

附件一

编号：_____

绿苗计划申请表（学术研究）

单 位：_____ 大连理工大学 _____

项 目 名 称：_____ 大连市农村地区饮用水中有机污染物的 _____

_____ 调查及健康风险评估 _____

项 目 负 责 人：_____ 杜旭 _____

申 请 日 期：_____ 2012 年 10 月 _____

单位	大连理工大学	项目负责人	杜旭	联系电话	15998599356	
专业	环境工程	年(班)级	研二	E-mail	duxu@mail.dlut.edu.cn	
项目名称: 大连市农村地区饮用水中有机污染物的调查及健康风险评估				经费预算	30,000 元	
项目参加者	姓名	所在学院	专业	年(班)级	联系电话	E-mail
	王雅	环境学院	环境工程	研二	15998638212	wangya@mail.dlut.edu.cn
	罗天烈	环境学院	环境工程	研二	13342289930	tluo@mail.dlut.edu.cn
起止时间		2012.12-2013.05				
<p>一、立项依据(项目的背景及意义):</p> <p>自二十世纪七十年代以来, 饮用水中就不断检测出有机污染物。美国 EPA 在水质调查中发现, 饮用水中有 2100 种有机污染物, 其中已被确定为致癌物或可疑致癌物的有 99 种, 致突变物 82 种, 急性或慢性致毒物质 28 种^[1]。据对我国 44 个城市地下水的调查发现, 有 42 个城市地下水受到污染, 并检出数百种有机污染物^[2]。在北京市自来水的调查中发现有 113 种有毒有机污染物, 其中包含并未列入当前国际水质标准的有机污染物 51 种^[3]。东北松花江水体中的 DDT、苯等有毒有机物含量也严重超标, 导致沿江居民癌症死亡率高达 10 万分之 87.62^[4]。挪威在 1993-1998 年对全国的新生儿进行流行病学调查, 结果表明新生儿若在出生前暴露于含有机物较高的氯化消毒饮用水, 出生缺陷的可能性将会增大^[5]。根据国外学者进行的流行病调查结果可知, 饮用水中的有机污染还与居民恶性肿瘤死亡率有一定关系^[6]。荷兰调查了占总人口 33% 的城市居民恶性肿瘤死亡率与饮用水的关系, 发现癌症死亡率与水中三卤甲烷和烷基苯类化合物含量呈正相关^[7]。由此可知, 饮用水中的有机污染物已经严重影响了人体的健康。</p> <p>在中国, 城市一般拥有完善的供水设施, 而在大部分农村地区, 自然条件恶劣, 经济不发达, 饮水条件简陋, 集中供水率低等客观因素造成农村饮用水的安全隐患更为严重。近些年来, 工厂由城市向农村迁移, 排放的废水经过多种途径进入村民饮用水源, 废气中的有害物质通过降雨、干沉降等多种方式也可进入到饮用水源^[8,9]。而且农业生产中, 盲目无节制的使用有机农药, 使大量的农药残留在土壤和庄稼表面, 经过雨水冲刷进入水体中, 造成农村水质的恶化。我国农村有 5 亿人饮用天然水, 受有机污染的地区有 1.5 亿农村人口^[4]。据最近不完全统计, 全国农村仍有 8000 多万人饮用不清洁水, 这些地区肝癌、胃癌发病率比饮用清洁水的高出 61.5%^[4]。农村水环境状况日益恶化, 已经对广大农民群众的健康构成严重威胁。</p> <p>农村饮用水中有机污染问题已经受到了国内外研究者关注, 摩尔多瓦对其农村饮用水的调查中发现部分水井中发现农药^[10]。印度在其 Haryana 邦的农村地区饮用水中检出六六六、DDT、硫丹等有机农药^[11]。美国环保部在 2001 年颁布的《国家饮用水水质标准》中共涉及了有机污染物有 65 种, 其中包括 24 种农药, 12 种消毒剂及其副产物, 以及其他 29 种有机物^[12]。世界卫生组织在 1998 年颁布的《饮用水水质准则》中涉及的有机污染物有 83 种^[12]。在我国最新颁布的 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中, 涉及到的有机污染物有 53 项, 其中包括了农药、酞酸酯、石油烃以及一些取代苯类化合物等。很多农药具有较高急性毒性, 三致效应与环境激素效应^[13], 对生态平衡和生物多样性产生影响^[14]。对纽约的 Cayuga 和 Orange 地区的水井调查发现存在阿特拉津, 异丙甲草胺, 甲草胺等农药残留^[15]。农村无疑是受到农药危害最为严重的地区。酞酸酯(PAEs)类化合物也是一种重要的环境激素, 它广泛的用于包装材料、个人护理用品、清洁剂等数百种产品中, 并且难以降解。生物对 PAEs 有富集作用, 最终通过生物链损害人体健康^[16]。PAEs 已被公认为全球性的环境有机污染物, 特别是对水环境的污染, 已引起世界各国的重视</p>						

