

邕江南宁段和南宁城市内河中的有机磷农药调查* Investigation of Organic Phosphorus Pesticides in Yongjiang River and Nanning Urban Rivers

田艳¹, 廖平德¹, 邓超冰^{1**}, 吴烈善², 梁柳玲¹, 蒋芸芸¹

TIAN Yan¹, LIAO Ping-de¹, DENG Chao-bing¹, WU Lie-shan², LIANG Liu-ling¹, JIANG Yun-yun¹

(1. 广西壮族自治区环境监测中心站, 广西南宁 530028; 2. 广西大学环境工程学院, 广西南宁 530004)

(1. Guangxi Environmental Monitoring Center, Nanning, Guangxi, 530028, China; 2. School of Environment Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:在邕江南宁段和南宁城市内河的西明江、可利江、心圩江、朝阳溪、大桥冲、水塘江、竹排冲设置采样点, 分别在枯水期和丰水期采集水样, 用固相萃取-气相色谱/脉冲火焰光度检测器检测三乙基偶磷硫酯、硫磷嗪、致螟磷、甲拌磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、对硫磷和氨磺磷 9 种有机磷农药的含量, 分析水体中有机磷农药组成及污染状况。结果共检出甲拌磷、乐果、乙拌磷、对硫磷、甲基对硫磷和氨磺磷 6 种有机磷农药。邕江南宁段仅在丰水期检出乐果和氨磺磷 2 种有机磷农药, 含量 0.03~0.04 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。南宁城市内河枯水期检出甲拌磷、乐果、乙拌磷、对硫磷 4 种有机磷农药, 总含量 0.09~6.82 $\mu\text{g}/\text{L}$, 含量最高的是朝阳溪的样品; 丰水期检出乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、氨磺磷 4 种有机磷农药, 总含量 0.08~6.60 $\mu\text{g}/\text{L}$, 含量最高的是大桥冲的样品。

关键词:有机磷农药 气相色谱法 城市内河

中图分类号:X522 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2012)03-0216-03

Abstract: The organic phosphorus pesticides (OPPs) in Yongjiang River and Nanning urban rivers were determined using solid phase extraction (SPE) and gas chromatograph/pulsed flame photometric detector (GC/pFPD) techniques. The results showed that six types of OPPs were detected in samples. Only two types of OPPs with very low concentration were detected in water samples from Yongjiang River in the flood season and the concentration varied from 0.03 to 0.04 $\mu\text{g}/\text{L}$. In dry season, four types of OPPs were detected in water samples from Nanning urban rivers and the total concentrations varied from 0.09 to 6.82 $\mu\text{g}/\text{L}$. In the flood season, four types of OPPs were detected in water samples from Nanning urban rivers and the total concentrations varied from 0.08 to 6.60 $\mu\text{g}/\text{L}$. The dominant pollutants in the urban rivers were dimethoate and disulfoton. Chaoyangxi, Zhupaichong and Shuitang River were polluted more seriously in dry season than in the flood season. Except Daqiaochong, the pollution of OPPs in the urban rivers was strongly caused by non point source pollution.

Key words: organic phosphorus pesticides, gas chromatograph, urban river

有机磷农药是世界上生产和使用最多的农药品

种^[1,2], 占据我国杀虫剂的主导地位。目前我国有机磷农药年产 10 多万吨, 其中甲胺磷、敌敌畏、敌百虫、乐果年产均在万吨以上^[2]。在美国, 甲基对硫磷曾被非法用于室内控制蜚蠊和其它害虫, 自 1994 年起有 6000 多个家庭和商业房受到甲基对硫磷的污染和危害^[3]。大多数有机磷农药属于高毒性或中等毒性, 会对环境产生负面影响, 在某些环境条件下有较长的残存期并且在动物体内蓄积。我国环境优先

收稿日期: 2012-04-11

修回日期: 2012-07-03

作者简介: 田艳(1977-), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测研究。

* 广西科学研究与技术开发项目(0719005-2-1A)资助。

** 通讯作者: 邓超冰(1962-), 男, 教授级高工, 博士, 主要从事环境监测研究。

控制污染物黑名单上的 48 种有毒化学污染物质中就有 6 种为有机磷农药。

广西属亚热带季风气候,植被条件好,有利于农作物病虫害鼠害的衍生,是全国 10 大农药使用省份之一,杀虫剂用量居全国第 5 位,农产品农药残留量超标的现象曾一度较为严重^[4]。有机磷农药可以通过农业面源污染转移进入水体中。近年来,饮用水源中痕量有机磷农药残留的状况受到广泛关注^[5-7]。由于城市内河能够与陆生系统直接、频繁地进行物质交换^[8],其污染状况会降低水系功能,可能影响干流水源地的水质安全。因此,研究内河水体的污染状况对于分析干流水系的污染来源具有重要意义。本文以邕江南宁段和南宁城市内河为研究对象,研究水体中有机磷农药的组成以及污染状况。

