黄浦江原水中阿特拉津农药类微污染预警研究

邓 涛[1] 申一尘[2] 王绍祥[2] 王国峰[2] 陈国光[3] 江文华[4]

(1 城市水资源开发利用(南方)国家工程中心,上海 200082; 2 上海城投原水有限公司,上海 200050;
3 上海市供水调度监测中心,上海 200002; 4 上海艾晟特环保公司,上海 200231)

摘要 黄浦江原水存在上游阿特拉津农药类微污染的潜在水质风险。建立以在线生物发光菌毒性检测、便携式发光菌毒性检测及S∶∶CAN多参数仪联合应用的水质预警系统,对黄浦江原水和纯水配制不同浓度的阿特拉津水样并进行三种仪器的检测试验。结果表明,发光菌在纯水中对阿特拉津的毒性敏感度要高于在原水中,多参数检测仪在纯水中检测限低于在原水中的检测限,多参数检测仪和在线发光菌仪器对于黄浦江原水中阿特拉津的检测浓度级别为0.1 mg/L。

关键词 黄浦江原水 水质预警 阿特拉津 微污染

Study of early warning systems for the atrazine micro-pollution in Huangpu River

Deng Tao[1], Shen Yichen[2], Wang Shaoxiang[2], Wang Guofeng[2], Chen Guoguang[3], Jiang Wenhua[4]

(1. Municipal Water Resource Development and Research Engineering Center (South), Shanghai 200082, China; 2. Shanghai Chengtou Raw Water Co., Ltd, Shanghai 200050, China; 3. Shanghai Water Supply Dispatch & Monitoring Center, Shanghai 200002, China; 4. Shanghai Asaint Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200231, China)

Abstract: The upstream of Huangpu River is subjected to the atrazine micro-pollution. An early water quality warning system was constructed based on DeltaTox portable meter, Toxcontrol online meter and S∶∶CAN multi-parameter. The experiments were carried out by different atrzine concentrations in raw water compared with pure water. The results showed that: the Vibrio fischeri bacteria was more sensitive to atrazine in pure water than in raw water; the S∶∶CAN multi-parameter's detection level was lower that in pure water than in raw water; the atrazine detection level in Huangpu River was 0.1 mg/L for S∶∶CAN and Toxcontrol meter.

Keywords: Huangpu River raw water; Water quality early warning system; Atrazine; Micro-pollution

0 引言

近年来,国内由于生产事故引起的水质突发污染事件时有发生,这些水质突发性污染事故威胁着城市供水水质安全。对于供水企业和水质监管机构而言,快速检测水质,应对突发性污染事故,保障供水水质安全成为亟待解决的问题。

上海位于黄浦江末端,黄浦江上游水源工程建成于1997年,设计规模为540万 m^3/d,位于松浦大桥下游约2 km处,取水量约占上海给水厂原水量的75%。同时,黄浦江是上海最重要的航运大动脉,兼有航运、旅游的功能。根据荷兰Kiwa研究机构2008年5月对黄浦江水质的调研报告,经过色谱分析,水样中有阿特拉津农药类物质检出,浓度为0.18 μg/L[1]。阿特拉津作为一种低毒、高效、性能

上海市企业博士后科研基金B类重点支持项目(08R21421300);上海市建设交通委员会2006年项目(重科2007-009);国家高技术研究发展计划"863"项目(2007AA06A412)。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

优良的除草剂, 投入商业使用已经 30 多年, 在很多国家的地表水中均有检出。关于阿特拉津对于生态环境、人体健康的影响, 弓爱君、叶昌明等人作了深入分析, 根据检测的结果来看, 水中阿特拉津对于低等的水生生物具有较大的毒性作用, 对于人体健康不构成急性毒性危害[2]。

为保证世博会期间供水水质安全, 在黄浦江原水厂和世博会供水水厂均建立了原水水质安全预警系统, 并针对特征污染物开展了专题研究。

1 试验材料与方法

采用三种检测仪器进行对比检测: 便携式发光菌仪器 DeltaTox、在线发光菌仪器 Toxcontrol 及 S∶∶CAN多参数仪, 检测仪器汇总如表 1 所示。其中, DeltaTox 和 Toxcontrol 仪器的检测原理是采用生物毒性检测, 以海洋费希尔弧菌作为毒性测试生物, 它是深海中的一种发光菌, 对多种有毒物质具有毒性反应, 在正常条件下能发出一定波长的光, 许多有毒物质会抑制其发光强度, 通过测定发光强度变化可以实现水质的急性毒性检测, 因而受到众多研究者的关注[3], 并在实际中得到应用[4~6]。

