

李泽岩, 黄福杨, 刘丹丹, 等. 海河流域滹沱河冲洪积扇地下水中农药污染及分布特征[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 186 – 194.
LI Ze – yan, HUANG Fu – yang, LIU Dan – dan, et al. Pollution and Distribution Characteristics of Pesticides in Groundwater in the Alluvial – Pluvial Fan of the Hutuo River, Haihe River Basin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 186 – 194.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201808030091】

海河流域滹沱河冲洪积扇地下水中农药污染及分布特征

李泽岩¹, 黄福杨¹, 刘丹丹², 刘艳君³, 刘菲^{1*}

- (1. 水资源与环境工程北京市重点实验室, 中国地质大学(北京), 北京 100083;
2. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北 保定 071051;
3. 黑龙江省地质博物馆, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 地下水是海河流域滹沱河冲洪积扇重要的饮用水水源, 农业种植过程中施用的农药会导致地下水污染, 该地区地下水中农药的污染调查工作相对匮乏。为了研究滹沱河冲洪积扇地下水中农药的污染及分布特征, 本文利用气相色谱 – 质谱联用技术分析了 30 组地下水样品中 75 种农药组分, 用统计学方法对结果进行分析。结果显示: 30 个采样点中均有农药检出, 检测的 75 种农药中检出 40 种, 有机氯、有机磷、有机氮三类均有检出。检出率最高的为 3 – 羟基呋喃丹(93.3%)、敌杀磷(90.0%)、地茂散(90.0%), 30 个样品检出浓度之和最大的为呋喃丹(4860.6ng/L)。研究区内三类农药平均检出浓度有机氯(70.8ng/L) < 有机磷(392.7ng/L) < 有机氮(580.9ng/L), 这主要与三类农药的使用历程和性质相关: 有机氯类农药由于其高毒、难降解等特性在 1983 年被禁用; 21 世纪初, 相对高效、易降解的有机磷类和有机氮类农药应用广泛。三类农药的空间分布特征为从冲洪积扇顶部到中部, 农药含量逐渐减少, 这主要受冲洪积扇水文地质特征的影响。研究区内 HCHs 来源为近期林丹使用或 HCHs 工业降解, DDTs 来源为新 DDT 源的释放或历史上的使用。研究结果可为我国地下水农药的污染监测和地下水相关标准制定提供数据支撑。

关键词: 农药; 地下水; 滹沱河冲洪积扇; 水文地质条件; 气相色谱 – 质谱法

要点:

- (1) 有机氯、有机磷和有机氮农药的使用历程和性质决定了它们在地下水中检出浓度的差异。
(2) 揭示了农药含量空间分布特征受到地下水埋深和包气带岩性的影响。
(3) 发现研究区内 HCHs 和 DDTs 均有近期使用和历史使用。

中图分类号: P641; S482; O657.63 **文献标识码:** A

从 20 世纪 40 年代始, 农药被广泛应用于农作物的保护, 我国是全球农药生产和使用大国, 年均使用量 40 万吨^[1]。美国环保署(USEPA)列出的优先控制污染物名单中包括 20 种农药, 而我国国家环保部公布的优先控制污染物中, 只包括 8 种农药, 与国际上具有较大差距。有机氯农药为持久性有机污染物, 由于其具有毒性大、迁移性强、难降解和致癌性等特点受到国际社会广泛关注^[2], 我国自 20 世纪

80 年代就禁止其使用, 但至今仍在许多区域的土壤和水体中检测到其存在。相比于有机氯农药, 有机磷和有机氮农药具有成本低、抗虫害能力强, 以及环境中稳定性较差等特点, 逐渐被应用于农业生产。地下水是我国生活与灌溉的重要水源, 农药对于环境的污染引起了人们的广泛关注^[3]。

近年来的研究表明, 生物^[4]、沉积物^[5]、土壤^[6]、地表水^[7–8]和地下水^[2,9]中都检测到不同浓

收稿日期: 2018 – 08 – 03; 修回日期: 2018 – 12 – 17; 接受日期: 2019 – 01 – 04
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地下水水质演化调查指标识别”(DD20160312)
作者简介: 李泽岩, 硕士研究生, 地质工程专业。E – mail: 2105160044@cugb.edu.cn。
通信作者: 刘菲, 博士, 教授, 从事有机污染监测与地下水污染治理研究工作。E – mail: feiliu@cugb.edu.cn。

度的多种农药。例如,王建伟等^[9]对江汉平原中11种有机磷农药分布特征研究发现,检出浓度较高的为氧化乐果、甲胺磷和二嗪农,分别为54.3ng/L、32.1ng/L和27.8ng/L,且检出率较高的为二嗪农和氧化乐果,其分布特征主要受取样水深、水化学特征、农药使用量等因素的影响。Wu等^[10]在长江三角洲地区52个浅层地下水样品中调查发现 ΣHCHs 与 ΣDDTs 浓度范围分别为ND~123.2ng/L、ND~321.4ng/L。Rissato等^[6]对巴西圣保罗州东北部土壤和水样中的有机氯农药研究发现,土壤样品中HCH、DDT浓度范围分别为0.05~0.92、0.12~11.01ng/g,地表水样中HCH、DDT浓度范围分别为0.02~0.6ng/L、0.02~0.58ng/L,污染源与人类活动密切相关。Navarrete等^[11]对菲律宾旁潘加河22种有机氯农药研究发现,地表水中总有机氯浓度范围为1.01~2.044 $\mu\text{g/L}$,地下水中为0.81~1.62 $\mu\text{g/L}$,其中异狄氏剂含量分别占总含量的32%~66%和45%~62%,表明异狄氏剂是当地使用最广泛的有机氯农药,其被列入2009年斯德哥尔摩公约清单,并建议在河沿岸定期监测(包括季节变化)有机氯农药残余物。Chaza等^[12]对黎巴嫩北部15组地下水样品中33种农药进行分析得出,有机磷农药检出浓度较高,马拉硫磷(44.6 $\mu\text{g/L}$)是其主要成分,有机氯中HCHs和DDTs在近期仍有投入。

