

北京官厅水库中农药类内分泌干扰物分布和来源

薛南冬, 徐晓白*, 刘秀芬

(中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:研究了北京官厅水库中农药类内分泌干扰物污染水平、分布特点和来源。结果表明, 官厅水库及其支流水体受到农药类内分泌干扰物轻度污染。从农药在官厅水库中的分布推断, 官厅水库以及各支流周边地区及农田排水渠是水库中农药的重要来源。底泥中农药通过底泥孔隙向表面水扩散, 是表面水农药的1个污染源。由于水库周边较多的农业活动, 可能导致水中农药浓度提高。为了减少污染和水生生物对内分泌干扰物的暴露, 需要进行定期监测, 减少农药的使用和农事操作。

关键词:水环境; 农药类内分泌干扰物; 固相萃取; 气相色谱法; 官厅水库

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2081-06

Distribution and Sources of Endocrine-Disrupting Pesticides in Beijing Guanting Reservoir

XUE Nan-dong, XU Xiao-bai, LIU Xiu-fen

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Distribution and sources of endocrine-disrupting pesticides in Guanting reservoir were studied. The results show that pesticide values in a few sites are considerably high considering to being used as a drinking water source. The variation in concentration of pesticides among sites was expected to be caused from several pathways such as contaminants through the rivers and drainage of contaminated water from the surrounding agricultural fields. To reduce exposure to these endocrine-disrupting compounds, the abundant current use of the pesticides in the area and the river watersheds should be minimized and further measures need be taken for using as potable water supply.

Key words: aquatic environment; endocrine-disrupting pesticides; solid-phase extraction (SPE); gas chromatography; Guanting reservoir

官厅水库位于北京市西北约 90 km, 有 3 条入库河流: 桑干河、洋河、奶水河, 是北京市重要的供水源地之一。随着水库上游城市化进程的加快, 工业和城乡生活污水量及农田化肥农药使用量逐年增加, 处理水平较低的污水直接流入上游河道, 致使整个河网已基本被污染^[1,2]。因此, 自 1997 年官厅水库已经不能作为饮用水水源。由于官厅水库周边地区以及各支流流经的区域主要是以农业为主, 在这些地区, 自从上世纪 40 年代以来农化物质包括农药被广泛的使用以提高作物产量。因此, 由于过去农药使用后的残留或由于目前的农药使用, 一些农药成为官厅水库中重要的污染物。农药也能通过生化过程而浓缩, 而且在水中农药通常能够通过吸附在水中悬浮颗粒上而沉降到底泥, 底泥成为环境中农药的污染源^[3,4]。研究表明一些农药被证实是内分泌干扰物, 有些农药是潜在的或可能的内分泌干扰物。由于这些农药能导致生殖功能的干扰、致癌、发育不良等潜在的内分泌干扰作用^[5], 水体中痕量农药类内分泌干扰物而受到环境科学界以及公众的广泛

关注。

目前, 对官厅水库中持久性有机物 (POPs) 和有机氯农药已有研究和评价^[1,6], 关于官厅水库中农药类内分泌干扰物研究很少。对北京官厅水库中农药类内分泌干扰物分布和特征的调查研究对了解和评价水污染状况有重要意义^[7]。

1 材料与方法

1.1 样品收集

北京官厅水库, 9 个代表性采样点, 采样区域和采样点如图 1。采样点主要选择在工业废水、生活污水排放口或河流入口等。采集时间: 分别于 2003-09、2003-11、2004-05、2004-08。采样过程中用全球定位仪 (GPS) 确保前后采样点的一致。在每 1 采样点应用底泥采样器采集表层泥样 (约表层 10 cm), 除

收稿日期: 2004-11-01; 修订日期: 2005-11-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2003CB415005)

作者简介: 薛南冬 (1965~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机有毒污染物环境行为及其控制, E-mail: ndxue@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: xuxb@public.bta.net.cn

出卵石和小枝,混匀后装入干净玻璃器皿中,密封并保持在 -20°C 下备用.在相同地点取得表面水样品,装入干净玻璃瓶中,用聚四氟乙烯 (PTFE) 瓶盖盖好.