[17]。Dargnat 等对法国 Seine River 的 6 种 PAEs 类环境激素调查中发现,所有监测点均能检测出邻苯二甲酸二甲酯(DMP),邻苯二甲酸二乙酯(DEP),邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DEHP),其中 DEHP 质量浓度为 160~314 ng/L, DEP 质量浓度为 71~181 ng/L,邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)质量浓度为 67~319 ng/L^[18]。张付海等^[19]对合肥市饮用水源地 PAEs 类环境激素的调查显示,所有监测点 DBP 浓度均超过国家标准,水库进水区 DBP 浓度最高,超标 2.4 倍。此外,由于石油在开采、生产、运输及石化产品的生产过程中,均可能产生漏油、突发性的泄油事件以及含油废水的排放,导致大量的石油烃进入到水体中,因此,石油烃也已经成为地下水有机污染中最普遍的污染物。并且,其中部分芳香烃及其衍生物有致癌、致畸、致突变效应,直接危害人类的健康^[20-22]。2000 年调查资料表明,在美国有 28 万个地下储油罐存在泄漏状态,并且有 25%直接造成地下水严重污染^[23]。河南魏岗某水源地水井中石油类检出率为 64.3%,超标率为 28%。在某些污染严重的水井中,地下水中石油类含量达 4.6~5.0 mg/L^[23]。2010 年 7 月 16 日,大连市新港附近输油管道爆炸,数万吨原油泄漏造成辽东半岛周边数百平方公里海域被污染。2012 年对附近海域的自然保护区进行调查发现各项水质指标已经基本恢复正常^[24]。但是如此巨大的石油烃污染源对大连新港附近地下水系统是否有影响值得调查。有机污染物广泛存在于农村饮用水中,对人体健康产生严重影响。国内对农村饮用水中这几类有机污染物的相关调查研究还远远不够,对大连农村地区的调查研究尚未见报道,因此该区域饮用水中的农药、酞酸酯、石油烃的含量和分布有待调查研究。

对于饮用水中有机污染物的检测,美国和欧盟已经有系统的方法^[25,26,27]。关于固相萃取-GC/MS 联用测试饮用水中半挥发性有机化合物的美国环保部(EPA)526 方法^[27]被广泛应用于水中有机污染物的调查^[28-30]。目前大多数污染调查研究在水样品的前处理过程中使用柱式固相萃取^[27-30],其通水量较小,容易被水中颗粒物堵塞。而盘式的固相萃取膜厚度相比柱式大大降低,通水量大,不易堵塞,可以更有效的富集痕量有机污染物^[31]。目前,水中有机污染物的调查中,大多数针对特定的目标化合物使用标准样品做标准曲线进行定量分析,并进行回收率以及检出限等指标的测试^[32-36]。这些工作导致实验任务繁重,成本巨大,无法对水中有机污染物进行大规模筛查。基于 Kadokami 等^[37,38]的研究成果开发的 NAGINATA2 数据库中,包含了 956 种有机污染物的色谱保留时间、相应的质谱库和标准曲线库。因此,结合该数据库和 GC-MS 的测试分析,在无标准样品的情况下,快速对大量的农药、石油烃、酞酸酯以及取代芳烃和取代烷烃类化合物进行定性和定量分析,实现环境样品中污染物的大规模筛查。

综上,由于农村水环境状况日益恶化,饮用水中存在的有机污染物已经对广大当地居民的健康构成严重威胁,对农村饮用水中的有机污染物调查有非常重要的意义。本研究以大连市农村地区饮用水中的有机农药、酞酸酯和石油烃类物质等作为调查对象。采用固相萃取对水样进行前处理,并使用气相 GC/MS 及 NAGINATA2 数据库联用对检出的有机化合物进行定性定量分析,从而获得调查区域中这几类有机污染物的含量和分布情况。并根据不同有机污染物对人体的毒理学效应,评估其对人体健康的风险。

