

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.05.014

水源地有机农药在线监测技术的应用研究

张 荧¹,刘胜玉¹,刘昕宇^{1,2},李 逸¹,魏立菲¹

(1.珠江流域水环境监测中心,广东 广州 510611; 2.华南农业大学环境科学与工程系,广东 广州 510642)

摘要:使用 Aquapod SPE 250 在线监测仪开发了 9 种微量有机农药的在线监测方法,对其在重点饮用水水源地平岗泵站的实际应用进行了研究,并对该仪器的突发污染预警能力进行了测试评估。结果显示,Aquapod SPE 250 在线监测阿特拉津、甲萘威、对硫磷、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、苯酚、敌草隆和绿麦隆等农药残留值的检出限较低,满足 GB3838—2002《地表水环境质量标准》的要求;平岗泵站 2013 年 1—5 月的有机农药残留值虽未超过我国标准,但已超出《欧盟饮用水水质指令》的检出限值;在实际水样中添加阿特拉津标准物质,Aquapod SPE 250 的测定光谱异常,仪器出现报警信号,表明该仪器可用于有机农药的突发污染预警。

关键词:有机农药;在线监测;突发污染;预警;水质监测

中图分类号:X592 文献标志码:B 文章编号:1004-6933(2014)05-0077-00

Application of on-line monitoring of organic pesticides in water source area

ZHANG Ying¹, LIU Shengyu¹, LIU Xinyu^{1,2}, LI Yi¹, WEI Lifei¹

(1. Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China;
2. Department of Environmental Science and Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: An on-line monitoring method for nine organic pesticides was developed with the Aquapod SPE 250 and applied to a key water source protection area, the Pinggang Pumping Station. The instrument's sudden pollution early warning function was tested and evaluated. The results show that the limit detection levels of atrazine; carbaryl; parathion; 2, 4-dichlorophenol; 2, 4, 6-trichlorophenol; pentachlorophenol; phenol; diuron; and chlortoluron monitored with the Aquapod SPE 250 were low enough to meet the requirements of the Surface Water Environmental Quality Standards (GB 3838—2002). The concentration levels of organic pesticides in raw water collected from January to May, 2013, were lower than the standard limit of China, but the total concentration of organic pesticides exceeded the detection limit of the European Drinking Water Directive. Analytical-standard atrazine was added to the raw water and detected with the Aquapod SPE 250. The instrument showed an unusual special spectrum and a warning signal, indicating that the instrument is useful in early warning of sudden pollution of organic pesticides.

Key words: organic pesticides; on-line monitoring; sudden pollution; early warning; water quality monitoring

有机合成农药在农药家族中占据重要的地位,如阿特拉津、甲萘威、有机磷、五氯酚等。这些农药在给人类带来利益的同时,对人体健康可能存在潜在的威胁。例如,有些农药被认为是潜在的致癌剂,如苯氧除草剂及其相关的化合物;另有研究显示,人们长期接触农药可能导致精子稀少、畸胎等现象。

有机磷的农药作用与“神经气体”作用原理一样,尽管其目标是除虫,但人们与其长期接触也会引起神经系统中毒^[1-2]。

珠江三角洲水热条件优越,适宜农作物生长,是我国重要的产粮区,农业生产中农药的不合理使用是导致农业面源污染的主要源头。1999 年,该地区

基金项目:水利部 948 项目(201111)
作者简介:张荧(1984—),女,工程师,博士,主要从事水体中有机污染物监测工作。E-mail:cec_007@126.com

使用农药纯量为 24 998 t,2004 年为 21 329 t^[3,4]。广东省用水来源比较单一,主要是地表水。在城市中,河道供水占 88 %,因此,面源污染易造成河道水体中的农药污染^[5]。一旦未受有效监控的水源进入供水系统,将对用水人群的健康带来极大的危害,因此有必要对水体中的农药残留污染进行在线监控。

目前,对有机物的污染情况一般通过在线监测化学需氧量 (COD) 和总有机碳 (TOC) 等综合指标进行判定,然而,微量有毒有机污染物对 COD 和 TOC 这两个综合指标贡献极小,往往在 COD 和 TOC 达标的情况下,水体中危害较大的有机污染物浓度已经超出限值,因此有必要对潜在的、危害较大的有机污染物进行直接在线监测。笔者使用 Aquapod SPE 250 在线监测仪与法国 HOCER 公司技术员共同开发了几种有机农药的在线监测方法,在重点饮用水水源地珠江平岗泵站进行了试用性在线监测和突发污染模拟,并对监测数据进行了分析。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

