

# 江汉平原地下水中有机磷农药的分布特征及影响因素

王建伟<sup>1</sup>,张彩香<sup>1\*</sup>,潘真真<sup>2</sup>,廖小平<sup>1</sup>,刘媛<sup>1</sup>,吕幽<sup>1</sup>,汤蜜<sup>1</sup> (1.中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北 武汉 430074; 2.重庆师范大学地理与旅游学院,重庆 400047)

**摘要:** 为了研究江汉平原地下水中有机磷农药(OPPs)的分布特征,项目组依托该区域地下水监测场的13个监测点,于2015年6月采集了不同深度的38个地下水和4个地表水水样,通过分析其主要的水化学指标及OPPs的含量,研究江汉平原地下水中OPPs的分布特征及主要的影响因素。结果表明:研究区地下水水化学类型主要HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg型,并处于强还原性环境。OPPs在研究区地下水中普遍存在,采样点整体含量范围为31.5~264.5ng/L,平均值是86.5ng/L,其中检出率最高的OPPs为二嗪农和氧化乐果,含量最高是氧化乐果、甲胺磷和二嗪农,分别为54.3、32.1和27.8ng/L,无论是单种和总的OPPs含量均低于欧盟《水中农药残留标准》(EEC80/778)规定的地下水农药含量MAC标准及部分我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中的农药含量限值并且对生态环境影响较小;其整体变化趋势为:垂直方向上随着深度的增加OPPs的含量逐渐增大,即:50m>25m>10m。水平方向上分布为:临河农田区>中部农田区>临河非农田区。研究区地下水中OPPs的分布受多种因素的影响,主要有:农业生产活动中使用OPPs的量、地表水与地下水的交互作用、地下水的水化学特性及生物与非生物的降解作用。

**关键词:** 有机磷农药; 地下水; 江汉平原; 分布特征; 影响因素

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)10-3089-10

## Distribution characteristics and influencing factors of organophosphorus pesticides in Jianghan plain groundwater.

WANG Jian-wei<sup>1</sup>, ZHANG Cai-xiang<sup>1\*</sup>, PAN Zhen-zhen<sup>2</sup>, LIAO Xiao-ping<sup>1</sup>, LIU Yuan<sup>1</sup>, LÜ You<sup>1</sup>, TANG Mi<sup>1</sup> (1.State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 2.Geography and Tourism College, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China). *China Environmental Science*, 2016,36(10): 3089~3098

**Abstract:** To investigate the distribution characteristics of organophosphorus pesticides (OPPs) in groundwater, 38 groundwater samples on the established monitoring field site with 13 monitoring points and 4 surface water samples were sampled in June, 2015, in Jianghan plain. According to the determination of some main chemical parameters and OPPs contents, the distribution characteristics and influencing factors of OPPs in Jianghan plain groundwater were studied. Groundwater in this area presents mainly HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg type with strong reducibility. OPPs were ubiquitous in our studied area ranged from 31.5 to 264.5 ng/L, with the average of 86.5 ng/L. Three of higher OPPs concentrations were omethoate, methamidophos and diazinon, with the average of 54.3, 32.1 and 27.8 ng/L, respectively. Not only single one but the sum of OPPs concentrations were below the MAC standard in "Groundwater Pesticide Residues in Water" (EEC80/778) and the threshold of drinking water "Hygienic Standard for Drinking Water" (GB 5749-2006) to prove less effect on the local ecological environment. The vertical distribution of OPPs concentration followed as: 50m>25m>10m, while the horizontal distribution following: nearby river farm area> farm area> nearby river area. The distribution characteristics of OPPs were also influenced by many factors, such as application amount of OPPs, the interaction between the surface water and groundwater, the fluctuation of hydrochemical parameters in groundwater and the biological and non-biological degradation.

**Key words:** organophosphorus pesticides; groundwater; Jianghan Plain; distribution characteristics; influencing factors

有机磷农药(OPPs)种类繁多,目前世界范围内 OPPs 已经超过了 150 种。自 20 世纪 80 年代有机氯农药被禁用后,OPPs 是目前在我国农药

收稿日期: 2016-01-27

基金项目: 国家自然科学基金(41372255)

\* 责任作者, 教授, Caixiangzhang@yahoo.com

市场所占份额最大<sup>[1]</sup>、农业活动使用最多最广的一类农药.虽然 OPPs 在理论上被认为在环境中易降解、对生态效应影响较小、不易生物富集的新生代农药.但使用的 OPPs,仅有不到 1%达到靶生物,剩余的都残留在生态系统中,其残留物或代谢产物通过食物链在人体中富集,破坏人体的神经系统,损害人体健康,甚至导致畸形和癌变<sup>[2]</sup>,并且 OPPs 可以转化为某种持久性的有机污染物<sup>[3]</sup>,甚至在北极等偏远地区都被检测出<sup>[4]</sup>,对人体和环境造成严重危害.因此,OPPs 残留污染引起了广泛关注,越来越多的专家学者开始对海域<sup>[5-7]</sup>、河流<sup>[8-10]</sup>、湖泊<sup>[11]</sup>、土壤<sup>[12]</sup>中 OPPs 的分布、迁移转化及室内的转化机制<sup>[1]</sup>进行研究.

江汉平原由于其良好的农业生态环境和发展优势,成为长江经济带的经济发展所依仗的农业经济基础之一,农业生产总量约占湖北省的近 60%,占全国的 5%~12%,成为全国闻名的粮、棉、油和鱼、肉、蛋生产基地,素有“鱼米之乡”之称.但近些年来,在该地区地下水中发现了诸多污染问题.为了更加全面深入研究该区域地下水的污染情况,项目组于 2012 年 3~6 月在江汉平原腹地—仙桃市沙湖原种场建立了地下水监测场,并展开了一系列研究,如砷<sup>[13-17]</sup>、有机氯农药<sup>[18-19]</sup>、抗生素<sup>[20-21]</sup>、有机质<sup>[22]</sup>等,但是对江汉平原 OPPs 污染研究还较少.

本文依托江汉平原地下水监测场,调查研究该区域地下水中 OPPs 的分布特征,并对江汉平原地下水中 OPPs 的种类、残留状况及分布的影响因素进行评价和描述,为进一步研究该区域关于 OPPs 的科学问题打下基础.

