱼,鸭-鱼综合养殖模式(C),鱼塘边搭架养鸭,鱼鸭共生互利的生态养殖模式。3 种养殖模式的水源为同一河流。A、B、C3 种养殖模式选择代表性鱼塘各 3 口,在水面下 20 cm 处采集表层水 500 mL(3 个重复),置于丙酮清洗过的棕色玻璃瓶中,用 HCl 调 pH 至 3,带回实验室置 4℃冰箱遮光保存。测定前过滤除去水样中的大颗粒杂质。按同样方法采取河流水样 3 个重复,预处理后备测。

1.2 仪器与试剂

仪器:安捷伦 6890N 气相色谱仪带 5973N 质谱检测器(美国 Aglient);赛多利斯 PB-10 pH 计(德国 Sartorius);哈希 DR-890 COD 仪(美国 HACH)。

试剂:HCl、NaCl 均为分析纯,衍生化试剂 N,O-(三甲基硅基)三氟乙酰氨(BSTFA,纯度 98%)购自 Sigma 公司。

标准样品:2-CP、3-CP、4-CP、2,3-DCP、2,4-DCP、2,5-DCP、2,6-DCP、3,5-DCP、3,4-DCP、2,4,6-TCP、2,3,5-TCP、2,4,5-TCP、2,3,6-TCP、3,4,5-TCP、2,3,4-TCP、2,3,5,6-TeCP、2,3,4,6-TeCP、2,3,5,6-TeCP、PCP 标样(纯度 98+%)、内标(2,6-二溴酚和 2,4,6-三溴酚,纯度 98%)购自 Sigma 公司。

1.3 样品净化与萃取

水样先经过滤(ϕ 0.45 μm),再将样品溶液 pH 值调节至 3,并加入适量已配制成工作溶液的内标校正仪器误差。取 9 mL 试液至 10 mL GC 试样瓶中。萃取及衍生化温度均为 35℃,萃取时间 60 min,顶空衍生化时间为 5 min。

1.4 气相色谱分析过程

载气为 He_2 ,流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,溶剂延迟为 5 min,解析温度为 270℃,解析时间为 5 min。程序升温为:初始温度 70℃并保留 1 min,以 15℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至

115℃,再以 3℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 155℃,最后以 20℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300℃并保留 5 min,总分析时间为 33 min。质谱采用选择离子扫描(SIM)工作模式,电子撞击能量 70 eV。

1.5 质量控制

数据采集和处理系统为安捷伦化学工作站。利用已知浓度的 CPs 混合标样进行外标定性定量。

1.6 水中铁、锰的测定

水中 Fe、Mn 测定采用火焰原子吸收分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 表层水中 CPs 类化合物分布特征

各养殖模式鱼塘表层水中 CPs 类化合物含量及分布特征见表 1 和图 1。18 种 CPs 化合物在 3 种养殖模式的所有鱼塘表层水中都能检测到。不同养殖模式间总 CPs 浓度有差异,A 模式 26.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,B 模式为 21.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,C 模式为 18.33 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,总 CPs 浓度由高到低的顺序为 A>B>C。一般四大家鱼养殖模式水体中的总 CPs 含量高于两种综合养殖模式。CPs 系列化合物在 3 种养殖模式表层水中的浓度分布也呈现相似的规律,在 19 种 CPs 化合物中有 12 种化合物的浓度分布呈现出 A>B>C,由高到低变化的规律。养殖水体中有机质、腐植酸的存在对有机物的吸附与降解有着非常密切的关系^[9],腐植酸在适宜浓度下会促进有机物的光降解^[10]。猪-鱼、禽-鱼等综合养殖模式相对于一般四大家鱼养殖模式,会增加养殖环境中的有机质和腐植酸含量,有利于氯酚化合物的降解。同时,水体中的有机质具有许多大小不一的孔隙,可以捕获或固定有机化合物,有机质中的腐植酸或富里酸等腐殖质组分的表面官能团可以与这些外来化合物发生化学作用^[11]。养殖水环境中的有机酸可以与铁氧化物形成 Fe(III)-羧酸配合物,在光照下构成类光 Fenton 系

表 1 养殖水体表层水中 CPs 类化合物含量($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)(平均值 $\pm$ 标准偏差, $n=3$)

Table 1 The concentrations of chlorophenols in surface water from fishponds($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)(mean $\pm$ sd, $n=3$)

