

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151202001

徐雄, 李春梅, 孙静, 等. 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 347-354

Xu X, Li C M, Sun J, et al. Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 347-354 (in Chinese)

# 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评价

徐雄<sup>1</sup>, 李春梅<sup>1</sup>, 孙静<sup>1</sup>, 王海亮<sup>1</sup>, 王东红<sup>1,\*</sup>, 宋瀚文<sup>2</sup>, 王子健<sup>3</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

2. 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192

3. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2015-12-02 录用日期: 2016-01-02

**摘要:** 针对我国重点流域水体, 包括长江流域、黄河流域、太湖流域、松花江流域、黑龙江流域、东江流域、南水北调中线和东线等, 分析了 29 种农药(18 种有机氯农药、6 种有机磷农药、3 种三嗪类农药、1 种酰胺类和 1 种取代杂环类农药)在流域地表水中浓度, 并使用风险商的方法进行了生态风险评价。结果显示, 在 27 个采样点地表水样中一共检出 9 种农药, 包括  $\alpha$ -六六六、 $\alpha$ -氯丹、 $\gamma$ -氯丹、西玛津、阿特拉津、乙草胺、扑草净、敌敌畏和噁草酮。其中, 阿特拉津、乙草胺、扑草净、噁草酮和敌敌畏的检出率分别为 100.0%, 74.1%, 59.3%, 37.0% 和 33.3%;  $\alpha$ -六六六、 $\alpha$ -氯丹、 $\gamma$ -氯丹和西玛津均只有 1~2 个采样点检出。阿特拉津在各采样点浓度范围为  $7.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1289.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 乙草胺浓度范围为未检出(ND)~ $579.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 扑草净浓度范围为 ND~ $104.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 噁草酮浓度范围为 ND~ $32.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 敌敌畏的浓度范围为 ND~ $204.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究发现, 阿特拉津在太湖流域、黑龙江流域和松花江流域具有潜在生态风险; 乙草胺在松花江流域有潜在生态风险; 噁草酮在长江流域、太湖流域、松花江流域和黑龙江流域有潜在生态风险; 敌敌畏在长江流域、黄河流域和东江流域具有潜在生态风险。上述 4 种需要重点关注的水体污染物中, 仅阿特拉津和敌敌畏被列入地表水环境质量标准(GB3838-2002), 但都没有保护水生生物或保护水生态的标准。

**关键词:** 农药; 地表水; 风险评价; 重点流域

文章编号: 1673-5897(2016)2-347-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Residue Characteristics and Ecological Risk Assessment of Twenty-nine Pesticides in Surface Water of Major River-Basin in China

Xu Xiong<sup>1</sup>, Li Chunmei<sup>1</sup>, Sun Jing<sup>1</sup>, Wang Hailiang<sup>1</sup>, Wang Donghong<sup>1,\*</sup>, Song Hanwen<sup>2</sup>, Wang Zijian<sup>3</sup>

1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization SOA, Tianjin 300192, China

3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Received 2 December 2015 accepted 2 January 2016

