

DOI: 10.3969/j.issn.1004-6933.2014.03.007

# 舟山岛水库有机农药和抗生素残留特征及潜在风险评估

李勇<sup>1,2</sup>, 蒋婷婷<sup>2</sup>, 景龙飞<sup>2</sup>, 倪利晓<sup>2</sup>, 朱亮<sup>2</sup>, 周超<sup>2</sup>, 陈政<sup>2</sup>

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098;

2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

**摘要:**以舟山岛城北、虹桥和岑港3个水库及其周边区域为研究对象,对其表层水样、沉积物及周边土壤中有有机农药和抗生素进行了监测和潜在风险评估。结果表明,3个水库表层水样中有有机农药质量浓度为43.40~190.40 ng/L,平均值为105.74 ng/L,其中有机磷农药所占比例较大;在土壤及沉积物中有有机农药的质量比为0.35~7.76 ng/g,平均值为4.32 ng/g,以有机氯农药污染为主。总体上岑港水库有机农药污染较为严重(水样质量浓度和沉积物质量比分别为 $\rho=190.40$  ng/L,  $w=7.76$  ng/g),其次为虹桥水库( $\rho=110.50$  ng/L,  $w=6.30$  ng/g),污染较轻的是城北水库( $\rho=59.20$  ng/L,  $w=4.35$  ng/g)。抗生素在表层水样中的质量浓度为0.00~64.50 ng/L,平均值为22.30 ng/L,污染相对较轻;在土壤及沉积物中有有机农药的质量比为13.50~101.70 ng/g,平均值为62.62 ng/g,处于中等污染水平,其中浓度相对较高的呋喃唑酮应当引起注意。建议构建植物缓冲带拦截和减少周边土壤径流中携带的有机农药和抗生素污染。

**关键词:**有机农药;抗生素;残留量;潜在风险评估;水库;舟山岛

中图分类号:X820.3

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2014)03-0031-07

## Characteristics of residual organic pesticides and antibiotics in reservoirs of Zhoushan Islands and potential risk evaluation

LI Yong<sup>1,2</sup>, JIANG Tingting<sup>2</sup>, JING Longfei<sup>2</sup>, NI Lixiao<sup>2</sup>, ZHU Liang<sup>2</sup>, ZHOU Chao<sup>2</sup>, CHEN Zheng<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** Surface water, sediment, and surrounding soil samples from three reservoirs, the Chengbei Reservoir (CBR), the Hongqiao Reservoir (HQR), and the Cengang Reservoir (CGR) in the Zhoushan Islands, were collected and analyzed for monitoring and potential risk assessment of the organic pesticides and antibiotics in these samples. The results show that the concentrations of organic pesticides in surface water from the three reservoirs ranged from 43.40 to 190.40 ng/L, with an average value of 105.74 ng/L, and the organic phosphorus pesticides accounted for a larger proportion of organic pesticides, compared with the organic chlorine pesticides (OCPs). The concentrations of organic pesticides in the sediments and surrounding soils ranged from 0.35 to 7.76 ng/g, with an average value of 4.32 ng/g, and the OCPs were the dominant pollutant. Overall, of the three reservoirs, the CGR was the most polluted one, with organic pesticide concentrations in the surface water of  $\rho=190.40$  ng/L and in sediments of  $w=7.76$  ng/g, followed by the HQR, with  $\rho=110.50$  ng/L and  $w=6.30$  ng/g, and the CBR had a relatively low pollution level with  $\rho=59.20$  ng/L and  $w=4.35$  ng/g. The concentrations of antibiotics in the surface water from the three reservoirs ranged from 0.00 to 64.50 ng/L, with an average value of 22.30 ng/L, being at a slightly-polluted status, and those in the sediments and surrounding soils ranged from 13.50 to 101.70 ng/g, with an average value of 62.62 ng/g, being at the middle level of pollution. Of the studied antibiotics, the potential risk of furazolidone should receive more attention due to its relatively high concentration. It is suggested that green buffer zones be constructed around the reservoirs for interception and reduction of the organic pesticides and antibiotics in the runoff of surrounding soils.