大多研究中分析的农药种类单一,个数较少,且为关于地下水有机污染特征的初步研究。本文目标研究区海河流域滹沱河平原80%的公共用水来自于地下水,对于该地区地下水中多种、多类农药污染的研究报道较少,因此开展该区域地下水中农药污染相关研究具有十分重要的意义。本文调查了研究区地下水中农药的检出状况,并探讨了地下水中不同种类农药的分布特征,为研究区地下水污染防治提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区的选取基于第一轮我国地下水有机污染调查结果。研究区位于滹沱河黄壁庄水库下游即滹沱河冲洪积扇的顶部和中部地带,是典型的山前冲洪积平原,为分带性明显、边界条件清楚的典型扇形蓄水结构。该区地势西高东低,向东倾斜,属温带大陆性季风气候区,多年平均气温13.3℃,年平均降水量534mm。该区地下水系统为滹沱河冲洪积扇孔隙淡水系统,包气带岩性以砂性土为主,降水入渗

系数0.2~0.3。含水层为第四系松散沉积物,岩性以砂石、卵石、粗砂、中细砂为主,含水层垂向连续性好,从山前向东部,含水层介质颗粒由粗变细,总厚度10~40m。地下水总体流向是西北向东南,地下水主要补给方式为大气降水、河渠水入渗和灌溉回归等,主要排泄方式为人工开采。自20世纪80年代以来,石家庄地区农业生产的发展、人口的增长以及工矿企业不断增多,对水资源的需求量越来越大,导致该地区地下水水位埋深逐年降低,且在局部地区形成了水位降落漏斗^[13]。滹沱河贯穿整个研究区域,滹沱河河床及河漫滩地带是较为理想的地下调蓄渗漏补给源区^[14]。河北省主要的农田利用类型有粮田(小麦玉米轮作、春玉米、棉花),果园,菜地和其他^[15],石家庄滹沱河冲洪积扇区域地下水资源丰富,是华北平原地区主要的饮用水水源和农业灌溉水源。

1.2 仪器与主要试剂

仪器:气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,Agilent 6890-5975)、多样品蒸发定量浓缩仪(BUCHI Synore)、六位振荡器(SA400,YAMATO)。

75种农药来自9组标准物质:M-OCP5082T4-1ML(1000mg/L)、M-OCP5081T4-1ML(1000mg/L)、M-OCP5083H3-1ML(500mg/L)、M-OPP8140X1-1ML(1000mg/L)、M-OPC8141A1U1-1ML(100mg/L)、M-OPP8141U1-1ML(100mg/L)、M-MCH8151Y4-1ML(1000mg/L)、M-CP83182A4-1ML(1000mg/L)、133032-05-5PAK(1000mg/L)。5种内标来自一组标准物质:110001-02-10PAK(2000mg/L),分别为1,4-二氯苯、萘-d8、蒎-d10、菲-d10、蒽-d1。3种替代物来自一组标准物质:M-CSS82501X99-1ML(1000mg/L),分别为硝基苯-d5、2-氟联苯、对三联苯-d14。

无水硫酸钠、氯化钠(分析纯,北京化学试剂厂)于400℃焙烧6h,干燥后备用。正己烷、二氯甲烷(农残级,迪马公司);氢氧化钠、浓硫酸(分析纯,北京化学试剂厂)。

1.3 样品采集

2017年8月在滹沱河地区采集30个地下水样品,采样点深度为22~100m,为浅层地下水,选取的是农村的自备井。样品采集过程参照《区域地下水污染调查评价规范》(DZ/T 0288—2015),样品采集采用1L棕色玻璃瓶,采样前棕色玻璃瓶先经50%硝酸浸泡除去潜在的有机物,后经自来水、酒精和去

离子水分别洗涤后,于 105℃ 烘干。按照规范中的要求,采样前抽水 15~20min 以去除上层滞水,抽水速率为 100~500m³/h,对地下水扰动较小。采样时排尽棕色玻璃瓶内气泡,置于 4℃ 条件下保存。样品一周内送至中国地质大学(北京)水资源与环境工程实验室分析检测。

1.4 检测方法与质量控制

样品前处理采用液液萃取法:30.00g 氯化钠放入 1L 分液漏斗中,然后倒入水样,摇匀后再加入 100ng 替代物。分别在中性、酸性(pH<2)、碱性(pH>10)条件下用二氯甲烷各萃取 3 次。提取液经无水硫酸钠脱水后,蒸发浓缩并用正己烷换相至 1mL,加入 100ng 内标待测。

样品检测采用 DB-5MS(30m×0.25mm×0.25 μm)毛细柱;载气为氦气(纯度为 99.999%),采用恒流模式(1.0mL/min);进样口温度为 250℃,待测样品以不分流进样 1 μL;升温程序:50℃ 保持 2min,以 20℃/min 升温至 150℃,保持 2min,再以 5℃/min 升温至 250℃,保持 8min,最后以 300℃ 运行 5min;质谱条件:离子源为 EI 源,离子源温度为 230℃,四极杆温度为 150℃,MS 接口温度 280℃,信号采集方式为 SIM 和 SCAN 同时采集,溶剂延迟为 5min^[16]。