## 1 研究区概况和采样点布设

### 1.1 研究区概况

江汉平原位于长江中游,湖北省中南部,西起宜昌枝江,东至武汉,北到荆门钟祥,南与洞庭湖平原相连,面积约 4.6 万 km<sup>2</sup>.整个平原水系发达,长江流经全区,是研究区内地下水、地表水的主要控制河流<sup>[13]</sup>.江汉平原腹地—仙桃市沙湖原种场位于江汉平原东部,汉江下游南岸,其中东荆河、奎阁河、通顺河、屢丰河是该区域内主要的

地表水系,亦是控制本区域地下水补给、径流和排泄的重要因素,总体地势是西南高,东北低.研究区内地下水位随季节变化明显,主要受地表河流、大气降水及灌溉用水的影响,总体上,丰水期地下水处于高水位阶段,枯水期由于水量补给减少,地下水位呈降低趋势,这种丰水期和枯水期的交替使地表水和地下水交互频繁<sup>[23-24]</sup>,从而影响地下水水质.

### 1.2 采样点布设与水样采集

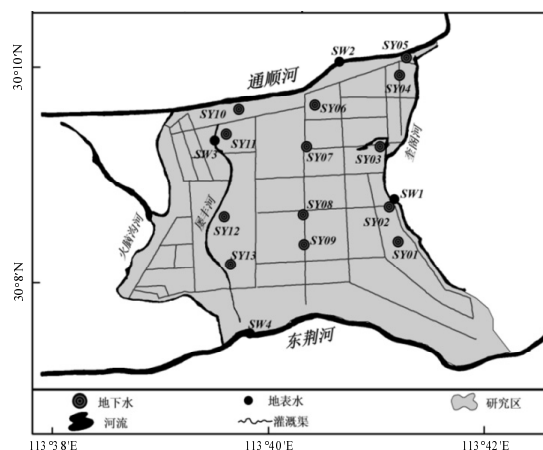


图1 研究区采样点布设

Fig.1 Location of sampling points

沙湖原种场地下水检测场设在东荆河、通顺河、屢丰河和奎阁河四河环绕的区域内,总面积约 10km<sup>2</sup>,含有 13 个地下水监测点(SY01-SY13),每个地下水监测点分别安装有 3 个不同深度(10m、25m、50m)的采样井,其中 10m 监测井安装在浅层孔隙潜水含水岩层,20m、50m 监测井安装在上部孔隙承压水含水岩层<sup>[25]</sup>.为了系统全面地研究该区域水及土壤在丰水期、枯水期交替过程中形成的 Redox 环境下各种化学指标的变化,监测点设置如下:监测点 SY01、SY02、SY03、SY04 沿着奎阁河设置,SY05、SY06、SY10 沿着通顺河设置,SY11、SY12、SY13 沿着屢丰河设置,而 SY07、SY08、SY09 则设置在研究区的中部区域;为了更好地研究地下水与地表水的交互作用,又采集了 4 个地表水水样(SW01-SW04),地表水采样点 SW01、SW02、SW03、SW04 分别设置在奎阁河、通顺河、屢丰河和东荆河上.

图 1 为各采样点布设, 表 1 为地下水采样点具体位置信息.

表 1 地下水采样点位置信息

Table 1 Location information of groundwater sampling points

| 采样点  | 位置        | 特征                         |
|------|-----------|----------------------------|
| SY01 | 村民房屋后小树林  | 距奎阁河 25m 左右                |
| SY02 | 乡村路旁玉米地头  | 与奎阁河隔路相望, 旁边有灌溉渠           |
| SY03 | 村民居住区的道路旁 | 东面 50m 左右有一个鱼塘             |
| SY04 | 农田内       | 轮流种植玉米和棉花                  |
| SY05 | 农田内       | 常年种植水稻                     |
| SY06 | 农田内       | 甘蔗田                        |
| SY07 | 农田内       | 常年种植玉米, 西面 6m 处有灌溉渠, 北面有藕塘 |
| SY08 | 农田内       | 常年种植水稻, 西面 5m 处有灌溉渠        |
| SY09 | 农田内       | 常年种植水稻, 西面 6m 处有灌溉渠        |
| SY10 | 废弃的服装厂院内  | 受人类活动和地表水的影响很小             |
| SY11 | 废弃的村民住宅院内 | 长期种植蔬菜, 地势较低, 下雨会有积水       |
| SY12 | 村民房屋后的小菜园 | 旁边是条村路, 距屺丰河 10m 左右        |
| SY13 | 村民小菜园内    | 距屺丰河 20m 左右                |

2 材料与方法

2.1 样品的采集

于 2015 年 6 月依托该区域地下水监测场的 13 个监测点, 采集了不同深度的 38 个地下水水样(其中 SY11 监测点 50m 监测井毁坏未采到水样)和 4 个地表水水样. 为了确保所采集的地下水水样是新鲜地下水, 采样前先用采样桶从采样井中提取 20 桶地下水再进行采样. 将采集的水样装入 4L 处理过的棕色玻璃采样瓶中(用重铬酸钾和浓硫酸配制而成的洗液浸泡 8h 以上, 再用自来水冲洗 8 遍, 去离子水冲洗 6 遍, 然后用烘箱在 180℃ 下烘 12h, 烘干后待用), 装入水样前将瓶子用采集的水样润洗 3 遍,, 采样过程中向水样加入浓盐酸(1mL)和氯化钠(1g), 摇匀后盖紧盖子并用 Parafilm 膜封口, 冷冻保存, 并在 48h 内处理.

2.2 样品预处理

水样的预处理参见课题组成熟的液液萃取方法<sup>[26-27]</sup>, 简述如下: 向 1L 水样中加入 2ml 丙酮和 2μL 回收率指示剂(五氯硝基苯, PCNB), 然后

用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取 3 次(30mL/次). 向萃取液中加入 3ml 异辛烷摇匀后, 用旋转蒸发仪在恒温(37℃)下减压浓缩至 3mL 左右, 转移至干法制备的层析柱中净化, 并用 30mL 洗脱液(V<sub>乙酸乙酯</sub>:V<sub>正己烷</sub>=4:1)对层析柱洗脱, 然后将混合液旋蒸、氮吹浓缩至 0.2mL 左右转移至 2mL 棕色细胞瓶中, 加入内标物(磷酸三苯酯, TPP) 2ng, 摇匀后冷冻等待测定.

2.3 主要仪器和试剂

主要仪器: 在采样下现场使用双通道多参数水质分析仪(HQ40D, Field Case, cat. No: 58258-00, HACH, 美国)测定水样中的 pH、氧化还原电位(Eh); 使用 ICP-AES(IRIS Intrepid II XSP, 美国)测定 Ca、Mg、Na、K、Fe、Mn 等常量元素; Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等阴离子用离子色谱仪(Dionex 2500, 美国)进行测定; OPPs 的浓缩富集用旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司, Rotavapor R-210)和氮吹仪(美国 Organomation 公司, EFCG-11155-DA); OPPs 含量采用气象色谱-氮磷检测器(GC-NPD)(Agilent HP6890, Agilent 7683B 自动进样器)进行分析; OPPs 的定性分析采用气象色谱-质谱连用仪(GC-MS)(Agilent 6890N/5975MSD, Agilent 7683B 自动进样器).

