ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)　ENVIRONMENTAL SCIENCE　第35卷　第4期
2014年4月15日

目　次

第 35 卷第 4 期
2014 年 4 月

环　境　科　学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol. 35, No. 4
Apr., 2014

太子河流域莠去津的空间分布及风险评价

郑磊[1,2], 张依章[2*], 张远[2], 朱鲁生[1], 王志强[3]

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 泰安　271018; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 流域水生态保护技术研究室, 北京　100012; 3. 河海大学环境学院, 南京　210098)

摘要: 应用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS), 分析了莠去津(atrazine, AT)在太子河流域地表水、悬浮物和地下水中的含量水平, 以及 AT 在该流域水体环境中的分布特征与环境行为, 并对地表水中的 AT 污染程度进行了初步评价. 结果表明, 太子河流域地表水中 ρ(AT) 为 0 ~ 734.0 $ng \cdot L^{-1}$, 悬浮物中 ω(AT) 为 0 ~ 1 496.6 $ng \cdot g^{-1}$, 地下水中 ρ(AT) 为 30.0 ~ 245.0 $ng \cdot L^{-1}$, 其算术平均值分别为 335.3 $ng \cdot L^{-1}$、382.9 $ng \cdot L^{-1}$ 和 104.4 $ng \cdot L^{-1}$. AT 在太子河流域地表水中水相-悬浮物相的有机碳标准分配系数($\lg k_{oc}$)介于 3.50 ~ 4.14, 表明悬浮物的吸附是水体中 AT 迁移的一个重要途径. AT 在太子河流域地表水体中(水相和悬浮物相)的通量介于 1.5 ~ 184.7 $mg \cdot s^{-1}$ 之间, 最高值出现在中游地区. 风险评价结果显示, 地表水中 AT 的生态风险很小, 95% 以上的物种能够得以保护, 但太子河流域地表水中 AT 的残留水平可能具有一定的潜在危害.

关键词: 太子河; 莠去津; 通量; 分配系数; 风险评价

中图分类号: X522; X820.4　**文献标识码**: A　**文章编号**: 0250-3301(2014)04-1263-08　**DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.04.008

Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China

ZHENG Lei[1,2], ZHANG Yi-zhang[2], ZHANG Yuan[2], ZHU Lu-sheng[1], WANG Zhi-qiang[3]

(1. College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, and Laboratory of Riverine Ecological Conservation and Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Atrazine (AT) has been detected in surface water and groundwater in many countries and regions around the world. Concentrations of AT in surface water, suspended particulate matter (SPM) and groundwater samples collected from the Taizi River basin, in northeast China, were analyzed using a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) in order to clarify their spatial distribution and environmental behavior, and to assess their potential ecological risk. Concentrations of AT varied from 0-734.0 $ng \cdot L^{-1}$ for surface water, 0-1 493.6 $ng \cdot g^{-1}$ for SPM and 30.0-245.0 $ng \cdot L^{-1}$ for groundwater, with averages of 335.3 $ng \cdot L^{-1}$, 382.9 $ng \cdot L^{-1}$, and 104.4 $ng \cdot L^{-1}$, respectively. The logarithm in situ SPM-water partition coefficients ($\lg k_{oc}$) of AT were in the range of 3.50-4.14 indicating that adsorption of AT from the aqueous phase to SPM plays an important role in dissipating AT in surface water. Fluxes of AT in surface water ranged from 1.5-184.7 $mg \cdot s^{-1}$ in the basin, calculated based on the measured flow velocity and concentrations in surface water and SPM. The maximum value of AT flux was found in the middle stream of the Taizi River (S7). The risk assessment suggested that the ecological risk of AT in surface water was low, with more than 95% of the species protected from risk in the Taizi River basin. However, the residue levels of AT in surface water of the Taizi River basin may cause potential environmental risks.

Key words: Taizi River; atrazine; fluxes; partition coefficient; risk assessment

莠去津(atrazine, AT)又名阿特拉津, 化学名为 2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1,3,5-三氮苯, 是目前国内外广泛使用的三氮苯类除草剂[1], 可防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草, 对某些多年生杂草也有一定的抑制作用[2,3]. 由于 AT 残效期较长、水溶性较大, 所以易被雨水、灌溉水淋溶到较深层土壤, 或随地表径流进入河流、湖泊, 对地下水和地表水造成污染, 甚至可以在雨水中检测到 AT[4]. 自 20 世纪 80 年代中期我国开始生产 AT, 用量逐年增加, 现在的年使用量超过2 000 t, 主要用于华北和东北地区玉米田的杂草防除[5]. 到目前为止, 在东北地区 AT 及其混合剂仍在大量使用[6]. 随着 AT 越来越多的使用, 因 AT 造成的作物受损事故频繁发生, 造成了很大的经济损失. 1997 年 6 月上旬, 辽宁省昌图县发生一起全国特大的 AT 污染事件, 污染面积达 2 800 hm^2, 直接经济损失4 000多万元[7]. 同年在东辽河南侧辽河二级支流的条子河流域也发生了 AT 的事故排放, 造成下游广大稻田颗粒无收[8].