样号	2-CP	3-CP	4-CP	2,5 + 2,6 + 3,5-DCP	2,4-DCP	2,3-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,3,5-TCP
A	2.2 $\pm$ 0.2	3.8 $\pm$ 0.3	3.7 $\pm$ 0.3	0.8 $\pm$ 0.1	1.7 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.1	2.8 $\pm$ 0.2	0.8 $\pm$ 0.1
B	1.6 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 0.3	3.3 $\pm$ 0.3	0.6 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.1	0.3 $\pm$ 0.0	0.6 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.3	0.5 $\pm$ 0.0
C	1.3 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.0	1.4 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	0.4 $\pm$ 0.0	2.7 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.0
D	51.0 $\pm$ 5.3	17.7 $\pm$ 1.8	18.3 $\pm$ 2.0	14.3 $\pm$ 1.5	21.7 $\pm$ 2.2	3.3 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.2	8.0 $\pm$ 0.9	2.6 $\pm$ 0.3
样号	2,4,5-TCP	2,3,6-TCP	3,4,5-TCP	2,3,4-TCP	2,3,5,6-TeCP	2,3,4,6-TeCP	2,3,4,5-TeCP	PCP	
A	0.4 $\pm$ 0.0	3.5 $\pm$ 0.3	0.9 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	0.3 $\pm$ 0.0	0.7 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	3.1 $\pm$ 0.2	
B	0.3 $\pm$ 0.0	2.2 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.0	0.1 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	0.9 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	3.5 $\pm$ 0.3	
C	0.3 $\pm$ 0.0	2.0 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.0	0.7 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.0	2.3 $\pm$ 0.2	
D	4.7 $\pm$ 0.4	5.6 $\pm$ 0.4	2.7 $\pm$ 0.2	3.7 $\pm$ 0.4	2.3 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.2	13.7 $\pm$ 1.1	

注:A 为一般四大家鱼养殖水体,B 为猪-四大家鱼养殖水体,C 为鸭-四大家鱼养殖水体,D 为河流(鱼塘水源)。

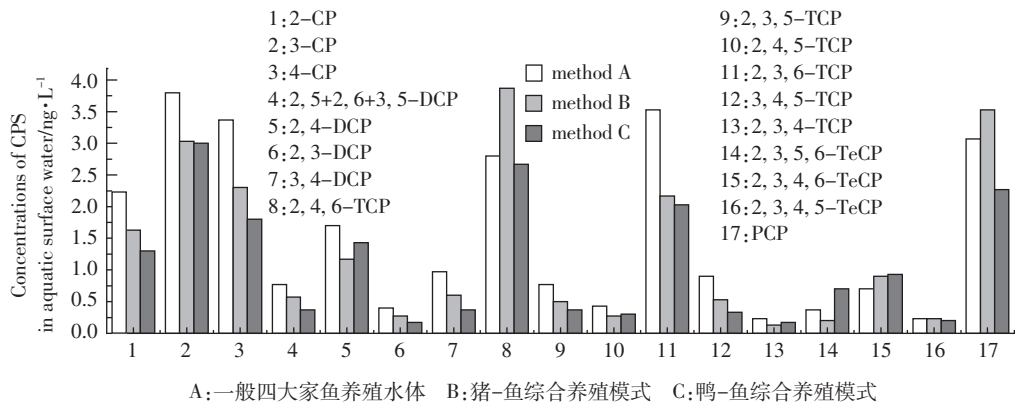


图 1 各养殖模式鱼塘表层水中 CPs 类化合物的含量水平

Figure 1 The concentrations of chlorophenols in surface water from 3 kinds of feeding model fishponds

统,降解 CPs 化合物^[12-13]。所以,水源相同条件下,综合养殖水体中 CPs 化合物降解程度会更高,在水体中的浓度较低。至于鸭-鱼综合养殖模式与猪-鱼综合养殖模式之间的比较,则需要对两种水体中有机酸种类和含量等因素作进一步深入研究。

本研究中 3 种养殖模式水体 CPs 系列化合物的分布特征极为相似。一氯酚中以 3-CP 浓度最高,其次为 4-CP;二氯酚以 2,4-DCP 浓度最高;2,4,6-TCP 和 2,3,6-TCP 在三氯酚中占据明显的优势;2,3,4,6-TeCP 是浓度最高的四氯酚化合物。3 种养殖模式水体中 PCP 的含量也都比较高。Wilson 等认为,PCP 生物降解的最终产物为 3-CP^[14],Magar 等研究了 PCP 的降解历程发现 75% 的四氯酚最后降解成为 4-CP^[15]。徐向阳等发现,2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 是 PCP 还原脱氯的重要中间产物^[16]。2,3,4,6-TeCP 是 PCP 间位首次脱氯的主要中间物^[15]。养殖水体中上述氯酚化合物分布特征应该既与水源中该物质含量高有关(表 1),同时也与 PCP 在水体中的降解历程和中间产物有着密切关系。