**Abstract:** This study aims at analyzing the concentrations of twenty-nine pesticides (including eighteen organo-

基金项目: 国家自然科学基金项目(51290283); 中国科学院 135 项目(YSW2013A02); 环境保护部《重点流域环境保护监管》项目

作者简介: 徐雄(1989-), 男, 博士研究生, 研究方向为水体中风险污染物筛查, E-mail: xuxiong1989@gmail.com

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: dhwang@cees.ac.cn

chlorine pesticides, six organophosphorus pesticides, three triazine herbicides, one amide herbicide and one substituted heterocyclic herbicide) in surface water of major river basins in China, including Yangtze River, Yellow River, Taihu Lake, Songhuajiang River, Heilongjiang River, Dongjiang River, and the east and middle route of south to north water transfer project. Surface water samples were analyzed with solid phase extraction-gas chromatography coupled with mass spectrometry method (SPE-GC/MS). Risk quotient (RQ) method was applied here to perform ecological risk assessment. The results showed that a total of 9 kinds of pesticides were detected in 27 sampling sites, including  $\alpha$ -HCH,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane, simazine, atrazine, acetochlor, prometryn, dichlorvos and oxadiazon. The detection rate of atrazine, acetochlor, prometryn, dichlorvos and oxadiazon were 100.0%, 74.1%, 59.3%, 37.0% and 33.3%, respectively;  $\alpha$ -HCH,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane and simazine were only detected at 1~2 sampling sites. The concentration of atrazine ranged from 7.0 ng·L<sup>-1</sup> ~ 1 289.5 ng·L<sup>-1</sup>; acetochlor was detected at concentration level from not detected (ND) to 579.9 ng·L<sup>-1</sup>; prometryn was detected from ND to 104.2 ng·L<sup>-1</sup>; oxadiazon was detected in the range of ND-32.6 ng·L<sup>-1</sup>; and the concentration of dichlorvos was from ND to 204.5 ng·L<sup>-1</sup>. It was found that atrazine posed a potential risk in Taihu Lake, Heilongjiang River and Songhuajiang River; acetochlor posed a potential risk in Songhuajiang River; oxadiazon posed a potential risk in Yangtze River, Taihu Lake, Heilongjiang River and Songhuajiang River; dichlorvos posed a potential risk in Yangtze River, Yellow River and Dongjiang River. Among the above-mentioned four pesticides, only atrazine and dichlorvos were listed in environmental quality standard for surface water (GB3838-2002), and there are no criterions of these pesticides protection for aquatic organism and ecology.

**Keywords:** pesticide; surface water; risk assessment; major river-basin

我国是农业大国,为了保证农作物的产量,大量不同种类的农药如有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、三嗪类、酰胺类等被用于控制农业病虫害和杂草生长<sup>[1]</sup>。其中有机氯农药(OCPs)由于其结构稳定且具有高毒性,亲脂性和难降解性,一直以来都受到国内外学者的广泛关注。2011年,9种有机氯农药被列入了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批控制名单<sup>[2]</sup>。实际上,自20世纪80年代以来,我国已经开始逐步禁用了如 DDT、氯丹和艾氏剂等高毒性的有机氯农药<sup>[3]</sup>。此后,有机磷、三嗪类、酰胺类和取代杂环类等新型农药被不断开发和使用。但是随着研究的不断深入,发现这些农药对生态系统和人体健康也都存在潜在的危害。如除了神经毒性外,一部分有机磷农药还具有致癌性和致突变性<sup>[4]</sup>;三嗪类农药中的阿特拉津具有内分泌干扰效应和潜在的致癌性<sup>[5]</sup>,并被美国、日本和欧盟列为内分泌干扰物;三嗪类农药中的扑草净则被欧盟禁用;酰胺类农药乙草胺被发现具有甲状腺干扰作用<sup>[6]</sup>,并被美国环保署列为 B-2 类致癌物;取代杂环类农药中,噁草酮在动物实验中被发现具有肝脏毒性<sup>[7]</sup>,并且美国环保署列为可能的人类致癌物。但是遗憾的是以上这几类农药在我国仍然被大量使用,据报道有机磷农药产品占 2010 年

中国农药总产量的 80%<sup>[8]</sup>;三嗪类农药中,阿特拉津、扑草净和西玛津等使用量较大,在 2001 年,阿特拉津在我国的使用量已经达到 5 000 吨,并且还呈现上升的趋势<sup>[9]</sup>;酰胺类农药中的乙草胺,在我国东北和华北地区作为除草剂已经使用了近 30 年<sup>[10]</sup>。

有关我国地表水体中农药的污染状况不断被报道。如有机氯农药由于其持久性,在被禁用几十年后,我国地表水体中仍然能够检测到痕量残留<sup>[11-13]</sup>;辽河流域和太湖流域等地表水中被发现有 三嗪类农药污染<sup>[14-15]</sup>;高继军等<sup>[16]</sup>也报道了敌敌畏等 6 种有机磷农药在我国地表水中的污染状况。由于农药种类繁多,数量巨大,目前的研究一般只针对一类农药或者一个特定区域<sup>[17-18]</sup>,它们在全国范围内的流域分布特点和浓度水平尚不清楚,尤其是扑草净、西玛津和噁草酮等更是鲜有报道。

本研究针对我国重点流域水体,包括长江流域、太湖流域、黄河流域、黑龙江流域、松花江流域、东江流域、南水北调中线和东线等,选择了 18 种持久性有机氯农药、6 种有机磷农药、3 种三嗪类农药(阿特拉津、扑草净和西玛津)、1 种酰胺类农药(乙草胺)和 1 种取代杂环类农药(噁草酮),研究了他们在流域水平上的浓度及分布特点,并对其进行风险评价,以期对我国重点流域水体中农药污染情况做一个初步的了解。