参考文献:

- [1] 曲久辉. 水质转化的安全风险与过程控制. 中国科学基金, 2005, 2: 69-73.
- [2] 魏复盛. 关于有毒有害化学物质污染及其监测. 中国环境监测, 1999, 特刊: 1-4.
- [3] 王东红, 原盛广, 马梅, 王子健. 饮用水中有毒污染物的筛查和健康风险评价. 环境科学学报, 2007, 27(12): 1937-1943.
- [4] 赵静, 王超, 王沛芳. 农村水环境污染及治理对策研究. 江苏环境科技, 2005, 18(3): 40-42.
- [5] Hwang B, Magnus P, Jaakkola J. Risk of Specific Birth Defects in Relation to Chlorination and the Amount of Natural Organic Matter in the Water Supply. American Journal of Epidemiology, 2002, 156(4): 374-382.
- [6] 史啸勇. 江苏饮用水中有机污染物检测处理方法研究[M]. 南京:东南大学, 2008.

- [7] Mavrov V, Chmiel H, Kluth J, Meler J, Heinrich F, Ames P, Backes K, Usner P. Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production. *Desalination*, 1998(117): 189-196.
- [8] 袁春生, 刘琼, 温珍玉. 农村饮用水安全问题及其对策. *人民珠江*, 2008(2): 75-76.
- [9] 王亚杰, 李凤楼. 铁岭县饮用地下水水环境现状分析及防治建议. *地下水*, 2007, 29(2): 77-95.
- [10] Melian R, Myrlan N, Gouriev A, Moraru C, Radstake F. Groundwater quality and rural drinking-water supplies in the Republic of Moldova. *Hydrogeology Journal*, 1999 (7): 188-196.
- [11] Kaushik C, Sharma H, Kaushik A. Organochlorine pesticide residues in drinking water in the rural areas of Haryana, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(1): 103-112.
- [12] 高娟, 李贵宝, 刘晓茹, 华珞. 国内外生活饮用水水质标准的现状与比对. *水利技术监督*. 2005, 3: 61-64.
- [13] 伊雄海. 农药类环境激素低剂量暴露对鲫鱼内分泌干扰效应及生物标志物研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [14] 毛文永. 生态环境影响评价概论. 北京: 中国环境科学出版社, 1998, 1-3.
- [15] Richards B, Pacenka S, Salvucci A, Saia S, Whitbeck L, Furdyna P, Steenhuis T. Surveying Upstate NY Well Water for Pesticide Contamination: Cayuga and Orange Counties. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2012, 32(1): 73-82.
- [16] 林兴桃, 王小逸, 任仁. 环境内分泌干扰物-邻苯二甲酸酯的研究. *环境污染与防治*, 2003, 25(5): 286-292.
- [17] 陈玺, 孙继朝, 黄冠星, 刘景涛. 酞酸酯类物质污染及其危害性研究进展. *地下水*. 2008.
- [18] Dragnat C, Blanchard M, Chevreuil M, Teil M. Occurrence of phthalate esters in the seine river estuary. *Hydrological Processes*, 2009, 23(8): 1192-1201.
- [19] 张付海, 张敏, 朱余, 花日茂. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查. *环境监测管理与技术*, 2008, 20(2): 22-24.
- [20] 钟佐焱. 地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(一). *水文地质工程地质*, 2001(3): 1-3.
- [21] Lesage S, Hao X, Kent S. Distinguishing natural hydrocarbons from anthropogenic contamination in groundwater. *Groundwater*, 1997, 35(1): 149-160.
- [22] Lang M, Paul V, Lewis S. Model simulations in support of field scale design and operation of diatom - based on cometabolic degradation. *Groundwater*, 1997, 35(4): 565-572.
- [23] 王玉梅, 党俊芳. 油气田地区的地下水污染分析. *地质灾害与环境保护*, 2000, 11(3): 271-273.
- [24] 李楠, 宋永刚, 宋伦, 王年斌, 吴金浩, 陈远. 大连湾新港石油管道爆炸溢油对保护区影响跟踪评价. *河北渔业*, 2012, 5: 14-19.
- [25] The Commission of the European Communities. Commission Directive 2009/90/EC on technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. *Official Journal of the European Union*. 2009. 7.
- [26] U.S. EPA. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Revision 2.0). 1995. http://www.caslab.com/EPA-Method-525_2/
- [27] U.S. EPA. Method 526: Determination of Selected Semi-Volatile Organic Compounds in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. 2000. <http://www.caslab.com/EPA-Method-526/>
- [28] Bizkarguenaga E, Ros O, Iparraguirre A, Navarro P, Vallejo A, Usobiaga A, Zuloaga. Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1247: 104-117.

