

④ 14-18

## 大亚湾核电站余氯排放对邻近海域环境的影响

张穗<sup>1</sup>, 黄洪辉<sup>2</sup>, 陈浩如<sup>1</sup>, 彭云辉<sup>1</sup>, 王肇鼎<sup>1</sup>, 方正信<sup>1</sup>, 高红莲<sup>1</sup>

(1. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 2. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东 广州, 510300)

摘要: 对大亚湾核电站冷却水排放口及邻近海域海水中余氯污染状况进行了调查, 结果表明: 余氯的含量为  $<0.01 \sim 0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 各季节平均水平为  $0.01 \sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 冬季较高。余氯在海水中的形态为化合态, 选择若干养殖经济动物进行了余氯毒性胁迫试验。以 0.5 为安全因子, 余氯胁迫作用时间不超过 30 min 时, 游离余氯对平鲷、黑鲷仔鱼的安全容许浓度约为  $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对斑节对虾幼苗为  $0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 余氯胁迫作用不超过 60 min 时, 化合态余氯对平鲷、黑鲷仔鱼的安全容许浓度约为  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对斑节对虾幼苗约为  $2.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两种形态的余氯对合浦珠母贝受精卵卵裂都有抑制作用, 游离态余氯的抑制作用比化合态强。由于核电站邻近水域余氯含量水平较低, 尚不致对生态环境产生明显的影响。

关键词: 核电站; 余氯; 毒性试验

中图分类号: X57; X771 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2000)02-0014-05

## Environmental effects of residual chlorine discharged from Daya Bay nuclear power station on the adjacent waters

ZHANG Sui<sup>1</sup>, HUANG Hong-hui<sup>2</sup>, CHEN Hao-ru<sup>1</sup>, PENG Yun-hui<sup>1</sup>,  
WANG Zhao-ding<sup>1</sup>, FANG Zheng-xin<sup>1</sup>, GAO Hong-lian<sup>1</sup>

(1. South China Sea Institute of Oceanology, CAS, Guangzhou 510301, China; 2. South China Sea Fisheries Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** Surveys on pollution of residual chlorine discharged from the cooling seawater outlet of Daya Bay Nuclear Power Station (DBNPS) were carried out. It shown that the content of residual chlorine in the seawaters near the outlet varied from  $<0.01$  to  $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the seasonal averages were from  $0.01$  to  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and the higher content of residual chlorine occurred in winter. The main form of residual chlorine is combined residual chlorine (CRC), while the free residual chlorine (FRC) is minor. Several important economic animals, juveniles of stumpnose bream (*Rhabdosargus sarba*), black porgy (*Sparus macrocephalus*), larvae of prawn (*Penaeus monodon*) and the fertilized eggs of pearl (*Pinctada martensii*), were stressed by FRC and CRC respectively, in order to evaluate the toxic effects of residual chlorine on these animals. The safe level of FRC for juveniles of stumpnose bream, black porgy and larvae of prawn (under the stress of FRC for 30 min) are  $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; while the safe level of CRC are  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $2.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (under the stress of CRC for 60 min). Besides, it was found that cleavage process of the fertilized eggs of *Pinctada martensii* can be depressed under the stress of the two forms of residual chlorine, the depressing effects of FRC was strong than CRC. Since the residual chlorine content near the DBNPS was low, the effects of residual chlorine on the eco-environment was not significance.

**Key words:** nuclear power station; residual chlorine; toxicity experiment

核电站原子核裂变产生的能量只有 30% ~ 35% 转变为电能, 大量的废热则通过冷却水排放到环境中去<sup>[1]</sup>。大亚湾核电站冷却海水用量很大, 高达  $108 \text{ m}^3/\text{s}$ <sup>[2]</sup>。为了防止污损生物在冷却系统内壁附着, 通常要对冷却海水

作氯化处理, 以抑制污损生物生长。冷却水通过冷却系统后又再排出, 其中的余氯亦随之排放到海洋环境中去, 从而可能对邻近海域生态环境造成不良影响。这个问题已引起各国学者极大的关注<sup>[3-5]</sup>。我国核电工业尚在起步

收稿日期: 1999-09-08, 修改稿收到日期: 1999-12-14

基金项目: 广东省环保基金资助项目(粤环 1997-08)

作者简介: 张穗(1947-), 男, 江苏常熟人, 高级工程师, 主要从事海洋环境生态和环境分析化学研究。

阶段,在这方面开展的工作不多,本研究通过现场调查和室内生物毒性模拟试验,研究大亚湾核电站邻近水域水体中余氯污染水平以及由此可能对海洋生物产生的影响,以初步探讨大亚湾核电站排放余氯对生态环境存在的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 海水样品的采集