表 1 采样点及采样时间  
Table 1 Sampling site and sampling time

流域 River basin	采样点 Sampling site	纬度 Latitude	经度 Longitude	采样时间 Sampling time
长江 Yangtze River	A1	32.17646	118.87797	2014/7/25
	A2	32.18227	119.56799	2014/7/25
	A4	31.92940	120.25650	2014/7/24
	A5	31.76386	120.93368	2014/7/24
	A6	31.3823	121.54124	2014/7/24
	太湖 Taihu Lake	B1	31.51622	120.23940
B2		31.50378	120.12381	2014/7/26
B3		31.31141	119.93195	2014/7/26
B4		30.94479	120.13105	2014/7/26
B5		31.21982	120.46805	2014/7/26
黄河 Yellow River	C1	36.05350	103.92738	2014/8/03
	C2	38.24409	106.53266	2014/8/05
松花江 Songhuajiang River	D1	43.71704	126.68361	2014/8/17
	D2	43.90718	126.53085	2014/8/17
	D3	45.77832	126.61100	2014/8/10
黑龙江 Heilongjiang River	E1	47.70268	132.52557	2014/8/14
	E2	48.37157	134.28963	2014/8/12
南水北调东线 East Route of south to north water transfer project	F1	34.79187	116.98630	2014/9/10
	F2	37.57010	116.32480	2014/9/11
	F3	32.49133	119.49722	2014/7/25
南水北调中线 Middle Route of south to north water transfer project	G1	32.82798	111.52630	2014/10/22
	G2	32.81089	110.82220	2014/10/23
	G3	32.55267	111.50220	2014/10/22
东江 Dongjiang River	H1	23.72429	114.66491	2013/12/10
	H2	23.05694	114.09513	2013/12/10
	H3	23.13964	113.73621	2013/12/10
	H4	23.08644	113.55045	2013/12/10
	H5	22.92272	113.60521	2013/12/10

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 采样点分布与样品采集

2013 年 12 月至 2014 年 10 月,在我国八大重点流域设置 27 个采样点(表 1),各流域采样点编号如下:长江流域(A1, A2, A4, A5 和 A6),太湖流域(B1, B2, B3, B4 和 B5),黄河流域(C1 和 C2),松花江流域(D1, D2 和 D3),黑龙江流域(E1 和 E2),南水北调中线和东线(F1, F2, F3, G1 和 G2),东江流域(H1, H2, H3, H4 和 H5)。每个采样点采集地表水样 2 L,采集的水样在当日进行过滤和固相萃取等前处理。

### 1.2 实验材料

本次实验中使用的有机氯农药包括: $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、艾氏剂、狄氏剂、异

狄氏剂、 $\alpha$ -氯丹、 $\gamma$ -氯丹、p,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、硫丹硫酸酯、异狄氏醛、异狄氏酮、七氯、环氧七氯和甲氧滴滴涕;三嗪类农药包括:阿特拉津、西玛津和扑草净;有机磷农药包括:敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷,酰胺类农药和取代杂环类农药包括:乙草胺和噁草酮,以上标准品均购于 Accustandard 公司(美国)。实验用溶剂甲醇、二氯甲烷和正己烷均为色谱纯(Fisher,美国),实验用水为 Milli-Q 超纯水,洗脱液脱水处理使用无水硫酸钠(优级纯),无水硫酸钠在使用前置于 450 °C 下烘干 5 h。

### 1.3 样品前处理方法

各采样点采集水样 2 L,在富集前使用 0.7  $\mu\text{m}$

孔径的玻璃纤维滤膜滤去颗粒物,并加入回收率指示物氘代菲。水样富集使用固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE), C18 柱(Supelco, 美国)和 HLB 柱(Waters, 美国)串联富集的方法;固相萃取小柱先分别使用 5 mL 的二氯甲烷、甲醇和超纯水依次淋洗活化,然后在负压条件下使水样通过 SPE 小柱富集。富集好的小柱使用 10 mL 二氯甲烷洗脱,洗脱液在经过无水硫酸钠脱水后,氮吹并置换溶剂为正己烷,定容到 0.5 mL 后待测。

#### 1.4 仪器分析

定量分析使用安捷伦气相色谱仪(Agilent 6890),检测器为安捷伦 5975B 质谱仪。色谱柱使用 DB-5MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为高纯氮,恒流模式(1 mL·min<sup>-1</sup>),进样口温度为 250 °C,采用不分流进样模式,进样量为 1 μL。色谱升温程序为:初始温度 80 °C,保持 1 min,然后以 20 °C·min<sup>-1</sup>的速度升至 180 °C,保持 2 min,最后以 5 °C·min<sup>-1</sup>的速度升至 260 °C,保持 10 min。质谱离子源和四级杆温度分别为 230 °C 和 150 °C,传输线温度为 280 °C,质谱仪在选择离子模式(SIM)下进行定量分析。