Aquapod SPE 250 型有机污染物在线监测仪 (型号 Aquapod SPE 250) 及地表水过滤装置 (法国 HOCER 公司生产)。阿特拉津标准储备液 (100 ± 0.12 mg/L, 中国国家标准物质研究中心); 甲醇 (色谱纯, 意大利 Rodano, Carlo-Erba 公司生产), 乙腈 (色谱纯, 意大利 Rodano, Carlo-Erba 公司生产) 和超纯水 (意大利 Rodano, Carlo-Erba 公司生产); HLB 固相萃取柱 (美国 Milford, Waters-Oasis 公司生产)。

1.2 试验部分

在线监测项目:阿特拉津、甲萘威、对硫磷、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、苯酚、敌草隆、绿麦隆、COD 和 TOC。

Aquapod SPE 250 测定有机农药的详细原理和试验方法可见文献[6]。简单来说,配备 0.8 μm 在线过滤装置的 Aquapod SPE 250 对过滤后的水样进行在线固相萃取后,用溶剂将富集在固相萃取柱上的有机农药洗脱后,用紫外检测器测得水体中污染物的光谱图,并经计算机程序计算得到各个有机农药的浓度。其中,COD 和 TOC 则由该仪器直接抽取原水水样用紫外检测器测得光谱图后计算得到 COD 和 TOC 的浓度。监测频率为每个月平均 7 次。

Aquapod SPE 250 测定残留有机农药的检出限计算方法为:配制 ρ = 2 μg/L 监测项目的标准溶液 (表 1),进行连续 6 次测定,将平行 6 次测定结果的标准偏差乘以 3 即为方法检出限^[6]。9 种有机农药的检出限见表 1,与 GB 3838—2002《地表水环境质

量标准》中的标准限值相比,检出限远低于标准限值,可满足在线监测预警的需求。

表 1 Aquapod SPE 250 测定有机农药的
检出限及标准限值

监测项目	Aquapod SPE 250 检出限/(μg · L ⁻¹)	GB 3838—2002 标准 限值/(μg · L ⁻¹)
阿特拉津	0.03	3
甲萘威	0.11	50
对硫磷	0.19	3
2,4-二氯苯酚	0.06	93
2,4,6-三氯苯酚	0.05	200
五氯酚	0.06	9
苯酚	0.08	2(挥发酚)
敌草隆	0.03	—
绿麦隆	0.03	—

2 监测数据分析

2.1 有机物综合指标

平岗泵站位于珠江主干流西江磨刀门水道,为集中式生活饮用水地表水源地一级保护区,GB3838—2002《地表水环境质量标准》规定的Ⅱ类水质标准中,ρ(COD)的限值为 15 mg/L。虽然 TOC 暂未有限定标准,但研究中 ρ(TOC)与 ρ(COD)具有显著的相关关系:ρ(TOC) = 0.361 ρ(COD) - 0.367, R² = 0.492, p < 0.001, 见图 1 ~ 2。另外,其他研究也发现 ρ(TOC)和 ρ(COD)的显著相关关系^[7-8],并建议用它们之间的相关关系推导 ρ(TOC)的限值。因此,由 ρ(TOC)和 ρ(COD)的相关关系推导得到Ⅱ类水 ρ(TOC)的限值应为 5 mg/L。从图 1 中可以看出:平岗泵站水源水中 5 个月内 (监测频率 7 次/月), ρ(COD)的质量浓度变化为 2.40 ~ 5.78 mg/L, ρ(TOC)的质量浓度变化为 0.57 ~ 2.71 mg/L,与Ⅱ类水标准限值相比,处于较低水平。若仅以 TOC 和 COD 这两个有机物综合指标来衡量该水源地水质,其水质有机污染程度轻,水质良好。由于,有机农药对 COD 和 TOC 这两个综合指标贡献极小,但危害极大,因此需对有机农药进行分析检测。