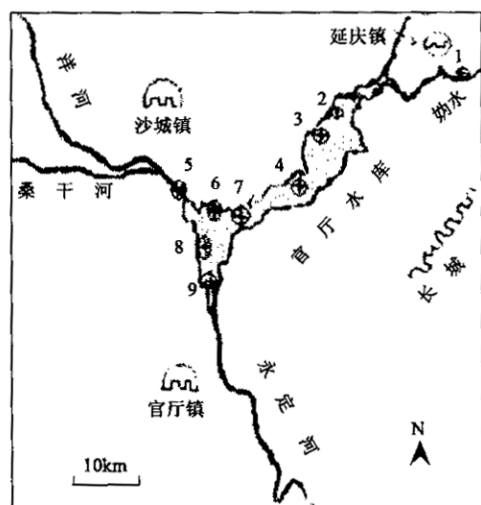


图 1 官厅水库采样点(图中 1~9 表示 9 个采样点)

Fig. 1 Sampling sites in GuanTing Reservoir (GTR) and its geographical location

各取样点水深 $1.2 \sim 8.5 \text{ m}$, 底泥样品含水量 $36.1\% \sim 71.5\%$, 有机质用烧失量 (LOI) 百分数表示, 含量 $3.98\% \sim 8.49\%$, 取样点 7 (位于水库坝前) 的底泥样品有机质含量最低. 底泥样品 pH 值 $7.91 \sim 8.52$, 平均 8.06 . 粘粒和泥粒含量 (%) 表明底泥样品结构特性, 取样点 9 的底泥样品中粘粒和泥粒含量最高 (87.9%). 也分析了水库中水样的基本理化性质. 水样的化学需氧量 (COD) $3.5 \sim 18.5 \text{ mg/L}$. 取样点 9 的水样中 COD 最高, 取样点 3 COD 最低.

1.2 试剂与材料

主要试剂: 色谱级乙腈 (ACN) 和甲醇、农残级丙酮、二氯甲烷 (DCM)、乙酸乙酯、正己烷、甲基特丁基醚 (MTBE)、无水硫酸钠、弗罗里土 (Florisil, $60 \sim 100$ 目). 实验所用超纯水是去离子水应用一个超纯水系统 (北京历元电子有限公司) 进一步纯化获得.

农药标准: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p, p' -DDT、 o, p' -DDT、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 α -氯丹、 γ -氯丹、七氯、七氯环氧化物、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、硫丹-I、硫丹-II、硫丹硫酸酯、甲氧 DDT、六氯苯和内标 (2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯) 等由百灵威化学试剂公司提供 (德国奥格斯堡 Dr. Ehenstorfer 公司生产), 氟乐灵、三氯杀螨醇、甲

草胺、乙草胺、异丙甲草胺、毒死蜱、除草醚、氯氟菊酯、速灭菊酯和溴氟菊酯等由国家农业部药检所和北京应天意标准样品有限公司提供 (天津农业环境保护研究所制). 标准农药纯度均大于 95% . 农药标准溶液 (溶于丙酮) 保存在 -20°C 冰箱中.

主要材料和仪器: Supelco 公司 (Bellefonte, PA, USA) 固相萃取装置 (VisiprepTM -DL) 和过滤装置, Oasis[®] HLB (6 cc, 500 mg) 固相萃取柱 (Waters Corp. Milford, MASS, USA). 底泥采样器 (Wildlife 供应公司, SAGINAW, Michigan, USA). 安捷伦 GC6890 气相色谱仪带 ^{63}Ni 微电子捕获检测器 (μ -ECD), 色谱柱为熔融石英毛细管柱 HP-5 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 安捷伦化学工作站; 安捷伦色谱-质谱 (GC/MS) 联用仪 (Agilent 6890/5973 型) 安捷伦化学工作站. 离心机 (4000 r/min , Q/1BL001-94)、超声发生器.

