

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.04.007

珠江三角洲重点入河排污口污染物分析与评价

刘昕宇^{1,2}, 刘胜玉², 李建民², 李逸², 张荧², 黎绍佐², 谢启来¹

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642; 2. 珠江流域水环境监测中心, 广东 广州 510610)

摘要:对珠江三角洲 19 个重点入河排污口共 8 个水功能区的污染状况进行研究,在常规项目监测的基础上,采用 GC-MS 定性分析样品中的有毒有机污染物,并对其中的 59 种有机物进行定量分析。结果表明,42% 的排污口存在超标情况;有机污染物质量浓度范围为 3.92 ~ 32.5 $\mu\text{g/L}$,且 79% 的排污口以酞酸酯类为主要有机污染物;除了总有机污染物与 TP 外,各个污染指标之间的污染负荷比均具有显著相关性,其中总有机污染物、COD 和 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的回归方程关联度最好。

关键词:排污口;有机污染物;污染负荷比;珠江三角洲

中图分类号:X132

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2013)04-0036-04

Analysis and assessment of pollutants from key outlets in Pearl River Delta

LIU Xinyu^{1,2}, LIU Shengyu², LI Jianmin², LI Yi², ZHANG Ying², LI Shaozuo², XIE Qilai¹

(1. College of Natural Resources and Environment of South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China)

Abstract: The pollutants from 19 key outlets (including eight water function zones) in the Pearl River Delta were studied. Based on general parameters, poisonous organic pollutants were qualitatively analyzed by GC-MS, and 59 of them were quantitatively analyzed. The results show that 42% of the outlets exceeded the standard; the concentration of organic pollutants ranged from 3.92 to 32.5 $\mu\text{g/L}$, and 79% of the outlets had the main organic pollutant of phthalate; significant correlations were found between pollution load ratios of all the parameters, except between the total organic pollutants and total phosphorus; and the highest precision of the regression equation was found between the total organic pollutants and COD, and between BOD_5 and $\text{NH}_3\text{-N}$.

Key words: discharge outlet; organic pollutants; pollution load ratio; Pearl River Delta

入河废污水是造成水体污染的根本原因^[1-2],人口和产业高度聚集以及经济的迅猛发展导致入河废污水量迅速增加,水污染问题日益突出。近年来,随着经济的快速增长,珠江片的废污水排放量也从 2004 年的 129.9 亿 t/a 上升至 2010 年的 190.4 亿 t/a。珠江三角洲为珠江片经济最发达地区,据统计,2004—2010 年 7 a 间,该地区的入河废污水年排放量占珠江片区总量的 35.7% ~ 48.6%^[3],因此,对珠江三角洲地区实施入河排污口常规监测具有重要的战略意义,是水资源保护工作的重要内容,也是实现水功能区规范性管理的重要环节。

2011 年,笔者对珠江三角洲 19 个重点入河排

污口展开了监测,在检测常规监测项目(COD、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TP)的基础上,开展了有毒有机物的定性、定量分析(GC-MS)^[4-5],并计算了各个指标的污染负荷比,对它们之间的相关性进行了分析,旨在为更好管理入河排污口,逐步实施入河污染物总量控制,实现水功能区划水质保护目标提供科学准确的数据和决策依据^[6-8]。

1 实验部分

1.1 样品采集

珠江三角洲重点入河排污口采样位置见图 1,其中采样点 1~7 号位于西江干流,8 号和 9 号位于

珠江航道,10~16号位于东江干流,17~19号位于深圳河下游。根据《水功能区划分标准》将19个采样点分成了8个水功能区,见表1。

采样时间为2011年9月,采样方式为在各排污口每天上、下午各采集水样1次,连续采集2d,共采集4个样品,也就是19个排污口共采集了76个样品。采集的水样用1L的棕色玻璃瓶避光保存,并及时送实验室冷藏。采集水样的同时,用斯德克Pro II SVR型电波流速仪测定河涌流速,并根据流速面积法计算得到河涌的流量,见表1。