**Key words:** organic pesticide; antibiotic; residue; potential risk evaluation; reservoir; Zhoushan Islands

有机农药 (organic pesticide) 主要包括有机氯、有机磷和氨基甲酸酯等几大类。其中,有机氯农药 (OCPs) 是一类重要的难降解有机物,具有生物累积性、生物放大和“三致”(致癌、致畸、致突变)作用,已被我国列入 68 种优先控制环境污染物名单,更被美国环保局列为优先治理的污染物。有机磷农药 (OPPs) 是有有机磷酸酯类农药的简称。近年来,由于有机磷农药污染导致沿岸海域鱼、虾、贝大量死亡,使得近岸的养殖品种数量大减,严重影响海水养殖业的发展<sup>[1]</sup>,很多国家将乐果、敌敌畏、对硫磷等有机磷农药确定为优先治理环境污染物。抗生素作为抑菌或杀菌药物被广泛应用于畜禽养殖中,不能完全被肌体吸收的抗生素经由畜禽排泄物直接进入环境,随着耐药基因和超级病菌的出现,抗生素产生的环境问题引起了广泛关注<sup>[2]</sup>。

近年来,国内外对水体中有机农药和抗生素污染现状研究报道逐渐增多<sup>[3-6]</sup>。张明等<sup>[7]</sup>研究了巢湖表层水体中的 16 种有机氯农药,以六六六和滴滴涕为主。白红妍等<sup>[8]</sup>研究了桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布,发现其表层、底层水体中的有机磷农药污染物主要为马拉硫磷和对硫磷,其分布特征受水动力影响较大。Hu 等<sup>[9]</sup>对北京密云和官厅水库周围土壤中的有机氯农药含量进行了研究,发现其有机氯农药污染相对中国其他研究区域较低,且污染主要来自于水库周边有机氯农药的农业使用。文献<sup>[10]</sup>报告了加利福尼亚湾独特的几类有机氯的浓度对鳍鲸和人类健康的影响。Chuiko 等<sup>[11]</sup>对雷宾斯克水库沉积物中有机农药的组成和分布进行了研究,发现农药含量由大到小排序为:滴滴涕、六六六、六氯苯。Sarmah 等<sup>[12]</sup>主要研究了美国爱荷华州的地下水中的 4 种抗生素(泰乐菌素、金霉素、磺胺类药、杆菌肽),指出这些抗生素对环境的潜在影响,并发现微生物的抗药性增加。总体上,国内外对农作土壤及农村地区土壤以及近海岸水体和沉积物中残留有机农药和抗生素的相关研究报道较多,而对于水库等城市供水水源地有机农药和抗生素污染的相关研究则相对有限。

舟山本岛四面环海,除部分从大陆引水外,淡水

资源几乎完全依靠大气降水。近年来,舟山市工农业迅速发展,河口运输、渔业以及农业生产中频繁使用农药等的人类活动,使得流入水体的有机物大量增加,水体污染日益加重,由此诱发了诸多环境问题,对城市水源水质构成了严重威胁。通过对虹桥、岑港、城北 3 个典型水库水体、沉积物及周边土壤中有机农药和抗生素残留状况的监测,掌握其在水体中的残留特征,并评估其潜在风险,为当地城市水源地保护参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