PCP 自 1930 年作为木材防腐剂问世以来,同其他氯代酚一样,被广泛地用作杀菌剂、除芳剂、除藻剂和杀虫剂等^[17],因此,五氯酚在环境中的残留量相对较高。

PCP 含量与其他 CPs 化合物含量相关性分析(表

2)表明,PCP 与 3-CP、4-CP、2,3-DCP、2,4,5-TCP 呈显著相关 ($P<0.05$), 与 2,5 + 2,6 + 3,5-DCP、3,4-DCP、2,3,5 -TCP、2,3,6 -TCP、3,4,6 -TCP、2,3,4 -TCP 以及 2,3,4,6-TeCP 和 2,3,4,5-TeCP 呈极显著相关($P<0.01$)。说明 PCP 与这些 CPs 化合物有着同一来源或者存在降解物与产物的关系。

2.2 养殖水体中 CPs 与环境因素的关系

表层水中 Fe、Mn 含量和其他主要理化性质见表 3。利用 Matlab 编程,求解最小二乘解,分别确定了总 CPs、PCP 与表层水中 COD、pH、总 Fe、Mn 的关系。获得如下回归方程:

$$Y_1=-0.122\ 9+0.018\ 6x_1-0.083\ 0x_2-0.030\ 0x_3$$
$$Y_2=1.211\ 9+0.213\ 8x_1-0.659\ 0x_2-5.663\ 6x_3$$

式中: Y_1 为水中 CPs 的含量; Y_2 为水中 PCP 的含量; x_1 为 pH; x_2 为为表层水总 Fe; x_3 为表层水总 Mn。从回

表 3 养殖水的主要理化性质(平均值 $n=3$)

Table 3 Physicochemical properties of surface water samples($n=3$)

样本号	Fe/mg·L ⁻¹	Mn/mg·L ⁻¹	pH
A	0.040 3	0.308 9	8.23
B	0.200 0	0.285 3	8.09
C	0.016 5	0.065 3	8.25

注:A 为一般四大家鱼养殖水体,B 为猪-四大家鱼养殖水体,C 为鸭-四大家鱼养殖水体。

表 2 表层水 PCP 与其他 CPs 化合物的相关分析

Table 2 The relative analysis between PCP and other CPs

	2-CP	3-CP	4-CP	2,5+2,6+3,5-DCP	2,4-DCP	2,3-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP
PCP	0.398	0.496*	0.512*	0.817**	-0.159	0.587*	0.792**	0.352
	2,3,5-TCP	2,4,5-TCP	2,3,6-TCP	3,4,5-TCP	2,3,4-TCP	2,3,5,6-TeCP	2,3,4,6-TeCP	2,3,4,5-TeCP
PCP	0.688**	0.624*	0.751**	0.823**	0.839**	-0.495	0.826**	0.982**

注:表中“*”表示差异显著($P<0.05$),“**”表示差异极显著($P<0.01$)。

归方程来看,COD没有进入回归方程,说明对表层水中总CPs以及PCP含量的影响不大。pH、总Fe、总Mn则出现在全部两个回归方程中,说明其对表层水中有机物的残留量有较大影响。从回归方程来看,在一定范围内随着pH值的增大,水体中总CPs、PCP浓度会增大,总Fe、Mn的存在则使总CPs、PCP的浓度降低。CPs为弱酸性,pH适度偏高有利于其溶解,增加其在水环境中的含量。铁的草酸盐、铁的羧酸络合物能吸收太阳能辐射,催化有机物的降解,且在无光条件下水体中也能进行一定程度的催化作用^[18],铁、锰对总CPs、PCP的消减作用,应该与其具有氧化还原能力,可以降解有机物有关。

3 结论

(1)CPs系列化合物在不同养殖模式水体表层水中的浓度分布呈现出一定的规律性,一般四大家鱼养殖模式水体中的总CPs含量高于猪-鱼综合养殖模式和鸭-鱼综合养殖模式。在19种CPs化合物中有12种化合物呈现出由一般四大家鱼养殖模式到猪-鱼综合养殖模式再到鸭-鱼综合养殖模式浓度分布由高到低变化的规律。CPs类化合物在一般四大家鱼养殖模式、猪-鱼综合养殖模式以及鸭-鱼综合养殖模式水体中分布特征极为相似。表层水中残留浓度比较高的一氯酚、二氯酚、三氯酚和四氯酚分别是3-CP和4-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP、2,3,4,6-TCP。