#### 1.5 质量控制

为了验证方法的准确性,使用纯水加标的方法测定了 29 种农药的回收率,并和目标农药的色谱保留时间和特征离子等信息列于表 2 中。29 种农药的仪器检测限在 0.5~5.0 ng·mL<sup>-1</sup>间。在滤去颗粒物后的水样中加入氘代菲,作为实际样品回收率指示物,氘代菲的回收率为(99.7±9.1)% (n=27)。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 农药的浓度及分布特征

在长江流域、太湖流域、黄河流域、松花江流域、黑龙江流域、东江流域、南水北调中线和东线的 27 个采样点中,一共检出了 9 种农药,包括 α-六六六、α-氯丹、γ-氯丹、西玛津、阿特拉津、乙草胺、扑草净、噁草酮和敌敌畏。其检出率从高到低分别为:阿特拉津(100.0%)、乙草胺(74.1%)、扑草净(59.3%)、敌敌畏(37.0%)和噁草酮(33.3%);α-氯丹、γ-氯丹和西玛津分别只有 2 个采样点检出,α-六六六只在长江流域有一个点检出。

典型持久性有机氯农药在本次采样中只检出了 α-六六六、α-氯丹和 γ-氯丹,并且均只有 1 至 2 个采样点检出。其中氯丹浓度均低于 1.0 ng·L<sup>-1</sup>且只在南水北调中线 2 个采样点检出;α-六六六只在长

江流域 A2 采样点检出,浓度为 20.3 ng·L<sup>-1</sup>。地表水中持久性有机氯农药的低检出率和低浓度可能是由于有机氯农药已经在我国被长期禁用,此外也可能由于这类农药一般具有疏水亲脂性,更容易分配在悬浮颗粒物、沉积物和生物体内,而不是水相中。

表 2 29 种农药的色谱保留时间、特征离子以及回收率  
Table 2 The retention time, selected ion and recovery rate of twenty-nine pesticides

化合物名称 Chemical name	保留时间 /min Retention time/min	特征离子 /(m·z <sup>-1</sup> ) Selected ion /(m·z <sup>-1</sup> )	回收率(n=5) Recovery(n=5)
敌敌畏 Dichlorvos	4.83	185 187 220	(69.2±8.2)%
α-六六六 α-HCH	8.84	219 217 221	(72.4±5.5)%
乐果 Dimethoate	9.12	87 93 104	(93.6±7.1)%
西玛津 Simazine	9.29	201 203 186	(90.4±8.0)%
阿特拉津 Atrazine	9.41	200 202 215	(90.1±5.1)%
β-六六六 β-HCH	9.48	219 217 221	(78.9±6.0)%
γ-六六六 γ-HCH	9.68	219 217 221	(75.6±5.6)%
δ-六六六 δ-HCH	10.44	219 217 221	(84.7±8.1)%
乙草胺 Acetochlor	11.26	223 224 234	(94.5±7.9)%
甲基对硫磷 Methyl parathion	11.48	263 246 223	(102.1±12.0)%
七氯 Heptachlor	11.73	272 274 276	(70.8±5.6)%
扑草净 Prometryn	11.87	241 226 184	(86.3±10.2)%
马拉硫磷 Malathion	12.57	173 158 285	(100.9±9.4)%
毒死蜱 Chloropyrifos	12.77	314 316 351	(92.4±6.8)%
艾氏剂 Aldrin	12.82	263 261 265	(64.5±4.9)%
对硫磷 Parathion	13.02	291 235 263	(100.6±12.4)%
环氧七氯 Heptachlor epoxide	14.08	353 355 357	(83.7±5.8)%
γ-氯丹 γ-Chlordane	14.86	373 375 377	(72.4±5.0)%
α-氯丹 α-Chlordane	15.30	373 375 377	(76.4±5.5)%
p,p'-DDE	16.11	318 316 320	(67.7±5.5)%
狄氏剂 Dieldrin	16.20	263 277 345	(82.6±5.9)%
噁草酮 Oxadiazon	16.21	258 302 344	(95.4±6.5)%
异狄氏剂 Endrin	16.88	263 261 265	(114.3±10.2)%
p,p'-DDD	17.57	237 235 239	(88.6±8.6)%
异狄氏醛 Endrin aldehyde	17.80	345 343 347	(85.8±3.5)%
硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate	18.64	387 385 389	(99.1±6.9)%
p,p'-DDT	18.87	235 237 239	(85.0±8.6)%
异狄氏酮 Endrin ketone	20.20	317 315 319	(86.0±4.1)%
甲氧滴滴涕 Methoxychlor	20.88	227 228 274	(102.5±7.2)%