OPP<sub>s</sub> 的含量用内标法进行分析, GC-NPD 的色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱(30m×0.32mm×0.25μm); 载气为高纯氮(N<sub>2</sub>≥99.999%), 点火气体为氢气和空气, 进样口温度为 290℃, 待测样品以不分流的方式进样 1μL, 载气采用恒流模式(流速为 5mL/min); 检测器温度为 310℃, 升温程序为: 100℃ 保持 5min, 以 5℃/min 升至 200℃, 然后以 2℃/min 升至 250℃, 最后以 8℃/min 升至 310℃, 保持 15min. 然后以 0.05v/min 增加卤珠电压直至仪器的输出值≥20, 稳定 12h 以后测样.

主要试剂: 11 种有机磷混标; 内标物(磷酸三苯酯, TPP); 回收率指示剂(五氯硝基苯, PCNB)、氯化钠(在 450℃ 下焙烧 4h 进行活化)、浓盐酸、无水硫酸钠(天津市福晨化学试剂厂, 分析纯); 正己烷(HPLC 级, Tedia); 丙酮(pesticide grade, J. KBaker); 二氯甲烷((HPLC 级, CNW)); 异辛烷(HPLC 级, Tedia); 氮气(武钢氧气气瓶检验厂, 99.999%)

2.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

为了保证分析过程的准确性,在进行液液萃取过程中,每天处理 10 个样品包括一个方法空白,经分析,空白样品中未检测到目标污染物;每天上样前用 OPPs 混标( $200\times 10^{-9}$ )对样品进行回收率校正和仪器校正,回收率范围为 82.1%~91.3%;配制 5、10、50、200、500、1000 $\mu\text{g/L}$  混标标准系列 6 点校正曲线,用内标法进行定量,线性方程相关系数  $r$  大于 0.99;测定 OPPs 的方法检测限为 0.1 $\text{ng/L}$ .

3 结果与讨论

3.1 研究区地下水水化学特征

表 2 为研究区地下水主要的化学指标数据.

由检测数据可知,研究区地下水 pH 值的变化范围为 6.62~7.41,平均值为 6.99,属于中性偏弱酸性水,随着深度的增加,pH 值整体呈逐渐增大的趋势.所有地下水水样的氧化还原电位(Eh)均为负值,整体变化范围为-10.84~-155.2mV,平均值为-114.2mV;并且 10、25、50m 水样的平均氧化还原电位值分别为 -106.22、-127.73、-108.61mV,说明该地区的地下水环境为强还原性环境.根据研究区地下水中阴阳离子的含量,利用舒卡列夫分类法可得出:研究区主要的水化学类型为  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  型.

表 2 地下水水样主要的化学指标  
Table 2 The main chemical indexes in groundwater samples

| 采样点  | 深度(m) | pH 值 | DO<br>(mg/L) | Eh<br>(mV) | K<br>(mg/L) | Na<br>(mg/L) | Ca<br>(mg/L) | Mg<br>(mg/L) | Fe<br>(mg/L) | Mn<br>(mg/L) | $\text{HCO}_3^-$<br>(mg/L) | $\text{Cl}^-$<br>(mg/L) | DOC<br>(mg/L) |
|------|-------|------|--------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|-------------------------|---------------|
| SY01 | 10    | 6.95 | 0.86         | -111.6     | 0.62        | 18.26        | 139.4        | 22.69        | 6.49         | 3.53         | 766                        | 55.39                   | 6.36          |
|      | 25    | 6.99 | 0.6          | -10.84     | 2.50        | 17.61        | 141          | 21.63        | 1.78         | 1.25         | 605                        | 1.51                    | 1.99          |
|      | 50    | 7.21 | 0.57         | -106.1     | 1.21        | 10.13        | 116.5        | 18.93        | 3.11         | 0.35         | 477                        | 1.27                    | 2.08          |
| SY02 | 10    | 6.79 | 0.43         | -84.7      | 1.23        | 6.82         | 87.65        | 20.13        | 1.91         | 0.24         | 790                        | 6.51                    | 3.80          |
|      | 25    | 7.14 | 0.25         | -122.2     | 1.59        | 21.94        | 116.9        | 23.48        | 3.93         | 0.26         | 557                        | 1.97                    | 2.61          |
|      | 50    | 6.96 | 0.58         | -97.4      | 2.23        | 19.67        | 126.4        | 20.00        | 3.71         | 0.39         | 556                        | 2.00                    | 2.17          |
| SY03 | 10    | 6.62 | 0.45         | -101.8     | 3.34        | 16.93        | 187.2        | 27.44        | 15.13        | 0.96         | 815                        | 33.68                   | 7.27          |
|      | 25    | 6.99 | 0.46         | -138.8     | 1.41        | 20.91        | 136.3        | 20.43        | 5.89         | 8.22         | 609                        | 1.54                    | 4.57          |
|      | 50    | 6.97 | 0.63         | -109.1     | 1.93        | 16.57        | 127.6        | 20.80        | 5.03         | 0.52         | 543                        | 2.83                    | 2.42          |
| SY04 | 10    | 6.98 | 2.07         | -111.8     | 1.25        | 22.51        | 201.4        | 29.67        | 7.74         | 0.80         | 939                        | 3.03                    | 4.11          |
|      | 25    | 6.86 | 1.26         | -133.5     | 3.57        | 29.66        | 145.9        | 23.34        | 9.12         | 0.52         | 727                        | 1.15                    | 6.50          |
|      | 50    | 6.71 | 2.07         | -103.6     | 7.65        | 5.18         | 7.21         | 0.61         | 0.10         | 0.01         | 42                         | 1.45                    | 1.10          |
| SY05 | 10    | 6.63 | 0.48         | -132.3     | 3.36        | 16.55        | 137.5        | 19.03        | 8.72         | 0.74         | 586                        | 30.57                   | 7.39          |
|      | 25    | 6.83 | 0.53         | -134.9     | 1.50        | 18.84        | 134          | 20.31        | 3.28         | 0.23         | 585                        | 1.81                    | 3.05          |
|      | 50    | 6.92 | 0.76         | -105.9     | 2.09        | 15.99        | 123.4        | 19.52        | 2.68         | 0.18         | 535                        | 1.13                    | 2.30          |
| SY06 | 10    | 6.86 | 0.31         | -122.7     | 1.92        | 13.03        | 182.9        | 25.52        | 13.20        | 1.88         | 660                        | 43.47                   | 3.89          |
|      | 25    | 7.05 | 0.78         | -145.4     | 3.02        | 19.29        | 143.9        | 22.08        | 10.77        | 0.63         | 639                        | 3.25                    | 6.15          |
|      | 50    | 7.02 | 0.65         | -86.7      | 2.19        | 16.07        | 127.4        | 20.21        | 2.73         | 0.20         | 543                        | 1.90                    | 2.56          |
| SY07 | 10    | 6.87 | 1.14         | -141.3     | 4.19        | 26.41        | 158.6        | 25.06        | 7.67         | 1.81         | 746                        | 7.95                    | 9.12          |
|      | 25    | 7.19 | 1.09         | -134.9     | 1.60        | 29.09        | 152.7        | 24.29        | 0.43         | 1.65         | 702                        | 2.68                    | 2.47          |
|      | 50    | 6.83 | 0.32         | -94.1      | 1.35        | 26.64        | 151.2        | 22.70        | 4.66         | 3.71         | 644                        | 25.82                   | 2.61          |
| SY08 | 10    | 6.97 | 0.26         | -132.2     | 0.85        | 28.04        | 168.4        | 27.75        | 9.50         | 1.25         | 791                        | 10.70                   | 2.22          |
|      | 25    | 7.09 | 0.2          | -146.6     | 2.27        | 18.78        | 115.1        | 18.87        | 5.81         | 0.52         | 521                        | 1.22                    | 2.78          |
|      | 50    | 7.41 | 0.37         | -57.7      | 3.69        | 3.74         | 53.22        | 6.59         | 0.02         | 0.02         | 135                        | 34.03                   | 2.73          |
| SY09 | 10    | 6.94 | 1.27         | -113.9     | 2.27        | 26.86        | 159.6        | 33.30        | 7.45         | 0.50         | 852                        | 2.29                    | 4.07          |
|      | 25    | 7.29 | 4.77         | -96.4      | 2.52        | 3.77         | 33.07        | 4.86         | 0.01         | 0.00         | 303                        | 16.65                   | 3.78          |
|      | 50    | 7.12 | 1.39         | -134.2     | 0.72        | 6.23         | 64.69        | 11.90        | 1.37         | 0.19         | 551                        | 1.37                    | 2.06          |
| SY10 | 10    | 6.84 | 0.32         | -72.2      | 0.34        | 10.69        | 89.53        | 19.62        | 0.66         | 2.50         | 735                        | 11.97                   | 2.11          |
|      | 25    | 7.19 | 0.53         | -144.6     | 0.84        | 21.71        | 142.4        | 24.76        | 7.16         | 0.49         | 657                        | 1.70                    | 1.96          |

