

· 研究报告 ·

黄河、海河和辽河水体中3种常用除草剂的分布特征

王丽^{1,2}, 应光国^{1*}, 张丽娟², 易皓², 赵学敏², 卓琼芳², 许振成²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: 系统研究了黄河、海河和辽河中3种常用除草剂 MCPA、2,4-D 和 Bentazone 的分布特征及其来源。结果表明3种除草剂除 Bentazone 在黄河水体中未检出外,其余均有检出。季节和空间分析表明,大部分目标物丰水期质量浓度高于枯水期,可能与夏季农作物除草剂使用量较大有关;从上游到下游化合物质量浓度逐渐升高,可能是河岸面源污染引起。水生态风险初步分析显示,3种除草剂对研究水体中的水生生物均为低风险。

关键词: 除草剂; 分布特征; 风险评价; 黄河; 海河; 辽河

中图分类号: X592; X522 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0016-05

The Distribution Characteristics of Three Commonly Used Herbicides in the Yellow River, Hai River and Liao River of North China

WANG Li^{1,2}, YING Guang-guo^{1*}, ZHANG Li-juan², YI Hao²,ZHAO Xue-min², ZHUO Qiong-fang², XU Zhen-cheng²

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou, Guangdong 510655, China)

Abstract: The distribution characteristics and sources of typical herbicide (MCPA, 2,4-D and Bentazone) in the Yellow River, Hai River and Liao River were analyzed. The results showed that Bentazone was not detected in the Yellow River, the rest were detected. Seasonal and spatial analysis of the herbicides showed that concentration of most compounds in the wet season were higher than those in the dry season, which may be caused by the large amount use of herbicides in summer. The concentration of these compounds gradually increased from upstream to downstream, which may be caused by non-point source pollution. Preliminary analysis of the risk of aquatic ecosystems showed that these compounds posed a low risk to aquatic organisms in Yellow River, Hai River and Liao River.

Key words: Herbicides; Distribution characteristics; Risk assessment; Yellow River; Hai River; Liao River

近年来,随着工业化、城市化进程的快速发展和污染物的排放,黄河、海河和辽河水质日益恶化,给沿河人民群众的身体和经济建设的可持续发展带来了严重威胁。作为我国西北、华北最重要的水源,黄河承担着流域内50多座大中城市居民饮水供水的任务。海河流域涉及北京、天津、河北等30个地市。辽河流经河北、内蒙古、吉林和辽宁4个省区,是东北地区重要的饮用水源和工农业供水水源。近年来我国河流污染持续加剧,据统计目

前因污染而不能饮用的地表水占全部监测水体的40%,流经城市的河段中78%不适合作为饮用水源,50%的地下水受到污染。河流污染不仅严重威

收稿日期:2013-12-26; 修订日期:2014-02-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NSFC U1133005和41121063)

作者简介:王丽(1980—),女,河南鹤壁人,工程师,博士,从事环境监测工作。

* 通讯作者:应光国 E-mail: guang-guo.ying@gig.ac.cn

胁着人民群众的生命财产安全,也在很大程度上制约了各地的经济和社会发展^[1]。除草剂通过土壤渗漏地表径流等途径进入水体并长久蓄积,对水生生态环境造成危害。今通过对黄河、海河和辽河丰水期及枯水期3种常用除草剂的监测,研究其在水体中的时空分布规律,并对水生生态风险进行初步评价,为进一步研究水体污染特征及污染治理提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

3种除草剂二甲四氯苯氧乙酸(MCPA)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)和灭草松(Bentazone),回收率指示物2,4-DCPA和内标 Mecoprop 及 Fenoprop,分别购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司、美国 Sigma 公司和美国剑桥同位素公司。甲醇、正己烷、二氯甲烷和甲苯为色谱纯(美国默克公司)。

安捷伦 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪; MTN-2800D 型氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司; 固相萃取装置,美国 Alltech 公司; GM 20133 型真空泵,天津津腾实验设备有限公司; XW-80A 型旋涡混合器,上海精科仪器厂。

1.2 布点和样品采集

黄河重点关注干流重点城市水源地的有机污染状况,选取其上游兰州段(包括刘家峡水库)、中下游河南和山东段,共布设 15 个采样点。海河采样点位于天津市上游北运河、子牙河、南运河和新开河汇合前,天津市及下游,塘沽入海口,永定河与北京排污河汇合后的东堤头,蓟运河汉沽市区及入海口,共布设 11 个采样点。辽河依据流域工业布局、地理状况和区域特点,以及工业污染源与城市分布,在城市的上游、市区、城市下游及入海口共布设 21 个采样点。