表 1 水质预警仪器性能指标

仪器名称	生产厂家	主要技术参数
DeltaTox	SDI 公司	15 min 快速检测模式, 发光菌采用费希尔弧菌
Toxcontrol	荷兰 MicroLan 公司	25 min 检测模式, 发光菌采用费希尔弧菌
S∶∶CAN 多参数仪	奥地利是能公司	35 mm 光程

1.1 发光菌毒性检测原理

1.1.1 DeltaTox

DeltaTox 是便携式发光菌毒性检测仪器, 用于在野外对水质毒性进行快速测定。测试中, 先把菌种培养 15 min, 然后配置控制样和水样, 检测菌种原始发光值, 将待测样品与菌种混合反应5 min, 检测 5 min 反应后菌种发光值, 测试结果采用式(1) 计算。

$$Tox = 1 - \frac{L_{R1} \times L_{c1}}{L_{R0} \times L_{c0}} \tag{1}$$

式中 Tox ——发光菌毒性值;

L_{R0} ——样品菌种原始发光值;

L_{c0} ——控制样菌种原始发光值;

L_{R1} ——样品菌种 5 min 反应后发光值;

L_{c1} ——控制样菌种 5 min 反应后发光值。

1.1.2 Toxcontrol

Toxcontrol 是一款在线发光菌毒性检测仪器, 采用荷兰 Microlan 公司生产的冻干海洋费希尔弧菌作为毒性测试生物, 毒性测试方法已经作为美国国家环保局 EPA 的检测标准, 标准编号为 ISO 11348。海洋费希尔弧菌对毒性物的发光抑制通过批量试验的方式进行测试, 在比色皿中将荧光细菌的悬浮液加入测试样品或者稀释样品中, 检测开始时刻细菌的发光强度, 经过 15 min 菌液和待测水样接触后, 再检测细菌的发光强度, 接触前后的光损益代表了水样对发光菌的毒性强弱。由于仪器每测试一个样品周期需要 25 min, 在检测期间菌种本身发光强度会发生变化, 所以需要修正这种变化以减少对最终测试结果准确性的影响。因此, 引入校正因子 R, 通过菌种在纯净水样中检测 15 min 前后的发光强度, 计算菌种自身的检正因子, 并采用该因子校正菌种对待测样品的测试光强变化, 从而消除由于菌种本身的衰变对测试结果的影响。待测样品的毒性计算方法如式(2) 所示。校正因子 R 的计算公式如式(3) 所示。

$$Tox = \frac{\frac{T_{1Sample}}{R} - T_{0Sample}}{T_{0Sample}} \tag{2}$$

$$R = \frac{T_{1ref}}{T_{0ref}} \tag{3}$$

式中 Tox ——样品的毒性值;

$T_{1Sample}$ ——样品测试 15 min 后的发光值;

$T_{0Sample}$ ——样品测试 15 min 前的发光值;

T_{1ref} ——参考水样 15 min 后的发光值;

T_{0ref} ——参考水样 15 min 前的发光值;

R ——校正因子。

1.1.3 S∶∶CAN 多参数仪

S∶∶CAN 多参数仪是奥地利是能公司产的一款 200~ 760 nm 宽波长的光谱水质监测仪器, 可测定结构比较复杂的化合物及其混合物中各组分的含量。紫外可见吸收光谱水质监测仪基于这一原理, 通过一套光学、电子和机械部件构成的仪器获得样品的紫外可见吸收光谱数据, 根据数学模型计算和预测相应的水质参数及变化趋势[7]。常见化学物质及对应的波

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

长区间如图 1 所示。在 250~ 380 nm 区间内, 苯、二甲苯、甲苯、酚等有机物在此区间有特征吸收, 在 400~ 750 nm 区间内, 对应为浊度指标的吸收值。