续表 2

| 采样点  | 深度(m) | pH 值 | DO<br>(mg/L) | Eh<br>(mV) | K<br>(mg/L) | Na<br>(mg/L) | Ca<br>(mg/L) | Mg<br>(mg/L) | Fe<br>(mg/L) | Mn<br>(mg/L) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) | DOC<br>(mg/L) |
|------|-------|------|--------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------|
| SY10 | 50    | 7.2  | 0.57         | -133.3     | 1.86        | 19.05        | 128.7        | 20.06        | 2.96         | 0.35         | 564                                     | 1.64                      | 2.02          |
| SY11 | 10    | 6.86 | 0.56         | -102.7     | 1.30        | 18.15        | 144.7        | 24.81        | 7.44         | 2.03         | 636                                     | 19.48                     | 7.45          |
|      | 25    | 7.21 | 1.18         | -140       | 1.38        | 27.62        | 139.6        | 23.05        | 5.07         | 2.14         | 695                                     | 50.09                     | 3.28          |
| SY12 | 10    | 6.79 | 0.6          | -83.1      | 2.18        | 20.99        | 160.8        | 31.23        | 3.23         | 2.03         | 753                                     | 29.31                     | 7.23          |
|      | 25    | 7.06 | 0.45         | -152       | 5.61        | 32.89        | 134          | 17.62        | 9.79         | 2.00         | 618                                     | 1.52                      | 3.68          |
|      | 50    | 7.2  | 0.39         | -136.3     | 3.45        | 22.81        | 111.9        | 19.03        | 2.30         | 0.41         | 556                                     | 2.74                      | 2.43          |
| SY13 | 10    | 6.91 | 0.49         | -70.5      | 1.26        | 31.22        | 159.7        | 43.85        | 2.51         | 1.77         | 1001                                    | 3.25                      | 1.59          |
|      | 25    | 7.13 | 0.77         | -155.2     | 1.17        | 17.52        | 85.34        | 14.27        | 3.51         | 1.05         | 751                                     | 3.71                      | 3.50          |
|      | 50    | 7.16 | 0.31         | -138.9     | 0.57        | 6.45         | 36.84        | 8.56         | 1.30         | 0.11         | 514                                     | 1.14                      | 1.74          |

地下水水样中 Fe、Mn 的含量很高,含量变化范围为 0.01~15.13 和 0~8.22mg/L,平均值分别为 4.95 和 1.20mg/L,均超过了世界卫生组织(WHO)规定的浓度限值(0.3mg/L 和 0.05mg/L),主要是由于江汉平原沉积物(110m 以上部分)的矿物组合中大都富含铁、锰元素<sup>[28]</sup>,再加上该地区地下水的强还原条件,使沉积物中铁、锰的氢氧化物、氧化物还原性溶解所造成的<sup>[29]</sup>,并且 Fe、Mn 的含量随着深度的增加呈逐渐减小的趋势;DOC 的含量也很高,含量变化范围为 1.10~9.12mg/L,平均值为 3.66mg/L,并且随着深度的增加呈逐渐减小的趋势。

3.2 研究区地下水中有有机磷农药的含量及分布

表 3 为研究区水样中 OPPs 的含量.OPPs 在每个水样中均有不同程度的检出,表示研究区地下水中普遍含有 OPPs.其中检出的地下水水样中总 OPPs 的含量范围为 17.6~321.8ng/L,平均值为 85.5ng/L;采样点 OPPs 的含量范围(即:采样点所包含的 10m、25m、50m,3 个不同深度的水样 OPPs 的平均含量范围)为 31.5~264.5ng/L,平均值为 86.5ng/L;同时,采样点各层之间 OPPs 的含量也有所差异.以上各值均小于欧盟《水中农药残留标准》(EEC80/778)规定的地下水中混合农药的 MAC 低于 0.5μg/L 的标准<sup>[30-31]</sup>.地表水水样中 OPPs 含量范围为 81.5~225.1ng/L,平均值为 150.4ng/L.