与此同时, 长期暴露于一定浓度的 AT 中, 人的

收稿日期: 2013-08-29; **修订日期**: 2013-10-23
基金项目: 国家自然科学基金项目(41203081); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(GYK1291101); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07501001-02)
作者简介: 郑磊(1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为流域水生态过程, E-mail: zhenglei069@126.com
* 通讯联系人, E-mail: zhangyz@craes.org.cn

免疫系统、淋巴系统、生殖系统和内分泌系统都会受到影响,有可能产生畸形、诱导有机体突变[9]. Sanderson 等[10]研究发现 AT 等三氮苯类除草剂能使人体内 CYP19 酶的活性升高,干扰人体内分泌平衡. 另有研究报道,AT 可能对人体具有致癌性,女性长期接触 AT 会导致乳腺癌和卵巢癌的发生[11]. 同时 AT 也可能造成人类心血管系统发生问题和再生繁殖困难[12]. 因此,AT 被列为内分泌干扰物名单,受到欧美大部分国家和政府的监控[13]. 美国 EPA 规定饮用水中的 AT 不可超过3 000 $ng\cdot L^{-1}$,欧共体规定为 100 $ng\cdot L^{-1}$[14]. 我国则规定 AT 在生活饮用水中的标准为2 000 $ng\cdot L^{-1}$,在地表水中的标准为3 000 $ng\cdot L^{-1}$[15]. 目前国内外已经对一些区域中 AT 的环境影响和生态风险进行了一定研究,但是对太子河流域水体中 AT 的污染调查鲜见报道. 本研究对太子河流域水体中 AT 的污染状况进行调查,在此基础上讨论了 AT 在水体中的环境行为与风险评价,以期为该区域水环境综合管理提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　区域背景

辽河流域是我国主要流域之一,“九五”以来被纳入了国家重点治理的“三河三湖”之一. 该流域在辽宁省境内是经济较为发达的工业集聚区、都市密集区与商品粮基地,区域人口 3 300多万,占全省的 76.5%[16,17]. 太子河是辽河流域主要河流之一,发源于抚顺新宾县红石砬子,全长 413 km,流域面积 13 880 km^2,主要支流有细河、柳濠河、北沙河、南沙河、运粮河、海城河等 9 条[18,19]. 该流域地势东高西低,东部为低山丘陵地区,西部为辽河冲积平原,地势平坦低洼,流域内山地占 69%,丘陵占 6.1%,平原占 24.9%,多年平均气温在 5 ~ 9℃之间,多年平均相对湿度在 70%左右,多年平均蒸发量为1 100 ~ 1 600 mm,多年平均降水量为 900 mm[20,21]. 同时该流域也是辽宁省重要的产粮区,种植作物主要有玉米、水稻、小麦、高粱等,其中玉米是辽宁省最主要的粮食作物,播种面积 142.2 万 hm^2,占农作物播种面积的 39.2%[22]. 太子河属受控河流,上游建有观音阁水库,是本溪等城市的饮用水源地;中游建有参窝水库,为工业用水和灌溉用水,在本溪和辽阳段有近 10 个橡胶坝调节水量[23]. 近年来,随着流域内经济快速发展,水资源过度开发利用与水污染严重的双重影响,太子河的生态系统遭到严重破坏[24~26]. 与此同时,王丽等[27]研究了辽河、浑河、太子河和大辽河水体中灭草松的污染情况,辽河流域农业的污染已经引起高度重视.

1.2　样品采集

2012 年 9 月,在太子河流域干流、支流(见图 1)共采集了 20 个水样,其中地表水样 12 个(编号 S1 ~ S12),地下水样 8 个(编号 G1 ~ G8). 地表水采集表层水样(距离水面 0.5 m),在地表水采样点附近,使用地下水采集器采集井水(井深 5.4 ~ 70.0 m). 采集的地表水样在 24 h 内经玻璃纤维滤膜(0.47 μm)过滤,过滤后的滤膜(共 12 个)用铝箔纸包裹保存于 -4℃冰箱内,过滤后的水样用 SPE(固相萃取)柱进行富集,待进一步处理. 另外,取一定量水样,过滤得到悬浮物样品后,先把滤膜冷冻干燥,称质量后加 1 $mol\cdot L^{-1}$的盐酸浸湿滤膜,然后放入浓盐酸中反应 24 h,除去碳酸盐,调节 pH 为中性,再次干燥,最后使用元素分析仪(Vario Macro Elementar)测定有机碳.

