

海水利用排放水中氯酚的测定及环境安全性分析*

刘 静** 王 意 曾兴宇 刘小骐 赵戍龙 潘献辉

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津, 300192)

氯酚是我国水体环境中可能危害较大的有机环境污染物,其毒性影响海洋生物的生长和繁殖。目前,海水利用预处理投放的杀生剂主要为氯、次氯酸钠等,由于氯代作用可将原海水中酚转变为氯酚并随废水排放入海,经过长期的积累严重影响局部海域生态环境和水生物种。其中2,4,6-三氯酚与五氯酚在国内外优先控制污染物名单中出现频次较高,对海水利用排放水中的2,4,6-三氯酚与五氯酚进行监测,分析环境安全性十分必要。

本文采用自动顶空固相微萃取气相色谱法测定海水利用排放水中2,4,6-三氯酚与五氯酚并对天津大港发电厂海水直流冷却排放水与新泉海水淡化有限公司海水淡化排放水中的2,4,6-三氯酚与五氯酚进行监测,初步对海水利用排放水中2,4,6-三氯酚与五氯酚进行了安全分析和评价。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 Agilent 7890A,配有电子捕获检测器(μ ECD),HP-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m);CTC CombiPAL 自动进样器;85 μ m 聚丙烯酸酯(PA)萃取头;20 mL 顶空样品瓶。

1 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 盐酸溶液;氯化钠(分析纯);1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ NaOH 溶液(无酚水配制);2,4,6-三氯酚和五氯酚标准溶液(国家标准物质研究中心)。以1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ NaOH 溶液配制成2,4,6-三氯酚与五氯酚混合标准使用液以及标准系列溶液。

1.2 样品的采集与测试

2011年7—12月于天津大港发电厂海水直流冷却水排放口、天津大港新泉海水淡化有限公司浓盐水排放口及海水利用工程进水口处采集水样,分别装入1 L 棕色瓶中(采样前加入1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ 氢氧化钠溶液10 mL),于4 $^{\circ}$ C 冷藏保存。

使用前先将萃取头在气相色谱进样口280 $^{\circ}$ C 活化1 h。取10.0 mL 水样至预先加入0.5 mL 盐酸溶液和4.0 g 氯化钠的顶空瓶中,立即封盖,置于台上,将萃取头插入瓶内顶空,在500 r $\cdot$ min $^{-1}$ 条件下,60 $^{\circ}$ C 萃取40 min后,迅速进入气相色谱仪解吸2.5 min。萃取、吸附和进样均在自动进样器上完成。标准系列按此方法进行顶空固相微萃取后,气相色谱测定。

色谱条件:载气:高纯氮;进样口温度:280 $^{\circ}$ C;检测器(μ ECD)温度:300 $^{\circ}$ C;柱温(程序升温):40 $^{\circ}$ C 保留3 min,以30 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温至180 $^{\circ}$ C,然后以20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温至280 $^{\circ}$ C 保持3 min;载气流量:3 mL $\cdot$ min $^{-1}$;尾吹:60 mL $\cdot$ min $^{-1}$;不分流进样;外标法定量。

1.3 环境安全性分析方法

采用环境风险评价中的生态风险评价方法。参考化学物质风险评价准则,拟选用藻、蚤、鱼急性毒性结果作为污染物环境安性评价中初级评价的指标,采用商值法对海水利用排放水中的2,4,6-三氯酚与五氯酚安全性进行分析和评价。

2 结果与讨论

2.1 测试方法评价

在测定条件下,保留时间依次为:2,4,6-三氯酚7.65 min,五氯酚9.51 min。工作曲线范围内呈良好线性关系,相关系数均可达到0.999。方法的检出限分别为0.148 μ g $\cdot$ L $^{-1}$ 与0.126 μ g $\cdot$ L $^{-1}$ 。测定结果的相对标准差(RSD)分别为4.89%与7.31%。平均加标回收率在90.0%—112.8%之间。可满足海水利用排放水中2,4,6-三氯酚与五氯酚测定的要求。

2.2 环境安全性分析

2.2.1 效应评价

采用剂量-效应评价,其目的是确定环境无影响浓度(PNEC)。通过2,4,6-三氯酚与五氯酚对藻、蚤、鱼的急性毒性数据预测无影响浓度(PNEC)。在进行效应评价时,首先获得物种毒理学数据,再考虑足够的评价因素,应用毒理学数据外推得出预测无效应浓度(PNEC)。由于外推过程的不确定性,在通过基础水平的3个营养级水平急性毒性试验L(E)C₅₀外推PNEC时,确定评价系数为1000。根据氯酚对藻、蚤、鱼类的急性毒性试验结果^[1-2]以及相关标准给出的以保护水生