根据表 3 研究区水样中检测出 OPPs 的数据,经过统计分析和归纳总结得出地下水中各种 OPPs 的含量及检出频率(图 2).结果表明:研究区

地下水中普遍存在的 OPPs 有二嗪农、氧化乐果、马拉硫磷等十种 OPPs,其中检出率最高的是二嗪农和氧化乐果,分别为 100%、65.8%;检测出的 10 种 OPPs 平均含量范围是 8.7~54.3ng/L,平均值是 21.5ng/L,其中平均含量最高的是氧化乐果、甲胺磷和二嗪农,分别是 54.3、32.1 和 27.8ng/L,均小于欧盟《水中农药残留标准》<sup>[30]</sup>(EEC80/778)规定的地下水 MAC 中单一农药残留量低于 0.1μg/L 的标准.同时,本文研究的并且在我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)<sup>[31]</sup>中规定有含量限值的所有 OPPs,其含量均符合该卫生标准.根据以上各种 OPPs 的平均值(PEC),利用 SSD(物种敏感度分布)法对各种 OPPs 的预测无效应浓度(PNEC)进行计算,然后根据生态风险熵值(RQ=PEC/ PNEC)进行生态风险评价<sup>[32]</sup>,结果显示各种 OPPs 的生态风险熵值 RQ<1,表示对生态环境不构成威胁<sup>[33-34]</sup>.以上结果表明:研究区 OPPs 的含量符合我国及国际上生活饮用水卫生标准,并且该地区使用的 OPPs 中,氧化乐果和二嗪农等 OPPs 使用更广泛,但各种 OPPs 对水环境影响较小.

根据 OPPs 的含量及以上分析可得出:研究区地下水中 OPPs 具有显著的空间特征(图 3).垂直方向上:OPP 的含量随着深度的增加整体呈逐渐增大的趋势,即:50m>25m>10m;水平方向上:采样点 SY03、SY05、SY06、SY11、SY12、SY13 的 OPPs 含量相对最高,SY07、SY08、SY09 其次,SY01、SY02、SY04、SY10 最小.通过采样点位置信息分析可得 OPPs 的水平分

布特征为:临河农田区>中部农田区>临河非农 田区.

表 3 水样中 OPPs 的含量(ng/L)  
Table 3 The content of OPPs in water samples (ng/L)

| 采样点  | 深度(m) | OPPs |      |       |      |      |      |      |      |      |      | T(OPPs) |
|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
|      |       | P1   | P2   | P3    | P4   | P5   | P6   | P7   | P8   | P9   | P10  |         |
| SY01 | 10    | 28.3 | 10.5 | 4.1   | n.d. | n.d. | 25.5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 68.3    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 21.4  | n.d. | n.d. | 10.1 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 31.5    |
|      | 50    | n.d. | 10.5 | 21.3  | n.d. | n.d. | 8.8  | 7.2  | n.d. | n.d. | n.d. | 47.8    |
| SY02 | 10    | n.d. | 10.7 | 10.5  | n.d. | n.d. | 8.52 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 29.7    |
|      | 25    | n.d. | 8.9  | 10.9  | n.d. | n.d. | 11.3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 31.1    |
|      | 50    | n.d. | 10.8 | 11.5  | n.d. | n.d. | 11.4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 33.7    |
| SY03 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 23.5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 23.5    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 4.5   | n.d. | n.d. | 11.3 | n.d. | 4.1  | 16.2 | n.d. | 36.0    |
|      | 50    | 37.8 | 15.3 | 49.0  | n.d. | n.d. | 68.9 | n.d. | 0.5  | 5.0  | n.d. | 176.4   |
| SY04 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 16.9 | n.d. | 0.7  | n.d. | n.d. | 17.6    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 29.2 | n.d. | 4.2  | 5.9  | n.d. | 39.3    |
|      | 50    | n.d. | 11.6 | n.d.  | n.d. | n.d. | 37.0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 48.6    |
| SY05 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 42.5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 42.5    |
|      | 25    | n.d. | 11.1 | 91.0  | n.d. | n.d. | 74.5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 176.5   |
|      | 50    | n.d. | 10.9 | 136.2 | n.d. | n.d. | 17.3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 164.4   |
| SY06 | 10    | 23.6 | n.d. | 53.8  | n.d. | n.d. | 66.8 | n.d. | n.d. | 10.3 | n.d. | 154.5   |
|      | 25    | 32.5 | n.d. | 200.7 | n.d. | n.d. | 62.6 | n.d. | 3.94 | 17.6 | n.d. | 317.3   |
|      | 50    | 40.5 | 13.1 | 224.6 | n.d. | n.d. | 43.6 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 321.8   |
| SY07 | 10    | 33.4 | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 23.0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 56.4    |
|      | 25    | n.d. | 11.5 | 50.4  | 16.6 | n.d. | 15   | n.d. | 3.0  | n.d. | n.d. | 96.4    |
|      | 50    | 28.1 | 10.4 | 3.6   | n.d. | n.d. | 10.9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 53.1    |
| SY08 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 18.5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 18.5    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 57.7  | n.d. | n.d. | 23.3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 81.0    |
|      | 50    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 24.9 | n.d. | n.d. | 58.8 | n.d. | 83.7    |
| SY09 | 10    | n.d. | n.d. | 20.9  | n.d. | 13.4 | 24.9 | n.d. | 21.1 | 6.5  | n.d. | 86.8    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | 17.7 | 19.3 | n.d. | 13.4 | 9.8  | n.d. | 60.2    |
|      | 50    | n.d. | n.d. | 27.2  | n.d. | n.d. | 15.8 | n.d. | n.d. | 15.6 | n.d. | 58.6    |
| SY10 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 17.5 | n.d. | n.d. | 6.0  | n.d. | 23.5    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 29.5 | n.d. | 3.8  | n.d. | n.d. | 33.3    |
|      | 50    | 32.7 | n.d. | 27.1  | n.d. | n.d. | 18.4 | n.d. | n.d. | n.d. | 3.5  | 81.7    |
| SY11 | 10    | n.d. | n.d. | 39.5  | n.d. | n.d. | 27.7 | n.d. | 0.8  | n.d. | n.d. | 68.1    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 127.4 | n.d. | n.d. | 62.0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 189.3   |
| SY12 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | n.d. | n.d. | 25.0 | 10.2 | 117  | n.d. | 11.4 | 163.58  |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 38.4  | n.d. | n.d. | 41.3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 79.7    |
|      | 50    | n.d. | n.d. | 29.7  | n.d. | n.d. | 20.0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 49.7    |
| SY13 | 10    | n.d. | n.d. | n.d.  | 17.4 | n.d. | 18.1 | n.d. | 2.6  | n.d. | n.d. | 38.1    |
|      | 25    | n.d. | n.d. | 83.0  | n.d. | n.d. | 34.3 | n.d. | 1.4  | n.d. | n.d. | 118.7   |
|      | 50    | n.d. | 11.4 | 12.7  | n.d. | n.d. | 18.2 | n.d. | n.d. | n.d. | 42.3 | 42.3    |
| SW01 |       | n.d. | 27.8 | 32.3  | n.d. | n.d. | 12.5 | n.d. | n.d. | 8.9  | n.d. | 81.5    |
| SW02 |       | 46.3 | 12.1 | 50.0  | n.d. | n.d. | 80.6 | n.d. | n.d. | 36.1 | n.d. | 225.1   |
| SW03 |       | n.d. | n.d. | 54.4  | n.d. | n.d. | 30.7 | n.d. | 3.6  | 6.4  | n.d. | 95.1    |
| SW04 |       | 31.9 | n.d. | 56.5  | n.d. | 21.3 | 66.5 | n.d. | 10.5 | 13.2 | n.d. | 199.9   |