阿特拉津、乙草胺、扑草净、敌敌畏和噁草酮为本次采样的主要检出农药,各采样点浓度列于图 1 中。阿特拉津在所有采样点均有检出,浓度范围在  $7.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  至  $1\ 289.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,浓度差别较大,各流域平均浓度如下:松花江流域( $844.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、黑龙江流域( $606.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、太湖流域( $352.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、南水北调东线( $247.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、黄河流域( $135.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、长江流域( $70.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、东江流域( $45.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和南水北调中线( $10.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )。总体来看,阿特拉津的污染

呈现北高南低的趋势,松花江流域和黑龙江流域阿特拉津污染最严重,南水北调中线污染最轻,太湖流域虽然平均浓度不及松花江和黑龙江流域,但是在 B2 和 B5 采样点(太湖流域),阿特拉津浓度达到了  $756.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $611.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与我国地表水体中阿特拉津污染状况先前的一些报道(表 3)相比较可以看出,以往报道中阿特拉津在地表水中的浓度分布基本呈现北高南低的特征,趋势与本研究结果一致。结合以往的报道和本研究的结果,可以认为阿特拉津在我国地表水中是一种普遍存在的污染物。

乙草胺在 20 个采样点有检出,检出点浓度范围在  $5.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  至  $579.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,各流域平均浓度如下:松花江流域( $277.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、黑龙江( $120.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、长江流域( $50.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、南水北调东线( $18.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和南水北调中线( $9.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),乙草胺在东江流域和黄河流域均未检出。乙草胺在本次研究中也表现出了北高南低的趋势。黑龙江省和吉林省是我国最大的 2 个玉米产地,阿特拉津和乙草胺是我国在东北地区大量使用的玉米田除草剂,并且经常以混剂的形式使用<sup>[21]</sup>,这种使用情况可以解释阿特拉津和乙草胺在黑龙江和松花江流域地表水中的高浓度。我国地表水中乙草胺浓度的报道并不多见,Xue 等<sup>[22]</sup>报道了北京官厅水库检出了乙草胺的平均浓度为  $0.55 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。于志勇等<sup>[23]</sup>调查了我国 36 个

表 3 中国地表水中阿特拉津浓度报道  
Table 3 The reported concentration of atrazine in surface water in China

地区 Districts	浓度范围/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Concentrations/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	参考文献 References
辽河 Liaohe River	1 513	[19]
东辽河流域 East Liaohe River Basin	$4.5\sim 18.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[14]
太湖梅梁湾 Meiliang Bay	$21.3\sim 613.9$	[15]
莱州湾 Laizhou Bay	$6.8\sim 83.0$	[20]
我国八大重点流域 Eight major river basins in China	$7.0\sim 1\ 289.5$	本研究 This study