以舟山岛虹桥、岑港、城北 3 个水库及周边区域为研究对象,水库基本特征值见表 1。于 2009 年 7 月对 3 个水库的库中心、取水口及其上游的水样,水库沉积物和其周边典型土地利用方式下的土壤样品进行采集分析。水样以 2.5 L 不锈钢采水器采集后,移入 1.5 L 具塞玻璃采样瓶,尽快运回实验室,于 4 ℃ 保存,待进一步处理。表面沉积物样品以抓泥斗在每个水库的取水口、水库中心和上游位置分别采集 3 次,以四分法等量混匀后为 1 个样品,冷冻干燥后,磨碎,过 100 目筛后装瓶待处理。土壤样品每个点同样是以四分法等量混匀后为 1 个样品进行处理。具体采样点包括:城北上游公路附近土壤(采样点 1),城北居民区土壤(采样点 2),城北水库取水口沉积物(采样点 3),城北水库中心沉积物(采样点 4),城北水库取水口水样(采样点 5),城北水库中心水样(采样点 6);虹桥上游土壤(采样点 7),虹桥上游林地土壤(采样点 8),虹桥上游农田土壤(采样点 9),虹桥水库取水口水样(采样点 10),虹桥水库上游水样(采样点 11);岑港上游土壤(采样点 12),岑港山脚土壤(采样点 13),岑港上游沉积物(采样点 14),岑港水库取水口水样(采样点 15),岑港水库中心水样(采样点 16),岑港水库西(上游)水样(采样点 17)。由于主要部分沉积物样是粗砂或石块的原因,未能成功采集分析。采样点分布具体见图 1。

表 1 虹桥、岑港、城北水库的基本特征

水库名称	总库容/ 万 m <sup>3</sup>	正常库容/ 万 m <sup>3</sup>	年供水量/ 万 m <sup>3</sup>	水深/ m	水源来源	集雨面积/ km <sup>2</sup>	污染源	上游人口
岑港水库	733	627	400	20	降水及大陆引水 (2003 年)	6.6	主要受生活、农业和部分养殖污染和大陆水源及沿线污染	3 个自然村常住人口约 150 户 200 人
虹桥水库	1 438	1 015	650	20	降水	13.4	2003 年经过整治,主要受生活、农业、部分养殖及渔业养殖污染和大陆水质污染	4 个村常住人口 1 350 多户,约 3 900 人
城北水库	123	111	226	15	降水	5.0	主要受生活、农业和部分养殖业污染	2 个自然村约 400 户居民,约 1 600 人

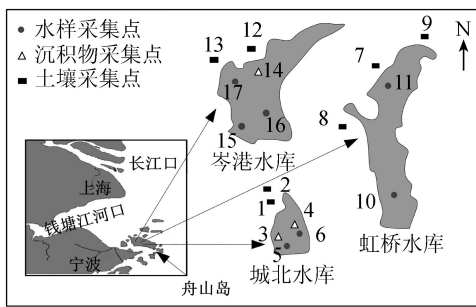


图1 舟山市3个水库及其采样点分布示意图

## 1.2 分析方法

### 1.2.1 残留有机氯农药的分析方法

水样中有机氯农药的富集预处理:取 1.5 L 水样,加入内标物后,采用  $C_{18}$  小柱在 12 管 Supulco 固相萃取装置上以 5 mL/min 速度富集水样。 $C_{18}$  小柱依次加入 1.0 g  $C_{18}$  和 0.5 g 铜粉。依次用 10 mL 正己烷、10 mL 二氯甲烷、10 mL 甲醇和 15 mL 高效液相色谱水润洗  $C_{18}$  小柱。柱富集完成后,用 5 mL 高效液相色谱水润洗柱子,等冲洗完空抽 30 min 后,先以 15 mL 二氯甲烷:正己烷(体积分数 1:1)洗脱,再以 15 mL 二氯甲烷:丙酮(体积分数 1:1)洗脱,洗脱液收集于 50 mL 梨形瓶中,经旋转蒸发仪 50℃ 水浴中浓缩近干,用正己烷定容至 1.0 mL 待测。

土壤及沉积物中有机氯农药的提取及测定:5 g 土壤/沉积物样品与 2 g 无水  $Na_2SO_4$  混匀,置于 100 mL 具塞玻璃离心管内,加入内标物后,以石油醚:二氯甲烷(体积分数 1:1)混合溶剂 15 mL 浸泡 1 h 后,超声萃取 20 min,静置,将上清液转移至旋转蒸发瓶内,以 15 mL 石油醚重复超声萃取 2 次,合并上清液,浓缩至 1 mL。