注:P1:甲胺磷, P2:敌敌畏, P3:氧化乐果, P4:甲拌磷, P5:乐果, P6:二嗪农, P7:甲基对硫磷, P8:马拉硫磷, P9:对硫磷, P10:啮硫磷, “n.d.”表示未检出,其中P11:水胺磷在水样中未检测出,未列入表中.

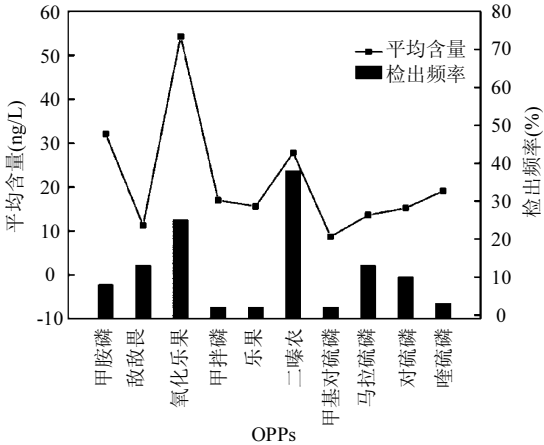


图 2 地下水中 OPPs 的检出频率和含量

Fig.2 The detection frequency and content of OPPs in groundwater

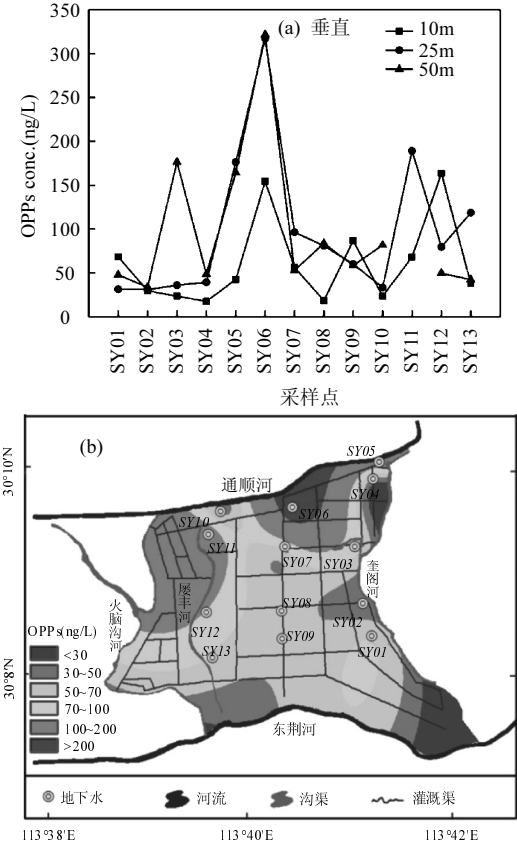


图 3 OPPs 的垂直和水平分布特征

Fig.3 The vertical and horizontal distribution characteristics of OPPs

3.3 研究区地下水中 OPPs 分布的影响因素

采样点大部分位于农田内,长期使用农药产品.

并且经调查访问当地的农药经销商及当地村民可得出,当地农田普遍使用 OPPs,其中使用最普遍的就是二嗪农、氧化乐果、甲胺磷和马拉硫磷等,恰好与水样检测结果相吻合,说明长期的农业生产过程中施用的 OPPs 是地下水中 OPPs 的最主要来源,并且经过长期的下渗和侧向转移及季节性大气降水的稀释作用影响 OPPs 在地下水中的分布.

研究区地表水和地下水交互明显,为了研究该因素对 OPPs 的影响,将 4 个地表水水样(SW01、SW02、SW03、SW04)和相应的地下水水样(SY02、SY06、SY11、SY09)中各种 OPPs 的含量进行对比,其中 SW01-SY02、SW02-SY06、SW03-SY11 两两相邻,SW04-SY09 作为地表水与位于中部区的地下水水样的对比.如图 4 所示,位于临河非农田区的 SY02 和中部农田区的 SY09 中各层地下水中 OPPs 的含量低于地表水 SW01、SW04;而位于临河农田区的 SY06 和 SY11 地下水中 OPPs 的含量却高于地表水 SW02 和 SW03.再结合图 3 地下水中 OPPs 水平的分布图和研究区丰水期四周河流侧向补给地下水和枯水期反向的地下水流场特征<sup>[13]</sup>可知:在丰水期,研究区地下水中的 OPPs 主要来源于农业活动中 OPPs 的使用及地表水中 OPPs 的侧向和纵向渗透迁移.