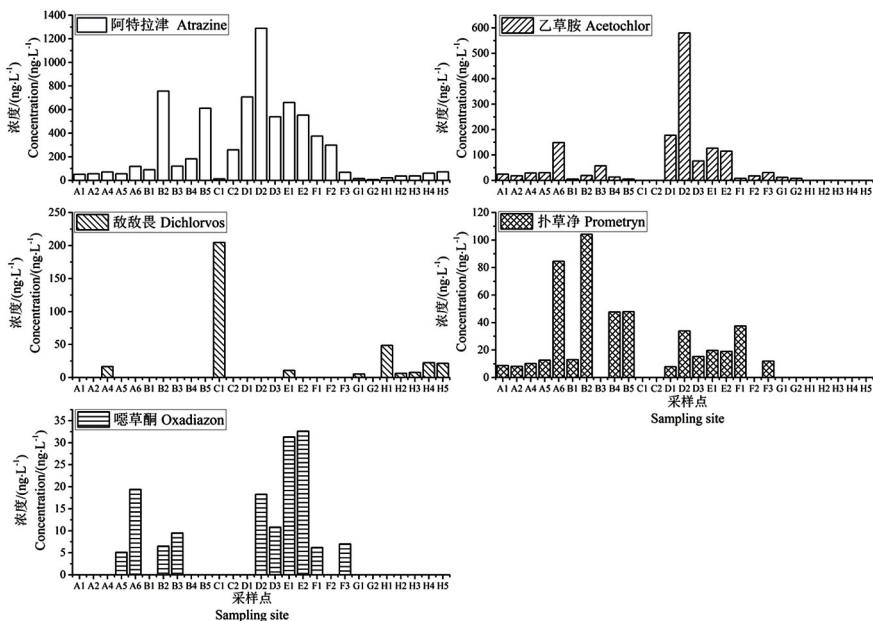


图 1 阿特拉津、乙草胺、敌敌畏、扑草净和噁草酮在各采样点浓度

Fig. 1 The concentrations of atrazine, acetochlor, dichlorvos, prometryn and oxadiazon at each sampling site

重点城市水源水和出厂水中乙草胺的浓度水平,发现乙草胺在水源水中的检出率为 66.9%,并且东北地区的检出浓度最高,平均浓度为  $196.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,这与本研究的结果较为一致。乙草胺尚没有被列入我国地表水水质标准,需要引起足够的重视。

扑草净在 16 个采样点有检出,检出点浓度范围在  $7.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  至  $104.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,各流域平均浓度如下:太湖流域( $42.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、长江流域( $24.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、黑龙江流域( $19.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、松花江流域( $18.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和南水北调东线( $16.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ );黄河流域、东江流域和南水北调中线均未检出。扑草净在国外地表水体中的污染状况有一些研究<sup>[24-25]</sup>,但是在我国极少见报道,徐英江等<sup>[20]</sup>发现莱州湾水体中扑草净浓度为未检出(ND)~ $21.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,莱州湾水体中的扑草净主要来源是陆地冲刷和黄河等河流输入,本研究中在黄河流域上游并没有检出扑草净,莱州湾水体中的来源可能为黄河下游地区扑草净的使用。

敌敌畏有 9 个采样点检出,东江流域敌敌畏检出率为 100%,浓度在  $6.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  ~  $48.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,所有采样点中敌敌畏检出浓度最高为  $204.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  (C1,黄河流域)。高继军等<sup>[16]</sup>报道了黄河流域地表水中敌敌畏的最高浓度为  $140.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与本次的检测结果类似。

噁草酮也有 10 个采样点检出,除了黄河流域、东江流域和南水北调中线以外,其余流域均有部分检出,浓度在  $5.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  ~  $32.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间。Emilia 等<sup>[26]</sup>发现,噁草酮为地中海流域水体中检出率最高的农药之一,目前我国水环境中有关噁草酮浓度水平的数据不多,尚需要进一步扩大调查范围予以确认。三嗪类农药中的西玛津在本次采样中在太湖流域 B5 和松花江流域 D2 采样点有检出,浓度分别为  $41.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $20.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2.2 地表水中农药的生态风险评价

生态风险评价是定量表征有毒污染物生态危害的评价体系<sup>[27]</sup>,表征污染物的生态风险有多种途径,本研究使用商值法对检出农药的生态风险进行初步判断;风险商(RQ)的计算方法如下:

$$RQ = MEC(PEC)/PNEC$$

其中 MEC 为污染物的实测环境浓度,PEC 为

污染物的预测浓度,PNEC 为预测无效应浓度。本研究使用地表水中农药的实际浓度 MEC,预测无效应浓度(PNEC)使用评估因子法确定,检出污染物的慢性毒性数据来自美国环保署开发的 PBT 分析器,选取外推因子(AF)为 100 以确定污染物的 PNEC<sup>[28]</sup>,阿特拉津、乙草胺、敌敌畏、扑草净和噁草酮的 PNEC 分别为  $5.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。一般认为,当  $RQ > 1$  时,为高风险;RQ 介于 0.1 和 1 之间时,为中等风险;当  $RQ < 1$  时,为低风险<sup>[18]</sup>。为了更加严格和保守地评价地表水中农药的潜在危害,在本次研究中认为当污染物的 RQ 值高于 0.1 时,即被认为是潜在的风险污染物。

本研究计算了阿特拉津、乙草胺、敌敌畏、扑草净和噁草酮 5 种检出率大于 30% 的农药的风险商(RQ),各流域风险商最高值列于表 4 中。结果显示,扑草净在各流域的风险商均低于 0.1;阿特拉津、乙草胺、敌敌畏和噁草酮的风险商在部分流域大于 0.1,为地表水中的潜在风险污染物。其中,阿特拉津在太湖流域、黑龙江流域和松花江流域具有潜在生态风险;乙草胺在松花江流域有潜在生态风险;噁草酮在长江流域、太湖流域、松花江流域和黑龙江流域有潜在生态风险;敌敌畏在长江流域、黄河流域和东江流域具有潜在生态风险,敌敌畏在黄河流域 C1 点风险商大于 1,具有高风险。