1 材料与方法

1.1 样品采集及保存

在邕江南宁段上中下游布设 5 个监测断面,根据纳污量和周边污染源的分布选取通入邕江干流的 7 条有代表性的城市内河,分析水中的有机磷农药。邕江断面按左中右 3 条垂线采集混合样,采样点位于垂线上水面下 0.5m 处;城市内河采样点设置在河流入江口折回 50m,中泓线水面下 0.5m 处。采样点位包括左江、右江、邕江上游、西明江、可利江、心圩江、朝阳溪、大桥冲、水塘江、竹排冲、邕江中游和邕江下游(图 1)。枯水期样品采样时间为 2008 年 4 月 16 日,丰水期采样时间为 2008 年 9 月 8 日。

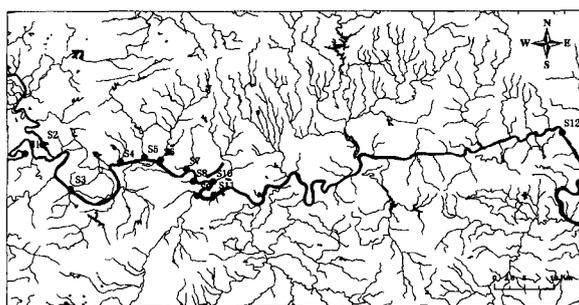


图 1 邕江流域采样点

S1:左江,S2:右江,S3:邕江上游,S4:西明江,S5:可利江,S6:心圩江,S7:朝阳溪,S8:大桥冲,S9:水塘江,S10:竹排冲,S11:邕江中游,S12:邕江下游。

用不锈钢采样器从水体中采样,将水样缓慢倒入 2.5 L 棕色磨口玻璃采样瓶,加入约 125 mg 亚硫酸钠作为保存剂。采样时水样要充满容器,采集后的水样用棕色磨口玻璃容器在 4℃ 以下冷藏运输,前处理在 7d 内完成,萃取后的浓缩液在 14d 内完成

分析(0℃下避光)。

1.2 试剂

9 种有机磷农药(三乙基偶磷硫酯、硫磷嗪、致螟磷、甲拌磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、对硫磷和氨磺磷)组成的混合标样购自美国 Supelco 公司。二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮和甲醇均为农残级,为美国 TM 公司产品。无水硫酸钠为分析纯,在马弗炉中于 600℃ 下烘 4h,备用。盐酸和氢氧化钠均为优级纯。

1.3 样品前处理

参考 EPA3535A 方法,将 ENVI-Chrom P 固相萃取小柱(0.5g/6ml,购自美国 Supelco)依次以 3ml 二氯甲烷-丙酮(1:1, V/V)、5ml 甲醇和 5ml 甲醇-水溶液(1:9, V/V)活化。将静置过夜的水样上清液 pH 值调为 2~3,转移至 1L 棕色容量瓶。水样以 8ml/min 的速度过柱,最后用 10 ml 5% 的甲醇水溶液润洗容量瓶内壁,继续过柱。用 15ml 二氯甲烷-乙酸乙酯(2:1, V/V)分 3 次对小柱进行洗脱,洗脱速度为 2ml/min。洗脱液经无水硫酸钠除水后,在 40℃ 条件下氮吹浓缩,最后用二氯甲烷-乙酸乙酯(2:1, V/V)定容至 1.0ml,转移到 2ml 样品瓶中,于 4℃ 冷藏保存,待上机分析。

1.4 仪器及条件

使用气相色谱仪(GC6890N, Agilent),高纯氢气、氮气,30.0m×0.25mm×0.25μm HP-5MS 石英毛细管柱。采用程序升温:60℃ 保持 5min,以 30℃/min 的速率升温至 178℃,保持 4min,再以 4℃/min 的速率升温至 200℃,然后以 30℃/min 的速率升温至 310℃,保持 2min。pFPD 检测器温度 300℃。氢气流量 10.5ml/min,空气流量 10.5ml/min,氮气流量 10.5ml/min。进样口温度 250℃,不分流进样 1μl。

2 结果与分析

2.1 枯水期有机磷农药的组成及含量

枯水期邕江断面均未检出有机磷农药;南宁市城市内河检出甲拌磷、乐果、乙拌磷、对硫磷等 4 种有机磷农药,检出总含量 0.09~6.82μg/L。其中,乐果和对硫磷属于我国环境优先控制黑名单中的污染物。朝阳溪检出的有机磷农药种类最多,4 种有机磷农药均有检出,检出总含量也最高,主要组分为乐果,占检出总含量的 87.5%。竹排冲检出 2 种有机磷农药,仅次于朝阳溪。南宁市城市内河中乐果的检出率 100%,浓度 0.08~5.97μg/L,含量最高的点