本文测定的研究区地下水各种水质指标中,地下水 pH 值处于中性弱酸性环境.根据 OPPs 的稳定性可知在该 pH 值条件下不易水解,因此得出 pH 对该地区 OPPs 的分布影响较小.从图 5 可以看出该地区 OPPs 的含量与 Fe、Mn 和 DOC 的含量随着深度的增加呈负相关变化.研究区 Fe、Mn 的含量都很高 (其中 Fe 主要是以 Fe<sup>2+</sup> 的形式存在),同时沉积物矿物质中具有高含量的铁锰氧化物及氢氧化物<sup>[13]</sup>.铁锰氧化物可以氧化降解有机污染物<sup>[36]</sup>,并且 Fe、Mn 可以与其氧化物、氢氧化物及有机质形成一个氧化还原界面,通过吸附和电子转移<sup>[35-36]</sup>等非生物作用降解 OPPs,进而减少 OPPs 的含量,Fe、Mn 和有机质的含量多,OPPs 被非生物降解越多,这是本研究中 OPPs 的含量随着深度增加而增加的原因之一.该地区地下水处于中性偏弱酸性和(缺)厌氧的环境,适合厌氧微生物生长,同时环境介质中的溶

解性有机碳(DOC)常常被作为微生物对矿物质异化还原过程中的电子运载体<sup>[37]</sup>,从而加速该过程.而研究区地下水含有大量的铁氧化物及氢氧化物,微生物在呼吸过程中产生的电子通过电子运载体(DOC)极大地促进  $\text{Fe}^{2+}$  的产生,同时由于该地区地下水处于强还原环境, $\text{Fe}^{2+}$ 可稳定存在并不断积累,从而再通过非生物过程降解

OPPs,总之 DOC 含量越高越容易促进 OPPs 的降解,而研究区地下水中 DOC 的含量随着深度的增加而降低,这也是 OPPs 的含量随着深度增加而呈现增加趋势的原因之一.因此该研究区地下水中 OPPs 的分布与地下水的水化学特性、非生物降解作用(还原、吸附)、微生物生化作用息息相关,需进一步研究.

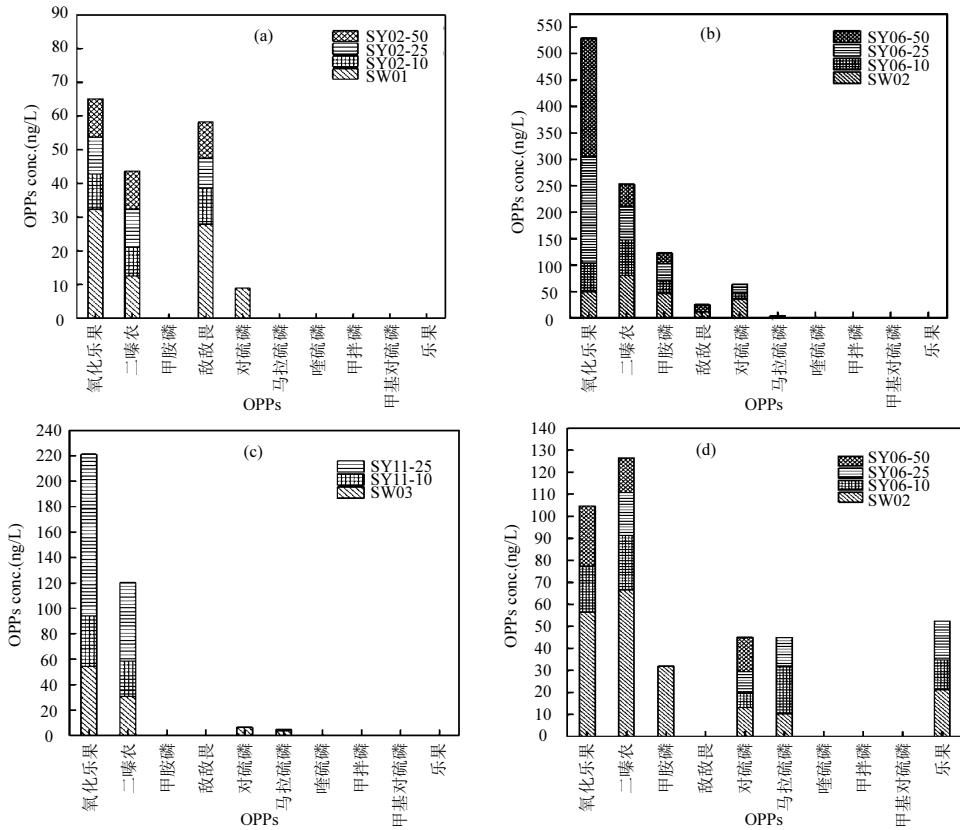


图 4 地表水与地下水中各种 OPPs 的含量对比

Fig.4 The content of various kinds of OPPs in Surface water and groundwater

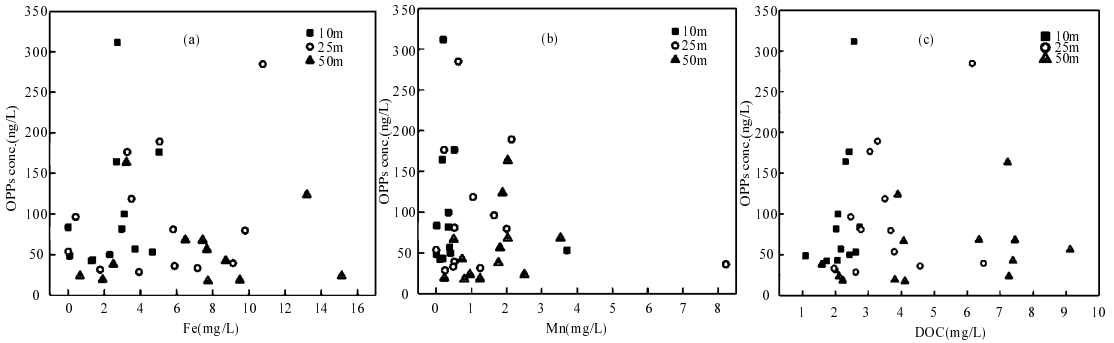


图 5 不同深度地下水有机磷农药的含量与 DOC、Fe、Mn 的关系

Fig.5 The relationship between content of OPPs and DOC, Fe and Mn in groundwater samples

## 4 结论

4.1 研究区地下水水化学类型主要  $\text{HCO}_3^-$ -Ca-Mg 型,并处于强还原性环境,Fe、Mn 和 DOC 的含量都很高,并且随着深度的增加而减小.

4.2 研究区地下水中普遍存在 OPPs,主要来源于当地农业生产活动.整体含量范围为 31.5~264.5ng/L,平均值是 86.5ng/L;其中检出率最高的 OPPs 为二嗪农和氧化乐果,含量最高是氧化乐果、甲胺磷和二嗪农,分别为 54.3、32.1 和 27.8ng/L,无论是单种和总的 OPPs 含量均低于欧盟《水中农药残留标准》(EEC80/778)规定的地下水农药含量 MAC 标准及部分我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中的农药含量限值并且生态风险熵值  $\text{RQ}<1$ ,以上结果表明研究区 OPPs 对人体健康和生态环境影响较小.

4.3 研究区地下水 OPPs 的含量分布为:垂直方向上随着深度的增加整体呈逐渐增大的趋势,即:50m>25m>10m;水平方向上分布为:临河农田区>中部农田区>临河非农田区.