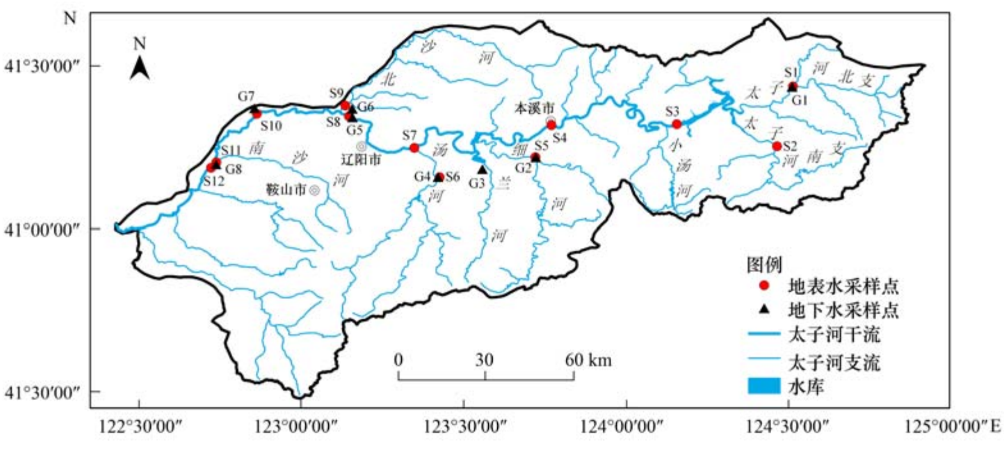

图 1　太子河流域采样点位置示意

Fig. 1　Map of the Taizi River basin showing the sampling sites

1.3　试验材料

atrazine（AT，CAS No. 102029-43-6）购自中国农业科学院；替代物指示物 Di-2-ethylhexyl phthalate d_4（CAS No. 93952-11-5）购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH Inc（德国）；内标 Phenanthrene-d_{10}（CAS No. 1517-22-2）购自 AccuStandard，Inc（美国）. 丙酮和正己烷均为色谱纯，购自 G. T. Baker 公司（美国）. SPE（固相萃取）柱（C-18，500 mg/6 mL）购自 Supelco 公司（美国）. 所有的玻璃容器使用前在 450℃下焙烧 4 h，然后用丙酮清洗.

1.4　样品的预处理

1.4.1　水样预处理

过滤的水样加入 Di-2-ethylhexyl phthalate d_4 后，以约 5 mL·min^{-1}的流速通过使用 5 mL 甲醇、5 mL超纯水活化过的 SPE 柱. 用 5 mL 甲醇/水混合溶液清洗 SPE 柱上的部分杂质，负载目标化合物的 SPE 柱在 −40 kPa 条件下干燥 1 h. 干燥后的 SPE 柱依次使用 6 mL 体积比为 1∶1 的正己烷/二氯甲烷混合溶液和 6 mL 体积比为 1∶1 的二氯甲烷/丙酮混合溶液进行洗脱，淋洗液合并收集于玻璃试管中并使用高纯氮气吹至近干，再使用正己烷定容到 0.5 mL，添加一定量的内标物 Phenanthrene-d_{10}，最终使其浓度维持在 0.5 μg·mL^{-1}.

1.4.2　悬浮物预处理

冷冻干燥过的玻璃纤维滤膜称质量后，放入使用 10 mL 甲醇和超纯水清洗过的 50 mL 玻璃锥形瓶中，加入 20 mL 的二氯甲烷超声（320 W）提取 20 min，重复 3 次. 将提取液放入 100 mL 的茄型瓶中旋转蒸发至 0.5 mL 左右；再将溶液转移至玻璃刻度试管中，然后用正己烷（少量）清洗茄形瓶多次，将清洗液转移至玻璃刻度试管中. 最后使用高纯氮气吹至近干，使用正己烷定容至 0.5 mL 后加入内标物 Phenanthrene-d_{10}.

1.5　样品分析

样品使用气相色谱质谱联用仪（Agilent GC 6890 coupled with Agilent MS 5975，美国）进行分析. 色谱条件：毛细管色谱柱 HP-5MS（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm），进样口温度 230℃，柱温采用程序升温，初始温度 80℃，保持 1 min 后以 20℃·min^{-1}升温至 250℃，恒温 0 min，再以 5℃·min^{-1}升温至 275℃，保持 10 min. 载气为高纯氦气（> 99.999%），流量 1 mL·min^{-1}，不分流进样，进样量 1 μL. 质谱条件：接口温度 310℃，EI 离子源，电子能量 70 eV，离子源温度 230℃，四级杆温度 150℃，电子倍增器电压 1 700 V. 定性分析使用全扫描模式，扫描离子（m/z）范围为 50 ~ 500，定量分析使用选择离子扫描测定，内标法定量，其中 AT 的特征离子（m/z）为 200、215、58 和 173.

1.6　AT 的生态风险评价方法

物种敏感度分布（species sensitivity distributions，SSD）方法应用于风险评估已经成为国际上的研究热点之一. 与传统的评价因子法相比，SSD 方法是一种具有更高置信度的统计学外推方法[3].

SSD 模型通常使用对数-逻辑斯蒂分布模型，该模型可以较好地拟合物种敏感度数据，这种分布函数表达式为：

$$Y = \frac{1}{1 + \exp[(\alpha - X)/\beta]} \tag{1}$$

式中，Y 为累计概率，X 为毒性数据的对数变换值，α 和 β 分别为对数-逻辑斯蒂分布函数参数[28].

1.7　质量保证与质量控制（QA/QC）

以 5 个不同浓度的 AT 标准溶液（20 ~ 2 000 ng·L^{-1}）作标准曲线，其线性相关系数 $R > 0.999$. 在 1 L 高纯水中，加入 AT 200 ng，平行 3 个样品，平均回收率为 90.3%，相对标准偏差为 7.3%. 此外，水样和悬浮物样的基质加标回收率分别为 85.7%、83.4%，相对标准偏差为 7.6%、8.2%. 所有的样品分析测试均实行质量保证和质量控制，每 10 个样品，加入溶剂空白和过程空白分析，并在固相萃取前加入回收率指示物，用于监测样品的预处理以及仪器分析过程的影响；在进入仪器分析之前加入色谱定量内标消除仪器响应的波动. 该研究中方法检出限是通过用 AT 最低检出浓度的 3 倍信噪比计算而得，结果为 7.23 ng·L^{-1}，定量限是通过用最低检出浓度的 10 倍信噪比计算得到，结果为 24.10 ng·L^{-1}，回收率指示物的回收率介于 74% ~ 113%.