采样日期为丰水期(2008年5—7月)和枯水期(2008年10—12月)。以棕色玻璃瓶采集水样后,立即加入 50 mL 甲醇和 400 μ L 4 mol/L 硫酸溶液,置冰盒中于 4 $^{\circ}$ C 运回实验室,并于 48 h 内进行固相萃取。

1.3 样品分析

水样前处理方法参照文献[2]。经 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后,分别加入 100 ng 内标(Mecoprop 和 Fenoprop)和 100 ng 回收率指示物(2,4-二氯苯氧乙酸)混匀。HLB 固相萃取柱分别以 10 mL 甲

醇和 10 mL 超纯水活化,1 L 样品以 10 mL/min ~ 15 mL/min 的流量经过 HLB 柱。抽干后分别用甲醇和二氯甲烷洗脱 HLB 柱,于柔和氮气下吹干,用甲醇定容至 1 mL。

取 100 μ L 经过固相萃取后的提取液装入带 250 μ L 平底内衬管的 2 mL 棕色进样小瓶中,在氮气下吹干后依次加入 40 μ L 甲苯、40 μ L 含 10% 三乙胺的甲苯溶液和 20 μ L 含 10% PFBBR 的甲苯溶液,涡旋使之混合均匀。将小瓶盖紧后,于 100 $^{\circ}$ C 下反应 60 min,冷却后氮气吹干,加 100 μ L 甲苯定容,进行 GC-NCI-MS 分析。

安捷伦 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪,负化学电离(NCI)模式;离子源温度和四级杆温度均为 150 $^{\circ}$ C;色谱柱为 DB35-MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)。不分流进样,进样体积 2 μ L,进样口温度 260 $^{\circ}$ C,质谱连接线温度 280 $^{\circ}$ C。柱温升温程序为:柱温初始为 100 $^{\circ}$ C(保持 1 min),以 20 $^{\circ}$ C/min 速率升至 150 $^{\circ}$ C(保持 2 min),然后以 3 $^{\circ}$ C/min 速率升至 205 $^{\circ}$ C(保持 1 min),接着以 10 $^{\circ}$ C/min 速率升至 260 $^{\circ}$ C(保持 5 min),再以 10 $^{\circ}$ C/min 速率升至 280 $^{\circ}$ C(保持 3 min),最后以 15 $^{\circ}$ C/min 速率升至 310 $^{\circ}$ C 并保持 15 min。定量分析采用 SIM(选择离子监测)模式,特征离子和保留时间见表 1。

表 1 除草剂在 GC-NCI-MS 条件下的保留时间和特征离子

Table 1 Details of retention times and characteristic ions of herbicides using GC-NCI-MS

化合物	相对分子质量	保留时间 t/min	特征离子
Mecoprop (I.S.)	214	22.84	213.1、214.1、215.1
2,4-DCPA (S.A.)	204	23.97	203.0、205.0、207.0
MCPA	200	25.47	199.0、201.0、200.0
2,4-D	220	27.54	219.0、221.0、223.0
Fenoprop (I.S.)	267.5	28.30	266.7、268.7、270.6
Bentazone	240	29.93	239.1、240.1、241.1

1.4 方法性能参数

在空白水样中,分别加入 5 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L 标准混合溶液,按试验方法处理后测定,回收率在 57% ~ 102% 之间。MCPA、2,4-D 和 Bentazone 检出限分别为 0.8 ng/L、0.2 ng/L 和 1.5 ng/L;定量限分别为 2.6 ng/L、0.7 ng/L 和 5.0 ng/L^[3],符合样品分析要求。

2 结果与讨论

2.1 检测结果

黄河、海河和辽河枯水期及丰水期水样中除草剂检测结果见表 2。除 Bentazone 在黄河水体中未检出外,其余均有检出,检出率在 45% ~ 100% 之间。

MCPA、2,4-D 和 Bentazone 在 3 条河中最高质量浓度分别为 331.0 ng/L、89.1 ng/L 和 373.3 ng/L,均出现在辽河水体中。3 种除草剂在 3 条河中检出的平均质量浓度从大到小均依次为辽河 > 海河 > 黄河。

表 2 3 种除草剂在黄河、海河和辽河水体中的检测结果

Table 2 Distribution of herbicides in surface water of the Yellow River, Hai River and Liao River