1.3 分析过程

水样运回实验室后 $1 \sim 2 \text{ d}$ 内进行分析, 在固相萃取前用 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 膜 (Millipore, Bedford, MA, USA) 真空过滤, 并获得悬浮颗粒物 (SPM) 样品. 经过滤的每个水样 (1.0 L) 添加内标 (IS) ($0.05 \mu\text{g/L}$), 然后用固相萃取小柱进行固相萃取, 用甲醇/MTBE ($10/90$) 洗脱. 浓缩定容后用 GC/ECD 或 GC/MSD 测定. 用超纯水 (添加内标) 作空白试验.

为了收集底泥孔隙水, 将底泥样品在 4°C 下离心, 上清液通过 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 膜去除悬浮颗粒物 (SPM), 加内标 ($0.05 \mu\text{g/L}$). 然后孔隙水 (300 mL) 进行固相萃取.

称取已经离心去除了孔隙水的底泥样品 20 g (湿重, 已另测定含水量) 于玻璃瓶中, 添加内标后, 分次加入 $2 \times 40 \text{ mL}$ 甲醇/乙腈 ($50/50$, 体积分数) 在超声池中超声 30 min . 离心后合并提取液, 并用刻度瓶量取所有提取液体积. 从中取 15 mL 稀释至 500 mL . 稀释液进行固相萃取, 然后经过浓缩定容后用 GC/ECD 或 GC/MSD 测定.

1.4 质量控制

所有数据取得要求有严格的质量控制过程. 对所有分析目标物 (包括内标), 水样分析中检测限 (limits of detection, LOD) 是 $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ ng/mL}$, 底泥样分析中 LOD 是 $3.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ ng/g}$. 在 3 个水平 (底泥为 $0.5, 5.0, 50 \text{ ng/g}$, 水为 $0.05, 0.1, 10 \text{ ng/L}$) 测定平均回收率 (MR, %) 和相对标准偏差 (RSD, %). 内标的平均回收率在水样和底泥样分别为 97% 和 92% . 水样和

底泥样各分析目标物回收率分别为 70%~103% 和 71%~103%;其相对标准偏差分别为 2.0%~7.0%和 4.0%~8.0%。该方法对所有分析目标物均有较满意的回收率和相对标准偏差。用气相色谱-质谱仪(GC/MS)证实样品中分析目标物。气相色谱-质谱仪使用弹性石英毛细管柱 HP-35ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。在选择离子模式(SIM),每 1 种化合物挑选 3 个特征离子,扫描质量范围 40~600,离子源温度为 230℃。

2 结果与讨论

2.1 官厅水库中水和底泥样品中农药残留水平

官厅水库中水和底泥样品中农药残留水平如表 1。在官厅水库水样品中总有机氯农药为 17.9~723 ng/L,平均为 220 ng/L,底泥样品中总有机氯农药

为 7.17~33.6 ng/g,平均为 10.3 ng/g,总有机氯农药残留水平比北京通惠河样品低^[8]。与中国沿海河口比较,水中总有机氯农药浓度较高,如九龙河河口^[9](115~414.7 ng/L,平均 191.5 ng/L),珠江河口^[10](4.44~635 ng/L,平均 88.31 ng/L),南部海域^[10](1.27~121.8 ng/L,平均 16.49 ng/L)。官厅水库底泥样品中 HCH 浓度范围为 0.24~11.1 ng/g,γ-HCH(林丹)为 0.001 3~0.22 ng/g(见表 1),均低于罗马尼亚海岸底泥中浓度^[11]和印度一些地区^[12,13]。底泥样品中 DDT 平均浓度比土耳其的一些沿海和河流(7~71 ng/g)、乌克兰沿海(黑海)和美国华盛顿特区(7~160 ng/g)都低^[12,14,15],而与日本的一些地区(2.5~12 ng/g)^[13]相近。氯丹(α-氯丹和 γ-氯丹)的浓度(0.046~0.52 ng/g)也比美国华盛顿特区(5~153 ng/g)^[15]低得多。

