

# 海水利用排放水中典型有机氯农药的环境安全性

王意, 刘静, 久岚颖, 周强, 曾兴宇, 刘小骥, 李艳苹  
(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

**摘要:** 基于生态风险评价方法对海水淡化和直流冷却两类海水利用工程排放水中的 3 类典型有机氯农药进行了环境安全性分析。通过实际监测获得有机氯农药在海水利用排放水中的环境浓度; 借助美国环境保护署(EPA) 颁布的水质基准, 获得有机氯农药在海水中的无影响浓度; 采用商值法对海水利用排放水中的有机氯农药环境风险进行量化。结果表明: 海水利用排放水中七氯和滴滴涕已存在环境风险, 其中七氯的污染问题应尤引起重视。

**关键词:** 海水利用; 有机氯农药; 环境安全性

中图分类号: X820.4; X55 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0035-04

## Environmental Safety on Typical Organochlorine Pesticides in the Drain of Seawater Utilization

WANG Yi, LIU Jing, JIU Lan-ying, ZHOU Qiang, ZENG Xing-yu, LIU Xiao-qi, LI Yan-ping  
(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, SOA, Tianjin 300192, China)

**Abstract:** The environmental safety analysis on three typical organochlorine pesticides in the drain of seawater utilization was introduced based on ecological risk assessment. The environmental concentrations of organochlorine pesticides in the drain were obtained by collecting and testing the samples. The no effect concentrations were obtained through Water Quality Criteria of EPA. The environmental risk was quantized in quotient method. The result was shown that DDT and heptachlor had environmental risk. More attention should be paid on heptachlor.

**Key words:** Seawater utilization; Organochlorine pesticides; Environmental safety

有机氯农药是一类持久性有机污染物, 其中六六六、滴滴涕、七氯更具有急性或慢性的致毒、致死、致畸、致突变性, 以及稳定性强、残留高、水溶性低、脂溶性高等特点, 可在多种环境介质中发生迁移, 通过食物链在生物体内富集, 对生态系统和人类健康造成严重的威胁<sup>[1]</sup>。多个国家将有机氯农药列入优先控制的有机污染物“黑名单”<sup>[2]</sup>, 我国自 1983 年开始逐步禁止使用, 但在多种环境介质中仍具有一定的残留, 迄今仍可在江河、河口、海湾等水生态系统中检出<sup>[3]</sup>。海水中的有机氯农药主要来源于农田农药流失、工业废水排放等, 大气及陆上环境中残留的有机氯农药, 也可以经各种途径进入海洋<sup>[4]</sup>。

目前, 海水利用排放水对海洋环境可能造成的影响已引起了重视, 国内已开展了一系列关于海水

利用排放水对海洋生态环境的影响研究<sup>[5-6]</sup>。有机氯农药是评估有机污染物对海洋环境污染程度的重要参数之一, 因此有必要开展对海水利用排放水中的有机氯农药的检测及环境安全性分析工作。另外, 海水淡化工程排放的浓海水, 其浓度高于进料海水, 海水中原残留的有机氯农药经过浓缩后排放, 对海洋环境可能会造成一定的影响<sup>[5]</sup>。现基于生态风险评价方法对海水淡化和直流冷却两类海水利用工程排放水中的 3 类典型有机氯农药进行环境安全性分析。

收稿日期: 2011-05-15; 修订日期: 2012-06-29

基金项目: 国家海洋局业务化基金资助项目(1511112000005)

作者简介: 王意(1986—), 女, 天津人, 助理工程师, 硕士, 主要从事海水利用检测技术研究。

1 研究方法

1.1 样品采集

2011 年 7 月—12 月, 5 次对大港发电厂直流冷却和大港新泉海水淡化有限公司海水淡化的出水口、以及这 2 家企业共用的进水口处水样采集, 样品密封避光冷藏保存。

1.2 仪器与试剂

气相色谱仪 Agilent 7890A, 带电子捕获检测器 ( $\mu$ ECD), KD 浓缩器。

正己烷 (色谱纯); 无水硫酸钠 (600  $^{\circ}$ C 烘烤 4 h 以上);  $\alpha$ -666、 $\beta$ -666、 $\gamma$ -666、 $\delta$ -666、七氯、 $p$ - $p'$ -DDE、 $p$ - $p'$ -DDD、 $o$ - $p'$ -DDT、 $p$ - $p'$ -DDT 标准溶液 (国家标准物质研究中心), 质量浓度均为 100 mg/L。混合标准使用液: 取各标准物质溶液 1.0 mL, 置于 50 mL 容量瓶中, 振摇, 正己烷定容, 配制的混合标准使用液各组分质量浓度均为 2.0 mg/L。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理方法