以上 4 种值得重视的农药中,阿特拉津在我国地表水中普遍检出,值得注意的是,阿特拉津在天然条件下能够降解为脱乙基阿特拉津和脱异丙基阿特拉津等有毒代谢物,任晋等<sup>[29]</sup>发现在阿特拉津污染区域的地下水中,脱乙基阿特拉津和脱异丙基阿特拉津的含量是母体浓度的 6~10 倍。阿特拉津还表现出了一定的持久性,Vonberg 等<sup>[30]</sup>发现,尽管在德国被禁用了 20 多年,地下水中仍能检测到阿特拉津及其代谢物残留。我国地表水环境质量标准(GB3838—2002)中针对集中供水水源水质规定了阿特拉津和敌敌畏的浓度限值,本次采样中所有采样点阿特拉津和敌敌畏浓度均未超标。但值得重视的是,这个标准的限值是针对人体健康的,目前我国尚没有针对水生生物保护或水生生态保护的标准。

表4 各流域地表水中农药的最大风险商(RQ)

Table 4 Maximum risk quotients of pesticides in surface water of eight river basin

流域 River basin	阿特拉津 Atrazine	乙草胺 Acetochlor	敌敌畏 Dichlorvos	扑草净 Prometryn	噁草酮 Oxadiazon
长江 Yangtze River	2.05E-02	5.14E-02	1.03E-01	7.68E-02	2.43E-01
太湖 Taihu Lake	1.30E-01	1.97E-02		9.47E-02	1.19E-01
黄河 Yellow River	4.46E-02		1.28		
松花江 Songhuajiang River	2.22E-01	2.00E-01		3.07E-02	2.29E-01
黑龙江 Heilongjiang River	1.14E-01	4.36E-02	6.75E-02	1.78E-02	4.08E-01
南水北调东线 East Route of south to north water transfer project	6.46E-02	1.05E-02		3.40E-02	8.75E-02
南水北调中线 Middle Route of south to north water transfer project	2.57E-03	4.03E-03	3.25E-02		
东江 Dongjiang River	1.04E-02		3.04E-01		

通讯作者简介:王东红(1968—),女,副研究员,主要研究天饮用水和地表水中持久性有机污染物的赋存形态和潜在风险污染物的筛查研究和风险评价。

#### 参考文献 (References):

- [1] Ecobichon D J. Pesticide use in developing countries [J]. *Toxicology*, 2001, 160(1): 27-33
- [2] Yue R S. The Stockholm Convention on implementing international action on certain persistent organic pollutants and the background of its negotiations [J]. *World Environment*, 2001(1): 24-28
- [3] Wong M, Leung A, Chan J, et al. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 740-752
- [4] Sharma D, Nagpal A, Pakade Y B, et al. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review [J]. *Talanta*, 2010, 82(4): 1077-1089
- [5] Sathiakumar N, MacLennan P A, Mandel J, et al. A review of epidemiologic studies of triazine herbicides and cancer [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2011, 41(s1): 1-34
- [6] Turque N, Palmier K, Le Mével S, et al. A rapid, physiologic protocol for testing transcriptional effects of thyroid-disrupting agents in premetamorphic *Xenopus* tadpoles [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005: 1588-1593
- [7] Krijt J, Pleskot R, Sanittrak J, et al. Experimental hepatic porphyria induced by oxadiazon in male mice and rats [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1992, 42(2): 180-187
- [8] 周慙, 石雷, 李取生, 等. 珠江河口水体有机磷农药的含量与季节变化 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(2): 312-318