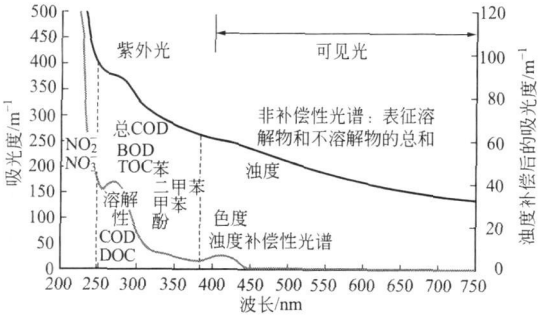

图 1　紫外光谱仪检测原理

1. 2　试验装置设计

为了连续监测原水水质, 设计的试验装置见图 2。原水通过高位水箱进行压力平衡, 然后经过内循环管路连续供各水质检测仪器进行预警检测。

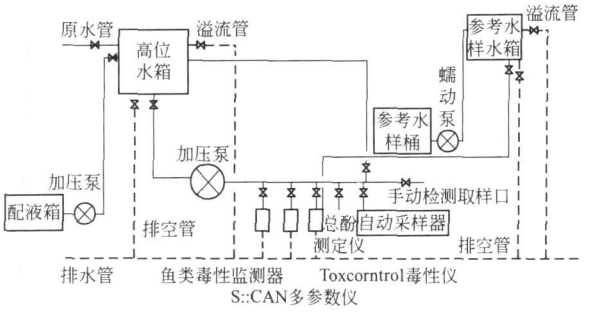

图 2　预警中试装置

1. 3　试验药物与现场条件

采用农业部环境保护科研监测所研制的浓度为 100 μg/ mL 的阿特拉津标样作为系统的测试试剂, 为比较在原水和纯水中对发光菌不同的生物毒性, 做两组对比试验。根据地表水水质标准对阿特拉津的限值 0. 003 mg/ L, 第一组采用纯水配置毒性溶液, 检测浓度为 0. 005 mg/ L 和 0. 01 mg/ L, 模拟在纯水中超标 2 倍和 3 倍时仪器的检测效果; 第二组采用黄浦江原水配置毒性溶液, 浓度为 0. 05 mg/ L 和 0. 3 mg/ L。

对于 S∶∶CAN 多参数仪, 采用纯水和黄浦江原水配置溶液进行对比试验, 在纯水中采取三种浓度为 0. 005 mg/ L、0. 01 mg/ L 和 0. 05 mg/ L; 在原水中采用 0. 15 mg/ L 和 0. 3 mg/ L 浓度。

2　试验结果与讨论

在线发光菌毒性仪和便携式毒性仪在纯水中的毒性试验结果如表 2 所示, 在原水中的第二组试验结果如表 3 所示。

S∶∶CAN 多参数仪对纯水的空白样检测曲线如图 3 所示, 对纯水中 0. 005 mg/ L、0. 01 mg/ L、0. 05 mg/ L 阿特拉津检测曲线如图 4~ 图 6 所示。

表 2　阿特拉津纯水中毒性测试结果

时间	浓度/ mg/ L	DeltaTox/ %	Toxcontrol/ %
20090629 13: 30	0. 005	+ 7	+ 13. 86
		+ 9	+ 13. 39
		+ 15	+ 12. 70
20090630 10: 29	0. 01	0	+ 16. 98
		− 3	+ 17. 84
		+ 3	+ 17. 21

表 3　阿特拉津原水中毒性测试结果

时间	浓度/ mg/ L	DeltaTox/ %	Toxcontrol/ %
20090630 13: 30	0. 05	− 11	− 5. 01
		− 37. 5	− 2. 3
		− 9	− 8. 23
2009071 11: 30	0. 3	− 53	+ 30. 3
		− 47. 5	+ 32. 5
		− 46	+ 45. 6