表 1 表面水、孔隙水、底泥中 31 种农药浓度范围、平均浓度和标准差¹⁾

农药	表面水/ng·L ⁻¹			孔隙水/ng·L ⁻¹			底泥/ng·g ⁻¹		
	浓度范围	平均浓度	标准差	浓度范围	平均浓度	标准差	浓度范围	平均浓度	标准差
氟乐灵	3.41~5.15	4.5	1.32	ND~83.6	44.0	27.2	0.120~1.01	0.127	0.311
α-六六六	1.32~17.8	7.62	3.57	2.20~66.4	24.8	22.6	0.056 2~0.159	0.149	0.030 4
六氯苯	1.43~27.3	12.4	8.82	12.2~58.5	18.9	13.0	0.055 2~0.494	0.146	0.115
β-六六六	12.3~60.5	31.1	15.6	12.6~79.8	45.6	20.6	1.53~5.99	1.73	1.43
林丹	ND~120	31.3	22.7	ND~13.7	1.32	11.5	0.001 32~0.140	0.104	0.035 8
三氯杀螨醇	ND~2.60	0.91	0.82	ND~28.5	4.00	8.42	ND~0.062 7	0.048 7	0.015 4
δ-六六六	0.39~4.62	1.24	0.73	ND~159	44.5	62.8	0.952~4.67	1.05	1.77
乙草胺	ND~1.50	0.55	0.41	ND~26.5	9.58	4.18	0.010~0.188	0.037 4	0.168
七氯	0.66~8.50	0.98	3.14	ND~50.8	7.2	25.4	0.007 2	0.016 3	0.030 8
甲草胺	ND~5.68	1.72	2.08	ND~41.2	9.1	13.0	ND~0.219	0.087 2	0.061 4
艾氏剂	1.05~32.4	13.0	8.05	13.2~798	48	130.8	0.172~1.30	0.472	0.429
异丙甲草胺	15.5~27.2	22.7	5.21	42.5~138	45.3	29.5	0.065 8~0.297	0.074 2	0.145
毒死蜱	0.30~1.89	1.50	0.44	1.90~8.77	3.3	2.81	0.052~0.165	0.065 9	0.060
环氧七氯	0.49~12.0	4.10	2.86	ND~12.9	5.12	3.45	0.010 8~0.232	0.078 2	0.103
γ-氯丹	0.53~30.8	7.26	12.9	ND~10.2	1.86	2.04	0.046 6~0.398	0.076 4	0.078 1
硫丹 I	0.07~13.8	1.48	11.9	5.05~38.3	16.6	7.03	0.015 1~0.058	0.038 5	0.012 7
α-氯丹	0.31~8.2	2.86	1.99	ND~34.9	17.8	7.82	ND~0.144	0.045 5	0.032 5
狄氏剂	ND~4.54	0.59	2.91	ND~12.9	8.52	4.04	17.2~219	0.048 7	0.040 8
p, p'-DDE	1.64~153	46.0	24.4	6.20~51.3	43.2	20.4	0.726~6.40	0.854	1.47
异狄氏剂	ND~14.1	6.03	4.34	ND~6.11	4.58	1.47	0.043 8~0.513	0.061 4	0.148
除草醚	ND~2.28	1.30	0.35	ND~8.28	3.33	2.75	0.009 4~0.042 5	0.018 5	0.009 5
硫丹 II	ND~12.2	0.67	2.24	ND~5.24	14.2	1.08	0.008 25~0.35	0.184	0.310
p, p'-DDD	ND~2.14	0.56	1.60	ND~6.89	3.19	1.95	ND~0.074 2	0.042 5	0.012 8
o, p'-DDT	4.14~161	35.2	29.1	ND~47.5	40.5	10.4	2.92~9.61	3.31	1.34
异狄氏醛	ND~5.00	1.45	0.71	6.6~24.5	18.6	6.61	0.036 6~0.147	0.068 4	0.038 4
硫丹硫酸酯	4.65~51.4	22.6	12.4	58.4~195	138	50.8	0.048 4~1.05	0.458	0.108
p, p'-DDT	ND~30.0	11.4	5.16	ND~577	42.8	166	0.525~1.18	1.09	0.201
甲氧 DDT	ND~21.6	4.07	3.65	ND~67.3	29.3	18.8	0.035 4~0.352	0.088 2	0.062 6
氯氰菊酯	ND~1.89	1.25	0.20	ND~8.87	3.18	2.94	ND~0.008 77	0.003 5	0.001 9
速灭菊酯	ND~3.22	2.30	0.58	ND~26.3	6.32	5.54	0.045 4~0.158	0.070 3	0.031 9
溴氰菊酯	ND~6.28	4.30	1.32	ND~54.2	31.8	14.5	0.078 6~0.301	0.081 4	0.108
∑OCPs ²⁾	29.6~795	253	179	235~2 320	576	589	7.17~33.6	10.3	7.64