根据大亚湾核电站温排水出口沿岸水域潮流流向,考虑到排放余氯可能影响到的范围和邻近网箱养殖点的位置,沿核电站防波堤平行布设两个 SE-NW 走向的断面共 10 个采样点,另外在靠近湾口设一个点(图 1)。在一年

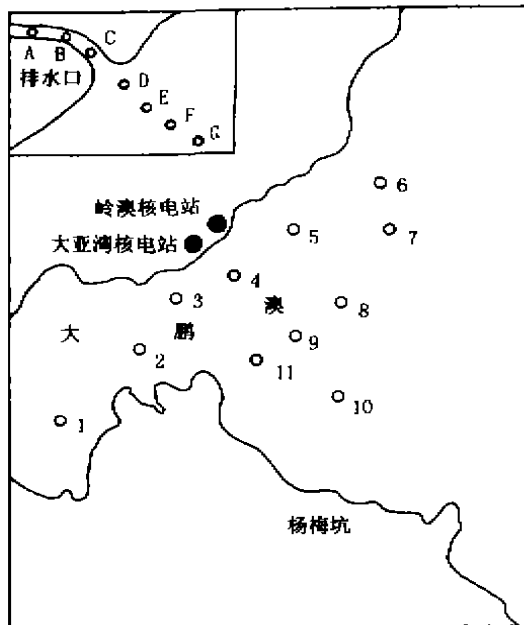


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

中的四个季节各进行一次采样作业。每个测站同时采集表层和底层水样。为了掌握海水排放过程中余氯的衰减情况,在电站排水渠前后设置 3 个采集点;又从排水口外 30 m 处开始,向 4 号站方向每隔 50 m 设一个采样点,共设 4 个点,以观察余氯的排放动态,包括稀释、分解等衰减变化。

### 1.2 分析方法

水样分析采用 DPD 分光光度法。水体中的余氯包括游离态余氯(FRC)和化合态余氯(CRC)。化合态余氯为氯与海水中存在的氨或有机胺化合而成的氯胺,如  $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NHCl}_2$  和  $\text{NCl}_3$ 。游离态余氯直接与 DPD 试剂产生显色反应,而加入碘离子起催化作用则可令氯胺与 DPD 试剂反应显色,控制碘离子加入量及加入试剂的次序分别测定这三种化合态余氯的含量<sup>[6,7]</sup>。利用该方法测定总余氯量和不同形态余氯的含量。

### 1.3 生物毒性实验方法

#### 1.3.1 实验材料

选用大亚湾重要的鱼、虾和贝类经济动物,其中两种鱼类黑鲷(*Sparus macrocephalus*)、平鲷(*Rhabdosargus sarba*)和斑节对虾(*Penaeus monodon*)的幼苗从当地渔民处购买,合浦珠母贝(*Pinctada martensii*)受精卵为中国科学院南海海洋研究所实验生物室提供。

#### 1.3.2 实验用海水中余氯浓度的控制

海水中的游离态余氯不稳定,特别是海水中的还原性物质会消耗相当量的游离态余氯(表现为“需氯量”)。先向实验用海水中加入游离态余氯,令其初始浓度为  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,以消耗海水中的需氯物质。4 h 后游离余氯基本消耗殆尽,再添加游离态余氯,调节到实验所需要的浓度,这样在实验过程中游离态余氯的衰减较慢,可以保持实验浓度的相对稳定。化合态余氯的性质则比较稳定(图 2)。

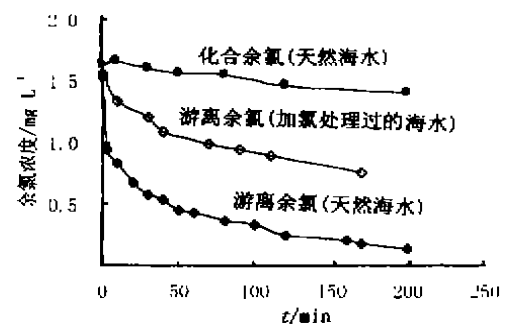


图 2 余氯在海水中的衰减曲线

Fig. 2 Decline curve of residual chlorine in seawater

### 1.3.3 余氯毒性胁迫试验

1.3.3.1 对鱼虾的毒性致死试验 先进行预试验,分别找出两种形态余氯对试验种类鱼和虾的大致致死浓度范围。在各自的浓度范围内分别设定浓度梯度组,对应于化合态余氯则增加一加氨对照组。各组分别放入相同数量的仔鱼和对虾幼苗进行毒性致死试验。游离态余氯浸毒胁迫处理时间为 30 min,化合态余氯为 60 min,处理过程不充气。由于浸毒过程中余氯浓度仍会有一些的变化,因而以浸毒胁迫处理前加入并测定的余氯浓度和浸毒结束时浓度的平均值作为该试验组的余氯浓度。浸毒胁迫处理结束后,倒去浸毒海水,换上新鲜海水,连续充气。观察并记录各浓度组鱼和虾的存活率,用概率单元法计算两种形态余氯对试验动物的 48 h 半致死浓度  $LC_{50}$  和百分之一致死浓度  $LC_1$ 。