1.2 水质参数的测定

COD、BOD₅、NH₃-N、TP等参数的测定,按照GB/T 5750—2006进行。监测结果按照DB 44/26—2001《广东省地方标准水污染物排放限值》进行评价。

1.3 有毒有机物的定性、定量分析

水样经滤膜过滤后,用配备SPE小柱(InertSep PLS)的自动固相萃取装置(AQUA Trace ASPE799)对水体中的有机污染物进行萃取。使用SPE小柱前,先用乙酸乙酯和二氯甲烷各5 mL进行清洗,再分别加入2 mL甲醇和5 mL超纯水进行活化。水样萃取前,加入5 g氯化钠和10 mL甲醇,以提高萃取效率。萃取时,使水样以5 mL/min的流量匀速通过

SPE小柱。萃取完水样后,将SPE小柱氮吹至干,再用6 mL二氯甲烷/乙酸乙酯(V=1:1)平均分成2次淋洗,收集洗脱液,并氮吹转移至样品瓶,定容至500 μL,然后用气质联用仪结合Amdis软件对有机污染物进行定性分析,并配备标准曲线对部分污染物进行定量分析^[4-5]。

GC-MS仪器参数设定:采用安捷伦GC-MS(7890A-5975C)气相色谱质谱联用仪、电子轰击源(EI)和全扫描检测模式(Scan)。色谱柱采用DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, J & W)。

柱始温度70℃(2 min),以25℃/min程序升温至150℃,再以3℃/min程序升至200℃,最后以8℃/min程序升温至280℃(10 min)。载气为氦气,流量为1.0 mL/min。进样口温度250℃,离子源温度230℃,传输线温度280℃,电子能量为70 eV。进样方式为1.0 μL,不分流进样。

2 结果与讨论

2.1 水质状况

监测中发现,42%的采样点有不同程度的污染物超标排放现象(表1)。1号采样点4项指标全部超标,其中BOD₅和TP超标情况较为严重。其余采样点除3号的BOD₅和2号的TP分别超标7.54倍和5.61倍外,其他采样点的所有化学指标的超标倍