1)ND 表示低于检测限; 2)OCPs 表示有机氯农药

DDE 和 DDD 是 DDT 在环境中的 2 种主要降解产物,尽管 DDT 从 1983 年起在我国已经禁止使用,但由于 DDT 在禁止以前曾大量使用,而且 DDT、DDE 和 DDD 的持久性和它们较高的 K_{oc} 值(土壤/底泥分配或吸附常数),因而 DDT、DDE 和 DDD 在底泥样品中经常能够被检测到.在底泥质量评价标准中,已有几种化合物确立了阈值^[16].如 DDE 在沿海底泥中的作用水平限(threshold effects level, TEL)是 2.1 ng/g, DDE 的可能作用水平(probable effects level, PEL)是 374 ng/g.官厅水库及其支流底泥样品中 p, p' -DDE 浓度水平(0.3~6.4 ng/g)介于 TEL 和 PEL 之间,这意味着有可能影响野生生物.官厅水库及其支流底泥样品中 DDT 浓度(包括 p, p' -DDT 和 o, p' -DDT)(2.5~12.2 ng/g)介于 TEL(1.2 ng/g)和 PEL(4.8 ng/g)之间,也有可能影响野生生物.但 p, p' -DDD 浓度在低于检测限到 0.012 ng/g 之间,低于 TEL(1.2 ng/g)和 PEL(7.8 ng/g)值.

在底泥中总 DDT(p, p' -DDE, p, p' -DDD, p, p' -DDT 和 o, p' -DDT 之和)浓度为 0.33~7.4 ng/g.在底泥样品中 γ -HCH 浓度为 0.0013~0.22 ng/g.其水平低于美国纽约州底泥质量标准^[17],该水平使野生生物免受由于水环境中持久性有机物的生物积累而产生的影响.官厅水库水中农药浓度(如表 1)一般低于国家表面水标准(有机氯农药不超过 500 ng/L)和生活用水标准(总农药 500 ng/L 和单一农药不超过 100 ng/L).

在所有官厅水库的底泥样品中异丙甲草胺、溴氰菊酯、氟乐灵、除草醚、乙草胺的检出率为 100%.在官厅水库的表面水样品中这几种农药的检出率为:异丙甲草胺(25%),溴氰菊酯(30%),氟乐灵(75%),除草醚(50%),乙草胺(50%).这些农药在官厅水库水和底泥样品中高的检出率反映了官厅水库及其支流附近地区大量的使用.在官厅水库水样中异丙甲草胺、氟乐灵、除草醚、甲草胺、乙草胺和毒死蜱的总浓度范围为 19.2~42.7 ng/L,平均值为 29.7 ng/L,在底泥样品中范围为 0.568~2.93 ng/g,平均值为 1.59 ng/g.在巴西 Northeastern Pantanal 盆地^[18]水样中总浓度范围为 31~56 ng/L,平均值为 55 ng/L,但在底泥样品中低于检测限.显然,表面水中农药水平明显高于官厅水库,而底泥中农药水平低于官厅水库.

氯氰菊酯、溴氰菊酯和速灭菊酯属拟除虫菊酯类是近 20a 来广泛使用的杀虫剂.拟除虫菊酯类化

合物具有高的亲脂性,且在水环境中容易被底泥吸附^[19].在官厅水库水和底泥样品中常常被检出,也反映了官厅水库及其支流附近地区大量的使用.在氯氰菊酯、溴氰菊酯和速灭菊酯 3 种杀虫剂中,溴氰菊酯在官厅水库中浓度最高,而氯氰菊酯在官厅水库样品中检出率最高.