位为朝阳溪(表1)。可利江和心圩江在枯水期时因内河综合治理工程导致断流而无法采样。

2.2 丰水期有机磷农药的组成及含量

丰水期邕江断面检出2种有机磷农药,即乐果和氨磺磷,含量0.03~0.04μg/L,乐果属于我国环境优先控制黑名单中的污染物。南宁市内河检出乐果、乙拌磷、甲基对硫磷和氨磺磷等4种有机磷农药,检出总含量0.08~6.60μg/L。其中,乐果和甲基对硫磷属于我国环境优先控制黑名单中的污染物。大桥冲的有机磷农药检出总含量最高,达6.60μg/L。城市内河检出率最高的有机磷农药为乐果和乙拌磷,均为57.1%。检出有机磷农药种类最多的内河为西明江、可利江和大桥冲,各检出3种有机磷农药(表2)。邕江及内河中有机磷农药的来源是河边零星菜地施用的农药以及为杀虫或清洁鱼塘而向水体施用的杀虫剂。

2.3 有机磷农药的污染评价

由于南宁市内河属邕江支流,其水质影响干流邕江的水质,参照地表水环境质量标准对其水质

进行评价,可以了解邕江干流及南宁市内河有机磷农药的污染情况。枯水期和丰水期各测点检出的有机磷农药含量均未超过《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中表3的标准限值。和国内其它地表水相比,除大桥冲外,南宁市内河的甲基对硫磷含量略低于江苏鲁兰河(0.032~0.133μg/L)^[9]和河南(0.01μg/L)^[10];除朝阳溪和大桥冲外,南宁市内河乐果含量略低于江苏鲁兰河(0.080~0.245μg/L)^[9]。

3 结束语

采用固相萃取-气相色谱/脉冲火焰光度检测器(GC/pFPD)分析邕江南宁段和南宁市内河地表水体中的有机磷农药,共检出6种有机磷农药:甲拌磷、乐果、乙拌磷、对硫磷、甲基对硫磷和氨磺磷。南宁市内河以乐果和乙拌磷为特征污染物。除西明江外,南宁市内河的有机磷农药含量明显高于邕江南宁段各断面。

表1 枯水期邕江南宁段及南宁市内河中有机磷农药的含量

污染物	MDL	有机磷农药含量(μg/L)									标准限值*	
		左江	右江	上游	中游	下游	朝阳溪	竹排冲	大桥冲	水塘江		
三乙基偶磷硫酯	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
硫磷嗉	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
致螟磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
甲拌磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	---
乐果	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	5.97	0.08	0.09	0.37	80	
乙拌磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	0.67	0.03	nd	nd	nd	---
甲基对硫磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2
对硫磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	0.16	nd	nd	nd	nd	3
氨磺磷	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
总含量	—	nd	nd	nd	nd	nd	6.82	0.11	0.09	0.37	—	

* 来自《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中表3的标准限值,nd:未检出,MDL:方法检出限。

表2 丰水期邕江南宁段及南宁市内河中有机磷农药的含量

污染物	MDL	有机磷农药含量(μg/L)												标准限值*	
		左江	右江	上游	中游	下游	西明江	可利江	心圩江	朝阳溪	竹排冲	大桥冲	水塘江		
三乙基偶磷硫酯	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
硫磷嗉	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
致螟磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
甲拌磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	---
乐果	0.02	nd	0.04	nd	nd	nd	0.09	0.05	nd	nd	0.03	0.23	nd	80	
乙拌磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	0.02	nd	0.08	nd	6.15	nd	---	
甲基对硫磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.22	nd	2	
对硫磷	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	
氨磺磷	0.02	nd	0.03	nd	nd	0.03	0.24	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	---	
总含量	—	nd	0.07	nd	nd	0.03	0.36	0.18	nd	0.08	0.03	6.60	nd	---	

* 来自《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中表3的标准限值,nd:未检出,MDL:方法检出限。