为保证分析过程的准确性,质量控制参照 EPA8270D 与 EPA8000B 方法。本研究共分析样品 30 组,过程中共设有 1 个采样全过程空白、1 个实验室空白、4 个实验室空白加标、2 组样品平行及 2 组样品基体加标。45 种农药回收率为 70.0%~130.0%,相对标准偏差为 2.1%~10.4%;其余 30 种农药回收率为 29.0%~67.6%,相对标准偏差为 3.2%~15.0%。75 种农药按照 EPA 方法具有统计意义的方法检出限范围为 1.0~195.8 ng/L。采样全过程空白和实验室空白中 75 种农药的浓度均低于检出限。4 个实验室空白加标的 RSD 均小于 15%。

2 结果与讨论

2.1 研究区地下水农药污染特征

30 个采样点中均有农药的检出(检测农药种类 N=75,图 1),采样点中最少检出了 4 种农药,最多检出了 30 种农药,分别为 S20 和 S15,说明该研究区地下水中农药普遍存在。有机氯类、有机磷类、有机氮类检出浓度范围分别为 5.1~563.9ng/L、8.3~2037.8ng/L、105.7~3585.5ng/L,平均含量分别为 70.8ng/L、392.7ng/L、580.9ng/L。三类农药的检出情况如表 1 所示,相比有机氯类,有机磷类和有机氮类

表 1 研究区 40 种农药的检出情况

Table 1 The detection of 40 pesticides in the study area

农药分类	污染物名称	CAS 号	检出浓度 (ng/L)	平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)
有机氯	α-HCH	319-84-6	ND~116.8	11.9	21.1
	β-HCH	319-85-7	ND~209.5	23.6	37.7
	γ-HCH	58-89-9	ND~446.0	180.7	82.2
	δ-HCH	319-86-8	ND~14.5	8.3	3.5
	4,4-DDD	72-54-8	ND~5.4	3.0	1.5
	4,4-DDT	50-29-3	ND~7.7	5.4	2.3
	七氯	76-44-8	ND~25.5	9.0	5.9
	环氧七氯	1024-57-3	ND~4.5	4.5	0.8
	硫丹 I	959-98-8	ND~101.9	25.9	20.4
	硫丹硫酸盐	1031-07-8	ND~39.6	20.8	9.3
	狄氏剂	60-57-1	ND~2.1	2.1	0.4
	甲氧氯	72-43-5	ND~21.0	11.4	5.7
	地茂散	2675-77-6	ND~15.4	5.5	4.3
	敌杀磷	78-34-2	ND~198.8	83.9	57.0
有机磷	二嗪农	333-41-5	ND~37.8	10.8	8.9
	乐果	60-51-5	ND~288.2	231.4	116.7
	硫磷嗪	297-97-2	ND~89.6	60.4	33.9
	敌敌畏	62-73-7	ND~53.7	29.5	16.1
	马拉松	121-75-5	ND~223.2	72.6	48.0
	氨磺磷	52-85-7	ND~51.9	33.9	16.7
	硫丙磷	35400-43-2	ND~981.1	283.0	182.8
	速灭磷	7786-34-7	ND~258.8	228.3	86.8
	毒壤磷	327-98-0	ND~9.9	5.3	2.1
	倍硫磷	55-38-9	ND~3.0	2.2	0.8
	丰索磷	115-90-2	ND~20.8	20.5	5.2
	毒死蜱	2921-88-2	ND~5.6	5.6	1.4
	杀螟松	122-14-5	ND~164.6	164.6	30.0
	丙硫特普	3244-90-4	ND~112.9	112.9	20.6
有机氮	毒虫畏	22248-79-9	ND~35.2	35.2	6.4
	丙硫磷	34643-46-4	ND~24.4	24.2	4.4
	3-羟基咪喃丹	1655-82-6	ND~299.0	133.5	68.3
	莠去津	1912-24-9	ND~91.0	29.2	26.0
	灭多虫	16752-65-7	ND~1154.9	157.0	204.0
	咪喃丹	1563-66-2	ND~368.0	255.8	129.7
	草净津	21725-46-2	ND~54.0	31.2	19.6
	噻草酮	21087-64-9	ND~31.7	14.7	8.8
	异丙甲草胺	51218-45-2	ND~3067.5	772.8	559.9
	猛杀威	2631-37-0	ND~190.22	179.5	45.6
	甲草胺	15972-60-8	ND~14.5	13.6	3.5
	西玛津	122-34-9	ND~179.0	178.9	32.7

注:ND 表示未检出。

机氮类检出浓度较高。这与三类农药不同的使用历程和性质相关:20 世纪 50 年代,有机氯农药开始大量使用,由于其毒性大、难降解等特点,在 20 世纪 80 年代禁止 HCH、DDT 等有机氯农药的使用;21 世纪初,相对高效、易降解、价格低廉的有机磷类迅速发展,有机磷杀虫剂约占杀虫剂市场的 70%;2007 年禁止了 5 种高毒有机磷农药的使用,为低毒有机磷类和有机氮类等农药新品种提供了发展空间^[17]。