官厅水库表面水样品中农药残留浓度(ng/L)与美国国家环保局(EPA)对水生生物淡水环境质量标准和中国饮用水源环境质量标准进行比较(见表 2).官厅水库表面水中农药浓度一般远低于美国国家环保局(EPA)对水生生物淡水环境质量标准和中国饮用水源环境质量标准,但 DDT(46.6 ng/L)、氯丹(10.1 ng/L)、环氧七氯(4.1 ng/L)高于美国 EPA 关于能导致水生生物慢性危害的淡水环境质量标准 DDT(1 ng/L)、氯丹(4.3 ng/L)、环氧七氯(3.8 ng/L).结果表明官厅水库及其支流表面水受到一些农药的轻度污染.尽管一些农药在水体中浓度较低甚至在痕量水平,但由于一些农药具有内分泌干扰作用和生物积累作用,所以有必要对水体中农药进行经常监测,防止农药对环境的危害.

尽管许多农药(例如阿特拉津,2,4-D,二嗪农,马拉松)经常在官厅水库附近地区使用,它们也被证明属于内分泌干扰物^[5,22~24],在本检测研究中由于分析的限制没有被包括在内.因此为了评价官厅水库库区内内分泌干扰类农药的污染状况,能够扫描较多内分泌干扰类农药的分析监测方法需要进一步研究和开发.

2.2 官厅水库中农药分布

底泥是表面水中农药的一个潜在来源.一种有害物质在底泥-水之间的分配对制订底泥质量标准有重要意义^[25].因此有必要了解农药在底泥和水之间量的关系.为了预料底泥-表面水之间的分配程度以便估计农药在环境中的分布和归趋,水与底泥之间,水与孔隙水之间的数量比例需要计算.能够推导出底泥-水之间的分配系数(K_{sw}):

$$K_{sw} = C_s / C_w$$

式中 C_s 为在底泥中的量, C_w 为在水中的量.

因此,通过 C_s 和 C_w 计算出官厅水库中每一种农药的 K_{sw} .计算结果显示, K_{sw} 值随不同的农药和不同的采样点而变化.一些农药的 K_{sw} 较大如 δ -HCH(847)和硫丹 II(275),有些农药的 K_{sw} 较小如氯氰菊酯(2.8),异丙甲草胺(3.3)和 γ -HCH(3.3).底泥-水之间的分配系数 K_{sw} 值的大小与农药的理化性质(如辛醇-水分配系数 K_{ow})、取样点底泥中的

表2 官厅水库表面水样品中农药残留浓度与 EPA 对水生生物淡水环境质量和中国饮用水源环境质量的比较/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Comparison of concentrations of pesticides in surface water from GTR with levels in EPA freshwater quality criteria for aquatic organisms and Chinese environmental quality standards for potable

农药	water supply sources / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		
	EPA 淡水质量标准 (水生生物) ^[20]		中国饮用 水源环境 质量标 准 ^[21]
	急性 标准 ¹⁾	慢性 标准 ²⁾	
六氯苯	6 000	3 680	50 000
林丹	2 000	80	2 000
七氯	520	3.8	
毒死蜱	83	41	
七氯环氧化物	520	3.8	200
氯丹	2 400	4.3	
硫丹-I	220	6.5	
狄氏剂	359.5	65.1	
异狄氏剂	190	61	
硫丹-II	220	6.5	
DDT	1 100	1	1 000
甲氧 DDT		30	
溴氰菊酯			20 000

1)急性标准是指能导致水生生物慢性危害的淡水环境质量标准即淡水生物在短时期(一般为1 h)暴露而没有有害作用的最高浓度;2)慢性标准即指低于95%试验生物有慢性毒性的农药浓度