- Zhou M, Shi L, Li Q S, et al. The concentration and seasonal variation of organophosphorus pesticide residues in the Pearl River estuary [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 312-318 (in Chinese)
- [9] 孟顺龙, 胡庚东, 瞿建宏, 等. 阿特拉津在水环境中的残留及其毒理效应研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(6): 64-68
- Meng S L, Hu G D, Qu J H, et al. Research progress on atrazine residue in water environment and its toxicological effects [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(6): 64-68 (in Chinese)
- [10] 王姗姗, 王颜红, 王万红, 等. 阿特拉津和乙草胺在玉米和土壤中残留动态研究 [J]. *土壤通报*, 2011, 42(5): 1231-1235
- [11] 杨清书, 麦碧娟, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2004, 25(2): 150-156
- Yang Q S, Mai B X, Fu J M, et al. Spatial and temporal distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface water from the Pearl River artery estuary [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(2): 150-156 (in Chinese)
- [12] 夏凡, 胡雄星, 韩中豪, 等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2): 11-15
- Xia F, Hu X X, Han Z C, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in surface water from the Huangpu River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(2): 11-15 (in Chinese)
- [13] 赵龙, 侯红, 郭平毅, 等. 海河干流及河口地区土壤中有机氯农药的分布特征 [J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 543-550
- Zhao L, Hou H, Guo Y P, et al. Distribution of organochlorine pesticides in soils in Haihe River and Haihe estuary area, China [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(2):

- 543-550 (in Chinese)
- [14] 严登华, 何岩, 王浩. 东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J]. 水处理信息报导, 2006(5): 53-54
- [15] 塔娜, 冯建芳, 孙成, 等. 太湖梅梁湾水体中阿特拉津的毛细管气相色谱法测定[J]. 环境污染与防治, 2006, 27(8): 634-636
- Ta N, Feng J F, Sun C, et al. Determination of atrazine in water of Taihu Meiliang Bay by capillary gas chromatography [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006, 27 (8): 634-636 (in Chinese)
- [16] Gao J J, Liu L H, Liu X R, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 223-229
- [17] Yuan L X, Qi S H, Wu X G, et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 181-187
- [18] 郭强, 田慧, 毛潇萱, 等. 珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35 (3): 1029-1034
- Guo Q, Tian H, Mao X X, et al. Ecological risk assessment of organophosphorus pesticides in aquatic ecosystems of Pearl River estuary [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 1029-1034 (in Chinese)
- [19] Gfrerer M, Wenzl T, Quan X, et al. Occurrence of triazines in surface and drinking water of Liaoning Province in Eastern China [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2002, 53(1): 217-228
- [20] 徐英江, 刘慧慧, 任传博, 等. 莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的分布特征[J]. 渔业科学进展, 2014, 35 (3): 34-39
- Xu Y J, Liu H H, Ren C B, et al. Distributions of the triazine herbicides in the surface seawater of Laizhou Bay [J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2014, 35(3): 34-39 (in Chinese)
- [21] 苏少泉. 我国东北地区除草剂使用及问题[J]. 农药, 2004, 43(2): 53-55
- Su S Q. The application, problem and novel herbicide in corn northeast China [J]. *Agrochemicals*, 2004, 43(2): 53-55 (in Chinese)
- [22] Xue N D, Xu X B, Jin Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting Reservoir [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(11):1594-1606.
- [23] 于志勇, 金芬, 李红岩, 等. 我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平[J]. 环境科学, 2014(5): 1694-1697
- Yu Z Y, Jin F, Li H Y, et al. Residual levels of acetochlor in source water and drinking water of China's major cities [J]. *Environmental Science*, 2014(5): 1694-1697 (in Chinese)
- [24] Shi Y, Burns M, Ritchie R J, et al. Probabilistic risk assessment of diuron and prometryn in the Gwydir River catchment, Australia, with the input of a novel bioassay based on algal growth [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106: 213-219
- [25] Papadakis E N, Tsaoulas A, Kotopoulou A, et al. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536: 793-802
- [26] Silva E, Daam M A, Cerejeira M J. Aquatic risk assessment of priority and other river basin specific pesticides in surface waters of Mediterranean river basins [J]. *Chemosphere*, 2015, 135: 394-402
- [27] 智昕, 牛军峰, 唐阵武, 等. 长江水系武汉段典型有机氯农药的生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 168-173
- Zhi X, Niu J F, Tang Z W, et al. Ecological risk assessment of typical organochlorine pesticides in water from the Wuhan reaches of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(1): 168-173 (in Chinese)
- [28] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(6): 577-588
- Zhao J L, Ying G G, Wei D B, et al. Ecological risk assessment methodology of toxic pollutants in surface water and sediments: A review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(6): 577-588 (in Chinese)
- [29] 任晋, 蒋可. 阿特拉津及其降解产物对张家口地区饮用水资源的影响[J]. 科学通报, 2002, 47(10): 748-762
- Ren J, Jiang K. Atrazine and its degradation products in surface and ground waters in Zhangjiakou District, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(10): 748-762 (in Chinese)
- [30] Vonberg D, Vanderborght J, Cremer N, et al. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany [J]. *Water Research*, 2014, 50: 294-306 ◆