

学校编码： 10384 分类号： _____ 密级 _____

学 号： B9834006 UDC _____

学 位 论 文

河口流域有机农药污染物的环境行为 及其风险影响评价

张 祖 麟

指导教师姓名：洪华生 教授、博士

申请学位级别：博 士 专业名称：环境科学

论文提交日期：2001 年 5 月 论文答辩日期：2001 年 6 月

学位授予单位与日期：厦门大学

答辩委员会主席：朱鹤健教授、博导

评阅人：王子健教授、博导

张展霞教授、博导

傅天保 研究员

朱鹤健教授、博导

郑微云教授、博导

河口流域有机农药污染物的环境行为及其风险影响评价

**Environmental Behavior and Risk Assessment of Organic
Pesticides in the Estuarine Watershed**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

中文摘要.....	∇
英文摘要.....	©
致谢.....	
目录.....	∩
缩写词注释表.....	↔
第一章 绪论.....	1
第一节 河口地区有机污染的研究进展.....	1
第二节 流域非点源污染.....	2
第三节 有机化学农药.....	6
第四节 研究内容.....	11
第二章 流域河口的生态环境特征.....	12
第一节 五小川流域.....	12
第二节 九龙江河口.....	13
第三章 实验方法与技术.....	16
第一节 实验方法的比较选择.....	16
第二节 样品采集.....	23
第三节 实验方法的建立.....	24
第四章 五小川流域水体中有机农药的环境化学行为.....	43
第一节 水体中有机农药的含量分布特征.....	43

第二节	水体中有机农药的来源特征与归宿.....	45
第三节	降雨径流中有机农药的环境化学行为.....	50
第四节	五小川流域水体中有机农药含量与季节变化.....	51
第五章	五小川流域有机农药的多介质环境化学行为.....	63
第一节	沉积物、土壤和植物体中有机农药的含量分布特征.....	63
第二节	多介质环境中有机农药的化学行为.....	65
第六章	五小川流域对九龙江河口农药输入量的估算.....	84
第一节	模型的介绍.....	84
第二节	五小川流域农药使用的环境逸度模型.....	86
第三节	五小川流域研究区农药污染对九龙江河口区的输入.....	89
第七章	九龙江河口有机农药的环境化学行为.....	106
第一节	九龙江口水体中有机农药的含量分布特征.....	106
第二节	九龙江口水体中有机农药的环境化学行为.....	107
第八章	河口农业区有机农药污染的初步评价.....	117
第一节	五小川流域、九龙江口有机农药的污染水平.....	117
第二节	有机农药污染的环境质量评价.....	124
第三节	有机农药污染的初步环境风险评价.....	129
第四节	农药使用的环境管理.....	132
第九章	总结.....	136
参考文献	141

附录 在学期间的科研成果.....	155
-------------------	-----

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本论文通过对河口流域农业区有机农药污染物的研究，系统探讨了多介质环境中有机农药的环境化学行为，并对其污染风险与影响进行了初步的评价。选定的研究区域包括五小川流域（九龙江的小支流之一）九龙江口，研究对象为有机磷农药与有机氯农药，分别在2000年7、9、11月对五小川流域进行常规采样，2000年12月对之进行降雨跟踪采样。2000年12月对九龙江口进行一个航次的调查。主要内容如下：

一、较为系统地优化了多介质体系中有机磷和有机氯农药的分析方法，建立了简便、可行的水体、土壤、沉积物以及植物样品中17种有机磷和18种有机氯农药的测定方法，其检测限明显优于同类的文献报道，回收率和标准偏差符合USEPA的要求（Recovery: 70-130%；RSD<30%），本研究建立的方法可以在多介质环境有机农药分析中推广应用。