2012年2月24日收稿。

* 国家海洋局业务化项目(批准号:1511112000005)资助。

** 通讯联系人, Tel:022-87899081; E-mail:msfatter@hotmail.com

生物为基础的浓度值^[3],初步预测了 2,4,6-三氯酚与五氯酚在海水中的安全浓度分别为 $18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 暴露评价

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)可以通过模型预测得出,也可以通过环境监测获得.笔者采用实测的方法进行暴露评价,即对海水利用工程的排放水与原水进行采集,对采集水样的 2,4,6-三氯酚与五氯酚进行检测,测试结果见表 1.根据风险评价中“最坏情况”的原则,在不同季节样品的分析结果中,仅选取了环境检出最高浓度作为暴露评价的环境浓度(PEC),见表 2.

表 1 海水利用排放水中 2,4,6-三氯酚与五氯酚的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

污染物	采样点	7 月	8 月	10 月	11 月	12 月
2,4,6-三氯酚	发电厂海水直流冷却排放水	0.510	0.437	0.424	0.422	0.439
	新泉海水淡化排放水	0.467	0.467	0.406	0.440	0.421
	进水	0.371	0.356	0.314	0.371	0.361
五氯酚	发电厂海水直流冷却排放水	0.198	0.179	0.484	0.179	0.210
	新泉海水淡化排放水	0.425	0.425	0.184	0.195	0.196
	进水	0.078	0.071	0.057	0.078	0.074

2.2.3 风险表征

风险表征采用商值法评价,通过以下公式对风险进行量化:

$$\text{HQ} = \text{PEC}/\text{PNEC}$$

其中,HQ 为风险商值(hazardquotient);PEC 为环境浓度;PNEC 为预测无影响浓度.当 $\text{HQ} > 1$ 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 $0.1 < \text{HQ} < 1$ 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 $\text{HQ} < 0.1$ 时,被认为是安全的,没有必要对对象物质实施管理措施,评价结果见表 2.

表 2 海水利用排放水 2,4,6-三氯酚与五氯酚环境安全性分析

污染物	采样点	PEC/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PNEC/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	HQ
2,4,6-三氯酚	大港发电厂海水直流冷却排放水	0.510		$0.028 < 0.1$
	大港新泉海水淡化排放水	0.467	18	$0.026 < 0.1$
	进水	0.371		$0.021 < 0.1$
五氯酚	大港发电厂海水直流冷却排放水	0.484		$1.94 > 1$
	大港新泉海水淡化排放水	0.425	0.25	$1.70 > 1$
	进水	0.078		$0.1 < 0.31 < 1$

由表 1 和表 2 可知,海水利用排放水较进水中 2,4,6-三氯酚的环境浓度略高,但风险商值 HQ 均低于 0.1,被认为是安全的,在本研究区域尚未对环境造成严重威胁.海水利用排放水中五氯酚明显高于进水中五氯酚的环境浓度,进水中的五氯酚风险商值 HQ 在 0.1—1 范围内,处于安全水平,但需要长期观测环境动态,避免高风险的发生;而海水利用排放水中五氯酚风险商值 HQ 大于 1,说明研究区域五氯酚存在较高风险.海水利用预处理中添加的生物杀生剂主要为氯气、次氯酸钠等氯化物质,直接或以有机氯副产物形式随废水排放入海,其中五氯酚的毒性最强,属于难生物降解的异型生物物质,在水中的溶解度比较大,有必要进行长期监视,并通过研究海水利用排放水中五氯酚的环境浓度与杀生剂投放的种类和量之间关系,提出有效解决五氯酚污染的方案.

3 结论

对海水直流冷却排放水与海水淡化排放水中 2,4,6-三氯酚与五氯酚进行了定量分析,并进行了初步的安全性分析.结果可见,在天津大港海域海水利用排放水中五氯酚已经具有环境风险.建议增加对五氯酚的监测,采取一定的处理措施,加强对海水利用废水排放管理.

关键词: 海水利用排放水,顶空固相微萃取,2,4,6-三氯酚,五氯酚,安全性分析.

参 考 文 献

- [1] 王宏,沈英娃,卢玲,等.几种典型有害化学品对水生生物的急性毒性[J].应用与环境生物学报,2003,9(1):49-52
- [2] 王宏,杨霓云,沈英娃,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
- [3] Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life[S]. Canadian Council of Ministers of the Environment 2007 Excerpt from Publication No. 1299, ISBN 1-896997-34-1