- [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2008 (2): 209-217.
- [4] 王庭健, 苏睿, 金相灿, 等. 城市富营养化湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. *环境科学研究*, 1994, 7(4): 12-20.
- [5] 彭俊杰, 李传红, 黄细花. 城市湖泊富营养化成因和特征[J]. *生态科学*, 2004, 23(4): 370-373.
- [6] 农清清, 覃倩萍, 张志勇, 等. 南湖水质富营养化现状及致突变性研究[J]. *广西医科大学学报*, 2002, 19(1): 58-59.
- [7] 朱敏, 王国祥, 王建, 等. 南京玄武湖清淤前后底泥主要污染指标的变化[J]. *南京师范大学学报: 工程技术版*, 2004, 4(2): 66-69.
- [8] 吴洁, 虞左明. 西湖浮游植物的演替及富营养化治理措施的生态效应[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(6): 540-544.
- [9] 王国祥, 濮培民. 若干人工调控措施对富营养化湖泊藻类种群的影响[J]. *环境科学*, 1999, 20(2): 71-74.
- [10] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 268-270.
- [11] 刘清学, 霍守亮, 管逢宇, 等. 安徽省湖泊富营养化现状调查与评价[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(8): 4626-4629.
- [12] 王明翠, 刘雪琴, 张建辉. 湖泊富营养化评价方法及分级标准[J]. *中国环境监测*, 2002, 18(5): 47-49.
- [13] 荆红卫, 华蕾, 孙成华, 等. 北京城市湖泊富营养化评价与分析[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(3): 357-363.
- [14] 张澎浪, 孙承军. 地表水体中藻类的生长对 pH 值及溶解氧含量的影响[J]. *中国环境监测*, 2004, 20(4): 49-50.
- [15] 金相灿, 朱萱. 我国主要湖泊和水库水体的营养特征及其变化[J]. *环境科学研究*, 1991, 4(1): 11-20.
- [16] 林秋奇, 胡韧, 段舜山. 广东省大中型水库营养现状及浮游生物的响应[J]. *生态学报*, 2003, 23(6): 1101-1108.
- [17] 韦岩松, 陶增才, 童张法, 等. 南湖市南湖水体富营养化进程研究[J]. *南方国土资源*, 2006(4): 26-27.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 218 页)

邕江南宁段枯水期末检出有机磷农药, 仅在丰水期检出 2 种有机磷农药(右江和下游断面分别检出 2 种和 1 种), 含量很低, 为 $0.03 \sim 0.04 \mu\text{g/L}$ 。河流洪枯季节会影响地表水中污染物质量分数, 水载迁移是污染物最重要的归趋之一^[11]。邕江南宁段仅在丰水期检出有机磷农药, 可能是由于丰水期丰沛的雨水将面源污染带入所致。

南宁城市内河在枯水期检出 4 种有机磷农药, 检出总含量为 $0.09 \sim 6.82 \mu\text{g/L}$, 总含量最高的点位为朝阳溪; 丰水期检出 4 种有机磷农药, 检出总含量为 $0.08 \sim 6.60 \mu\text{g/L}$, 总含量最高的点位为大桥冲。南宁城市内河枯水期有机磷农药总含量略高于丰水期。一般而言, 枯水期河道水体污染会比丰水期严重。南宁城市内河枯水期, 朝阳溪、竹排冲和水塘江有机磷农药的污染严重于丰水期, 但是, 大桥冲的有机磷农药污染却不如丰水期严重, 可能这是因为南宁城市内河污染水平与水量、水动力条件、水迁移条件以及有机污染物的水环境行为的主要过程紧密相关^[11]。非点源污染^[12]是南宁城市内河水体有机磷农药污染的重要原因, 对此应该予以重视。

参考文献:

- [1] 张一宾, 孙晶. 国内外有机磷农药的概况及对我国有机磷农药发展的看法[J]. *农药*, 1999, 38(7): 1-3.
- [2] 华晓梅, 单正军. 我国农药生产、使用状况及环境影响

因子分析[J]. *安徽化工*, 1999, 6: 6-10.

- [3] 傅桂平, 张子明. 美国的有机磷农药及其政策[J]. *农药科学与管理*, 2000, 21(6): 38-39.
- [4] 黄光鹏. 广西高毒农药的“禁用”管理实践与探讨[J]. *农药科学与管理*, 2006, 25(10): 59-63.
- [5] 康跃惠, 张干, 盛国英, 等. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(1): 1-4.
- [6] 何书海, 李鸾重, 杨应宁, 等. 全自动固相萃取-气相色谱测定环境水样中有机磷农药残留[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(18): 11053-11056.
- [7] 陈猛, 陆婉清, 韩燕, 等. 固相萃取-气相色谱法对河水与海水中 36 种农药残留的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(12): 1378-1383.
- [8] 安琼, 董元华, 葛成军, 等. 南京市小河流表层沉积物中的有机氯农药残留及其分布现状[J]. *环境科学*, 2006, 27(4): 737-741.
- [9] 徐炜. 高效液相色谱法测定环境水体中 8 种农药残留量[J]. *环境与健康杂志*, 2000, 17(6): 362-363.
- [10] 多克辛, 王玲玲, 朱叙超, 等. 河南省主要城市水源水中微量有毒有害有机污染特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2004, 4(1): 32-35.
- [11] 郎佩珍, 袁星, 丁蕴铮, 等. 水环境化学——第二松花江吉林段水中有机污染物研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 1-207.
- [12] 陈红, 农永亮. 广西污染小流域综合整治模式研究[J]. *环境保护*, 2009, 379(9): 55-57.

(责任编辑: 陈小玲)