- [29] Pandey S, Kim K. Evaluation of the solid-phase extraction (SPE) cartridge method in combination with thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) for the analysis of different VOCs in liquid matrices in varying pH conditions. *Journal of Separation Science*. 2012, 35(15): 1914-1921.
- [30] Li Y, George J, MaCarty C. Online in situ analysis of selected semi-volatile organic compounds in water by automated microscale solid-phase extraction with large-volume injection/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2007, 1176(1-2): 223-230.
- [31] Triska J. Extraction disk – New technology for solid-phase extraction. *Chemicke Listy*. 1995, 89(4): 223-232.
- [32] Muller K, Seubert A. Ultra trace determination of fluorobenzoic acids in tap and reservoir water using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*. 2012, 1260: 9-15.
- [33] Wang J, Chang C, Lee K. In-line sampling with gas chromatography-mass spectrometry to monitor ambient volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*. 2012, 1248: 161-168.
- [34] Cherta L, Beltran J, Portoles T, Hernandez F. Multiclass determination of 66 organic micropollutants in environmental water samples by fast gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012, 402(7): 2301-2314.
- [35] Song X, Li J, Xu S. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 2012, 99: 75-82.
- [36] Li Y, McCarty C, George E. Determination of selected semi-volatile organic compounds in water using automated online solid-phase extraction with large-volume injection/gas chromatography/mass spectrometry. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. 2011, 5(3): 417-425.
- [37] Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K. Development of a novel GC/MS database for simultaneous determination of hazardous chemicals. *Bunseki Kagaku*. 2004, 53(6): 581-588.
- [38] Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K. Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *Journal of chromatography. A*. 2005, 1089(1-2): 219-226.

二、项目主要研究内容

2.1 研究内容

调查大连市农村饮用水(包括集中式供水,分散式供水)中的有机污染现状,以及大连新港附近地下水中石油烃污染情况,确定调查地区农村饮用水中有机污染物的含量和分布,评估其对人体健康的风险。

(1) 了解大连市农村饮用水中有机污染物的含量和分布

- ① 有机农药、酞酸酯及石油烃类化合物在集中供水和分散供水区中的分布及存在水平;
- ② 大连新港附近农村饮用水中的石油烃分布及存在水平。

(2) 评估有机污染物对人体的健康风险

- ① 结合我国最新颁布的生活饮用水标准,对大连市农村饮用水做出风险预评估;
- ② 评估检出的代表性有机污染物对人体健康风险;
- ③ 评估大连新港附近农村地区饮用水中的石油烃污染对人体健康的风险。

2.2 研究目标

调查研究大连市农村饮用水中有机农药、酞酸酯类及石油烃类污染物的含量及分布,评估其对人体健康的风险。

三、项目实施方案和可行性分析：

3.1 总体研究方案

以大连市作为有机污染的调查区域，考虑农村饮用水中集中式供水、分散式供水以及石油泄漏对地下水的影响，在城郊、远郊以及大连新港附近农村设置采样点。并现场检测水质常规项目。使用盘式固相萃取对水样进行前处理，并通过 GC/MS 结合 NAGINATA2 数据库对目标化合物进行定性定量分析，并评估其对人体的健康风险。