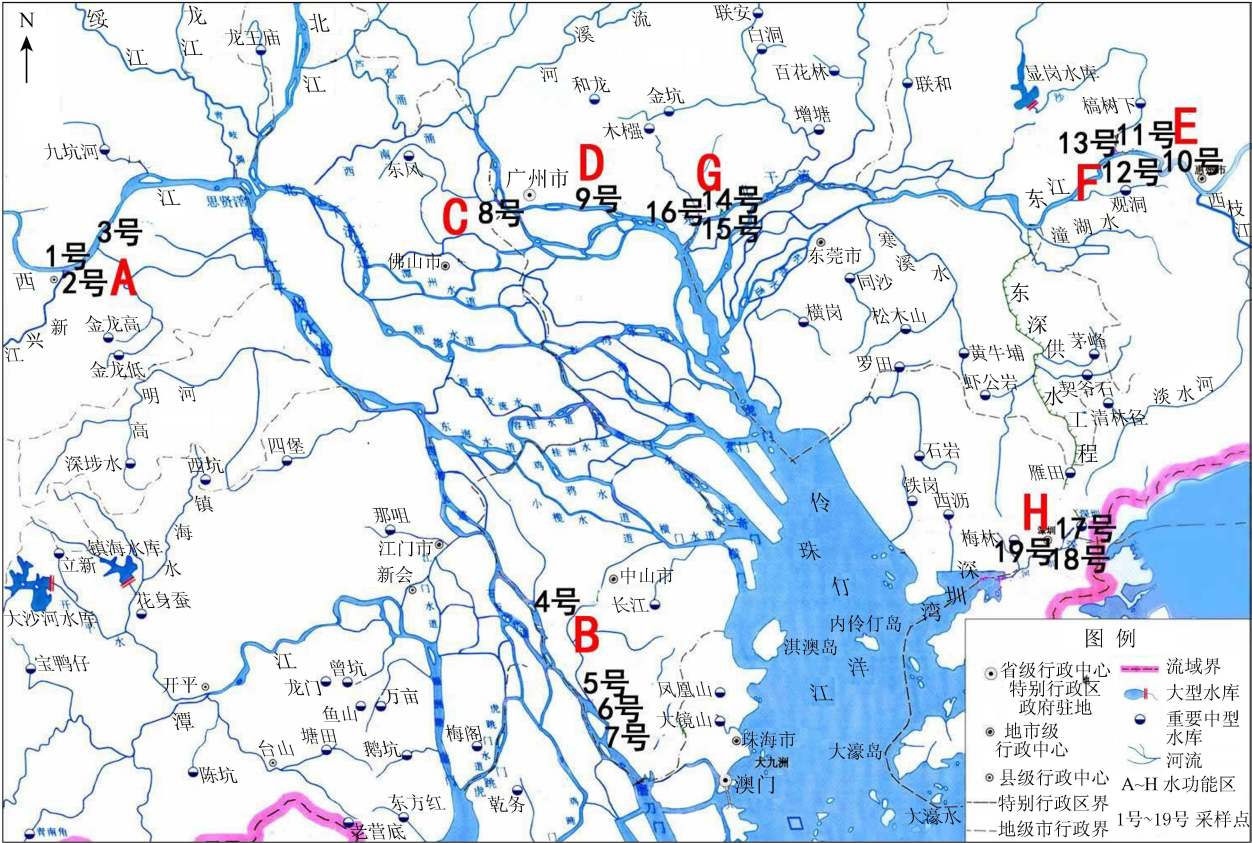


图1 珠江三角洲重点入河排污口采样位置示意图

数均在 1.5 倍以内。

表 1 排污口水样的化学指标超标倍数、流量及有机污染物总量

功能区编号	功能区类型	采样点	超标倍数				流量/ (m ³ ·s ⁻¹)	有机污染物总量/ (μg·L ⁻¹)
			COD	BOD ₅	NH ₃ -N	TP		
A	饮用水渔业区	1 号	1.31	7.86	1.94	14.5	0.85	32.5
		2 号	/	/	/	5.61	1.09	12.0
		3 号	1.50	7.54	0.53	/	0.30	23.6
B	饮用水渔业区	4 号	/	/	/	/	0.08	4.51
		5 号	/	/	/	/	3.00	5.28
		6 号	/	/	/	/	1.50	5.31
		7 号	/	/	/	/	0.09	4.34
		8 号	/	/	/	/	3.40	5.54
D	景观用水区	9 号	/	/	/	/	7.41	6.93
E	饮用水农业区	10 号	/	/	/	1.09	2.32	5.16
		11 号	/	/	/	/	0.50	6.05
F	缓冲区	12 号	/	/	/	/	1.00	4.86
		13 号	/	/	/	0.76	0.08	3.92
G	饮用水渔业区	14 号	/	0.11	0.28	0.82	0.37	18.0
		15 号	/	1.05	/	0.22	0.01	5.73
		16 号	/	/	/	/	0.30	5.76
		17 号	/	/	/	/	4.05	5.69
H	缓冲区	18 号	/	/	/	/	0.30	6.26
		19 号	1.02	0.32	/	/	3.47	14.2

注:珠江三角洲重点入河排污口污染物排放执行 DB 44/26—2001《广东省地方标准水污染物排放限值》,其中 9 号,17 号,18 号和 19 号执行二级标准,其他排污口执行一级标准;表中“/”表示未超标。