化合物	检出率/%			范围 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$			平均值 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$			中位值 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$		
	黄河	海河	辽河	黄河	海河	辽河	黄河	海河	辽河	黄河	海河	辽河
MCPA	50	45	64	—~4.6	—~19.4	—~331.0	1.9	4.2	37.0	1.6	—	10.2
2,4-D	100	50	52	3.1~30.1	—~75.3	—~89.1	11.1	15.8	19.5	7.9	7.2	5.9
Bentazone	0	68	67	—	—~73.1	—~373.3	—	18.1	45.7	—	13.8	23.8

2.2 分布特征

2.2.1 在黄河水体中的时空分布

黄河水体中 2 种除草剂的时空分布特征见图 1(a)(b)。由图 1 可见, MCPA 和 2,4-D 在枯水期和丰水期有明显的季节变化特点 ($P < 0.001$), 丰水期质量浓度高于枯水期。其中 2,4-D 在丰水期质量浓度范围为 4.9 ng/L ~ 30.1 ng/L, 中位值为 13.5 ng/L; 在枯水期质量浓度范围为 3.1 ng/L ~ 9.5 ng/L, 中位值为 5.7 ng/L。MCPA 只在丰水期检测到。这可能是由于丰水期是农作物生长时期, 除草剂使用量较多所致。

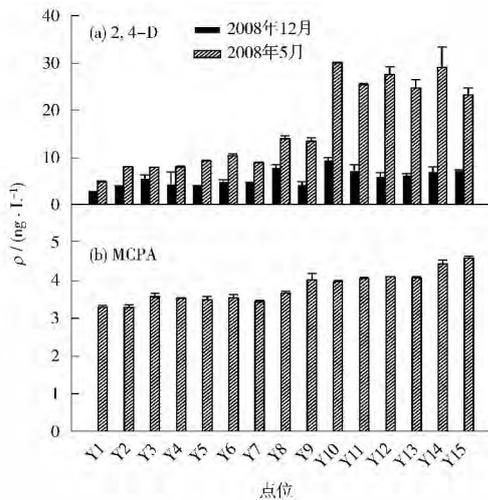


图 1 除草剂在黄河水体中的分布

Fig. 1 Distribution of herbicides in surface water of the Yellow River

空间分布表现为, MCPA 和 2,4-D 在黄河水体中的质量浓度从上游到中下游逐渐增加。黄河

三门峡—花园口河段(点位 Y9 ~ Y12) 位于黄河中下游全长 242 km, 汇流区大部分位于河南省境内, 面积约 4 000 km², 是重要的粮棉产地。近年来, 随着农业现代化的进展, 有机农药的使用日益广泛, 在防治病虫害的同时, 也对环境造成了一定程度的污染。汇流区内使用的农药, 可随地表径流或农田灌溉回水排入河流^[4], 导致黄河中下游的河南段污染加剧。

2.2.2 在海河水体中的时空分布

海河水体中 3 种除草剂的时空分布特征见图 2(a)(b)(c)。由图 2 可见, 2,4-D 在枯水期和丰水期具有明显的季节变化 ($P < 0.05$), 且丰水期质量浓度高于枯水期, 其他 2 种农药无明显季节性差异。这是因为海河多年平均汛期降水量(6—9 月) 占全年的 75% ~ 85%, 七八月间形成夏汛, 降雨量大, 是杂草多发的季节, 除草剂使用量较大。

空间分布表现为 3 种除草剂在海河 H1 和 H3 点位处质量浓度较高。H1 位于永定新河和北运河汇合处。永定新河河道沿途纳入机场排水河、北京排污河、潮白新河和蓟运河等^[5]。H3 位于汉沽区的蓟运河, 蓟运河下游水质近 10 年来有不断恶化的趋势^[6], 大量生活污水和工业废水不经处理直接排入蓟运河, 蓟运河已经丧失了原来的灌溉功能, 只能作为排污河。近来开展的与生态城配套的蓟运河相关工程, 重点在于清淤和两岸景观的改造与美化, 还没有从根本上对蓟运河污染源展开治理^[6]。

2.2.3 在辽河水体中的时空分布

辽河水体中 3 种除草剂的时空分布特征见图 3(a)(b)(c)。由图 3 可见, 2,4-D 和 Bentazone

在枯水期和丰水期具有明显季节变化 ($P < 0.05$) , 且丰水期质量浓度高于枯水期 ,MCPA 无明显季节性差异。这是因为辽宁省作为农业大省 ,在农作物生长期间(主要是丰水期) 农药使用量较大。