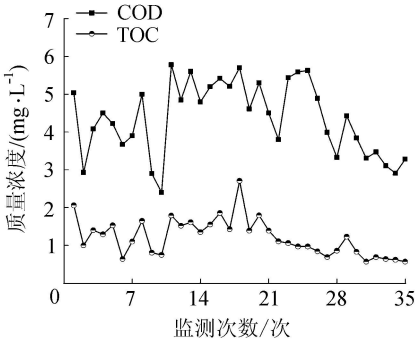


图 1 COD 和 TOC 在 5 个月中的
质量浓度变化

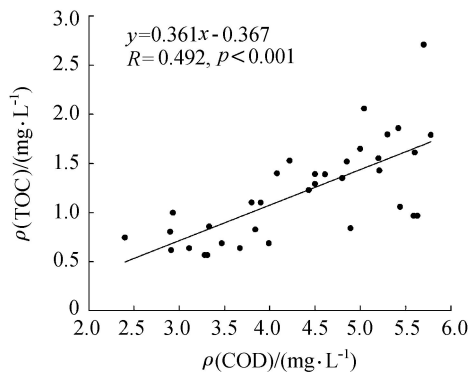


图2 水源水中 $\rho(\text{COD})$ 和 $\rho(\text{TOC})$ 的相关关系

2.2 有机农药

研究虽对9种有机农药进行了在线监测,但仅检出阿特拉津、敌草隆和绿麦隆。从图3中可以看出平岗泵站水源水中5个月内(监测频率7次/月)阿特拉津的质量浓度变化为0~0.39 $\mu\text{g/L}$,敌草隆的质量浓度变化为0~0.44 $\mu\text{g/L}$,绿麦隆的质量浓度变化为0~0.65 $\mu\text{g/L}$ 。GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中,阿特拉津的质量浓度标准限值是3 $\mu\text{g/L}$ 。虽然平岗泵站水源水中的阿特拉津质量浓度低于标准限值,但有研究认为,阿特拉津可能引起细胞产生芳香酶,能将雄性激素睾酮转化为雌激素^[9],且美国、欧盟和日本均已将其列出内分泌干扰化合物名单。人体长期暴露于受阿特拉津污染的水源,必将对人体健康产生危害,因此对阿特拉津的长期监控很有必要。敌草隆和绿麦隆属于低毒性除草剂,对黏膜和呼吸道有刺激作用,虽然我国目前还没有关于敌草隆和绿麦隆的水质标准,然而,《欧盟饮用水水质指令》中限定农药类的质量浓度检出限值是0.1 $\mu\text{g/L}$,农药类总和的质量浓度检出限值是0.5 $\mu\text{g/L}$ ^[10],因此,平岗泵站水源水中检出的3种农药均已超出欧盟的标准限值,相关部门应对当地水体中有机农药的检出正确评价,从而对其来源进行排查并提出相应处理措施。从图3来看,3种农药几乎都是同时检出,表明它们可能具有相同的来源。

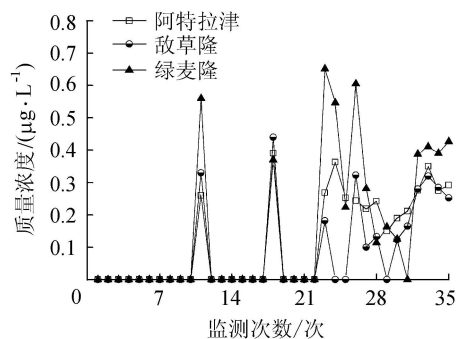


图3 水源水中阿特拉津、敌草隆和绿麦隆在5个月中的质量浓度变化

3 突发污染预警

为检验在线监测仪对有机农药的在线预警能力,对该仪器进行了突发污染预警模拟实验。

试验方法:收集经在线过滤系统过滤后的水源水于500 mL容量瓶中,用移液枪取500 μL 阿特拉津标准溶液(100 ± 0.12) mg/L 于容量瓶中,该容量瓶中阿特拉津的质量浓度为100 $\mu\text{g/L}$,在连续监测时,用Aquapod SPE 250对该溶液进行测得,观测仪器测定情况及响应。在连续监测过程中,当对水体中阿特拉津质量浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 进行测定时,光谱异常(图4),且仪器控制面板上显示阿特拉津的质量浓度为93 $\mu\text{g/L}$,且显示红色报警信号,表明该仪器对有机农药的突发污染可实现有效预警。

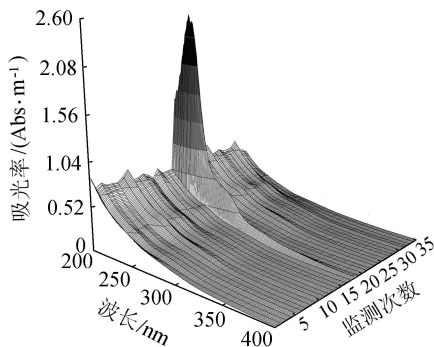


图4 Aquapod SPE 250测得水源水中阿特拉津的光谱图

4 结 语

Aquapod SPE 250安装于水源地一级保护区平岗泵站,用于测定阿特拉津、甲萘威、对硫磷、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、苯酚、敌草隆、绿麦隆等有机农药,检出限满足在线监测需求;在线监测数据显示,2013年1月至5月份平岗泵站水源地的9种有机农药、COD和TOC未超过我国《地表水环境质量标准》规定的标准限值,但有机农药已超出《欧盟饮用水水质指令》的检出限值,应当引起关注。对Aquapod SPE 250在线监测仪突发污染模拟实验结果表明,其对有机农药的突发污染可实现有效预警。

参考文献:

- [1] 张巨勇. 化学农药的危害及我国应采取的对策[J]. 云南环境科学, 2004(2): 23-26. (ZHANG Juyong. Hazard of chemical pesticide and countermeasures [J]. Yunnan Environmental Science, 2004(2): 23-26. (in Chinese))
- [2] 张晨, 王笑茹. 长期低剂量接触有机磷农药的致癌作用[J]. 医学综述, 2010(6): 847-849. (ZHANG Chen, WANG Xiaoru. Carcinogenic effect of long-term exposed to

low doses of organophosphorus pesticides [J]. Medical Recaptitulate, 2010(6) :847-849. (in Chinese))