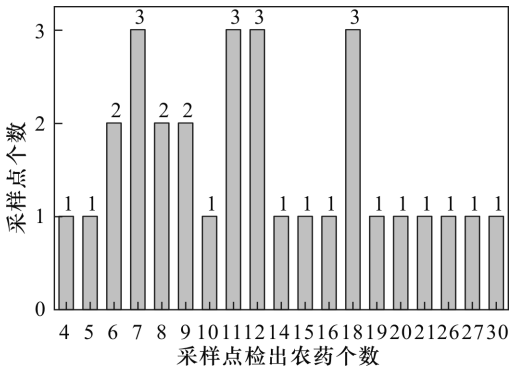


图 1 每个采样点检出农药个数
Fig. 1 Numbers of pesticides detected per site

在分析的 75 种农药中,检出率超过 90% 的农药有 3 种,分别为 3 - 羟基呋喃丹 (93. 3%)、敌杀磷 (90.0%)、地茂散(90.0%)。4 种有机氯类、7 种有机磷类和 6 种有机氮类农药超出欧盟《水中农药残留标准》(EEC80/778)中规定的地下水中单一农药残留量低于 0. 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准。

2.2 研究区地下水农药空间分布特征

研究区地下水农药空间分布特征如图 2 所示,采样点分布于黄壁庄水库下游的滹沱河两岸,每个采样点均呈现出有机磷类和有机氮类农药的浓度高于有机氯类农药的特征。从冲洪积扇顶部到中部,采样点中污染物总体检出浓度呈现出逐渐降低的趋势,采样深度为 22 ~ 100m,研究区内地表农田农药的施用差异不大,因此判断该规律主要与滹沱河冲洪积扇的水文地质条件有关。冲洪积扇顶部岩性为卵砾石和砂卵砾石,导水性和富水性好,渗透系数一般为 300 ~ 400m/d,防污性能较差,含水层厚度较薄,为 20 ~ 35m,地下埋深较浅。而冲洪积扇中部地区,含水层颗粒变细,黏土夹层变多,渗透系数变低为 100 ~ 200m/d,防污性能变好,污染物更难下渗到地下水中,因此污染水平降低^[13]。

2.3 有机氯农药污染分析

有机氯农药是一种典型的、在环境中广泛存在且难降解的有机污染物,主要分为以苯为原料和以

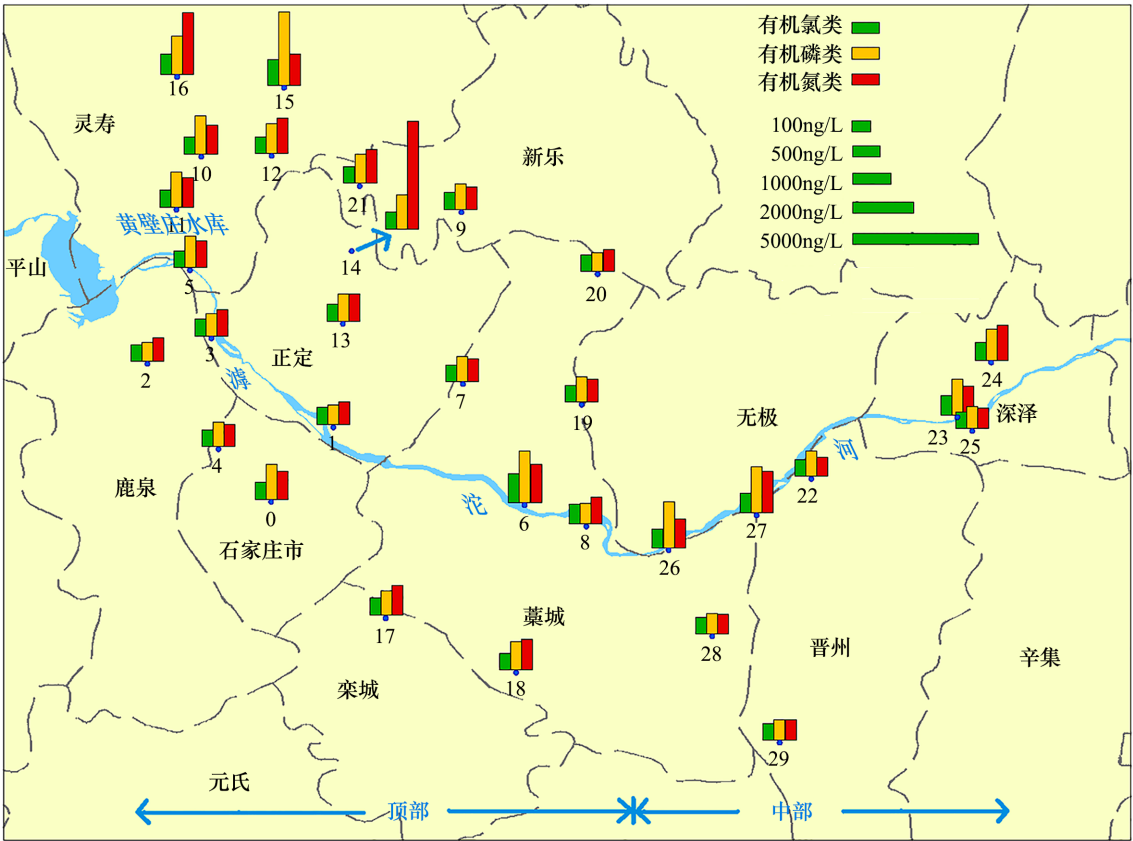


图 2 研究区农药空间分布
Fig. 2 Spatial distribution of pesticides in the study area

环戊二烯为原料的两大类,本研究区共检测出 13 种有机氯农药。

2.3.1 HCHs 和 DDTs 的组成特征

研究区内两类物质的检出情况如图 3 所示,在所有的采样点中,HCHs 的检出浓度均高于 DDTs。这与 HCHs 和 DDTs 在水中的溶解度(分别为 4mg/L、0~0.01mg/L),辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$) (分别为 4.26、5.87~6.79)有关,HCHs 溶解度较大,辛醇-水分配系数较低,更容易溶解在水中。