二、首次系统地对有机氯、有机磷农药在五小川流域多介质环境及九龙江口中的环境行为进行研究，发现：1.有机氯农药HCHs（= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH）、DDTs（= DDE+DDD+DDT）在各环境介质中主要以 α -HCH、DDE形式存在，表明 α -HCH、DDE在环境中相对难以降解，HCHs、DDTs主要来自早期的使用残留，且HCHs的施用是工业六六六原粉与林丹混合；硫丹类物质在各介质中基本上呈硫丹（ α + β ）>硫酸硫丹的趋势，表明在五小川流域硫丹类物质最近仍有输入；有机磷农药以甲胺磷、氧乐果、敌敌畏、马拉硫磷、乐果等5种组分为主，其中甲胺磷占的比例最为突出，主要来自农民的大量施用输入；九龙江口水体中的有机农药，除了硫丹外，其余的有机磷、HCHs、DDTs与五小川流域具有相似的主要组分分布特征，说明二者（五小川流域和九龙江口）之间存在一定的渊源关系。2.降雨过程采集的五小川流域出口水体中SPM与有机农药之间具有明显的正相关性，主要由于地面的颗粒物与有机农药被雨水冲刷后同步流失进入水体，表明地表径流对农药非点源污染进入水体起着重要的携带作用。3.在不同季节有机污染物含量的变化显示，水体中的有机氯农药的输入受气温影响相对较大，有机磷农药则受气温影响相对较小，这与有机氯、有机磷农药的 K_{ow} 、水溶性、来源以及传输途径有关；同类有机农药在不同介质以及不同类农药在同一介质中富集能力的差异显示，有机农药的富集能力与介质的有机碳、脂类物质含量以及有机农药的 K_{ow} 、水溶解度密切相关。4.有机农药组分间的相关性分析的结果显示，有

机氯组分间的相关性普遍要比有机磷的高，这与有机氯农药的来源相对稳定（即主要是早期的使用残留），而有机磷农药的不断有新的输入，且来源相对复杂有关；九龙江口水体中各有机农药与 DOC、SPM 之间的相关性并不显著，这可能与九龙江河口复杂的水动力的条件有关。

三．应用环境逸度模型对五小川流域有机农药的行为及输出量进行模拟，结果显示，该模型可以用于本研究区中有机农药的环境行为预测；首次提出用农药流失比、农田播种面积比对九龙江流域有机农药的输出量进行估算，其结果与实测数据的计算结果具有一定的吻合性，表明有望进一步推广至其他流域的应用；同时也说明九龙江口的农药污染主要受上游输入的影响。运用农药流失比方法尝试对福建省、全国范围进入水体的有机磷农药进行了保守的估计，结果（甲胺磷进入水体的量，福建：1.75t，中国：41.03t）令人忧虑。九龙江河口水体以及五小川流域多介质环境中有机农药的含量与国内外其他区域的比较结果表明，其有机农药的污染水平总体居中；而环境质量评价以及初步的风险评价说明，甲胺磷农药是本研究区有机农药的典型污染物，不论对环境质量还是对人体健康，都存在着潜在风险。另外，氧乐果、敌敌畏等也存在一定的威胁性。五小川流域与九龙江河口有关化合物风险程度的一致性以及综合各章的讨论，进一步说明九龙江口的有机农药污染主要来自于上游各流域农业区农药的使用，并且已经对河口生态环境、饮用水源等构成威胁，加强九龙江流域农药施用的环境管理已势在必行。

关键词：环境行为，有机磷农药，有机氯农药，评价，五小川流域，九龙江口

Abstract

This dissertation focused on the organic pesticides' environmental behavior and its effects in the estuarine agricultural watershed. We chose the Wuchuan watershed (WCW, one little branch of Jiulong River watershed, did sampling in July, Sep., Nov., 2000 and runoff sampling in Dec., 2000) and Jiulong River Estuary (JLRE, one cruise in Dec., 2000) as our study areas. And the organic pesticides focused on 18 Organic chlorine pesticides (Ocls) and 17 Organic phosphorus pesticides (OPPs). The results are,

We established the analytical method of organic pesticides (OPPs and Ocls) in the multiphase matrices. The limit of determination (LOD) of our method on OPPs in water, soil (sediment) and plants is 0.07 ng/L, 3.34 pg/g, 0.03 ng/g respectively. Accordingly, and the LOD of Ocls is 0.39 pg/L, 0.03 pg/g, 0.24 pg/g. The recovery and relative standard deviation (RSD) meets the requirement of USEPA which recovery is 70-130%, and RSD is less than 30%. It is concluded that our method could be applied in the determination of organic pesticides at multiphase matrices widely.