3.2 技术路线

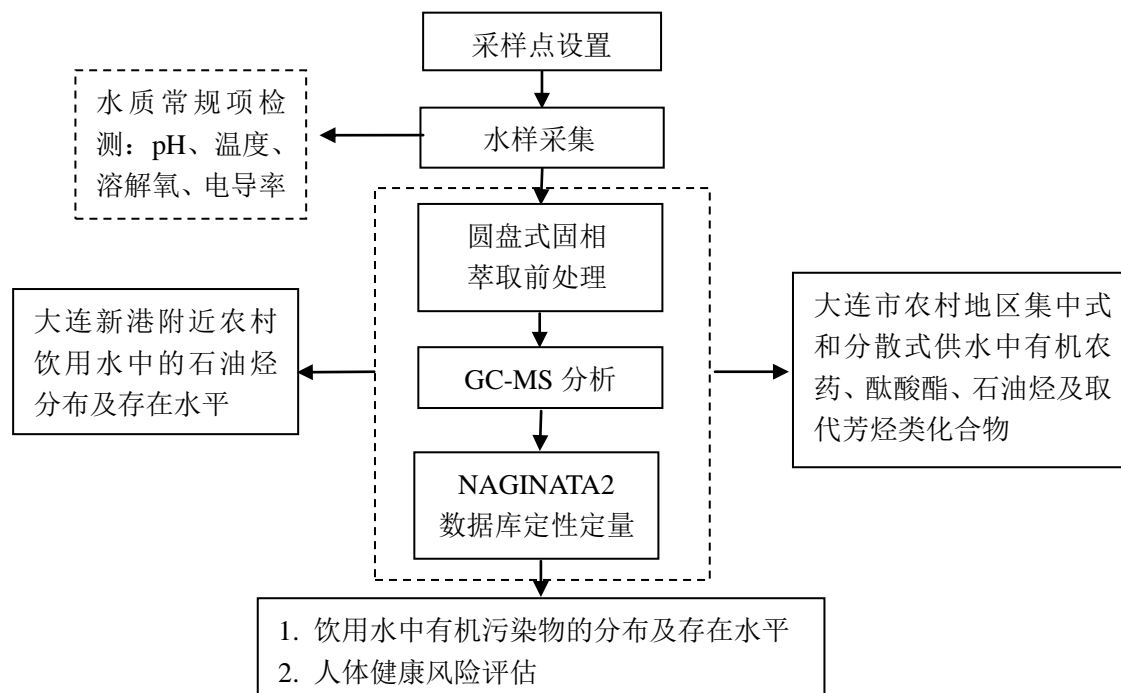


图 1. 本研究技术路线图

3.3 方案实施细节

3.3.1 采样点的设置

根据大连市农村饮用水的供水模式不同，分别选取集中式供水采样点 10 个，分散式供水采样点 15 个以及石油泄漏区农村采样点 15 个。由于考虑到采样点的分布要能够反映大连市不同地理位置农村饮用水的情况，我们将采样点分别设置在以下区域：(1) 考虑石油泄漏对地下水的影响，在以大连新港为中心呈扇形分布设置 15 个采样点，编号为 XG 系列，即 XG1-XG15；(2) 根据地理位置差异，分别在旅顺港、金州区、普兰店市、瓦房店市、庄河市 5 个区域设置采样点，每个区域设置集中式供水采样点 2 个(首字母均为 J)及分散式供水采样点 3 个(首字母均为 F)，具体编号如下表：

表 1. 采样点位置分布

地区范围	样品编号
大连新港(XG)	XG1-XG15
瓦房店市(JW/FW)	JW1, JW2, FW1, FW2, FW3
普兰店市(JP/FP)	JP1, JP2, FP1, FP2, FP3,
金州区(JJ/FJ)	JJ1, JJ2, FJ1, FJ2, FJ3
旅顺港(JL/FL)	JL1, JL2, FL1, FL2, FL3
庄河区(JZ/FZ)	JZ1, JZ2, FZ1, FZ2, FZ3

采样地区布置如下：



图 2. 大连采样点分布图

3.3.2 水样采集

制定采用计划，采样前准备采样器材(包括常规检测仪器，采样瓶，采水器等)，分若干小组同时采样。依据《水质采样方案设计技术规定》HJ495-2009，对集中供水区的自来水从水龙头上进行采样，采样前移去水龙头上的防溅装置，采样时不能使用带有混合式的水龙头。采样前应先放水数分钟，使积留在水管中的杂质及陈旧水排除，然后再取样。对分散供水区，采集井水时，必须在充分抽汲后进行，以保证水样能代表地下水水源。

3.3.3 圆盘式固相萃取

取合适体积水样，加入磷酸盐缓冲液后过膜。为了充分附集水样中的有机物采用玻璃纤维膜，树脂膜，活性炭膜三层膜叠加。固相萃取膜经抽真空干燥，洗脱、去水、浓缩，最后加内标储存待测。