1.3.3.2 耗氧率试验 在平鲷和黑鲷浸毒胁迫试验结束时,立即分别从各组中随机取出 2 条仔鱼放入盛满新鲜海水的 BOD 瓶中,插入溶解氧仪的探头,封口,测定 BOD 瓶中海水的 DO 值。15 min 时再测定一次。从两次测定值差、瓶中海水体积和 2 条鱼的体重可计算鱼的耗氧率:

$$\text{耗氧率}[\text{mg}/(\text{h}\cdot\text{g})] = (\text{DO}_1 - \text{DO}_0) \times \frac{V_{\text{海水}}}{W_{\text{鱼}} \times T}$$

1.3.3.3 余氯对合浦珠母贝受精卵的胁迫试验 用解剖刀把亲贝剖开,用吸管分别吸取亲贝雌、雄生殖腺中的精子和卵子,注入烧杯里的海水中进行受精作用(杯内海水为 2.5 L,已滴加 1~2 滴氨水)。20 min 后用玻棒搅匀,分别取 500 mL 含受精卵的海水于 5 个已盛有 500 mL 海水的烧杯中,其中 4 个烧杯内的海水分别含 2 种形态的余氯,每种形态又分别为  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  两种浓度。这样,加入含受精卵海水后,进行两种形态余氯胁迫处理的两个初始浓度都分别为  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。另一个为空白对照组。受精卵渐渐下沉在杯底形成一层白色颗粒物。

尔后,分别于受精后 20、40、90、130 和 160 min 用吸管分别吸取 5 个烧杯底部的受精卵,移入已装有 10% 福尔马林溶液的小玻璃瓶中固定。摇晃小玻璃瓶,使受精卵卵裂细胞均匀分散,再吸取此福尔马林溶液滴于载玻片上,在显微镜下观察合浦珠母贝受精卵卵裂情况,计算受精卵不同卵裂期卵裂数量百分比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 余氯污染现状

现场调查结果表明,大亚湾核电站邻近海域水体中余氯含量较低,一年四个季节的平均水平仅为  $0.01 \sim 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,季节分布均匀,冬季相对较高,夏季较低,但并无明显差异。从平面分布来看,靠近核电站防波堤的断面测站含量较高,一般为  $0.02 \sim 0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,高值区在排水口外的 4 号站,含量为  $0.03 \sim 0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。离岸测站含量都较低,通常为  $\leq 0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。余氯在水体中的垂直分布则较一致,表、底层水体中余氯的含量无明显差异。在核电站排水道中余氯的浓度仍相当高,A、B、C 3 个测点采集的冷却海水样品中余氯的含量分别为 0.20、0.17 和  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。排水口外 D~G 各观测点表层海水中余氯的含量依次为 0.08、0.06、0.04 和  $0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。现场采样调查的结果反映了余氯在温排水中的分散、衰减过程和邻近水域水体中的分布现状。

### 2.2 余氯对鱼虾幼体的毒性

余氯对平鲷、黑鲷仔鱼和斑节对虾的毒性影响见表 1。两种形态的余氯对鱼的耗氧率均有抑制作用,二者比较,FRC 的作用更明显。随着余氯胁迫处理浓度的增加,对耗氧率的抑制作用亦增加,仔鱼的存活率也随之下降。斑节对虾幼苗的存活率也同样随试验浓度的加大而下降。

用概率单元法计算出两种形态余氯对平鲷、黑鲷仔鱼和斑节对虾幼苗的 48 h  $LC_{50}$  和  $LC_1$ (表 2),试验结果表明,游离态余氯对试验

表 1 余氯对平鲷、黑鲷仔鱼和斑节对虾幼苗的毒性

Tab. 1 Residual chlorine toxicity on juveniles of *R. sarba*, *S. macrocephalus* and larvae of *P. monodon*