量取 500 mL 水样置于分液漏斗中, 加入 5.0 mL 正己烷, 连续振荡 3 min, 且排气。静置分层后收集有机相, 然后再以 5.0 mL 正己烷重复萃取一次, 合并有机相, 正己烷萃取液经无水硫酸钠脱水后, 经浓缩定容于 1.0 mL 供测定使用。

1.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5 石英毛细管柱 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m); 载气: 高纯氮; 进样口温度: 280  $^{\circ}$ C; 检测器 ( $\mu$ ECD) 温度: 300  $^{\circ}$ C; 柱温 (程序升温): 100  $^{\circ}$ C 保留 1 min, 以 30  $^{\circ}$ C/min 升至 180  $^{\circ}$ C, 后以 10  $^{\circ}$ C/min 升温至 280  $^{\circ}$ C, 保留 7 min; 载气流量: 1.5 mL/min 保留 5 min, 以 1.5 mL/min 降至 0.8 mL/min 保留 10 min, 然后以 1.0 mL/min

升至 5 mL/min 保留 6 min; 尾吹: 60 mL/min; 分流比: 10:1; 进样量: 1.00  $\mu$ L; 外标法定量。

1.4 测试结果

1.4.1 组分的分离

9 种组分在 14.0 min 内得到较好的色谱峰形及分离效果, 见图 1。

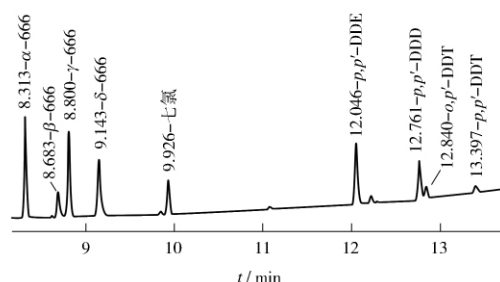


图 1 标准样品色谱峰

Fig. 1 Chromatogram for compounds of standard

1.4.2 方法评价

各组分在工作曲线范围内呈良好线性关系, 相关系数均  $>0.999$ , 方法检出限低, 相当于 500 mL 水样, 各组分可测定最小质量浓度为 0.001 6 ng/L  $\sim$  3.52 ng/L, 相对标准偏差为 0.47%  $\sim$  4.63%, 各组分平均加标回收率为 90.0%  $\sim$  109.4%, 可满足海水中有有机氯农药残留测定的要求。

1.4.3 测试结果

采集样品中的六六六、滴滴涕和七氯的测试结果见表 1。表 1 中 A 为海水淡化出水口, B 为海水直流冷却出水口, C 为进水口。检测结果总体反映了出水中有机氯浓度高于进水的规律, 七氯的检测浓度在 11 月和 12 月较高, 这可能是由于海水交换能力随季节变化相差较大, 并与生物降解和耐能力不同有关。

表 1 有机氯农药的测试结果  
Table 1 Test result of organochlorine pesticides

| 有机氯农药             | 采样点 | 月份      |         |                  |         |         |
|-------------------|-----|---------|---------|------------------|---------|---------|
|                   |     | 7       | 8       | 10               | 11      | 12      |
| 六六六 $\alpha$ -666 | A   | 0.014   | 0.003 6 | $\leq 0.001 6$ ① | 0.006 2 | 0.007 2 |
|                   | B   | 0.005 9 | 0.004 5 | $\leq 0.001 6$ ① | 0.008 7 | 0.007 2 |
|                   | C   | 0.002 2 | 0.002 2 | $\leq 0.001 6$ ① | 0.005 2 | 0.005 6 |
| $\beta$ -666      | A   | 0.02    | 0.009 8 | 0.006            | 0.012   | 0.005   |
|                   | B   | 0.027   | 0.008 8 | 0.005 5          | 0.084   | 0.058   |
|                   | C   | 0.004 2 | 0.004 2 | 0.003 5          | 0.005 1 | 0.005 7 |