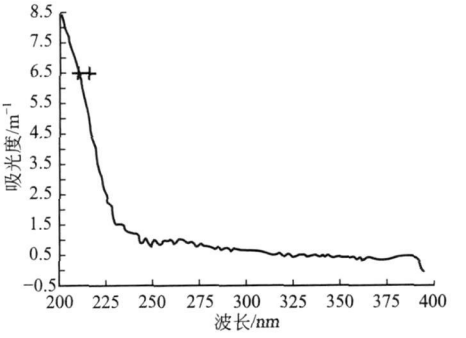

图 3　纯水空白样检测曲线

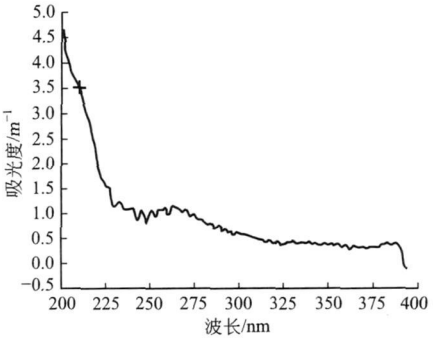

图 4　纯水 0. 005 mg/L 阿特拉津的检测曲线

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

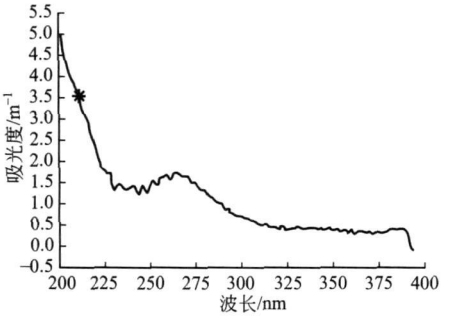

图 5　纯水 0.01 mg/L 阿特拉津的检测曲线

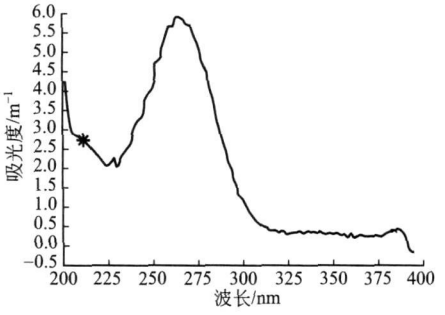

图 6　纯水 0.05 mg/L 阿特拉津的检测曲线

S∶∶CAN 多参数仪对原水的空白样检测曲线如图 7 所示, 对原水中 0.15 mg/L 和 0.3 mg/L 浓度阿特拉津检测曲线如图 8 和图 9 所示。

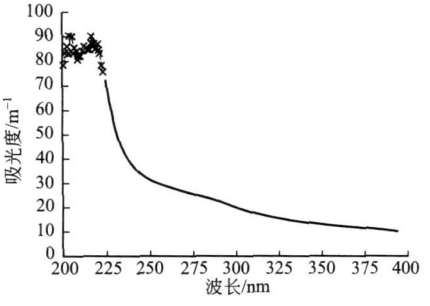

图 7　原水空白样检测曲线

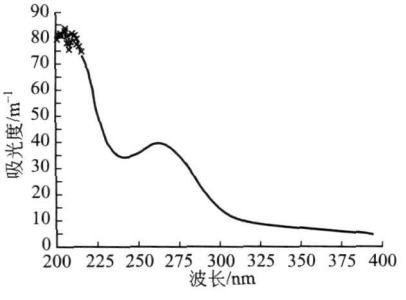

图 8　原水 0.15 mg/L 阿特拉津检测曲线

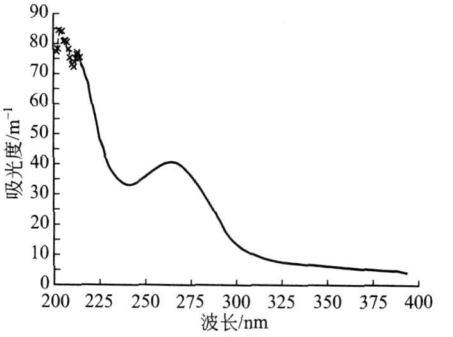

图 9　原水 0.3 mg/L 阿特拉津检测曲线

从表 2 和表 3 对比可以看出, 对于在线 Toxcontrol 仪器而言, 原水中 0.05 mg/L 的阿特拉津并未引起发光菌的毒性反应, 测试结果为光增益, 而在纯水中 0.005 mg/L 的阿特拉津引起了发光菌的毒性反应, 毒性值为+ 13.31%。结果表明, 对于发光菌的生物毒性测试而言, 同一种化学物在纯水中引起的毒性反应比原水要明显。

从表 2 和表 3 便携式发光菌毒性仪和在线仪器检测结果来看, 便携式发光菌仪器的检测结果稳定性没有在线发光菌仪器好, 对于同一浓度的阿特拉津, 在线仪器测试的光损益或者光增益的结果具有同一趋势, 而便携式仪器测试结果有正有负。

从图 5 和图 6 可以看出, 在纯水中阿特拉津的特征吸收峰在 265 nm 处。从图 3 和图 4 对比可以看出, 在纯水中 0.005 mg/L 浓度的阿特拉津并未引起检测曲线的明显变化, 纯水空白样 265 nm 处的吸收值约为 1 m^{-1}, 0.005 mg/L 浓度的阿特拉津吸收值约为 1 m^{-1}, 并未引起明显变化。

从图 5 可以看出, 0.01 mg/L 浓度的阿特拉津吸收值约为 1.6 m^{-1}, 0.05 mg/L 浓度的阿特拉津吸收值约为 6 m^{-1}。特征吸收值和浓度不成正比关系, 在 0.01 mg/L 浓度时吸收值为 1.6 m^{-1}, 扣除纯水本底 1 m^{-1}, 吸收值为 0.6 m^{-1}, 在 0.05 mg/L 时, 约为 5 m^{-1}, 浓度的倍数关系和吸收值的倍数关系不等。