2　结果与讨论

2.1　太子河流域地表水中 AT 的分布

太子河流域地表水中 ρ（AT）见图 2. 在所检测的 12 个地表水样品中，AT 的检出率为 100%，表明 AT 在太子河流域地表水中普遍存在. 在该流域地表水中 ρ（AT）范围为 0 ~ 734.0 ng·L^{-1}，其算术平均值为 335.3 ng·L^{-1}，上游与下游地表水中 ρ（AT）低于其在中游地表水中 ρ（AT），其算术平均值分别为 216.7、303.3 和 410.6 ng·L^{-1}. 上游、中游与下游地表水 ρ（AT）均低于 GB 3838-2002《地表水环境质

量标准》中3 000.0 ng·L^{-1}的限值. 同文献相比,低于美国中西部地区爱荷华州在地表水及农业区附近的河流[ρ(AT)分别为42 000 ng·L^{-1}、102 000 ng·L^{-1}][29],与Gfrerer等[30]测定的辽河地表水ρ(AT) 80~1 600 ng·L^{-1}、塔娜等[31]测定的太湖梅梁湾水域ρ(AT) 21.3~613.9 ng·L^{-1}和Solomon等[32]测定的美国中西部水库中ρ(AT) 50~11 900 ng·L^{-1}处于同等水平,说明太子河流域处于低污染区.

从分布情况来看,ρ(AT)呈现非均一性的特点. 在上游ρ(AT)较低,这可能是因为上游山区土地利用类型以林地为主,AT使用量少,从而源头水受污染比较小;在中游ρ(AT)呈现升高的趋势,在太子河干流S7采样点达到最大值,ρ(AT)达734.0 ng·L^{-1},从太子河上游及中游部分采样点ρ(AT)来看,对其有一定的影响,但是贡献较小,说明近期存在AT的输入,具体来源有待进一步研究;在下游ρ(AT)逐渐的降低,说明AT在从中游到下游迁移的过程中可能存在一定的降解,或者是被悬浮物、沉积物吸附,由水相转移到固相,从而导致ρ(AT)的降低.

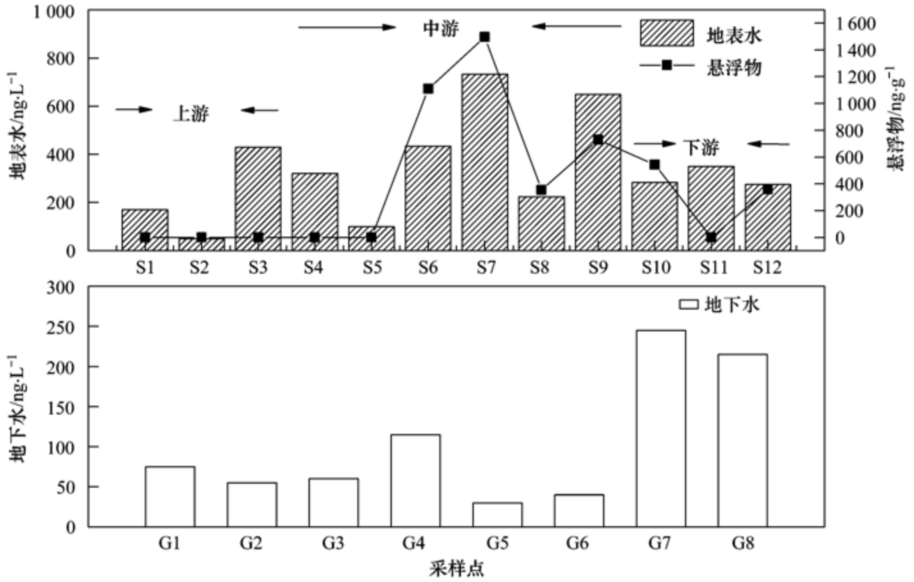

图2 太子河流域AT含量的空间分布

Fig. 2 Concentration of AT in Taizi River basin

2.2 太子河流域悬浮物中AT的分布

由图2可见,在太子河流域悬浮物中ω(AT)呈现先增高后降低的现象. 在该流域上游、中游与下游所检测的12个悬浮物中,AT的检出率为50%,ω(AT)分别为0、0~1 496.6、0~545.0 ng·g^{-1},算术平均值分别为0、615.2和301.3 ng·g^{-1}. 上游悬浮物中ω(AT)较低,低于检测限;中游悬浮物中ω(AT)呈增大的现象,可能是因为水体中ρ(AT)高,从而分配到悬浮物中的AT较多所致;与中游相比,下游悬浮物中ω(AT)逐渐降低.

2.3 太子河流域地下水中AT的分布

由图2可见,在太子河流域所检测的8个地下水样品中,AT的检出率为100%,这说明AT在太子河流域地下水中普遍存在. 上游、中游和下游地下水中ρ(AT)分别为75.0、30.0~115.0和215.0~245.0 ng·L^{-1},算术平均值分别为75.0、60.0和230.0 ng·L^{-1},均低于GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中2 000.0 ng·L^{-1}的限值,同样低于地表水中ρ(AT). 与文献相比,低于叶常明等[33]测定的白洋淀地区地下水中ρ(AT) 400~3 290 ng·L^{-1}与Ritter等[34]测定的美国Big Springs的地下水ρ(AT) 2 500~10 000 ng·L^{-1},与Chapman等[35]测定的英国农业区地下水ρ(AT)200~500 ng·L^{-1}相当.