提取液的净化及洗脱:先用 6 mL 石油醚润洗固相净化柱(上层硅胶 2 cm、下层氧化铝 1 cm),将洗脱液在旋转蒸发仪(40℃)上浓缩到 1 mL,将这 1 mL 浓缩液移入净化柱,再用 20 mL 的石油醚洗脱,将洗脱液收集到梨形瓶中,旋转蒸发浓缩(40℃)至 0.5 mL 左右,用正己烷定容至 1 mL,以 GC-ECD 外标法进行定量分析。本方法中 3 种有机氯农药的加标回收率为 78.9% ~ 109.1%。

### 1.2.2 有机磷农药分析方法

水样中有机磷农药富集预处理方法:将水样 pH 值调节至 6 ~ 7,加入磷酸三苯酯内标后,采用  $C_{18}$  小柱在 12 管 Supulco 固相萃取装置上以 5 mL/min 速度富集水样。 $C_{18}$  小柱加入 1.0 g  $C_{18}$  和 0.5 g 铜粉后,依次以 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 丙酮、5 mL 超纯水活化润洗  $C_{18}$  固相萃取小柱润洗;将 1 L 待测水样经过  $C_{18}$  固相萃取小柱进行有机磷固相萃取,萃取结束后,在  $N_2$  保护下空抽 30 min,然后以 10 mL 乙酸乙

酯淋洗固相萃取小柱,收集淋洗液于 50 mL 梨形瓶,真空旋转蒸发至 0.5 mL 左右,以待净化。

土壤中有有机磷的提取:称取待测土壤或沉积物样品 5 g 于 50 mL 玻璃离心管中,加入丙酮:石油醚(体积分数 3:2)混合剂 10 mL,超声提取 20 min 后(分两次间隔超声),以 3 600 r/min 离心 5 min,移取上层清液于 50 mL 梨形瓶中,再分别用 10 mL 的混合溶剂重复提取两次,合并上层清液并浓缩至 1 mL 左右以待净化。

提取液的净化:固相净化柱自上而上填装 0.5 g 无水硫酸铜,1 g 硅藻土,0.5 g 无水硫酸钠。净化柱先用 6 mL 石油醚(2 mL×3 次)预润洗,然后将浓缩至提取液转移至柱中,以 2 mL 的石油醚:丙酮(体积分数 4:1)混合剂分 3 次洗涤浓缩瓶并转入柱中,再分别用 2 mL 丙酮、4 mL 正己烷-丙酮(体积分数 4:1)、3 mL 甲醇洗柱,收集洗脱液于梨形瓶,经真空旋转蒸发仪 50℃ 水浴中浓缩近干,用丙酮定容至 1.0 mL,供 FPD-气相色谱仪检测。本方法中 7 种有机磷农药的回收率为 70.6% ~ 105.1%。

### 1.2.3 抗生素分析方法

水样中抗生素提取方法:取 1.5 L 水样,静置,加入 0.2 g(乙胺四乙酸二钠),并以  $c = 3$  mol/L 的  $H_2SO_4$  调节水样 pH 值至 3.0。采用 HLB 小柱在 12 管 Supulco 固相萃取装置上以 10 mL/min 速度富集水样。HLB 固相萃取柱预先采用 3×2 mL 甲醇、3×2 mL 超纯水和 3×2 mL  $Na_2EDTA$  缓冲液( $c = 10$  mmol/L, pH=3.0)进行润洗处理。柱富集完成后,先用 10 mL  $Na_2EDTA$  缓冲液冲洗 HLB 柱,再以 4 mL 甲醇淋洗 3 次,洗脱液收集于 50 mL 梨形瓶中经真空旋转蒸发仪 50℃ 水浴中浓缩近干,用甲醇定容至 1.0 mL,供高效液相色谱法检测使用。