2.2 有毒有机污染物

利用自动质谱解卷积技术定性系统 (AMDIS) 对排污口的有机污染物进行定性分析,共检出 64 种有机化合物,其中苯系物 18 种、氯苯类 5 种、酞酸酯类 5 种、多环芳烃类 14 种、酚和氯酚类 20 种、胺类和有机磷农药各 1 种。这些有机污染物中 6 种已被我国列入 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》控制项目,即邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、1,2-二氯苯和 1,4-二氯苯。另外,有 19 种为美国环保署 (EPA) 公布为水环境中 129 种优先污染物,即 2-氯萘、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、苯酚、2-氯苯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、萘、茚、茚蒽、菲、芘、屈、苯并(a)蒽、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯和异佛尔酮。

本研究配备了标准溶液对危害性较大的 59 种有毒有机污染物进行定量分析,结果表明,有 29 种有机污染物高于检出限,包括多环芳烃类、酞酸酯类、酚类、氯苯类和异佛尔酮。通过计算,得到 19 个采样点有机污染物的总质量浓度在 3.92 ~ 32.5 μg/L,其中,最高质量浓度的有机污染物在 1 号采样点,这与 1

号采样点其他水质参数超标最严重的结果相一致。

为了了解各个排污口的有机污染物分布情况,对不同采样点的有机污染物分布特征进行分析,见表 2。表 2 中显示,除了 1 号、3 号、14 号和 19 号采样点的酚类 (质量分数分别为 61.70% ,69.60% ,48.30% 和 48.40%) 为主要有机污染物外,其他排污口均以酞酸酯类 (质量分数为 44.5% ~ 77.3%) 为特征有机污染物。目前我国尚无 PAEs 污染评价标准,但美国饮用水水质一级标准规定 DEHP 为 0.006 mg/L,日本化学物质及水质监测要求的二级环境基准 DEHP 为 0.05 mg/L。对比美国和日本的标准,本研究采样点水体中的酞酸酯类属于轻微污染水平。然而,酞酸酯类污染物在排污口占较大比重的现象应引起有关方面的重视,避免污染进一步恶化。

表 2 珠三角重点入河排污口有机物

污染物分布特征					%
采样点	质量分数				
	多环芳烃类	酞酸酯类	酚类	氯苯类	异佛尔酮
1 号	5.08	32.3	61.70	0.00	0.95
2 号	5.88	44.5	7.98	1.51	40.10
3 号	3.12	26.7	69.60	0.54	0.00
4 号	16.50	72.4	7.73	0.00	3.39
5 号	14.60	68.3	14.30	0.00	2.86
6 号	10.40	70.9	12.60	3.37	2.82
7 号	14.30	73.5	8.83	0.00	3.41
8 号	11.80	71.1	11.10	1.26	4.63
9 号	12.60	71.0	14.30	0.00	2.09
10 号	13.50	61.7	18.50	3.49	2.83
11 号	13.90	64.2	15.80	2.72	3.38
12 号	19.40	55.3	18.30	3.83	3.12
13 号	17.80	46.6	27.20	4.65	3.76
14 号	10.40	32.2	48.30	0.00	8.99
15 号	13.50	77.4	4.58	0.95	3.57
16 号	13.50	74.0	10.00	0.00	2.48
17 号	13.40	75.5	9.21	1.86	0.00
18 号	13.80	74.2	7.84	0.87	3.29
19 号	7.21	42.4	48.40	0.43	1.56

2.3 污染源评价

污染源评价是以判别主要污染源和主要污染物为目的的评价,它以污染源调查为基础,是制定区域污染控制规划和污染源治理规划的依据。污染源评价主要有以下几种评价方法:等标污染指数法、等标污染负荷法、污染物或污染源的污染负荷比法和按污染负荷比的大小对污染源和污染物进行排序法^[8]。本研究通过计算污染源的污染负荷比对各个水功能区进行了污染源评价。计算公式为

$$L_i = (86\,400 \times 360 \times 10^{-6})\rho_i Q_i \tag{1}$$

$$L = \sum_{i=1}^n L_i \tag{2}$$

$$X_m = L_m / L \times 100\% \tag{3}$$

式中: L_i 则为第 i 个采样点的年纳污量,kg; ρ_i 为第 i 个采样点的污染物质量浓度, $\mu\text{g/L}$; Q_i 为第 i 个采样点的流量, m^3/s ; L_m 为第 m 个水功能区的年纳污量,kg; X_m 为第 m 个水功能区的污染负荷比,%。