在上游与中游地下水采样点中AT的含量基本上持平,但是在下游G7和G8采样点处,AT的含量明显上升($n=8$, $P<0.05$). 主要原因可能是太子河下游平原玉米等作物种植面积较大,AT使用量大、频次高,未完全被靶标生物吸收的AT随着地表径流而渗入地表层以下,从而污染了地下水. 弓爱君等[36]研究发现AT在降雨或农灌时,易于在土壤中向下迁移而进入地下水,从而造成地下水污染.

2.4 AT在太子河流域水相-悬浮物相间的分配关系

有研究发现[37,38],AT在固相和液相之间的分配与土壤有机碳含量极显著正相关,超过80% AT

吸附参数的空间差异可由土壤有机碳含量的空间差异来解释. 所以为评估太子河流域 AT 的含量在水相-悬浮物相之间的相关性,采用分配系数(k_d)与有机碳标准分配系数(k_{oc})来表征 AT 在悬浮物相和水相间中的分配关系[39]：

$$k_d = C_s/C_w;\ k_{oc} = k_d \times 100/f_{oc} \quad (2)$$

式中,C_s 为悬浮物相中的ω(AT),ng·kg^{-1}; C_w 为水相中ρ(AT),ng·L^{-1}; k_d 为分配系数,L·kg^{-1}; f_{oc}沉积物中的有机碳含量; k_{oc}为有机碳标准分配系数,L·kg^{-1}.

近年来,AT 在水-悬浮物之间的 k_{oc}研究较少,但是在水-土壤之间的 k_{oc}研究较多. 表 1 给出了部分文献中报道的 AT 在水相-固相的分配系数 lg k_d 和 lg k_{oc}.

表 1　各地区水相-固相中 AT 的 lg k_d 与 lg k_{oc}

Table 1　The lg k_d and lg k_{oc} at water-solid phase from all regions

地点	lg k_d	lg k_{oc}	数据来源
中国太子河悬浮物	2.31～3.41	3.50～4.14	本研究
中国安新县农田土	0.58～1.24	2.59～2.95	[33]
美国弗吉尼亚州农田土		2.15～2.37	[40]
法国格里尼翁和博耶农田土		1.63～2.01	[41]
加拿大哈罗和温彻斯特农田土	0.09～0.26	1.66～1.95	[41]
意大利佛罗伦萨农田土	0～0.41	2.09～2.20	[42]

由表 1 可见,该研究测得 AT 在水-悬浮物间的 lg k_{oc}较叶常明等[33]于水-土壤中的测定结果(lg k_{oc}为 2.59～2.95)大. 同样也高于 Seybold 等[40]测定的结果(lg k_{oc}为 2.15～2.37). 这说明在太子河流域 AT 更易吸附到悬浮物上,这种现象可能与各地区水动力条件和水质状况差异有关,还可能与悬浮物的 k_{oc}较大、悬浮物与水体的接触面积广而吸附相对完全以及土壤比悬浮物更强的降解 AT 的能力有关.

2.5　AT 在太子河流域水相与悬浮物相的通量

该研究基于悬浮物在地表水中ρ(AT),计算同一样点水体(悬浮物相 + 水相)中ρ(AT). 结合测量的流量,太子河水系不同河段 AT 在地表水柱中的通量可以通过式(3)～(5)计算[43]：

$$F_i = Q \times C_i \quad (3)$$

$$C_i = C_{wi} + C_{si} \quad (4)$$

$$Q = \sum_{j=1}^{n} \bar{v}_j A_j \quad (5)$$

式中,F_i 为太子河采样点 Si 处地表水体(悬浮物相 + 水相)中 AT 的通量,mg·s^{-1}; Q 为河流流量,m^3·s^{-1}; C_{wi}为采样点 Si 水相中ρ(AT),ng·L^{-1}; C_{si}为采样点 Si 悬浮物相中ω(AT),ng·g^{-1}; $\bar{v}_j$ 为断面平均流速,m·s^{-1}; A_j 为断面面积,m^2; n 为测速垂线数(n = 15).

图 3 给出了太子河流域不同采样点地表水体中 AT 的通量,在该流域上游、中游与下游其通量范围分别为 1.7 ～ 3.0、2.0 ～ 184.7 与 1.5 ～ 61.2 mg·s^{-1}. 很明显,AT 通量最大值出现在 S7 采样点处. 从中可见,太子河流域从上游到下游 AT 的通量呈现先升高再降低然后再升高的过程,主要原因是：太子河流经中游河段时,地表水与悬浮物中ρ(AT)增高,流量增加,导致水体中 AT 的通量升高；但由于水体的自净和微生物的分解作用,沿水流方向 AT 的通量逐渐降低；在流经下游河段时,太子河流域各支流纷纷汇入干流,导致干流流量加大,虽然各支流与干流水体中ρ(AT)不高,基本持平,但是由于流量增大,从而导致沿河流方向 AT 的通量不断增大.