土壤中抗生素的提取及测定:称取 5 g 土壤样或沉积物样,加入 8 mL 的甲醇与含 EDTA 的 McIlvain 缓冲液(体积分数 1:1)作为提取液,恒温振荡器震荡 10 min,超声波提取 10 min,静置,4 500 r/min 离心 10 min,转移上层清液到 50 mL 梨形瓶,重复提取 2 次,并合并上清液到梨形瓶,40℃ 真空旋转蒸发浓缩至一半备用。

SPE 串联柱净化:串联柱上层为 1 g 硅胶柱,下层为 1 g  $C_{18}$  柱,串联柱先分别以 6 mL 甲醇、6 mL 超纯水活化柱子,将上述浓缩液转移到串联柱中后,以 6 mL 水淋洗柱子,然后在  $N_2$  保护下真空干燥 10 min。将串联柱中的上柱——硅胶柱移除之后,以 3 mL 甲醇洗脱,并旋转浓缩至 1 mL 左右,以甲醇定容至 1 mL,以 HPLC 进行外标法定量测定。5 种抗生素在本方法中的加标回收率为 67.4% ~ 92.3%。

## 2 结果与讨论

本文检测的3种OCPs、7种OPP<sub>s</sub>和5种抗生素的含量均已进行回收率的校正。

### 2.1 水库水体中有机农药和抗生素的残留特征

#### 2.1.1 有机氯农药的残留现状

表2是本次调查的3个水库水体中有机氯的含量分布情况。3个水库水样中OCP<sub>s</sub>质量浓度总平均值为 $2.11 \times 10^{-6}$  ng/L,其中城北、虹桥和岑港水库平均值分别为 $1.24 \times 10^{-7}$ 、 $2.77 \times 10^{-6}$ 和 $2.99 \times 10^{-6}$  ng/L,与长江武汉段的水体(1.01~46.49 ng/L)<sup>[13]</sup>、新疆孔雀河地表水(0.00~195.00 ng/L)<sup>[14]</sup>、钱塘江地表水(7.68~615.20 ng/L)<sup>[15]</sup>相比,其浓度要低很多。根据GB3838—2002《地表水环境质量标准》中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值:六氯苯质量浓度为50 ng/L,由表2可知,本次调查的3个水库水样中六氯苯质量浓度均小于50 ng/L,比中国近海表层海水中的HCB(0.081~1.121 ng/L)<sup>[16]</sup>要低。另外由于硫丹暂没有相应标准值,无法评估,但其浓度也都相对较小,甚至未检出。

#### 2.1.2 有机磷农药的残留浓度现状

本次调查的3个水库水样中有机磷农药残留浓度分布如图2所示。7种有机磷农药的残留浓度在岑港水库监测的水样中最大,其次是虹桥水库。总体来看,7种有机磷农药残留浓度中的甲胺磷、磷铵、杀扑磷、草甘膦和克无踪含量相对较高。城北水库水样表现为敌敌畏残留浓度相对较大,而岑港水库水样中的农药残留浓度则是甲胺磷,其主要来自于农民大量施用的有机磷杀虫剂<sup>[17]</sup>。出现这种差异,可能与当地人们在生活生产过程中所使用的农药不同有关。根据GB3838—2002《地表水环境质量标准》对地表水体中敌敌畏农药残留浓度的限值为50 ng/L,甲胺磷的建议限值为100 ng/L,澳大利亚对氧化乐果的限值为400 ng/L,本文所测样品中各个单项指标均低于该限值。王凌等<sup>[18]</sup>研究胶州湾水体中的有机磷质量浓度发现,敌敌畏( $\rho=27.5$  ng/L)、甲胺磷( $\rho=69.4$  ng/L)、氧化乐果( $\rho=20.5$  ng/L),王凌等<sup>[19]</sup>在莱州湾水体中发现敌敌畏( $\rho=11.5$  ng/L)、甲胺磷( $\rho=49.9$  ng/L)、氧化乐果( $\rho=51.5$  ng/L),明