续表

| 有机氯农药           | 采样点 | 月份                 |                    |                    |                    |                    |
|-----------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                 |     | 7                  | 8                  | 10                 | 11                 | 12                 |
| $\gamma$ -666   | A   | 0.005 5            | 0.005 9            | 0.004 8            | 0.005 5            | 0.009 5            |
|                 | B   | 0.006              | 0.004 8            | 0.004 6            | 0.024              | $\leq 0.003 2^{①}$ |
|                 | C   | 0.003 5            | 0.003 5            | 0.002 6            | 0.005 1            | $\leq 0.003 2^{①}$ |
| $\delta$ -666   | A   | 0.017              | 0.02               | 0.016              | 0.004 4            | 0.032              |
|                 | B   | 0.026              | 0.014              | 0.014              | 0.005 8            | 0.02               |
|                 | C   | 0.002 8            | 0.002 4            | 0.008 3            | 0.005 1            | 0.013              |
| 滴滴涕 $p p'$ -DDE | A   | 0.005 1            | $\leq 0.005 2^{①}$ | 0.004              | 0.009 2            | 0.011              |
|                 | B   | 0.006 7            | 0.008              | 0.005 1            | 0.005 2            | 0.006 6            |
|                 | C   | $\leq 0.005 2^{①}$ | $\leq 0.005 2^{①}$ | 0.005 1            | 0.005 9            | $\leq 0.005 2^{①}$ |
| $p p'$ -DDD     | A   | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.002 8^{①}$ | 0.012              |
|                 | B   | 0.006 5            | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.0028^{①}$  | $\leq 0.002 8^{①}$ | 0.008 5            |
|                 | C   | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.0028^{①}$  | $\leq 0.002 8^{①}$ | $\leq 0.002 8^{①}$ |
| $o p'$ -DDT     | A   | $\leq 0.009^{①}$   | $\leq 0.009^{①}$   | $\leq 0.009^{①}$   | 0.022              | 0.057              |
|                 | B   | 0.038              | $\leq 0.009^{①}$   | $\leq 0.009^{①}$   | 0.022              | 0.039              |
|                 | C   | $\leq 0.009^{①}$   | $\leq 0.009^{①}$   | $\leq 0.009^{①}$   | 0.016              | $\leq 0.009^{①}$   |
| $p p'$ -DDT     | A   | 0.035              | 0.034              | $\leq 0.005^{①}$   | $\leq 0.005^{①}$   | 0.052              |
|                 | B   | 0.091              | 0.058              | $\leq 0.005^{①}$   | 0.017              | 0.036              |
|                 | C   | $\leq 0.005^{①}$   | $\leq 0.005^{①}$   | $\leq 0.005^{①}$   | $\leq 0.005^{①}$   | 0.032              |
| 七氯              | A   | 0.081              | 0.023              | 0.053              | 0.327              | 0.067              |
|                 | B   | 0.088              | 0.03               | 0.051              | 0.443              | 0.105              |
|                 | C   | 0.021              | 0.021              | 0.041              | 0.261              | 0.080              |

①单位为 ng/L。

## 2 有机氯农药的环境安全性分析

### 2.1 环境安全性分析方法的建立

对海水利用排放水有机氯农药的环境安全性分析,主要借助环境风险评价中的生态风险评价方法,即以保护生态系统为目标,定量研究有毒污染物的生态危害,预测有毒污染物对生态系统可能产生的风险及对该风险可接受程度进行评估。生态风险评价可以重点评价污染物排放、自然灾害及环境变迁等环境事件对动植物和生态系统产生不利作用的大小和概率<sup>[7-8]</sup>。

#### 2.1.1 危害性评价

危害性评价实质上是确定化学物质无影响浓度(PNEC),即化学物质对生物系统无不利影响的最大浓度的过程。

美国环境保护署(EPA)较早开始了环境风险评价方面的研究,制定和颁布了一系列有关风险评价的技术性文件、准则和指南<sup>[9-10]</sup>。1986年5月,EPA发布了关于保护水生生物的水质基准<sup>[11]</sup>,并作为部分废水排放限制的依据<sup>[9,12]</sup>。为了能够有较好的代表性,该基准提供的标准浓度通过对至少3个门、8个科的受试生物开展毒性试验获得<sup>[12]</sup>。因此,将该基准中提供的各有机氯农药标准浓度作

为危害性评价中的无影响浓度,六六六和滴滴涕的浓度为各自同分异构体浓度的总和。

#### 2.1.2 暴露评价

暴露评价是评价化学物质在被评价生态环境中的暴露情况,以该化学物质的环境浓度(PEC)表示。环境浓度(PEC)可以通过建立预测模型或估算得出,也可以通过环境监测获得。一般而言,根据实际监测数据得到的暴露浓度比通过模拟或估算方法得到的暴露浓度确定性要高<sup>[12]</sup>。

采用环境监测的方法进行暴露评价<sup>[13]</sup>,即对海水利用工程的排放水采集水样中的3类有机氯农药进行检测,根据风险评价中“最坏情况”的原则<sup>[13]</sup>,在不同季节样品的分析结果中,仅选取了检出最高的浓度作为暴露评价中的环境浓度(PEC),六六六和滴滴涕的环境浓度为各自同分异构体浓度的总和。

#### 2.1.3 风险表征

完成了危害性评价和暴露评价之后,需要对风险做出合适的判断,其目的在于不放过有可能发生的风险的同时,对环境安全性的保证。风险表征采用了目前最为普遍和广泛的商值法评价<sup>[14]</sup>,商值法通过以下公式对风险进行量化。

$$HQ = PEC/PNEC$$

式中: HQ—风险商值;