从图 8 和图 9 可以看出, 在原水中阿特拉津的特征吸收峰并未改变。在 0.1 mg/L 浓度级别可以检出原水中的阿特拉津。原水中本底存在的有机物在紫外区有吸收, 通过图 3 和图 7 对比发现, 在紫

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

外区中原水吸收值高于纯水,因此阿特拉津在较低浓度下有可能被原水本底物所屏蔽和干扰而不易检出。

从图 8 和图 9 可以看出,虽然阿特拉津浓度成 2 倍关系,但是相应的吸收值没有成倍增加,均在 40 m^{-1} 左右。

3 结论

从上述的阿特拉津发光菌毒性试验结果可以得到以下结论:

(1) 发光菌对于纯水中的阿特拉津毒性灵敏度高于原水中毒性检测灵敏度;原水中可能存在本底物与阿特拉津产生毒性拮抗作用,导致毒性降低。

(2) 在线发光菌毒性检测仪检测稳定度好于便携式毒性仪器。

(3) 在线发光菌毒性检测仪对于阿特拉津的检测稳定度在 0.1 mg/L 浓度级别。

从多参数光谱仪的检测结果可以得到以下结论:

(1) 多参数光谱仪对纯水中阿特拉津浓度响应级别为 0.01 mg/L,而对原水中阿特拉津浓度响应级别为 0.1 mg/L。

(2) 多参数光谱仪对阿特拉津的特征吸收峰在 265 nm 处,特征吸收值与阿特拉津浓度不成正比关系。

通过建立多参数光谱仪和发光菌在线毒性检测仪器联合应用的原水水质预警系统,可以有效应对黄浦江原水 0.1 mg/L 浓度级别的阿特拉津农药污染,从而为后续的应急处理处置争取宝贵的启动时间,保障上海市供水水质安全。

参考文献

1 Corina de Hoogh, Jaroslav Slobodnik, Sonja Vernooij, et al. Requirement list for a pilot early-warning monitoring station in Shanghai Final Draft, 2008

2 弓爱君,叶常明. 除草剂阿特拉津的环境行为综述. 环境科学进展, 1997, 5(2): 37~47

3 李东. 生物毒性快速检测与给水水质预警. 建材与装饰, 2007, 7: 253~254

4 郁建桥,张磷,徐亮,等. 环境污染事故应急监测装备的配置思路. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 4~6

5 陈宁,边归国. 突发环境污染事件应急监测与处置仪器设备的配置. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 48~50

6 万本太. 突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1996

7 刘震. 紫外可见光谱水质测量仪器的应用. 水资源保护, 2008, 24(1): 69~94

○ 通讯处: 200082 上海市许昌路 230 号

电话: (021)55217700-210

E-mail: taodeng@163.com

收稿日期: 2009-08-14

重庆试行排污权交易

重庆市政府下发了《主要污染物排放权交易试点方案》(以下简称《方案》),将在有关区县(自治县)中开展排污权交易试点。今后,化学需氧量和二氧化硫这两项主要污染物的排放指标,将摆上"柜台"进行买卖。

根据《方案》,重庆市将在流域水环境质量化学需氧量指标不达标或区域大气环境质量二氧化硫指标不达标的区县(自治县),以及环境质量达标但已无化学需氧量、二氧化硫减排潜力的区县中开展新增化学需氧量和二氧化硫排污权交易试点。需求方为需要新增化学需氧量、二氧化硫排放的排污单位,转让方为合法拥有可供交易的化学需氧量、二氧化硫排放权的单位。排放权以指标进行交易,一个指标分别对应一年一吨的化学需氧量或者二氧化硫排放量。

《方案》规定,指标转让方每转让一个排放指标,必须相应削减一吨化学需氧量或二氧化硫的排放量。排污指标交易必须在满足环境质量要求和主要污染物排放总量控制的前提下开展,在水环境质量化学需氧量指标不达标的流域或大气环境质量二氧化硫指标不达标的区域内,需求方只能在本流域或本区域内削减指标中购买。重庆市环保局有关负责人表示,被列为环保信用不良、环保挂牌督办或污染源限期治理期间的排污单位一律不得转让或购入排放指标。

为加强排污权交易的管理,重庆正在筹备建立主要污染物排放权交易管理中心,对全市主要污染物排放权交易进行监督管理,并参与主要污染物排放权交易等活动。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net