(2)pH、总Fe、总Mn对表层水中有总CPs、PCP含量有影响。pH值在一定范围内增大对总CPs、PCP含量增加有促进作用,总Fe的存在对3种物质的含量有消减作用。锰对CPs和PCP的含量有消减作用。

参考文献:

- [1] Cohen E, Gamliel A, Katan J. The fungitoxicity of chlorophenols to the pathogenic fungi, *Fusarium oxysporum* and *Rhizoctonia solani*; a structure-activity relation study[J]. *Journal of Pestic Science*, 1988(24):139-146.
- [2] 孙磊, 蒋新, 周健民, 等. 红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定[J]. *分析化学*, 2003, 31(6):716-719.
SUN Lei, JIANG Xin, ZHOU Jian-min, et al. Method for determination of trace pentachlorophenol in red earth by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(6):716-719.
- [3] Maloney S W, Manem J, Mallevialle J, et al. Transformation of trace organic compounds in drinking water by enzymatic oxidative coupling[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20(2):249-253.
- [4] Pallerla S, Chambers R P. Reactor development for biodegradation of pentachlorophenol[J]. *Catalysis Today*, 1998(40):103-111.
- [5] 唐全, 徐向阳, 朱有为. 五氯酚在污染沉积物泥浆固液两相中厌氧生物降解[J]. *应用生态学报*, 2005, 16(4):683-687.
TANG Quan, XU Xiang-yang, ZHU You-wei. Anaerobic biodegradation of pentachlorophenol(PCP) in solid-liquid phase of contaminated sediment slurry[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(4):683-687.
- [6] 张兵, 郑明辉, 刘芃岩, 等. 五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(2):165-167.
ZHANG Bing, ZHENG Ming-hui, LIU Peng-yan, et al. Distribution of pentachlorophenol in Dongting Lake environmental medium[J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(2):165-167.
- [7] Juhani Pcuravuori, Nina Paaso, Kalevi Pihlaja. Sorption behaviour of some chlorophenols in Lake aquatic humic matter[J]. *Talanta*, 2002(56):523-538.
- [8] USEPA. National recommended water quality criteria[S]. EPA, 2002. 822-R-02-047.
- [9] Bollag J, Myers C. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances[J]. *Science of the Total Environment*, 1992, 117/118:357-366.
- [10] Lyamurem Ye F, Dick R P, Baham J. Organic amendments and phosphorus dynamics I: phosphorus chemistry and sorption[J]. *Soil Science*, 1996, 161:426-435.
- [11] Richnow H H, Scifert R, Hefter J, et al. Metabolites of xenobiotics and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments[J]. *Organic Geochemistry*, 1994(22):671-681.
- [12] Cizkova H, Brix H, Kopechy J, et al. Organic acids in the sediments of wetlands dominated by phragmites australis: Evidence of phytotoxic concentrations[J]. *Aquatic Botany*, 1999, 64(3-4):303-315.
- [13] Li Fanghail, Wang Xugang, Li Yongtao, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interphase [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321:332-341.
- [14] Wilson G J, Khodadoust A P, Suidan M T, et al. Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using gas fluidized bed reactors: optimization of the empty bed contact time[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(7):9-17.
- [15] Magar V S, Stensel H D, Puhakka J A, et al. Sequential anaerobic dechlorination of pentachlorophenol: Competitive inhibition effects and a kinetic model[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(10):1604-1611.
- [16] 徐向阳, 祁华宝, 王其于. 厌氧颗粒污泥还原脱氯与降解五氯酚(PCP)的研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2001, 27(2):145-150.
XU Xiang-yang, QI Bao-hua, WANG Qi-yu. The dechlorination and biodegradation of PCP by anaerobic granular sludge[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric. & Life Sci.)*, 2001, 27(2):145-150.
- [17] Cheok Hong Mun, Jianzhong He, Wun Jern Ng. Pentachlorophenol dechlorination by an acidogenic sludge [J]. *Water Research*, 2008, 42(14):3789-3798.
- [18] Leland J K, Bard J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs[J]. *Journal of Physical Chemistry b*, 1987(91):5076-5083.