有机质含量(f_{oc})等因素有关。 K_{sw} 值大小与 K_{ow} 值和 f_{oc} 有显著正相关^[1]。

在每一水样品中至少有4种农药残留被检出。在所有取样点,无论在表面水、孔隙水还是底泥中,艾氏剂、六氯苯、 α -HCH、 β -HCH 和氟乐灵几乎都能被检出。在水样品中艾氏剂残留范围为2.65~34.4 ng/L ,六氯苯4.43~27.3 ng/L , α -HCH 为1.22~47.4 ng/L , β -HCH 为9.33~60.5 ng/L ,氟乐灵为3.41~25.2 ng/L 。表明水库普遍受到艾氏剂、六氯苯、 α -HCH、 β -HCH 和氟乐灵的污染。除在取样点5外,七氯、 γ -HCH 和氯氰菊酯在大多取样点的水样品中都低于检测限。表面水中的农药浓度与同一取样点的底泥中农药浓度相关($r=0.755$, $n=32$)。与表面水一样,底泥中的农药残留也是在取样点1、取样点5、取样点8和取样点9高于其它取样点。在31种农药中,有27种在取样点1和取样点5中被检出。在底泥中有高浓度 β -HCH (1.3 ng/g), δ -HCH (2.5 ng/g) 和 o, p' -DDT (3.5 ng/g)。底泥中所有被检测农药总浓度在4.2~36.8 ng/g 范围,平均12.5 ng/g 。在所有取样点中,取样点1、取样点5、取样点8和取样点9的底泥中有较高的农药浓度。考虑到在取样点1、取样点5、取样点8和取样点9的

底泥中有较高的有机质含量(LOI,%)和粘粒含量(%),可以得出底泥中的农药浓度与有机质含量和粘粒含量等因子相关。特别是有机质,由于它影响微生物的活性和种类,因此对农药的积累、富集和降解有重要影响。

2.3 官厅水库中农药来源

上游支流及农田排水渠是水库中农药的重要来源。农药污染也可能来源于水库周边地区以及沿各支流的工厂的废水排放。底泥中农药通过底泥孔隙向表面水扩散^[26],底泥是水库中农药的一个污染源。微生物生长的季节变化也影响底泥中农药的形态从而影响农药向表面水扩散。

由于水库周边农业活动,可能使得水和底泥中农药浓度相对较高,一方面,在现代农业中一些农药被广泛使用;另一方面,农事作业促进了底泥中农药通过孔隙向表面水层扩散。

DDT 残留水平比 DDE 相对较低表明没有新近的 DDT 污染源。底泥中 DDT 可能主要来源于 DDT 在土壤等农业资源中风化过程。

艾氏剂在官厅水库样品中有高检出率(在底泥样品中检出率100%,在表面水样品中检出率80%),这表明艾氏剂污染在官厅水库较普遍。在许多样品中检测出林丹(r -HCH)很可能与过去附近农田使用 HCH 类农药有关。在官厅水库水和底泥中频繁检出异丙甲草胺、溴氰菊酯、氟乐灵、除草醚和乙草胺等农药,反映了这些农药在水库及其支流周边地区大量使用。

在所有样品中,在2004-05-22于取样点5(位于8号桥附近)所取样品,底泥中农药浓度达最高(35 ng/g),表明8号桥附近水域是受农药污染最强。

3 结论

官厅水库及其支流水体受到轻度农药污染。考虑到农药的内分泌干扰作用和对健康的慢性作用,有几个取样点的农药残留值是相当高的。从农药在官厅水库各取样点的分布可以推断官厅水库中农药污染的重要来源是官厅水库以及各支流的周边地区的农田排水。底泥中农药通过底泥孔隙向表面水扩散,底泥是表面水中农药的一个重要来源。由于水库周边较多的农业活动,可能导致水中农药浓度提高。为了减少库区农药污染和水生生物对内分泌干扰物的暴露,需要提高环境保护措施并进行定期的监测,同时需要减少这一地区农药的使用和库区的农事操作。

致谢:谢谢安捷伦公司曹喆工程师对样品的质谱分析.