We did sampling and research on the environmental behavior of organic pesticides in Wuchuan Watershed in July, September, November and December, 2000. It was found that γ -HCH, DDE occupied the most part of HCHs, DDTs respectively in the multiphase matrices, due to the more stable characteristics of γ -HCH and DDT mainly degraded to more stable DDE. It implied that residues of HCHs and DDTs are mainly from the large usage in the history. The concentrations of endosulfans (+) are more than that of Endosulfan sulfate in Wuchuan agricultural basin, implied that there are endosulfans input in the watershed. The ratio of γ -HCH/ δ -HCH equals to 0.28-7.31, it suggested that the HCH input are mixture of Lindane and industrial HCHs.

MAP, Omethoate, DDVP, Malathion and Dimethoate occupied more fifty percent of the total 17 OPPs sum, especially the MAP, occupied about twenty percent. It is caused by the characteristics of pesticides usage at Wuchuan Watershed. Which is the same to the pesticides usage characteristics in our country. Except for endosulfans, the distribution characteristics of organic pesticides at water from Jiulong River Estuary are same to the Wuchuan watershed, which implied the similar source and the pesticides flux to the waterbody at JLRE from the basin where is in Jiulong River Watershed.

The positive correlation between SPM and organic pesticides (Ops) in the surface runoff water, due to the leaching of SPM with Ops from soils in the runoff process, implied the surface runoff water is the carrier of Ops which entered into water body. The seasonal distribution characteristics of Ops indicated that Ocls concentrations in water changed positively with the temperature in some extent, but the OPPs contents not. It was because that the Ocls mainly came from the residue of historical using, with higher K_{ow} and lower solubility relatively, so Ocls concentrations in water will be affected the air input, which may be greatly affected by the temperature. While the OPPs in water mainly came from the current agricultural usage, so the OPPs content in water mainly depended on current usage.

Concentrated factors (CF) of Ops in plants, soils and sediments indicated that CF of plants was the highest, and CF of sediments was lowest relatively, due to the organic and lipids content difference among these matrices. CF of Ocls was higher than CF of OPPs in soils, while CF of Ocls was lower than that of OPPs in sediments. It maybe due to the K_{ow} , solubility difference between Ocls and OPPs, added the water content of soils and sediments.

The correlation among components of Ops indicated, in general, that of Ocls was more positive than that of OPPs in the components correlation at Wuchuan watershed and Jiulong River Estuary. It is implied again that the source of Ocls was much more

stable (mainly came from historical usage) than that of OPPs (mainly from current usage). The organic pesticide components did not have obvious correlation with the DOC and SPM at water from Jiulong River Estuary (JLRE). It maybe due to the complicated hydrological kinetics in the estuary made the mixture of Ops roughly.

Compared the predicted values with the measured values of OPPs at water and soils from Wuchuan Watershed, it indicated that the Soilfug model could be applied in our study area to predict the Ops environmental behavior. And it could be applied in the Ops output calculation of Wuchuan watershed in some degree. We mentioned the ratio of Ops loss, the ratio of planting areas for Ops output calculation, and applied it to calculate the Ops output of Jiulong River Watershed, which was compared with the calculation values with measured concentrations, it indicated that the results are some coincided with each other. So we could apply it as rough calculation of Ops output of the watershed. When applying the loss ratio of Ops in calculation Ops loss of Fujian Province and China, the Ops loss results were about 1.75t/a for Fujian, and 41.03t/a for China respectively.

Compared the Ops concentrations of JLRE and WCW with other areas in the world, it indicated that the pollution levels of our study areas are in the range of world level. The quality and risk assessment results indicated that MAP was the major pollutant in our study area, in addition to omethoate, dimethoate and so on. The compounds of risk in WCW and JLRE are some coincided with each other, added the above discussion and results, it is concluded again that the organic pesticides pollution of JLRE mainly came from the upriver Watershed input, which has made great threat (the risk assessment results indicated) to the ecological safety of estuarine areas. The government should improve the environmental management of organic pesticides in the agricultural application.