PEC—环境质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

PNEC—预测无影响质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ 。

根据欧共体风险评价技术指南,当  $HQ > 1$  时,认为在目前的污染水平下,有可能产生环境风险,有必要进行长期监视,并通过仔细分析风险评价的各个环节改善预测性;当  $0.1 < HQ < 1$  时,虽然处于安全水平,但是需要长期观测对象物质的环境动

态,避免高风险的发生;当  $HQ < 0.1$  时,被认为安全,没有必要将对象物质实施管理措施<sup>[6]</sup>。

## 2.2 有机氯农药的环境安全性分析

应用上述环境安全性分析方法,预测了3种典型有机氯农药的无影响浓度,通过对采集水样检测数据获得环境浓度,采用商值法对数据进行处理获得风险商值。3种典型有机氯农药的环境安全性分析见表2。表2中A为海水淡化出水口,B为海水直流冷却出水口,C为进水口。

表2 海水利用排放水中有机氯农药的环境安全性分析

Table 2 Environmental safety analysis on organochlorine pesticides in the drain of seawater utilization

| 有机氯农药 | 采样点 | $\rho(\text{PEC}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\rho(\text{PNEC}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | HQ   | 结论             |
|-------|-----|--|---|------|----------------|
| 六六六   | A   | 0.057  | 0.34  | 0.17 | $0.1 < HQ < 1$ |
|       | B   | 0.123  |   | 0.36 | $0.1 < HQ < 1$ |
|       | C   | 0.024  |   | 0.07 | $HQ < 0.1$     |
| 滴滴涕   | A   | 0.132  | 0.13  | 1.02 | $HQ > 1$       |
|       | B   | 0.142  |   | 1.09 | $HQ > 1$       |
|       | C   | 0.032  |   | 0.25 | $0.1 < HQ < 1$ |
| 七氯    | A   | 0.327  | 0.053   | 6.17 | $HQ > 1$       |
|       | B   | 0.443  |   | 8.36 | $HQ > 1$       |
|       | C   | 0.261  |   | 4.92 | $HQ > 1$       |

## 3 结语

由表2可见,海水利用排放水中滴滴涕和七氯已具有潜在的环境风险,较高的环境风险与该化学物质本身毒性较大和进水中七氯有较高的浓度有一定的关系。但同时也表明海水利用排放水中的七氯可能会对排放口附近海域的生态系统带来影响,其污染问题应引起足够的重视。

建立的安全性评价方法具有一定程度上的不确定性,可以作为海水利用排放水中有机氯农药环境安全性的一个初级评价手段,为对其进行全面的安全性评价,应开展海水利用排放水的长期监测。通过长期监测数据也可以进一步判断六六六和滴滴涕的环境风险,避免其产生高风险。

### [参考文献]

- [1] 冯精兰,翟梦晓,刘相甫,等. 有机氯农药在中国环境介质中的分布[J]. 人民黄河, 2011, 33(8): 91-94.
- [2] 张莘民. 有机污染物的分析及其评价方法[J]. 中国环境监测, 1993, 9(5): 57-61.
- [3] 崔仙周,尹相淳,蔡志奇,等. 海水中有有机氯农药的气相色谱测定新方法的研究[J]. 海岸工程, 1995, 14(1): 18-21.
- [4] 丁辉,李鑫钢,徐世民,等. 大沽排污河内持久性有机氯农药

的检测[J]. 天津大学学报, 2007, 40(6): 671-676.

- [5] 高忠文,蔺智泉,王铎,等. 我国海水利用现状及其对环境的影响[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(6): 671-676.
- [6] 王宝栋. 海水淡化厂排水对海洋生态环境的影响[J]. 海洋开发与管理, 2007(4): 77-78.
- [7] 胡建英,安伟,曹红斌,等. 化学物质的风险评价[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [8] 毛小苓,倪晋仁. 生态风险评价研究述评[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2005, 41(4): 646-654.
- [9] 张彤,金洪钧. 美国对水生生态基准的研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(3): 7-9.
- [10] 毛小苓,刘阳生. 国内外环境风险评价研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(3): 266-273.
- [11] U. S. EPA. Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001 [S].
- [12] 顾宝根,程燕,周军英,等. 美国农药生态风险评价技术[J]. 农药学报, 2009, 11(3): 283-290.
- [13] 王宏,杨霞云,沈英,等. 海河流域几种典型有机污染物环境安全性评价[J]. 环境科学研究, 2003, 16(6): 35-36.
- [14] HERNANDO M D, MEZCUA M, FERNANDEZ-ALBA A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. Talanta, 2006, 69(2): 334-342.