余氯形态	平鲷仔鱼			黑鲷仔鱼			斑节对虾	
	浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	耗氧率/ mg·(h·g) <sup>-1</sup>	存活率/ %	浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	耗氧率/ mg·(h·g) <sup>-1</sup>	存活率/ %	浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	存活率/ %
FRC	0.11	0.578	90	0.11	0.668	80	1.23	70
	0.22	0.401	40	0.21	0.484	40	1.93	30
	0.30	0.317	10	0.32	0.315	20	2.57	10
对照	-	1.121	100	-	0.956	100	-	100
CRC	0.32	0.936	90	0.45	0.953	70	4.87	80
	0.50	0.867	60	0.60	0.811	60	5.73	40
	0.88	0.727	20	0.75	0.626	40	6.44	20
加氯对照	-	1.063	100	-	0.964	100	-	100

表 2 余氯对平鲷、黑鲷仔鱼和斑节对虾幼苗的致死浓度

Tab. 2 Lethal concentrations of residual chlorine on juveniles of *R. sarba*, *S. macrocephalus* and larvae of *P. monodon*

生物种类	余氯形态	48 h LC <sub>50</sub> / mg·L <sup>-1</sup>	48 h LC <sub>1</sub> / mg·L <sup>-1</sup>
平鲷	FRC	0.19	0.07
	CRC	0.56	0.21
黑鲷	FRC	0.18	0.06
	CRC	0.60	0.24
斑节对虾	FRC	1.72	0.69
	CRC	5.60	4.13

动物的毒性影响大于化合态余氯,平鲷、黑鲷仔鱼对余氯毒性影响的敏感性大于斑节对虾幼苗。

### 2.3 余氯对合浦珠母贝受精卵卵裂过程的影响

在显微镜下分别对 5 个处理实验组合浦珠母贝受精卵三个卵裂阶段所采集样品进行计数统计,得到各个实验组受精卵分别处在二细胞期、十六细胞期和三十二细胞期的细胞数量百分比(表 3),余氯胁迫处理组受精卵卵裂

表 3 余氯胁迫下合浦珠母贝受精卵卵裂数量(%)

Tab. 3 Percentage of *P. martensii* fertilized eggs at different cleavage stages in different chlorine stress groups (%)

实验组别	二细胞期	十六细胞期	三十二细胞期
对照组	67.1±1.8	76.3±2.3	79.1±2.8
FRC/0.05mg·L <sup>-1</sup>	61.8±6.4	72.8±2.4	76.9±3.6
FRC/0.10mg·L <sup>-1</sup>	57.0±3.6	68.6±6.4	72.5±4.1
CRC/0.05mg·L <sup>-1</sup>	66.2±0.9	76.3±2.4	76.6±2.1
CRC/0.10mg·L <sup>-1</sup>	64.3±1.5	71.4±3.5	76.7±2.3

注:平均值±95%的置信度

百分比都比对照组低,说明余氯对卵裂有抑制

作用。胁迫处理浓度加大,对受精卵卵裂的抑制作用也增大。游离态余氯对卵裂的抑制也同样强于化合态余氯。

### 2.4 讨论

氯和水中含有的氨在不同的条件下可产生一系列的反应生成氯胺系列化合物,在 pH ≥ 7 时,主要产物为 NH<sub>2</sub>Cl。调查海区海水的 pH 值通常大于 8, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-N 的平均浓度约为 0.21 mg·L<sup>-1</sup>。对冷却水进行氯处理时水中的氯为游离态氯,氯的游离态不稳定,易分解,在随冷却水排出过程中衰减较快,从排水道口外 A~D 点的检测数据很好地揭示了这一衰减过程。游离态余氯进入电站邻近海域海水环境即与水中的氨产生反应,在此海水条件下主要生成 NH<sub>2</sub>Cl。化合态余氯 NH<sub>2</sub>Cl 性质较稳定,衰减较慢,可在相对长的时间内存在。在调查过程各站点水样检测中,检出的余氯均为 NH<sub>2</sub>Cl,未检出游离态余氯。

余氯对水生动物的毒性影响与余氯的形态、浓度、胁迫时间以及动物对氯敏感性等因素有关。有关学者对不同形态余氯毒性大小的比较有一定的争议<sup>[8,9]</sup>,本研究结果认为游离态余氯的毒性较强,大约为化合态余氯的 6 倍。平鲷、黑鲷对余氯胁迫的敏感性远大于斑节对虾,这可能是因为余氯对水生动物的毒性机制主要是破坏动物从水中吸取溶解氧的能力。Cohen 等<sup>[10]</sup>的研究发现余氯对鱼的鳃器官有损伤作用,本研究亦发现余氯对鲷鱼的耗氧率有明显的抑制作用,而对斑节对虾吸氧能