根据式(1)~(3),计算得到 8 个水功能区总有有机污染物、COD、BOD₅、NH₃-N 和 TP 的污染负荷比,见图 2。从图 2 可见,A、H 水功能区的污染负荷比最大,各个指标的污染负荷比 A 区为 19.4%~46.6%,H 区为 27.2%~41.7%之间,D 区(景观用水区)为 14.6%~23.5%。

此外,通过计算各个指标之间的污染负荷比相关性,发现除总有有机污染物与 TP 外,其他指标两两之间均具有显著相关性(Spearman, $P<0.05$),其中,尤以总有有机污染物、COD 和 BOD₅、NH₃-N 指标对之间的关系更密切($P<0.005$)。利用各个指标之间的相关关系,可以通过回归方程互相估测它们的污染负荷比,其中总有有机污染物、COD 和 BOD₅、NH₃-N 指标对之间预测结果准确度较高。

3 结 语

通过检测珠江三角洲重点入河排污口水质常规指标及有毒有机污染物,计算各个指标的污染负荷比,对各污染源进行评价。结果表明,8 个水功能区的总有有机污染物除与 TP 外,与其他指标两两之间均具有显著相关性,而且总有有机污染物污染负荷比在各水功能区的总体分布趋势同 COD、BOD₅、NH₃-N 的分布趋势。此结论表明,在开展珠江三角洲入河排污口污染物排查工作中,必须同步关注有机污染物的污染

问题,而不能仅开展常规水质检测项目的监测与评价,因为有机污染物通常是具有“三致”毒性的化学品,对河流的生态系统具有相当突出的生态风险。

本研究得出的珠江三角洲重点入河排污口污染物的监测及相关评价结果,对排污口的监督管理,确定水质检测参数,以及合理设置背景断面、对照断面和控制断面的布设原则具有一定参考意义,可为以后更好、更准确地为入河排污口的水资源管理提供科学准确的数据和决策依据。

参考文献:

[1] 钟秀英,杨浩文. 广东省入河废污水对我省江河水质的影响分析[J]. 广东水利水电,2001(增刊1):41-42. (ZHONG Xiuying, YANG Haowen. Influence of water quality as waste water discharged into rivers in Guangdong Province [J]. Guangdong Water Resources and Hydropower,2001(S1):41-42. (in Chinese))

[2] 周召梅,李强. 湖南省入河废污水对江河水质的影响分析[J]. 水资源保护,2003,17(3):44-46. (ZHOU Zhaomei, LI Qiang. Analysis of effects of wastewater discharge on water quality of rivers in Hunan Province[J]. Water Resources Protection, 2003, 17(3):44-46. (in Chinese))

[3] 珠江水利委员会. 珠江片水资源公报[R]. 广州:珠江水利委员会,2004-2010.

[4] 刘昕宇,张曙光,渠康,等. 黄河上游重点河段特征有机污染物现状调查分析[J]. 人民黄河,2006,28(3):49-51. (LIU Xinyu, ZHANG Shuguang, QU Kang, et al. Analysis on existing organic pollutants surveyed at key sections of the upper Yellow River[J]. Yellow River,2006, 28(3):49-51. (in Chinese))