[3] 叶春,王云鹏. GIS 支持的珠江三角洲农业面源污染时空分析[J]. 农机化研究,2007(2) : 40-43. (YE Chun, WANG Yunpeng. Spatio-temporal analysis of agriculture non-point pollution in Pearl River Delta based on GIS[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research,2007(2) : 40-43. (in Chinese))

[4] 安太成,陈嘉鑫,傅家谟,等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策 [J]. 生态环境, 2005, 14 (6) : 981-986. (AN Taicheng, CHEN Jiaxin, FU Jiamo, et al. The pollution situation and control strategy of persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, China [J]. Ecology and Environment, 2005, 14 (6) : 981-986. (in Chinese))

[5] 李秀芬,朱金兆,顾晓君,等. 农业面源污染现状与防治进展[J]. 中国人口·资源与环境,2010(4) :81-84. (LI Xiufen,ZHU Jinzhao, GU Xiaojun, et al. Current situation and control of agricultural non-point source pollution[J]. China Population, Resources and Environment, 2010(4) : 81-84. (in Chinese))

[6] 张荧,刘昕宇,刘胜玉,等. 一种地表水中痕量苯胺在线监测技术 [J]. 光谱实验室, 2013, 30 (5) : 3261-3264. (ZHANG Ying, LIU Xinyu, LIU Shengyu, et al. A new technology of on-line monitoring of trace aniline in surface water [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(5) : 3261-3264. (in Chinese))

[7] 陈光,刘廷良,孙宗光. 水体中 TOC 和 COD 相关性研究 [J]. 中国环境监测, 2005, 21 (5) : 9-12. (CHEN Guang, LIU Tingliang, SUN Zongguang. Research of the correlation between TOC and COD in water [J]. Environmental Monitoring of China, 2005, 21 (5) : 9-12. (in Chinese))

[8] 周兰影. 水体 TOC、COD、BOD 相关性分析及应用 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2002.

[9] 百拇医药网. 专家发现一种常用除草剂可引起青蛙雌雄同体 [EB/OL]. [2013-09-29]. <http://www.100md.com/Html/Dir0/16/01/69.htm>.

[10] 欧盟. 欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC) [EB/OL]. [2013-09-29]. <http://www.docin.com/p-288325806.html>.

(收稿日期:2013 - 10 - 30 编辑:高渭文)

(上接第 55 页)

[6] 王钰,于法展,尤海梅. 镇江市大气环境质量综合评价 [J]. 云南地理环境研究, 2011, 23 (3) : 89-93. (WANG Yu, YU Fazhan, YOU Haimei. Atmospheric environment quality evaluation of Zhenjiang City [J]. Yunnan Geographic Environment Research, 2011, 23 (3) : 89-93. (in Chinese))

[7] 河海大学环境学院. 镇江水环境质量改善与生态修复技术研究及示范技术研究报告 [R]. 南京:河海大学, 2006.

[8] 马倩,冯昕. 河道入湖污染物量计算精度分析 [J]. 湖泊科学, 2012, 24 (5) : 663-666. (MA Qian, FENG Xin. Calculation precision of pollutant load of rivers [J]. Journal of Lake Sciences, 2012, 24 (5) : 663-666. (in Chinese))

[9] 解清杰,何锋,董小波,等. 内江水环境容量目标控制措施分析 [C] // 中国环境科学学会. 中国不同经济区域环境污染特征的比较分析与研究学术研讨会论文集. 北京:中国环境科学学会, 2009.

[10] SARTOR J D, BOYD G B. Water pollution aspects of street surface contaminants [M]. Washington D C: The United States Environmental Protection Agency, 1972.

(收稿日期:2013 - 11 - 17 编辑:彭桃英)

(上接第 72 页)

[7] 姚恩瑜,何勇,陈仕平. 数学规划与组合优化 [M]. 杭州:浙江大学出版社, 2001.

[8] KOLDA T G, LEWIS R M, TORCZON V. Stationarity results for generating set search for linearly constrained optimization [J]. SIAM Journal on Optimization, 2006, 17 : 943-968.

[9] KOLDA T G, LEWIS R M, TORCZON V. Optimization by direct search: new perspectives on some classical and modern methods [J]. SIAM Review, 2003, 45 : 385-482.

[10] KOLDA T G, LEWIS R M, TORCZON V. A generating set direct search augmented Lagrangian algorithm for optimization with a combination of general and linear constraints [R]. Williamsburg: College of William & Mary, 2006.

(收稿日期:2013 - 11 - 29 编辑:彭桃英)