工业 HCHs 中各同分异构体的占比为 α -HCH (60%~70%)、 β -HCH (5%~12%)、 γ -HCH (10%~15%)、 δ -HCH (6%~10%),而林丹主要成分为 γ -HCH,因此可以用 α -HCH/ γ -HCH 判断 HCHs 的来源^[18]。若比值小于 3,则表明该地区有林丹的释放;若比值大于 3,则表明来源是 HCHs 工业降解^[7]。本研究区内采样点 S6、S15、S27 周边有林丹的使用,有 12 个采样点中 HCHs 来源为 HCHs 工业降解,剩余采样点中未检测出这两种物质。

HCHs 各个同分异构体的检出浓度如图 4 所示,在所有检出 HCHs 的 27 个采样点中,除 S16、S6、S1 外,4 种 HCHs 的同分异构体中 β -HCH 含量最高。与其他同分异构体相比, β -HCH 具有良好的对称性,化学性质和物理性质都非常稳定,是 HCHs 同分异构体中最难降解的。同时其他 3 种同分异构体可转化为 β -HCH 来达到最稳定的状态^[19]。HCHs 来源为工业降解的 12 个采样点中,除 S10、S16 之外,其他 10 个采样点中 α -HCH 占比均在

30% 以下,低于 α -HCH 在工业 HCHs 中的占比 (60%~70%)。这主要是由于 α -HCH 的亨利常数较高,更易分散到空气中^[20]而导致挥发损失率较高^[6]。

(DDE + DDD)/DDT 可以用于判断有无新 DDT 的投入。若比值大于 1,则表明地下水中的 DDT 源于历史上的使用,反之表明有新 DDTs 源的释放^[19]。本研究区内,共 14 个采样点检出 DDTs,其中 8 个来源于历史上的使用,6 个来源于近期使用。我国自 1983 年开始限制 DDTs 的生产和使用,目前仅作为三氯杀螨醇生产的中间体、病媒控制和疟疾防治使用。三氯杀螨醇是一种广泛用于防治果树、棉花等农作物的高效广谱有机氯杀螨剂,受生产工艺限制,三氯杀螨醇产品中不可避免地存在一定量的 DDTs 杂质^[21]。统计显示,1988—2002 年,有超过 8000 吨的 DDTs 通过三氯杀螨醇的生产和广泛施用进入环境中^[22],因此认为本研究中检出的近期使用的 DDTs 来自于三氯杀螨醇的使用。DDTs 在好氧环境下降解为 DDE,在厌氧环境下降解为 DDD^[7],本研究中只检测出 DDD 而未检测出 DDE,此现象符合该区厌氧地下水环境特征。

2.3.2 环戊二烯类的组成特征

研究区内环戊二烯类的检出情况如图 5 所示。共有 18 个采样点有环戊二烯类检出,检出率最高的为七氯(36.7%),其次为硫丹 I (33.3%);检出总浓度最高的采样点为 S8,该点只检出硫丹 I,浓度为 101.9ng/L。硫丹在中国大量使用,工业硫丹是