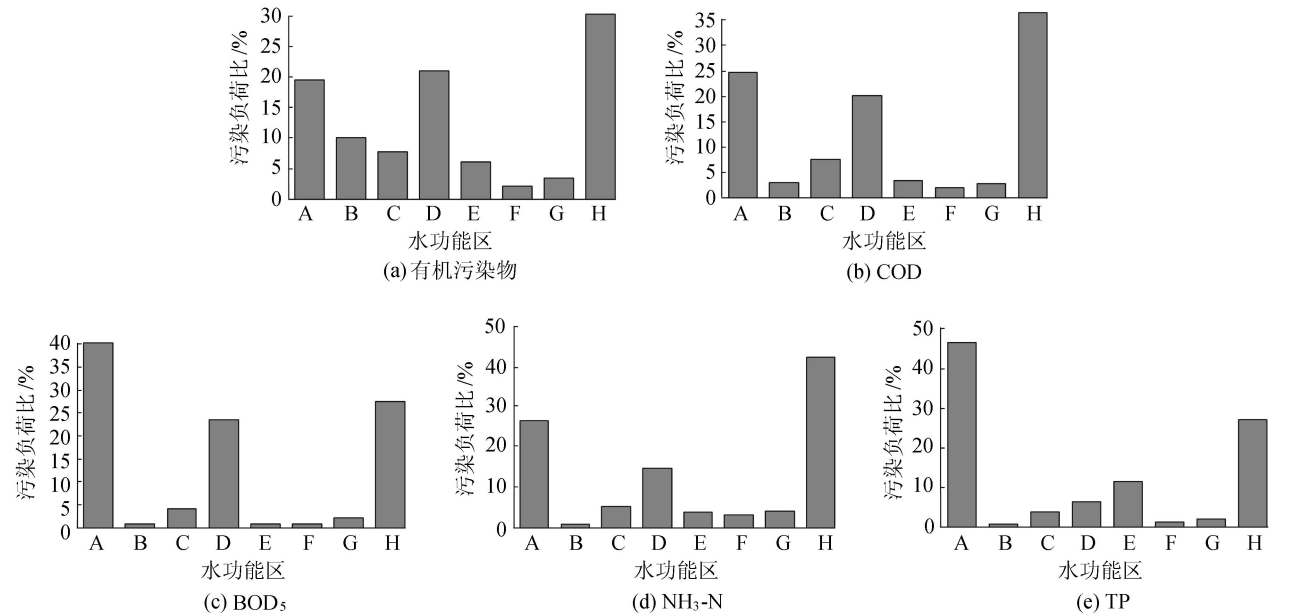


图 2 8 个水功能区各指标的污染负荷比

(下转第 44 页)