Keywords, environmental behavior, organic phosphorus pesticides, organic

chlorine pesticides, assessment, Wuchuan Watershed, Jiulong River Estuary

厦门大学博硕士学位论文摘要库

缩写词

WXW	Wuchuan Watershed	五小川流域
JLRE	Jiulong River Estuary	九龙江口
Ops	Organic Pesticides	有机农药
Ocls	Organic chlorine pesticides	有机氯农药
OPPs	Organic Phosphorus pesticides	有机磷农药
MAP	Mathamidophos	甲胺磷
DDVP	Dichlorvos	敌敌畏
OM	Omethoate	氧乐果
DM	Dimethoate	乐果
DOC	Dissolved Organic Content	溶解有机碳
SPM	Suspended Particulate Matter	悬浮颗粒物
CF	Concentrated Factors	富集因子 (富集系数)
LADD	Lifetime Average Daily potential Dose	平均日暴露剂量
SPE	Solid Phase Extraction	固相萃取
DCM	Dichloromethane	二氯甲烷
DDT	Dichloro-diphenyl-trichloroethane	滴滴涕 (二氯二苯三氯乙烷)
HCH	hexachlorocyclohexane	六六六 (六氯环己烷)
TPP	Triphenylphosphate	三磷酸酯
O,O,O-TEP	O,O,O-Triethyl phosphorothioate	0, 0, 0-三乙基磷酸酯
MDL	Maximum Residue Limit	最大残留限量
ADI	Acceptable Daily Intake	日允许摄入量
ND	below the LOD	小于最低测定限
POPs	Persistent Organic Pollutants	持久性有机污染物
EC ₅₀	Median Effective Concentration	半有效浓度
LC ₅₀	Median Lethal Concentration	半致死浓度
ED ₅₀	Median Effective Dose	半有效剂量
LD ₅₀	Median Lethal Dose	半致死剂量

致谢

九年的厦大求学生涯行将结束，值此论文完成之际，首先要向我的导师洪华生教授致以诚挚的谢意！五年的言传身教，从论文最初的萌芽与最终的形成都离不开导师的悉心关照。导师宏博的胸怀与才识，为我们创造了宽松和自由的学术氛围，艰辛地执手带我步入环境科学的门槛，所有这一切都让我铭刻于心，永志不忘；并将终生受用不尽。

衷心感谢父母与家人对我的关爱、培养与教育，多年来的鼎力支持与理解。

特别感谢厦门大学环境科学研究中心的陈伟琪老师、王新红老师、张珞平教授在论文的形成过程中提出的许多宝贵意见；郑微云教授、彭兴跃博士、陈宗团博士、徐立博士、黄邦钦博士、戴民汉博士、王海黎博士、商少凌博士、薛雄志博士、曹文志博士、王大志博士、以及英国的周俊良博士在我求学的过程中所给予的指导、合作与帮助。

中山大学化学系张展霞教授、中国科学院生态环境研究中心王子健教授、国家海洋局第三海洋研究所傅天保研究员、福建师范大学地理系朱鹤健教授、厦门大学环境科学研究中心郑微云教授在百忙中审阅了全文并提出极其有益的建议。

丁原红同学、张玉珍同学、熊小京博士、林建清同学、叶海辉同学、王淑红老师等热情帮助采样与完成部分现场分析实验；以及就学期间江毓武老师、洪丽玉老师、岳世平老师、方金妹老师等在工作中给予热情的帮助，刘岩、薛东晖、刘占飞、翟惟东、李骁麟、崔胜辉、陈进才、王斐、侯小凤、林学举、曹莉、吴璟瑜、曾悦、许鹏翔、杨东宁、陈荣、郑森林、李钦、陈纪新等同学给予许多帮助，在此深深表示谢意！