力的损伤可能较小。

根据模拟毒性试验的结果可以估算海水中余氯对试验动物的安全容许浓度。确定有毒物质安全容许浓度的方法有多种,常用的方法为用安全因子(通常为0.1~0.5)乘以48 h  $LC_{50}$ 来确定。Brooks等<sup>[11]</sup>认为,对于短时间或间歇性的余氯胁迫作用以0.5为安全因子较合适。如以0.5为安全因子,在余氯胁迫作用不超过30 min时,游离余氯对平鲷、黑鲷仔鱼的安全浓度约为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对斑节对虾幼苗约为 $0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;余氯胁迫作用不超过60 min时,化合态余氯对平鲷、黑鲷仔鱼的安全容许浓度约为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对斑节对虾幼苗为 $2.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。余氯对试验生物毒性大小与余氯浓度的胁迫作用时间有关,浸毒时间延长,余氯对试验动物的安全容许浓度可能还要低。在监测海区内,余氯的浓度现状水平长时间保持,讨论其毒性影响必须考虑此因素,因此,安全容许浓度可能低于上述数据。

由于成鱼和虾对余氯的毒性有趋避能力,抵御能力也较强,因此不致受其影响。幼体对毒性的敏感性较大,趋避能力弱,必须考虑它们在电站余氯排放的羽流影响范围内所受的影响,尤其是贝类底栖动物受精卵或幼体,由于其基本无趋避能力,长时间处于一定余氯浓度的海水环境下,即使浓度较低,也可能会有-定的影响。

## 2.5 结论

(1) 大亚湾核电站邻近海域海水中余氯浓度较低,各季节的平均水平为 $0.01 \sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,接近排水口的区域浓度稍高,离岸区域则 $\leq 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。海水中余氯的形态为化合态。

(2) 余氯对所选择用于试验的大亚湾经济养殖动物的生长和繁殖均有影响,但监测海域海水中余氯的浓度水平低于安全容许浓度,且为毒性影响较小的化合态余氯,对生物不致有明显的危害。

(3) 由于核电站不间断地排放余氯,邻近海水环境中的余氯一直保持一定的水平,其中的生物也一直受此浓度水平的余氯的胁迫,长期效应如何,值得考究。此外,从大亚湾大鹏澳沿岸核电工业的发展来考虑,余氯排放量有可能增加,邻近海域余氯污染状况可能还会变化,因此有必要在核电站排放余氯对邻近海域环境的影响方面开展进一步的工作。

## 参考文献:

- [1] GEOFFREY G, EICHHOLZ(李国鼎译). 核动力的环境问题[M]. 北京:原子能出版社,1985.
- [2] 黄宗国,吴自泉. 核电站与生态系[J]. 海洋环境科学, 1989,8(4):36-40.
- [3] DEMPSEY C H. The exposure of herring post larvae to chlorine in coastal power station[J]. Marine Environmental Research, 1986, 20:279-290.
- [4] EPPLEY R W, RENGER E H, WILLIAMS P M. Chlorine reaction with seawater constituents and inhibition of photosynthesis of natural marine phytoplankton [J]. Estuarine and Coastal Marine Science, 1976, 4: 147-161.
- [5] HOLLAND G A, LASATER J E, NEUMANN E D, et al. Toxic effects of organic and inorganic pollutants on young salmon and trout[J]. Washington Department of Fisheries Research Bulletin, 1960, 5:198-214.
- [6] 张宏陶,卢玉祺,孙淑庄,等. 水质分析大全[M]. 重庆:科学技术出版社重庆分社,1989. 124-126.
- [7] American Public Health Association. American Water Works Association. Water Control Federation, Environment Protection Association. Standard method: For the examination of water and wastewater[M] 18th ed New York: American Public Health Association, 1992. 445-446.
- [8] BROOKS A S, BARTOS J M. Effect of free and combined chlorine and exposure duration on rainbow trout, channel catfish, and emerald, and emerald shiners[J]. Transactions of the American Fisheries Society, 1984, 113:786-793
- [9] BRUNGS W A. Effect of residual chlorine on aquatic life [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1973, 45(10):2 180-2 193.
- [10] COHEN G M, VALENZUELA J M. Gill damage in the mosquitofish, *Gambusia affinis*, caused by chlorine in fresh water[J]. Science of Biology Journal, 1977 July-August, 361-371.
- [11] BROOKS A J, BAKER A L. Chlorination at power plant: Impact on phytoplankton productivity [J] Science, 1972, 176:1 414-1 415.