3.3.4 GC/MS 检测

使用 GC/MS 对样品进行分析检测，GC/MS 采用 EI 源，HP-5ms 柱，根据 NAGINATA2 数据库对检出的有机污染物进行定性和定量。

3.3.5 有机污染物对人体的健康风险评估

根据美国环保局提出的“四步法”，即危害鉴别、剂量-效应关系评价、暴露评价和风险表征，选择具有代表性的有机污染物，查阅其对生物体的剂量-效应关系，调查采样地区人均饮水量，即暴露评价，最终结合剂量-效应关系和暴露评价确定这些污染物的健康风险。

3.4 可行性分析

从实际需求和课题价值来看，本课题是可行的。首先，农村地区由于受地理条件影响，生活水平低，再加上工农业分发展，导致有机物迁移到地下水，严重地对当地农民造成饮水危害。本课题研究大连农村地区饮用水中有机污染物状况分析是有助于我们对整个大连市农村饮用水的进行安全评价。通过对集中供水与分散供水有机污染物存在现状进行对比，对以后农村的供水问题提供支持数据。通过对各种有机污染物对生物的毒理学效应的相关了解，从而评价其对人体健康的影响。

较好的研究工作基础，为本课题研究夯实基础。本课题组曾开展了中国河川水中有机污染物的调查项目的研究。项目中我们曾经在上海长江入海口及大连部分地区采集水样，并且运用盘式 SPE-GC/MS 方法分析了水样中的有机污染物。积累了一定采样和水质分析的经验，可确保本课题的顺利开展。

具备开展本课题所需要的软硬件条件。本课题组长期从事有机污染物的毒理学及环境行为研究，已具备研究所需的知识储备以及各类分析仪器，包括便携式水质多参数分析仪，圆盘式固相萃取装置，柱式固相萃取仪，GC/MS 等实验仪器及 NAGINATA2 软件包等。

团队组织结构确保本课题的顺利实施。团队主要成员均来自同一课题组，便于组织协商。主要成员均参与过中国河川水中有机污染物的调查项目的采样和水质分析，具有一定的工作经验。

综上所述，本课题是可行的。

四、创新点简介

采用盘式 SPE 对水样进行前处理，GC-MS 与 NAGINATA2 数据库联用对水样中的有机污染物进行定性和定量，揭示大连农村地区饮用水中的有机污染物的分布和存在水平，评估筛查出的典型有机污染物对人体健康的风险。

五、预期目标及成果形式

1. 整理《大连农村饮用水中有机污染调查报告》一份；
2. 在国外期刊发表论文一篇。

六、项目经费预算计划（明细表）：

1. 材料费（5500 元）：
 - (1) 采样器材及采样瓶：1500 元
 - (2) 固相萃取耗材：2000 元
 - (3) 高纯氦气、氮气等：2000 元
2. 资料费（2000 元）：
 - (1) 购买相关书籍：1000 元
 - (2) 购买相关论文：1000 元
3. 加工费（4500 元）：
 - (1) 取水设备租赁：2000 元
 - (2) 雇工费：2500
4. 检测费（6000 元）：
 - (1) GC/MS 检测费：3000 元
 - (2) 其他水质常规指标检测费：3000 元
5. 交通费（12000 元）：
 - (1) 采样租车费（10 天）： $500 \times 10 \text{ 天} = 5000 \text{ 元}$
 - (2) 大连市交通费：1000 元
 - (3) 住宿费（3 人 5 次外出采样）： $200 \times 2 \text{ 天} \times 3 \text{ 人} \times 5 \text{ 次} = 6000 \text{ 元}$

经费合计：30,000 元

推荐意见:

该项目以大连农村地区作为研究区域, 调查饮用水中的有机污染物的分布和存在水平, 对于评估农村地区饮用水安全具有重要意义。项目组成员均有污染物调查的经验, 能够保证该项目的顺利开展。本实验室能够保证在实验设备上予以支持。相信该项目能够获得具有实质性的成果, 建议给与资助。

推荐人签字

李雪花

2012年10月29日

学校意见:

支持研究生参与公益性研究活动, 同意申报。



学校公章

负责人签字:

王雨

2012年10月30日

联合国环境规划署-同济大学环境与可持续发展意见

公章

负责人签字:

年 月 日

基金委员会专家委员会意见:

公章

负责人签字:

年 月 日