最后，感谢环科中心全体老师五年来给予我的热情指导、关心、支持与帮助！

本论文研究得到博士点基金“九龙江流域 N、P 流失通量的研究”和海洋环境科学教育部重点实验室的资助。

张祖麟

二零零一年五月二十日

于厦门大学

第一章 绪论

第一节 河口地区有机污染的研究进展

本章摘要 以有机农药污染为主线,分析了近年来河口有机污染的研究进展,并对农业的非点源污染、有机化学农药的研究作了大致的回顾,引出本文的研究内容。

从环境的角度而言,河口是一个位于海—陆交汇带的水体,其中来自于陆地的径流(河水)与海水相互混合。相应的,水的盐度从河水接近于零连续增加到正常海水的数值,水体中的生态群落处于陆地与海洋生态系之间的过渡状态。Perillo(1992)对河口的定义:“河口是半封闭的向陆延伸至潮汐影响的上界,有不止一种的方式与开阔的海洋或含盐的海岸水体自由连通,并能有效地被陆地上的淡水冲淡,而且能够维持生命周期循环的海岸水体”。(戴志军,2000)。作为陆地与海洋之间的一条通道,河口的水体经受着陆源物质的输入输出过程。

随着河口海岸地区工农业的发展,产生了大量的废物及污染物(如农药等有机污染物),它们在环境中通过尘降、地表径流、降雨等方式进入河流或海洋,在河口海岸环境中的迁移转化过程对河口海岸环境有着极其重要的影响,近年来,在有机污染方面的研究,国内外有着不少的报道。其中在有机农药污染(有机氯和有机磷)方面的研究,国外的工作包括这些有机污染物在海水、沉积物、土壤、生物体、降雨径流、饮用水、气溶胶、大气、北极冰块等各种环境介质中分布、迁移转化过程以及生物效应等各方面的研究,如 Harner T 等人对土壤中有有机氯农药残留的研究(1999), Duinker JC 等人(1989)对大气、气溶胶以及雨水中多氯联苯的分布研究, Derek CGM 等对湖泊沉积物中多氯联苯时空分布的沉积记录(1996), Mangani F 等(1991)对沿岸沉积物中有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯的研究, Iwata H 等(1994)对有机氯农药和多氯联苯在大气、水体、沉积物中的地球化学行为研究, Fernandez MA 等(1999)对水体和沉积物中有机氯农药的分布, Hernandez LM 等(1992)对有机氯污染物在河流水体、土壤、以及生物体中的迁移过程, Readman JW 等(1992)对热带海洋环境中有机磷农药的研究, Galindo RJG 等(1999)对水体、沉积物以及生物体中有机农药的研究, Coupe RH 等(2000)对农业区降雨、大气中农药的含量研究, Wajih NS 等(2000)食物中有机磷农药的摄入研究,以及 Adeniyi A 等(1999)对有机氯农药在水果、蔬菜中的残留量的报道等。文献报道的结果显示,有机氯农药在禁用多年后仍然在各环境介质中存在,继续威胁着环境的安全,而传统认为易降解的有机磷农药,并不如想象的那样,甚至可能成为新一代的 POPs(持久性有机污染物)(Macdonald

RW, 2000)。

国内对有机污染的研究主要有,徐晓白、储少岗(储少岗,1995;Chu SG,1999)等人对典型污染地区、农业区多介质环境中有机氯农药、多氯联苯等的研究,傅家谟等人在珠江口对气溶胶、水体、沉积物中的多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药(主要是HCHs、DDTs)的研究(麦碧娴,2000;康跃惠,2000);洪华生等在九龙江口与厦门港、闽江—马祖对沉积物、生物体(牡蛎等)中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药(主要是HCHs、DDTs)的研究(Hong H,1995;陈伟琪,2000;Zhou JL,2000;王新红,1999;张祖麟,2000);戴树桂等在海河等对其水体中的有机氯农药的研究;吴莹、张经等对大辽河、黄河、长江口、黄浦江、钱塘江等沉积物中有机氯农药(主要是HCHs、DDTs)、多氯联苯等的研究(Wu Ying,1999);陈静生等对我国东部河流沉积物中多氯联苯的研究(陈静生,1999);陈建芳等对长江口—杭州湾的沉积物中HCH和DDT的研究等等(陈建芳,1999)。