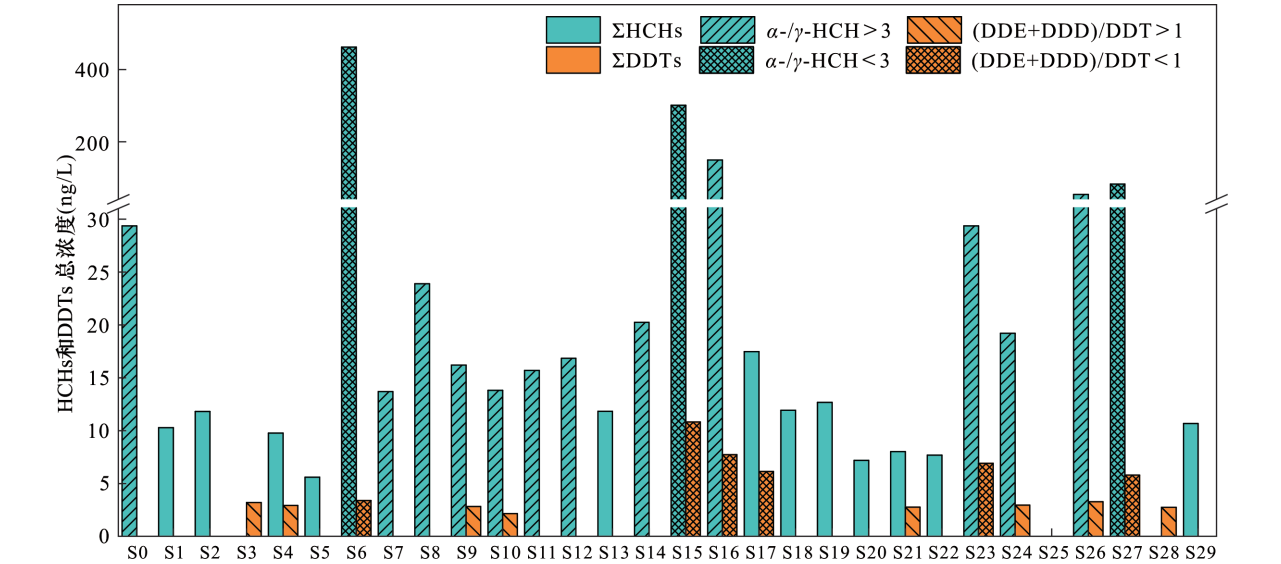


图3 HCHs 和 DDTs 综合图
Fig.3 Comprehensive figure of HCHs and DDTs

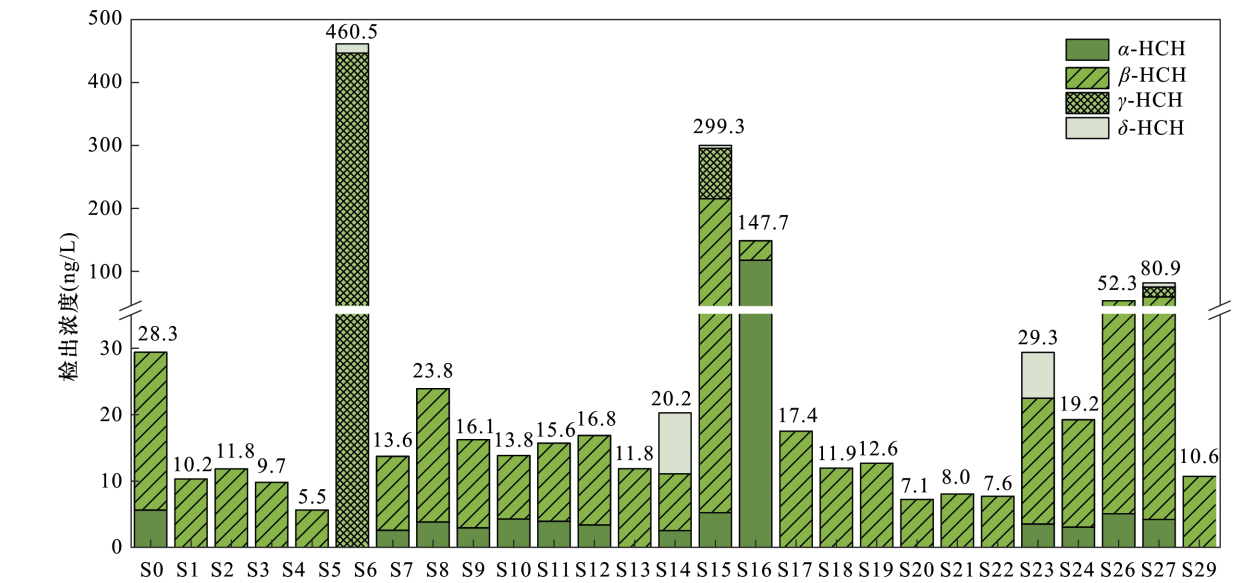


图 4 HCHs 检出浓度
Fig. 4 Detection concentration of HCHs

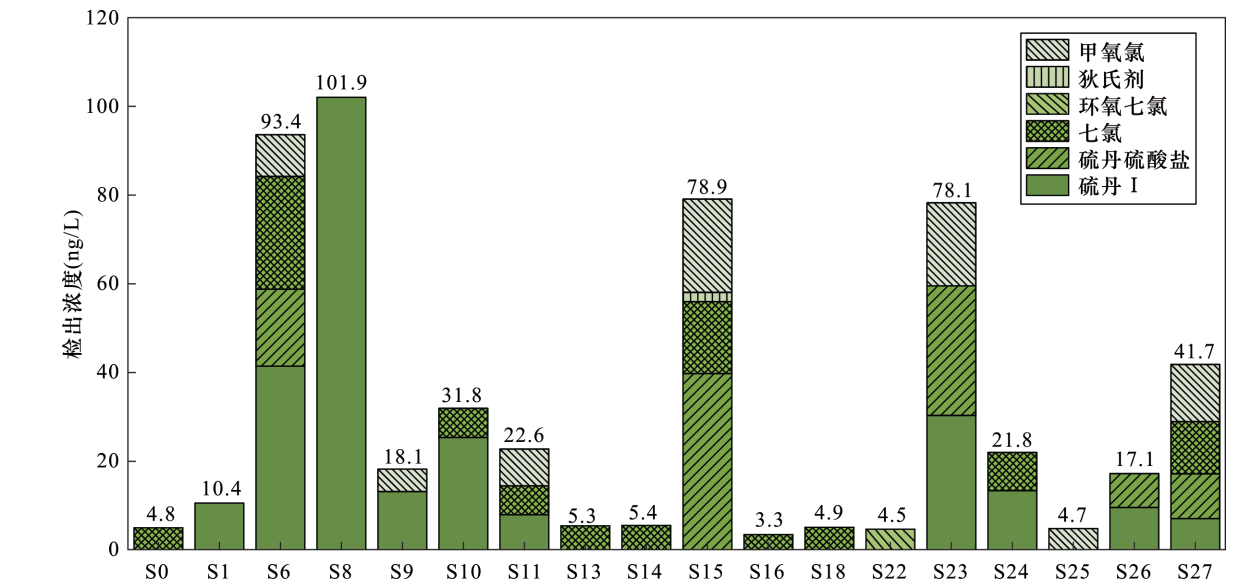


图 5 环戊二烯类检出浓度
Fig. 5 Detection concentration of cyclopentadiene

硫丹 I 和硫丹 II 的混合体,其占比分别为 70% 和 30%^[23],本研究区只检测出硫丹 I 未检测到硫丹 II。硫丹硫酸盐是硫丹的主要代谢产物,最高浓度为 39.6ng/L,检出率为 16.7%。七氯既是工业氯丹的构成成分又是杀虫剂的一种,环氧七氯为其代谢产物^[24],七氯最高检出浓度为 25.5ng/L,环氧七氯仅在 S22 点检出,浓度为 4.5ng/L。狄氏剂仅在 S15 点检出,浓度为 2.1ng/L。甲氧氯属于新型有机氯杀虫剂,其杀虫效果明显优于 DDTs 且更易降解,检出率为 23.3%,最高浓度为 21.0ng/L。