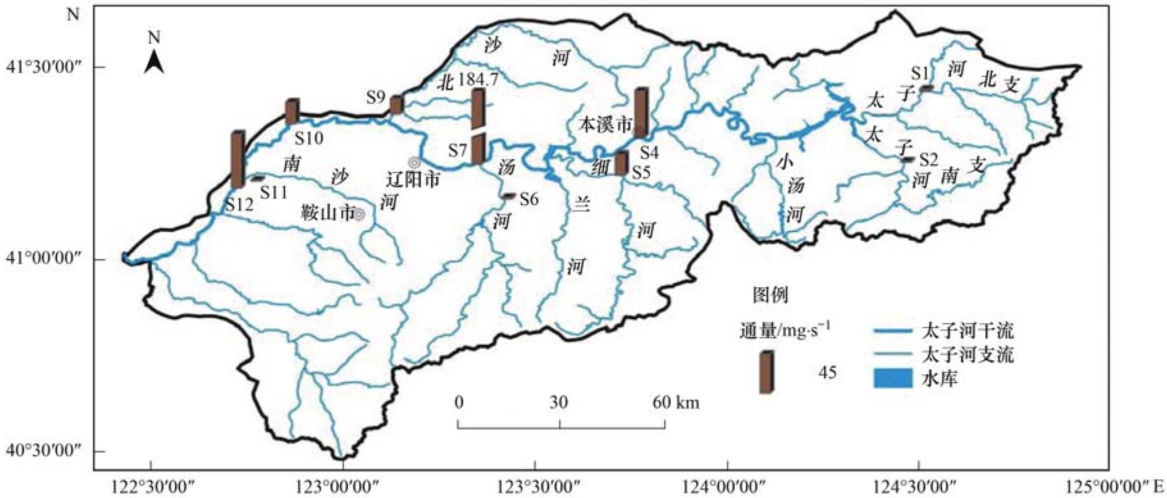

图 3　太子河流域地表水体中 AT 的通量

Fig. 3　Flux of AT in surface water in Taizi River

2.6 AT 的生态风险评价

于晓宁等[3]研究了水环境中 AT 对水生生物的慢性毒性问题,选择了不同营养级水平的水生生物物种 48 个,包括鱼类、甲壳类、非甲壳类无脊椎动物、水生高等植物和藻类. 对于水生高等植物和藻类,选择了 4 ~7 d 毒性数据,对于同一物种存在多个慢性毒性数据的,采用多个数据的几何平均值作为该物种的毒性数据. 毒性数据效应指标主要有生长毒性效应、遗传毒性效应、雌激素效应以及种群水平效应等,数据来源于 US EPA、PAN 农药数据库及国内外相关文献,以此构建了基于对数-逻辑斯蒂分布的水生生物物种敏感度分布模型. 式中水生动物与水生植物慢性毒性 α 值分别为 2.27、0.70,β 值分别为 1.69、0.47. 本研究利用对数-逻辑斯蒂分布的水生生物物种敏感度分布模型,太子河流域地表水中 AT 的含量对水生动物与水生植物的慢性毒性危害见图 4. 从中可以看出,地表水中 AT 的生态风险很小,95% 以上的物种能够得以保护[44].