4.4 研究区地下水 OPPs 分布受多种因素的影响,即农业生产活动中使用 OPPs 的量、地表水与地下水的交互作用、地下水的水化学特性及生物与非生物的降解作用有着紧密的联系.

## 参考文献:

- [1] Liu Y, Zhang C X, Liao X P, et al. Hydrolysis mechanism of methyl parathion evidenced by Q-Exactive mass spectrometry [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015,22:19747-19755.
- [2] Stahl R G, Jr. The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1991,22(1):94-125.
- [3] Macdonald R W, Barrie L A, Bidleman T F, Contaminants in the Canadian Arctic: 5years of progress in understanding sources, occurrence and pathways [J]. The Science of the total Environment, 2000,254:93-234.
- [4] Sergey M, Chernyak, Clifford P, Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface micro layer in Bering and Chukchi Seas [J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, 32(5):410-419.
- [5] Li Y Y, Hong H S, Wang X H, et al. Estimation of the sources of organophosphorus pesticides in Xiamen sea area [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005,25(8):1071-1077.
- [6] Hong H, Xu L, Zhang L, Environment fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Vitoria harbours [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995,31:229-236.
- [7] Zhou J L, Hong H, Zhang Z. Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China [J]. Water Research, 2000,34:2132-2150.
- [8] 万译文,康天放,张 雁.固相萃取气相色谱法测定地表水中有机磷农药 [J]. 中国环境监测, 2008,20(12):40-43.
- [9] Zhou M, Shi L, Li Q S, Yang X, et al. The concentration and seasonal variation of organophosphorus pesticides residues in the Pearl River estuary [J]. China Environmental Science, 2013,33(2): 312-318.
- [10] Miki Sudo, Takeshi Kawachi, Yoshifumi Hida, et al. Spatial distribution and seasonal changes of pesticides in Lake Biwa, Japan [J]. The Japanese Society of Limnology, 2004,5:77-86.
- [11] Xiong Q, Jiao L X, Wang S R, Peng X L, et al. Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake [J]. Environmental Science, 2014,35(11):4118-4126.
- [12] Li C, Zhao D X, Li Q, Wang S M, et al. Residual Dynamics of Five Organic Phosphorus Pesticides in Soil of Banana [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014,35(11):2289-2294.
- [13] Gan Y Q, Wang Y X, Duan Y H, et al. Dynamic changes of groundwater arsenic concentration in the monitoring field site, Jiangnan Plain [J]. Earth Science Frontiers, 2014,21(4):037-049.
- [14] Gan Y Q, Wang Y X, Duan Y H, et al. Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Jiangnan Plain, central China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014,138: 81-93.
- [15] GUO X X. Arsenic Mobilization and Transport in shallow aquifer Systems of Jiangnan plain, central china [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014.
- [16] Fendorf S, Michael H A, Van Geen A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia [J]. Science, 2010,328:1123-1127.
- [17] 段艳华,甘义群,郭欣欣.江汉平原高砷地下水监测场水化学特征及砷富集影响因素分析 [J]. 地质科技情报, 2014,33(2):141-147.
- [18] Zhou Y. Pesticide transport and enrichment in water-soil Environment: A Case Study of Jiangnan Plain [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2009.
- [19] He S S, Cao L, Wang Y X, et al. Organochlorine pesticides residues in top soil of central Jiangnan Plain: sources and distribution pattern [J]. Environmental Science & Technology, 2013,36(2):75-79.
- [20] Yao L L, Wang Y X, Lei T, et al. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: a case study at Jiangnan

- Plain, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 527–528(2015):56–64.
- [21] Bartelt-Hunt Shannon, SnowDaniel D, Damon-powell T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011,123:94–103.
- [22] Huang S B, Wang Y X, Ma T, et al. Linking groundwater dissolved organic matter to sedimentary organic matter from a fluvio-lacustrine aquifer at Jiangnan Plain, China by EEM-PARAFAC and hydrochemical analyses [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,529:131–139.
- [23] Zhou Y, Wang Y X, Li Y L, et al. Hydrogeochemical characteristics of central Jianhan Plain, China [J]. *Environmental Earth Science*, 2013,68:765–778.
- [24] 赵德君.江汉平原地下水系统三维数值模拟 [D]. 武汉:中国地质大学, 2005.
- [25] 叶恒朋,熊培生,杨泽玉,等.江汉平原高砷地下水系统沉积柱中砷的分布研究 [J]. *环境科学与技术*, 2013,36(3):24–26.
- [26] Zhang C X, Liao X P, Li J L, et al. Influence of long-term sewage irrigation on the distribution of organochlorine pesticides in soil-groundwater systems [J]. *Chemosphere*, 2013,92(4):337–343.
- [27] Li J L, Zhang C X, Wang Y X, et al. Pollution characteristics and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City [J]. *Environmental Science*, 36(1): 172–178.
- [28] 康春国,李长安,王杰涛,等.江汉平原沉积物重矿物特征及其对三峡贯通的指示 [J]. *地球科学:中国地质大学学报*, 2009,34(3): 419–427.
- [29] Nath B, Sahu S J, Jana J, et al. Hydrochemistry of arsenic-enriched aquifer from rural West Bengal, India: A study of arsenic exposure and mitigation option [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2008,190:95–113.
- [30] 刘俊玲,潘 峰,刘正丹.武汉市农村饮用水有机磷农药风险影响评价 [J]. *现代预防医学*, 2013,40(1):21–22.
- [31] Update of the US EPA Guidelines for exposure assessment [S]. *Epidemiology*, 2006,17:6.
- [32] 刘昕宇,汤嘉骏,张 荧,等.粤桂琼区域水源地有机磷农药的生态风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2015,28(7):1130–1137.
- [33] USEPA Guidelines for exposure assessment [R]. FRL4129– 5. Washington DC: Office of Health and Environmental Assessment,USEPA, 1992.
- [34] 韩 冰.地下水有机污染场地健康风险评价 [D]. 武汉:中国地质大学, 2006.
- [35] 刘承帅.铁锰氧化物/水界面有机污染物的氧化降解研究 [D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2007.
- [36] Anke Neumann, Tyler L Olson, Michelle M Scherer. Spectroscopic evidence for Fe(II)–Fe(III) electron transfer at clayMineral edge and basal sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47:6969–6977.
- [37] 朱维晃,何晓娅,王瑞华,等.萘醌类有机质对针铁矿矿异化还原解离特征影响 [J]. *环境科学学报*, 2014,34(9):2286–2291.

**作者简介:** 王建伟(1989–),男,河南漯河人,中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室硕士研究生,主要从事环境地球化学方面研究。