从以上的讨论及所列的文献即可看出,其中在有机氯方面研究的较多,而有机磷相对较少,尤其是多介质环境中开展有机磷农药的研究,国内外进行得都很少。这主要是两个方面的原因,其一是分析技术上的难度,尤其是国内,许多有机污染物系统的分析方法亟待建立(魏复盛,2000;李国刚,2000);另外一个主要原因是有机磷农药相对有机氯农药而言,其降解半衰期较短,造成人们对这一类农药认识上的忽视,认为对生态环境并不构成危害;而Macdonald RW(2000)等对有机污染物在北极附近出现的来源、归宿以及传输途径进行研究时,报道了在北极附近测得有机氯农药、多氯联苯以及有机磷农药,特别是有机磷农药的检出,打破了有机磷被传统认为“易降解”的新生代农药的梦幻。有机磷农药在北极附近的检出,一则说明其目前世界上用量的巨大,另外有机磷之所以能够到达北极,是由于在低温下,其降解的半衰期的延长,如乐果,在22℃下半衰期是36天,而当温度降到6℃时,其半衰期则可达219天;对硫磷在这种条件下半衰期则可从44天延长到542天,那么当这些污染物到了高纬度地区(南北极),无疑也将成了“新”一类的持久性有机污染物POPs(多氯联苯、有机氯农药以及多环芳烃等)(Jones KC,1999)。因此,环境中有机农药的研究,特别是有机磷方面的研究目前是国内外环境污染的新热点。河口这种具有特殊地理位置的环境系统,接纳着从陆地各农业流域输入的、来源复杂的农药污染物,同时它又不断的向海洋输送物质和能量,将会对河口地区以及海洋环境造成严重的威胁,目前开展河口地区农业非点源污染,特别是有机农药对河口地区以及其周围环境影响的研究已经引起各国的科学家以及政府部门的重视。

第二节 流域非点源污染

非点源污染是指溶解的或固体污染物从非特定的地域，在降水和径流冲刷作用下，通过径流过程而汇入接纳水体（如河流、湖泊、水库、海湾等）引起的水体污染。非点源污染的几个主要来源：1.农药与化肥的施用 2.土壤侵蚀 3.农村家畜粪便与垃圾 4.农田污水灌溉 5.城镇地表径流 6.林区地表径流 7.大气干湿沉降等污染源。

非点源污染及其危害，是人们在防治水污染的实践中逐渐认识到的。起初，人们一直认为集中排放废污水（点源）是造成水污染的主要原因，没有认识到非点源污染的严重后果。如美国起初设想只要把废污水都经过高度处理再排入水体，就可以从根本上解决水污染问题。但实践表明，这样做只能部分解决问题，水污染问题依然存在。后来才逐渐认识到非点源污染的严重危害，并开展了全国性的大规模研究与控制管理工作。最近据美国、日本等国家报道，即使点源污染全面控制之后，江河的水质达标率仅为 65%，湖泊的水质达标率为 42%，海域水质达标率为 78%。在美国，非点源污染量占污染总量的 2/3，其中农业的贡献率为 75%左右。因此，目前 USEPA 把农业列为全美河流和湖泊污染的第一污染源；城市地表径流居其次。在中国，如北京密云水库、天津于桥水库、云南洱海等地，据报道其非点源污染已超过点源污染。随着点源污染治理力度的加强，日益显著的非点源污染问题将会更加突出。

与点源污染（集中排放废污水）相比较，非点源污染具有许多显著不同的特点。对此，许多文献作了描述，其主要特点归纳为以下几点（李怀恩，1996）：

（1）发生具有随机性，因为非点源污染主要受水文循环过程（主要是降雨以及降雨转化为径流的过程）的影响和支配，而降雨径流具有随机性，所以由此产生的污染必然具有随机性。

（2）污染物的来源和排放点不固定，排放具有间歇性，而点源污染排放较有规律（如随作息制度变化等）。

（3）污染负荷的时间变化（次降雨径流过程、年降雨等）和空间（不同地点）变化幅度大。

（4）监测、控制和处理困难而复杂，这是由以上几点决定的。

影响非点源污染的因素非常复杂，但地表径流携带污染物（非点源污染的主要部分）的多少主要取决于：堆积于地表面的污染物数量和地表径流的冲刷力（流速、动能等）。前者主要受土地利用类型（即人类活动）的影响，如农业、林业、交通运输（公路、铁路、航运）业、城区、采矿、建筑工地等的污染物特性都各不相同；后者主要受降雨径流过程的影响。此外，大气污染对雨水污染物也有影

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库