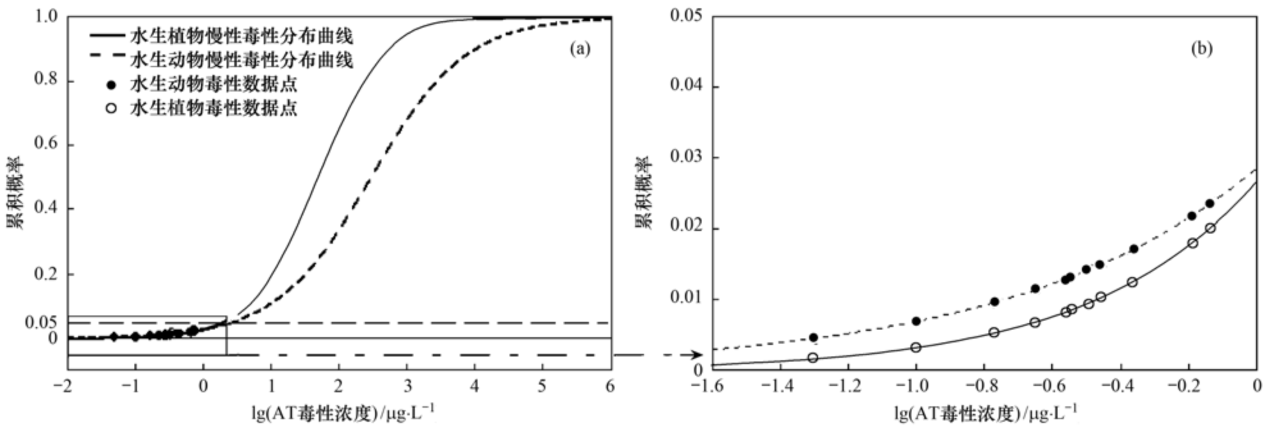

图 4 AT 对水生动物与水生植物的慢性毒性危害

Fig. 4 Chronic toxicity of AT for freshwater organisms

除此之外,从图 4 还可以得到,在慢性毒性试验条件下,AT 对水生动物与水生植物的 PNEC(污染物生态风险阈值)值分别为2 470 $ng\cdot L^{-1}$ 与1 950 $ng\cdot L^{-1}$[3,45],均高于太子河流域地表水中所测量的 12 点处 ρ(AT). 但是从生态系统的维护上,AT 作为环境内分泌干扰物质且可能的致癌性,在低于生态风险阈值水平下仍有潜在危害. Dodson 等[46]研究发现 500 $ng\cdot L^{-1}$的 AT 就可使处于胚胎期的水蚤的性别向雌性分化,在10 000 $ng\cdot L^{-1}$或更高浓度则更加明显,进而造成雌雄比例上升. Hayes 等[47]研究发现,在实验室与野外两种条件下,美洲豹娃暴露在 100 $ng\cdot L^{-1}$ 的 AT 水平下,会产生雌雄同体. Dalton[48]研究也发现将蝌蚪放在含有不同浓度 AT 的水中饲养,100 $ng\cdot L^{-1}$的 AT 水溶液就能导致青蛙产生雌雄同体现象,研究者们还将雄性青蛙放在浓度为25 000 $ng\cdot L^{-1}$ 的 AT 水中观察,青蛙体内睾丸激素的浓度显著下降. 此外,Van Leeuwen 等[49]研究了 1987 ~1991 年 Ontario 当地饮用水中 AT 和硝酸盐与胃癌发生率之间的联系,发现 50 ~653 $ng\cdot L^{-1}$水平的 AT 与胃癌的发生有正相关性,与结肠癌的发生率呈负相关性. 所以太子河流域地表水中 AT 的残留水平可能具有潜在的危害.

3 结论

(1)太子河流域 AT 在地表水、地下水中普遍存在,而且地表水中 ρ(AT) 小于我国规定的地表水环境质量标准、地下水中 ρ(AT)小于生活饮用水水质标准.

(2) 太子河流域 AT 在水-悬浮物之间的 lg k_{oc} 为 3.50 ~4.14,远大于水-土壤之间的 lg k_{oc}(1.63 ~2.95),因此地表水中的 AT 更容易被悬浮物所吸附.

(3)用 SSD 法对研究区域的地表水进行了生态风险评价,结果表明地表水中 AT 的生态风险很小,95% 以上的物种能够得以保护,但是该流域地表水对水生生物与人体可能存在潜在的健康风险.

参考文献:

[1] Lemieux C, Lum K R. Sources, distribution and transport of atrazine in the St. Lawrence River (Canada)[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1996, **90**(3-4): 355-374.

[2] Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems[J]. Environment international, 2001, **26**(7-8): 483-495.

[3] 于晓宁, 徐冰冰, 李会仙, 等. 淡水水生生物对阿特拉津除草剂的敏感度[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(4): 418-424.

[4] Du Preez L H, Jansen van Rensburg P J, Jooste A M, *et al*. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa[J]. Environmental Pollution, 2005, **135**(1): 131-141.

[5] 毛萌, 任理. 除草剂莠去津在实验室和农田尺度土壤中运移模拟的主要研究进展[J]. 水利学报, 2010, **41**(11): 1295-1303.

[6] 毛应明, 蒋新, 王正萍, 等. 阿特拉津在土壤中的环境行为研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(12): 11-15.

[7] 王辉, 赵春燕, 李宝明, 等. 微生物降解阿特拉津的研究进展[J]. 土壤通报, 2005, **36**(5): 791-794.

[8] 严登华, 何岩, 王浩. 东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 203-208.

[9] Toxicological Profile for Atrazine[M]. US Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2003.

[10] Sanderson J T, Seinen W, Giesy J P, *et al*. 2-Chloro-s-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: A novel mechanism for estrogenicity[J]. Toxicological Sciences, 2000, **54**(1): 121-127.

[11] Fan W Q, Yanase T, Morinaga H, *et al*. Atrazine-induced aromatase expression is SF-1 dependent: implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans[J]. Environmental Health Perspectives, 2007, **115**(5): 720-727.

[12] 李清波, 黄国宏, 王颜红, 等. 阿特拉津生态风险及其检测和修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(5): 625-628.

[13] 邱罡, 谢凝子. 农药莠去津的危害与非生物降解研究进展[J]. 广东化工, 2008, **35**(1): 73-77.

[14] Mahía J, Martín A, Carballas T, *et al*. Atrazine degradation and enzyme activities in an agricultural soil under two tillage systems[J]. Science of the Total Environment, 2007, **378**(1-2): 187-194.

[15] Geng Y, Ma J, Jia R, *et al*. Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2013, **12**(2): 305-313.

[16] 宋雪英, 李玉双, 伦小文, 等. 太子河水体中多环芳烃分布与污染源解析[J]. 生态学杂志, 2010, **29**(12): 2486-2490.

[17] 苏杰. 辽河流域水环境时空差异性评价[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2011. 21-24.

[18] 李悦, 马溪平, 李法云, 等. 太子河河岸带植物群落特征及其物种多样性研究[J]. 科技导报, 2011, **29**(23): 23-28.

[19] 胥学鹏, 张峥, 卢雁. 太子河水质污染时空异质性分析[J]. 现代农业科技, 2011, **547**(5): 266-268.

[20] 何俊仕, 曹雪, 刘洋. 太子河流域水资源承载能力研究[J]. 水文, 2010, **30**(4): 66-69.