空间分布表现为 ,总体上 3 种除草剂质量浓度从辽河上游到下游逐渐增加 ,如浑河段(点位 L7 ~ L12) 及太子河(点位 L13 ~ L19) 。这可能由两岸农田面源污染等引起。

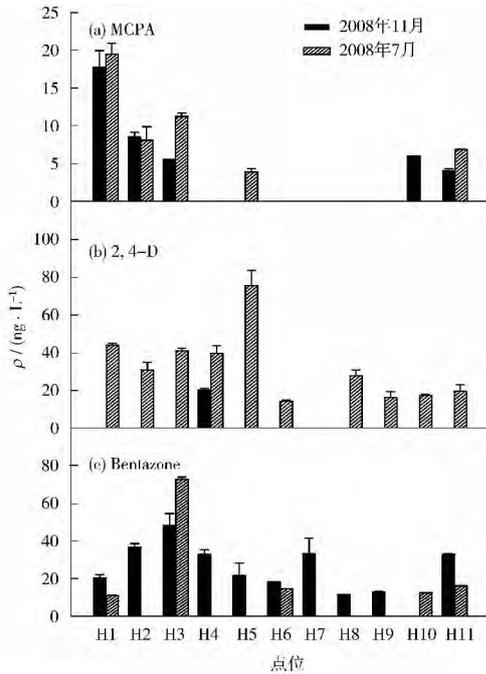


图 2 除草剂在海河水体中的分布
Fig.2 Distribution of herbicides in surface water of the Hai River

2.3 风险评价

根据欧盟的技术指导文件^[7] ,通过水体中最大测定浓度与预测无效应浓度(PNEC)^[8-13] 比值计算除草剂对水生生物的风险商数(RQ) ,并参照 Hernando 等^[14] 提出的 RQ 分类方法: RQ < 0.1 为低风险 ,0.1 ≤ RQ < 1 为中等风险 ,RQ ≥ 1 为高风险 ,初步评估 3 种除草剂的水生生态风险。

表 3 黄河、海河和辽河流域除草剂最大质量浓度及 RQ 值

Table 3 The maximum concentrations and RQ in the Yellow River ,Hai River and Liao River

化合物	PNEC/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	最大质量浓度 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$			RQ 值		
		黄河	海河	辽河	黄河	海河	辽河
MCPA	18 400	4.6	19.4	331.0	0.000 3	0.001 1	0.018 0
2,4-D	2 000	30.1	75.3	89.1	0.015 1	0.037 7	0.044 6
Bentazone	28 200	—	73.1	373.3	0	0.002 6	0.013 2

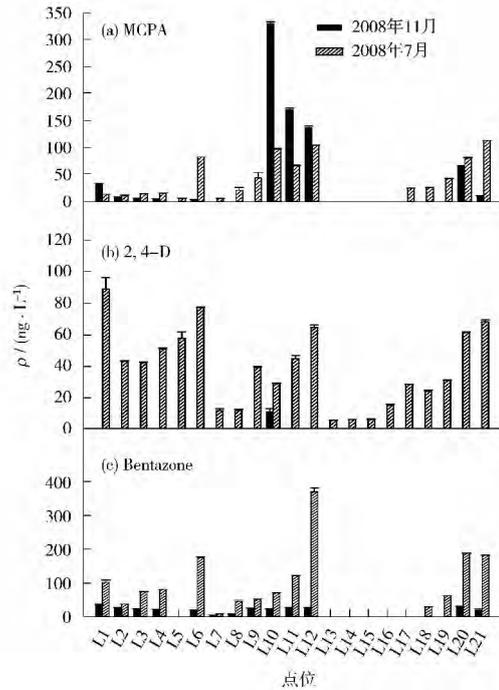


图 3 除草剂在辽河水体中的分布
Fig.3 Distribution of herbicides in surface water of the Liao River

PNEC 是根据文献报道的各种除草剂的水生慢性毒性数据推导得到。因为对于这 3 种除草剂 ,目前还不能搜集到足够多水生物种的慢性毒理数据 ,所以不能以物种灵敏度分布(SSD) 曲线来推导 PNEC 值。根据欧盟的技术指导文件^[7] ,当不能由 SSD 曲线来推导 PNEC 值时 ,可以根据水生生物慢性毒性数据 LOEC 和 NOEC 或者急性毒性数据 EC_{50} 结合相应的评价因子(Assessment factor ,AF) 计算^[3] 获得 PNEC 值。3 种除草剂的水生生物慢性毒性数据 LOEC 和 NOEC 或者急性毒性数据 EC_{50} 来自文献 [8 - 13] 。3 种除草剂的最大质量浓度、PNEC 及 RQ 值见表 3。