- 影响[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 39-41. (JIANG Cuiling, PEI Haifeng. Effect of salt release from sediment on water quality of Beitang Reservoir [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(9): 39-41. (in Chinese))
- [7] 高增文, 郑西来, 赵全升. 扩散边界层对沉积物盐分释放的阻滞影响[J]. 水科学进展, 2010, 21(2): 255-260. (GAO Zengwen, ZHENG Xilai, ZHAO Quansheng. Diffusive boundary layer and its resistance on salt release from deposited sediments in a polder reservoir [J]. Advances in Water Science, 2010, 21(2): 255-260. (in Chinese))
- [8] 潘桂娥, 黄罗春, 金利军, 等. 沿海滩涂水库蓄淡技术研究[J]. 水利规划与设计, 2004(2): 51-55. (PANG Guie, HUANG Luochun, JIN Lijun, et al. Coastal shoreline reservoirs storage freshwater technology research [J]. Water Resources Planning and Design, 2004(2): 51-55. (in Chinese))
- [9] 姜翠玲, 裴海峰. 天津市北塘水库水质咸化原因和防治对策[J]. 湖泊科学, 2007, 19(4): 428-433. (JIANG Cuiling, PEI Haifeng. Reasons of water salinization and its prevention measures in Beitang Reservoir, Tianjin City [J]. Journal of Lake Sciences, 2007, 19(4): 428-433. (in Chinese))
- [10] 王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型水体的季节性分层与水质的突发性变化[J]. 湖泊科学, 2005, 17(1): 54-60. (WANG Yuchun, ZHU Jun, MA Mei, et al. Thermal stratification and paroxysmal deterioration of water quality in a canyon-reservoir, Southwestern China [J]. Journal of Lake Sciences, 2005, 17(1): 54-60. (in Chinese))
- [11] WÜEST A, LORKE A. Small-scale turbulence and mixing; energy fluxes in stratified lakes [J]. Encyclopedia of Inland Waters, 2009, 1: 628-635.
- [12] PORTIELJE R, LIJKELEMA L. Estimation of sediment-water exchange of solutes in Lake Veluwe, The Netherlands [J]. Water Research, 1999, 33(1): 279-285.
- [13] THIBODEAUX L J, BOYLE J D. Bedform generated convective transport in bottom sediment [J]. Nature, 1987, 325: 341-343.
- [14] HUETTEL M, GUST G. Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers and flume flows [J]. Marine Ecology Progress Series, 1992, 82: 187-197.
- [15] THOMSEN L. The benthic boundary layer [EB/OL]. [2002-10-30]. [http://212.201.48.1/course/fall04/Dynamics Marine Systems/BBL.pdf](http://212.201.48.1/course/fall04/Dynamics%20Marine%20Systems/BBL.pdf).
- [16] BRUCE L C, JELLISON R, IMBERGER J, et al. Effect of benthic boundary layer transport on the productivity of Mono Lake, California [J]. Saline Systems, 2008, 4: 11.
- [17] KATSEV S, CROWE S A, MUCCI A. Mixing and its effects on biogeochemistry in the persistently stratified, deep, tropical Lake Matano, Indonesia [J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(2): 763-776.
- [18] WÜEST A, LORKE A. Small-scale hydrodynamics in lakes [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2003, 35: 373-412.
- [19] WÜEST A, GLOOR M. Bottom boundary mixing: the role of near-sediment density stratification [J]. Coastal and Estuarine Studies, 1998, 54: 485-502.
- [20] HONDZO M, HAIDER Z. Boundary mixing in a small stratified lake [EB/OL]. [2004-03-02]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2002WR001851/full>.
- [21] MARTI C L, IMBERGER J. Exchange between littoral and pelagic waters in a stratified lake due to wind-induced motions: Lake Kinneret Israel [J]. Hydrobiologia, 2008, 603: 25-51.
- [22] 王娟, 高增文, 赵全升. 库底排咸沟对控制海湾水库库水咸化的效应[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F): 33-35. (WANG Juan, GAO Zengwen, ZHAO Quansheng. Effects of draining interstitial water on the water salinization in polder reservoirs [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12F): 33-35. (in Chinese))

(收稿日期: 2012-12-02 编辑: 彭桃英)

(上接第 39 页)

- [5] 王玲玲, 申剑. 固相萃取/GC-MS 法测定水中半挥发性有机物 [J]. 现代科学仪器, 2003(3): 53-55. (WANG Lingling, SHEN Jian. Determining semi-volatile organism in water by SPE/GC-MS [J]. Modern Scientific Instruments, 2003(3): 53-55. (in Chinese))
- [6] 陈明媚. 珠江流域水污染治理的问题与对策 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [7] 万晓凌, 马倩, 董家根, 等. 江苏省入太湖河道污染物分析 [J]. 水资源保护, 2012, 28(3): 38-41. (WAN Xiaoling, MA Qian, DONG Jiagen, et al. Analysis of pollutants in rivers entering Taihu Lake in Jiangsu Province [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(3): 38-41. (in Chinese))
- [8] 李粉茹, 段立珍, 朱兰保. 淮河蚌埠至临淮关段表层水质分析与评价 [J]. 水资源保护, 2005, 21(5): 73-78. (LI Fenru, DUAN Lizhen, ZHU Lanbao. Analysis and assessment of surface water quality of Huaihe River ranged from Bengbu to Linhuaiquan [J]. Water Resources Protection, 2005, 21(5): 73-78. (in Chinese))

(收稿日期: 2012-09-26 编辑: 彭桃英)