[21] 邓珺丽, 张永芳, 王安志, 等. 1967 ~ 2006 年太子河流域径流系数的变化特征[J]. 应用生态学报, 2011, **22**(6): 1559-1565.

[22] 翟印礼, 李大兵, 张目. 新形势下辽宁种植结构的调整[J]. 农业经济, 2004, (12): 40-41.

[23] 郑文浩, 渠晓东, 张远, 等. 太子河流域大型底栖动物栖境适宜性[J]. 环境科学研究, 2011, **24**(12): 1355-1363.

[24] 郭素萍, 陈国栋. 模糊综合评价在太子河辽阳段水质评价中的应用[J]. 东北水利水电, 2008, **26**(2): 50-52.

[25] 张远, 郑丙辉, 王西琴, 等. 辽河流域浑河、太子河生态需水量研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(6): 937-943.

[26] 苏丹, 王治江, 王彤, 等. 辽河流域工业废水主要污染物排放强度单元差异分析[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(2): 275-280.

[27] 王丽, 应光国, 许振成, 等. 中国辽河流域农药类内分泌干扰物的分布特征和风险评价[A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2012 暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C]. 天津, 2012. 342-345.

[28] Raimondo S, Vivian D N, Delos C, *et al*. Protectiveness of species sensitivity distribution hazard concerntrations for acute toxicity used in endangered species risk assessment[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, **27**(12): 2599-2607.

[29] Kolpin D W, Sneck-Fahrer D, Hallberg G R, *et al*. Temporal trends of selected agricultural chemicals in lowa's groundwater, 1982- 1995: are things getting better[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, **26**(4): 1007-1017.

[30] Gfrerer M, Martens D, Gawlik B M, *et al*. Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse[J]. Chemosphere, 2002, **47**(4): 455-466.

[31] 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, 2005, **27**(8): 634-636.

[32] Solomon K R, Baker D B, Richards R P, *et al*. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, **15**(1): 31-76.

[33] 叶常明, 雷志芳, 王杏君, 等. 除草剂阿特拉津的多介质环境行为[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 69-73.

[34] Ritter W F, Chirnside A E M, Scarborough R W. Movement and degradation of triazines, alachlor, and metolachlor in sandy soils[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 1996, **31**(10): 2699-2721.

[35] Chapman R, Stranger J W. Horticultural Pesticide Residues in Water: A Review of the Potential for Water Contamination by Pesticides Used in the Vegetable Industry in Victoria[M]. Department of Food and Agriculture, 1992.

[36] 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津(Atrazine)的环境行为综述[J]. 环境科学进展, 1997, **5**(2): 37-47.

[37] 王东胜, 陈凯麒, 鲁光四, 等. 农药对地下水环境影响评价研究[J]. 水资源保护, 2004, **20**(2): 13-14, 30.

[38] 张丹蓉, 管仪庆. 批实验中土壤对阿特拉津吸附的差异性研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, (5): 492-495.

[39] Zhang Y, Meng W, Guo C S, *et al*. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi

Lake, China [J]. Chemosphere, 2012, **88**(11): 1292-1299.

[40] Seybold C, Mersie W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia [J]. Journal of Environmental Quality, 1996, **25**(6): 1179-1185.

[41] Houot S, Topp E, Yassir A, *et al*. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, **32**(5): 615-625.

[42] Novak J M, Watts D W, Hunt P G. Long-term tillage effects on atrazine and fluometuron sorption in Coastal Plain soils [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 1996, **60**(2): 165-173.

[43] 王志强, 张依章, 张远, 等. 太湖流域宜溧河酚类内分泌干扰物的空间分布及风险评价[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(12): 1351-1358.

[44] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, *et al*. Species sensitivity distributions: data and model choice [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, **45**(1-2): 192-202.

[45] 赵建亮. 珠江典型河流中内分泌干扰物、药物和个人护理品的分布特征及其风险评价[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2009. 53-55.

[46] Dodson S I, Merritt C M, Shannahan J P, *et al*. Low exposure concentrations of atrazine increase male production in *Daphnia pulicaria*[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18**(7): 1568-1573.

[47] Hayes T, Haston K, Tsui M, *et al*. Atrazine-induced hermaphroditism at 0.1 ppb in American leopard frogs (*Rana pipiens*): laboratory and field evidence [J]. Environmental Health Perspectives, 2003, **111**(4): 568-575.

[48] Dalton R. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicide[J]. Nature, 2002, **416**(6882): 665-666.

[49] Van Leeuwen J A, Waltner-Toews D, Abernathy T, *et al*. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991[J]. International Journal of Epidemiology, 1999, **28**(5): 836-840.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 4

Apr. 15, 2014

CONTENTS

环境科学

(HUANJING KEXUE)

(月刊　1976 年 8 月创刊)

2014 年 4 月 15 日　35 卷　第 4 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly　Started in 1976)

Vol. 35　No. 4　Apr. 15, 2014

主　　管	中国科学院	**Superintended** by	Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored** by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	**Co-Sponsored** by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧阳自远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号,邮政编码:100085) 电话:010-62941102,010-62849343 传真:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	**Edited** by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码:100717	**Published** by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	**Printed** by	Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com	**Distributed** by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	**Foreign**	China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN　0250-3301 / CN　11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国内定价：90.00 元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行