参考文献:

- [1] Xue N D, Zhang D R, Xu X B. Organochlorinated pesticide multi-residues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir[J]. *Water Res.*, 2006, **40**(2):183~194.
- [2] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Transport and fate of organochlorine pesticides in River Wuchuan, Southeast China [J]. *J. Environ. Monit.*, 2002a, **4**(3):435~441.
- [3] Khan M A Q. *Pesticides in Aquatic Environment*[M]. New York: Plenum Press, 1977.
- [4] Chau A S Y, Afgan B K. Analysis of pesticides in water, Vol. 1: Significance, principles, techniques and chemistry of pesticides. Vol. 2: Chlorine and Phosphorus-Containing Pesticides[M]. Boca Raton, FL: CRC Press Inc, 1982, 91~238.
- [5] Xue N D, Wang H B, Xu X B. Progress in study on endocrine disrupting pesticides (EDPs) in aquatic environment [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, **50**(20):2257~2266.
- [6] 康跃惠,刘培斌,王子健,等. 北京官厅水库—永定河水系水体中持久性有机氯农药污染[J]. *湖泊科学*, 2003, **15**(2):125~132.
- [7] Doong R A, Sun Y C, Liao P L, *et al.* Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**:237~246.
- [8] Zhang Z, Huang J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environ. Pollut.*, 2004, **130**:249~261.
- [9] Zhang Z L, Hong H S, Wang X H, *et al.* Determination and load of Organophosphorus and Organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China[J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, **45** (1~12):397~402.
- [10] Zhang Z L, Dai M H, Hong H S, *et al.* Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea[J]. *J. Environ. Monit.*, 2002, **4**(6):922~928.
- [11] Fillmann G, Readman J W, Tolosa I, *et al.* Persistent organochlorine residues in sediments from Black Sea[J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, **44**:122~133.
- [12] Sarkar A, Sen Gupta R. Pesticide residues in sediments from the west coast of India[J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 1991, **22**:42~45.
- [13] Iwata H, Tanabe S, Sakai N. Geographical distributions of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from low latitudes[J]. *Environ. Pollut.*, 1994, **85**:15~33.
- [14] Bakan G, Kaya S, Ozkoc H B. Certain organic pollutant levels in surface sediment of the mid Black Sea coast of Turkey[A]. Turkey: MEDCOAST '99, Antalya, 1999, 455~464.
- [15] Wade T L, Velinsky D J, Reinharz E, *et al.* Tidal river sediments in the Washington, DC area. II. Distribution and sources of organic contaminants [J]. *Estuaries*, 1994, **27**:321~333.
- [16] FDEP (Florida Department of Environmental Protection). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters, Volume I - Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines[A]. British Columbia: prepared by MacDonald Environmental Sciences, Ltd. Ladysmith, 1994.
- [17] Mac Doanld D D. A review of environmental quality criteria and guidelines for priority substances in the Fraser River basin[M]. Canada: Mac Donald Environmental Science Limited, Environmental Conservation Branch, 1994.
- [18] Laabs V, Amelung W, Pinto A A, *et al.* Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil[J]. *J. Environ. Qual.*, 2002, **31**(5):1636~1648.
- [19] USEPA, Environmental Fate and Effects Division Office of Pesticide Programs (OPPs). Sediment Toxicity and Fate of Synthetic Pyrethroids. Review of studies on partitioning, toxicity, and bioavailability of synthetic pyrethroids in sediments [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency. 1999.
- [20] Nowell L H, Resek E A. National standards and guidelines for pesticides in water, sediment, and aquatic organisms: application to water-quality assessments [J]. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, **140**:155~164.
- [21] GB3838-2002, 表面水环境质量标准[S].
- [22] Crain D, Guillelte L. Reptiles as models of contaminant-induced endocrine disruption[J]. *Animal Reproduct. Sci.*, 1998, **53** (1~4):78~86.
- [23] Laura B, Maxwell, Dutta H M. Diazinon-induced endocrine disruption in bluegill sunfish, *Lepomis Macrochirus* [J]. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2005, **60**:21~27.
- [24] Dutta H M, Adihikai S, Singh N K, *et al.* Histopathological changes induced by malathion in the liver of a freshwater catfish, *Heteropneustis fossilis*[J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993, **51**:895~900.
- [25] Frank A, Gobas P C, Maclean L G. Sediment-water distribution of organic contaminants in aquatic ecosystems: The role of organic carbon mineralization [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 735~741.
- [26] Larsson P F, Gadbois D F, Johnson C. Observations on the distribution of PCBs in the deepwater sediments of the Gulf Marine[J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 1985, **16**:439~442.