2.4 有机磷和有机氮农药污染分析

本研究区共检测出 17 种有机磷农药和 10 种有机氮农药,其检出浓度均低于《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ和Ⅱ类水标准、《WHO 饮用水水质标准》和《EPA 美国饮用水水质标准》。有机磷类检出情况见表 1,检出率高于 80% 的有敌杀磷(90.0%)和二嗪农(83.3%),检出浓度最高的为硫丙磷(981.1ng/L)。有机氮类检出情况如表 1 所示,3-羟基呋喃丹(93.3%)、莠去津(83.3%)和灭多虫(80.0%)的检出率均高于 80%,单个样品检出

浓度最高的为异丙甲草胺(3067.5ng/L)。3-羟基呋喃丹是呋喃丹的降解产物,两者检出情况具有明显差异,3-羟基呋喃丹检出率高但检出浓度较低,呋喃丹反之。3-羟基呋喃丹检出率较高是因为其更易溶解于水中,呋喃丹和3-羟基呋喃丹的溶解度分别为353.9mg/L、6207.0mg/L,辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)分别为2.3、0.76;3-羟基呋喃丹检出浓度较低是因为其唯一来源为呋喃丹降解,所以低于呋喃丹的检出浓度。

3 结论

海河流域滹沱河地区地下水中农药的分布特征,与不同种类农药的性质和发展历程、水文地质条件、污染物来源等因素相关。研究结果表明,研究区内三类农药浓度呈现出有机氯类<有机磷类<有机氮类的特点。从冲洪积扇顶部到中部,采样点中农药的总体检出浓度呈现出逐渐降低的趋势,这主要与滹沱河冲洪积扇的水文地质条件有关。HCHs的来源有工业降解(12个样品点)和近期林丹释放(3个样品点)两种,DDTs来源有历史使用(8个样品点)和近期三氯杀螨醇的使用(6个样品点)两种。有机磷和有机氮类的检出浓度均低于《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ和Ⅱ类水标准,同时也低于《WHO 饮用水水质标准》和《EPA 美国饮用水水质标准》中的限值,但是多组分、低浓度的联合健康风险值得关注。研究结果丰富了地下水中多种农药存在情况下的污染数据,可应用于地下水中农药的综合管理。

4 参考文献

- [1] Zheng S L, Chen B, Qiu X Y, et al. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China [J]. Chemosphere, 2016, 144: 1177–1192.
- [2] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 117–122.
Chen W P, Peng C W, Yang Y, et al. Health risk evaluation of organochlorine and organophosphorous pesticides in groundwater in Beijing [J]. Environmental Science, 2018, 39(1): 117–122.
- [3] Grung M, Yan L, Hua Z, et al. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China—A review [J]. Environment International, 2015, 81: 87–97.
- [4] 王灿灿, 陈旭, 冯剑丰, 等. 有机氯农药在东方白鹳组

- 织里的浓度[J]. 中国环境科学, 2016, 36(9): 2807–2814.
- Wang C C, Chen X, Feng J F, et al. The concentration of OCPs in the tissue of oriental white stork [J]. China Environmental Science, 2016, 36(9): 2807–2814.
- [5] Li Y Y, Niu J F, Shen Z Y, et al. Spatial and seasonal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze Estuary [J]. Chemosphere, 2014, 114(22): 233–240.
 - [6] Rissato S R, Galhiane M S, Ximenes V F, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 1949–1958.
 - [7] Liu J, Qi S H, Yao J, et al. Contamination characteristics of organochlorine pesticides in multimatrix sampling of the Hanjiang River Basin, Southeast China [J]. Chemosphere, 2016, 163: 35–43.
 - [8] 王未, 黄从建, 张满成, 等. 我国区域性水体农药污染现状研究分析[J]. 环境保护科学, 2013, 39(5): 5–9.
Wang W, Huang C J, Zhang M C, et al. Study on status of regional water pollution by pesticides in China [J]. Environmental Protection Science, 2013, 39(5): 5–9.
 - [9] 王建伟, 张彩香, 潘真真, 等. 江汉平原地下水有机磷农药的分布特征及影响因素[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3089–3098.
Wang J W, Zhang C X, Pan Z Z, et al. Distribution characteristics and influencing factors of organophosphorus pesticides in Jiangnan plain groundwater [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 3089–3098.
 - [10] Wu C F, Luo Y M, Gui T, et al. Characteristics and potential health hazards of organochlorine pesticides in shallow groundwater of two cities in the Yangtze River Delta [J]. CLEAN—Soil, Air, Water, 2014, 42(7): 923–931.
 - [11] Navarrete I A, Tee K A M, Unson J R S, et al. Organochlorine pesticide residues in surface water and groundwater along Pampanga River, Philippines [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(5): 289.
 - [12] Chaza C, Sopheak N, Mariam H, et al. Assessment of pesticide contamination in Akkar groundwater, Northern Lebanon [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2017, 25(1–4): 1–11.
 - [13] 刘琰, 乔肖翠, 江秋枫, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水硝酸盐含量的空间分布特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 947–954.