由表 3 可知 ,3 种除草剂的 RQ 最大值为 0.044 6 < 0.1 ,表明 3 种除草剂对水生生态均为低风险。

3 结论

(1) 3种除草剂除 Bentazone 在黄河水体中未检出外,其余均有检出。黄河水体中 MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为未检出~4.6 ng/L 和 3.1 ng/L~30.1 ng/L; 海河水体中 Bentazone、MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为未检出~73.1 ng/L、未检出~19.4 ng/L 和未检出~75.3 ng/L; 辽河水体中 Bentazone、MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为未检出~373.3 ng/L、未检出~331.0 ng/L 和未检出~89.1 ng/L。

(2) 在黄河、海河和辽河水体中检出的除草剂,时间分布特征基本表现为丰水期质量浓度高于枯水期;空间分布特征基本表现为从上游到下游质量浓度逐渐升高。

(3) 初步风险分析表明,Bentazone、MCPA 和 2,4-D 对黄河、海河和辽河水体中的水生生物均为低风险。

[参考文献]

- [1] 拉萨市师范附小第五党小组.《从地方分治到参与共治——中国流域水污染治理研究》学习体会[J].首都师范大学学报(社会科学版) 2012(S1):202.
- [2] ZHAO J L, YING G G, WANG L, et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment 2009 407(2):962-974.
- [3] 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风险评估[D].广州:中国科学院研究生院 2009.
- [4] 暴维英,张绍峰,汪金成.黄河三门峡-花园口河段有机农药的污染现状研究[J].环境科学研究,1991,4(2):61-64.
- [5] 刘英泉.永定新河治理一期工程综述[J].天津经济,2008(9):52-53.

- [6] 郎会花,杨洪江,宋妍.蓟运河(宁河县段)水质状况的初步分析[J].节水灌溉,2010(4):56-57,60.
- [7] European Commission. Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Part II [S]. In: Commission E. (Ed.) 2003:100-103.
- [8] BURRIDGE T R, LAVERY T, LAM P K S. Acute toxicity tests using *Phyllospora comosa* (Labillardiere) C. Agardh (Phaeophyta: Fucales) and *Allorchestes compressa* Dana (Crustacea: Amphipoda) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 55(4):621-628.
- [9] CAUX P Y, MENARD L, KENT R A. Comparative study of the effects of MCPA, butylate, atrazine, and cyanazine on *Selenastrum capricornutum* [J]. Environmental Pollution, 1996, 92(2):219-225.
- [10] FARGASOVA A. Comparative study of plant growth hormone (herbicide) toxicity in various biological subjects [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1994, 29(3):359-364.
- [11] HANSEN D J, DUMAS D P, MATTHEWS E, et al. Avoidance of pesticides by untrained mosquitofish, *Gambusia affinis* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1972, 8(1):46-51.
- [12] MACEDO R S, LOMBARDI A T, OMACHI C Y, et al. Effects of the herbicide bentazon on growth and photosystem II maximum quantum yield of the marine diatom *Skeletonema costatum* [J]. Toxicology in Vitro 2008, 22(3):716-722.
- [13] WONG P K. Effects of 2,4-D, glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll-a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614 [J]. Chemosphere 2000, 41(1-2):177-182.
- [14] HERNANDO M D, MEZCUA M, FERNANDEZ-ALBA A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. Talanta, 2006, 69(2):334-342.

• 简讯 •

美国2020年减排目标已完成过半

人民网消息 根据美国最新公布的国家排放清单,从2005年至2012年的7年间,美国的温室气体排放量下降了近10%。对于美国在联合国气候谈判中承诺的2020年减排目标而言,已实现过半。

路透社称,作为第19份年度排放报告,美国环保局日前公布了向《联合国气候变化框架公约》提交的国家排放清单。报告指出,由于能源消耗的减少和煤炭向天然气的转换,美国2012年的温室气体排放量比2011年降低了3.4%。

美国使用2005年的排放作为基准来测量温室气体减排量,并设定了2020年比2005年减排17%的目标。而自美国1990年第一次公布国家排放清单至今,全美二氧化碳排放量仅增长了5.4%。但同时,主要用作制冷剂的超级温室气体氢氟碳化合物排放量激增了309%。

联合国近日公布的气候变化报告称,各国政府必须加快行动来遏制全球变暖。从化石燃料大幅转向低碳能源仅会让全球经济增长率下降0.06个百分点。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-04-25