- Liu Y, Qiao X C, Jiang Q F, et al. Spatial distribution and influencing factors of nitrate content in groundwater of alluvial – pluvial fan of Hutuo River[J]. *Journal of Agro – Environment Science*, 2016, 35(5): 947 – 954.
- [14] 史入宇, 崔亚莉, 赵婕, 等. 滦沱河地区地下水适宜水位研究[J]. *水文地质工程地质*, 2013, 40(2): 36 – 41.
Shi R Y, Cui Y L, Zhao J, et al. A study of the suitable groundwater level of the Hutuo River area [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2013, 40(2): 36 – 41.
- [15] 茹淑华, 张国印, 孙世友, 等. 河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 35(5): 48 – 52.
Ru S H, Zhang G Y, Sun S Y, et al. Status of the contamination and spatial – temporal variations of nitrate in groundwater of Hebei Province, China [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 35(5): 48 – 52.
- [16] 白雪媛. 地下水中 82 种农药测试方法开发与应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
Bai X Y. Development and Application for Test Method of 82 Kinds of Pesticides in Groundwater[D]. Beijing: China University of Geoscience (Beijing), 2017.
- [17] 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势[J]. *世界农药*, 2008, 30(6): 29 – 33.
He H W. Current situation and development trend of organophosphorus pesticide industry [J]. *World Pesticides*, 2008, 30(6): 29 – 33.
- [18] 高秋生, 焦立新, 杨柳, 等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1616 – 1627.
- Gao Q S, Jiao L X, Yang L, et al. Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1616 – 1627.
- [19] 刘翠翠, 何洁妮, 仇雁翎, 等. 黄浦江水相中有机氯农药的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(4): 849 – 857.
Liu C C, He J N, Qiu Y L, et al. Pollution status analysis of organochlorine pesticides in Huangpu River water[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4): 849 – 857.
- [20] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexa – chlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(24): 4373 – 4378.
- [21] 张文静. 三氯杀螨醇生产过程中的 DDT 环境排放研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(2): 130 – 133.
Zhang W J. DDT release in the dicofol production process [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(2): 130 – 133.
- [22] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4385 – 4390.
- [23] Bhalerao T S, Puranik P R. Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus Niger* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, 59(4): 315 – 321.
- [24] Fujii Y, Ito Y, Harada K H, et al. Comparative survey of levels of chlorinated cyclodiene pesticides in breast milk from some cities of China, Korea and Japan [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4): 452 – 457.

Pollution and Distribution Characteristics of Pesticides in Groundwater in the Alluvial – Pluvial Fan of the Hutuo River , Haihe River Basin

LI Ze – yan¹ , HUANG Fu – yang¹ , LIU Dan – dan² , LIU Yan – jun³ , LIU Fei^{1}*

- (1. School of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geoscience (Beijing) , Beijing 100083 , China ;
- 2. Center for Hydrogeology and Environmental Geology Survey, China Geological Survey, Baoding 071051 , China ;
- 3. Geological Museum of Heilongjiang Province , Harbin 150090 , China)

HIGHLIGHTS

- (1) The concentration differences of organochlorine pesticides , organophosphorus pesticides and organic nitrogen pesticides were related to their application history and properties.
- (2) The spatial distribution characteristics of pesticides were influenced mainly by the groundwater depth and lithology of the aerated zone.
- (3) HCHs and DDTs in the area had two sources of the recent or historical utilization.

ABSTRACT

BACKGROUND: Groundwater is the primary drinking water source in the alluvial – pluvial fan of the Hutuo River. Pesticides application during agricultural planting leads to groundwater pollution. The pesticide pollution investigation work of this area in groundwater is relatively scarce.

OBJECTIVES: To study the pollution and distribution characteristics of pesticides in groundwater collected in the alluvial – pluvial fan of the Hutuo River.

METHODS: Gas Chromatography – Mass Spectrometry was used to analyze 75 pesticides in 30 groups of groundwater samples , and the results were investigated by statistical methods.

RESULTS: The results show that pesticides were detected in all 30 sampling sites. 40 of 75 pesticides were detected , which include organochlorine pesticides , organophosphorus pesticides , and organic nitrogen pesticides. The pesticides with the highest detection frequency were 3 – hydroxycarburan (93.3%) , dioxathion (90.0%) and chloroneb (90.0%) . The pesticide with the maximum sum detection concentration of 30 samples was carbofuran (4860.6ng/L) . The average detected concentrations of three pesticide types in the study area were 70.8ng/L for organochlorine pesticides , 392.7ng/L for organophosphorus pesticides , and 580.9ng/L for organic nitrogen pesticides , which is related to the application history and property of three pesticide types.

CONCLUSIONS: Organochlorine pesticides were banned in 1983 due to their high toxicity and hard degradation. At the beginning of the 21st century , relatively efficient and easily degradable organophosphorus pesticides and organic nitrogen pesticides developed rapidly. From the top to the middle of the alluvial fan , the concentration of the three pesticide types decreased gradually. The spatial distribution characteristics of pesticides were mainly influenced by the hydrogeological characteristics of the alluvial fan. HCHs in the area were from the recent using of lindan or industrial degradation of HCHs , DDTs were from the release of new DDT or historical utilization. The research results provide basic data support for groundwater pesticides pollution monitoring and groundwater – related standard formulation in China.

KEY WORDS: pesticides ; groundwater ; alluvial – pluvial fan of Hutuo River ; hydrogeological characteristics ; Gas Chromatography – Mass Spectrometry