显高于本研究区域各单项指标。

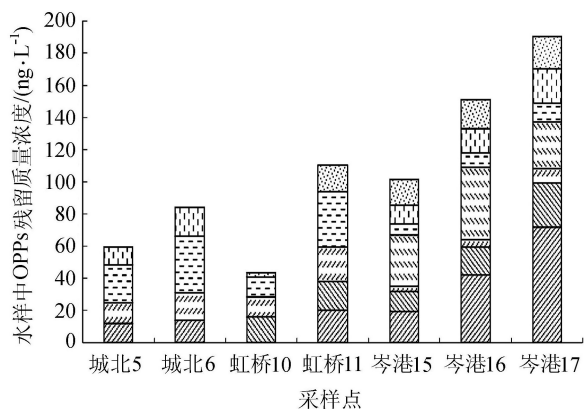


图2 水库表层水样中有机磷农药残留浓度

与我国其他水域中有机磷残留浓度比较,本研究中所测定的水样中总有机磷农药的残留量( $\rho=59.20 \sim 190.40$  ng/L,平均105.74 ng/L),明显高于青岛胶州湾<sup>[18]</sup>及其主要河口地区水体中总有机磷农药残留量( $\rho=0.20 \sim 79.10$  ng/L),与桑沟湾海域水体( $\rho=1 \sim 265$  ng/L,均值为61 ng/L)<sup>[8]</sup>、九龙江口、西海域和西南海域( $\rho=16.26 \sim 200.65$  ng/L,平均84.59 ng/L)<sup>[20]</sup>污染水平接近,低于九龙江河口水体中有机磷农药( $\rho=134.80 \sim 354.60$  ng/L,平均227.20 ng/L)<sup>[21]</sup>。可以看出研究区域有机磷残留浓度处于中间偏低位置,其污染属于中等水平。

#### 2.1.3 抗生素的残留现状

3个水库水样中抗生素类物质质量浓度的分布如图3所示,5种抗生素类物质的总质量浓度在岑港水库(库西)水样中最大( $\rho=64.48$  ng/L),城北水库中心采样点最低( $\rho=3.42 \times 10^{-3}$  ng/L),其余采样点的抗生素残留浓度无明显差异,一般在20 ng/L左右。与珠江广州河段水体中9种典型抗生素( $\rho=13 \sim 69$  ng/L)<sup>[22]</sup>和深圳湾水体中的抗生素( $\rho=10 \sim 100$  ng/L)<sup>[23]</sup>污染水平接近。

5种抗生素中,呋喃唑酮、硝呋烯腙质量浓度相对较高,黄霉素、磺胺二甲嘧啶质量浓度则较低甚至未检出,出现这种差异,可能与当地人们在生活生产过程中所使用的抗生素不同有关<sup>[24]</sup>。尤其是呋喃唑酮的质量浓度在岑港水库上游水样中最高,达到53.73 ng/L。呋喃唑酮作为一种人工合成的广谱抗生素,主要来源于水产养殖中硝基呋喃类药物的使

表2 水库表层水样中有机氯农药质量浓度

有机氯农药	城北水库		虹桥水库		岑港水库		
	采样点5	采样点6	采样点10	采样点11	采样点15	采样点16	采样点17
六氯苯	$2.31 \times 10^{-7}$	$1.11 \times 10^{-8}$	$5.16 \times 10^{-6}$	$1.07 \times 10^{-8}$	$2.83 \times 10^{-6}$	$3.70 \times 10^{-6}$	$2.33 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -硫丹	—	—	$3.41 \times 10^{-7}$	$1.09 \times 10^{-8}$	$3.33 \times 10^{-9}$	$5.81 \times 10^{-8}$	$2.67 \times 10^{-9}$
$\beta$ -硫丹	$5.33 \times 10^{-9}$	—	$1.02 \times 10^{-8}$	$4.67 \times 10^{-9}$	$1.20 \times 10^{-8}$	$1.31 \times 10^{-8}$	$1.84 \times 10^{-8}$

注:“—”为未检出或低于检出限,下同。



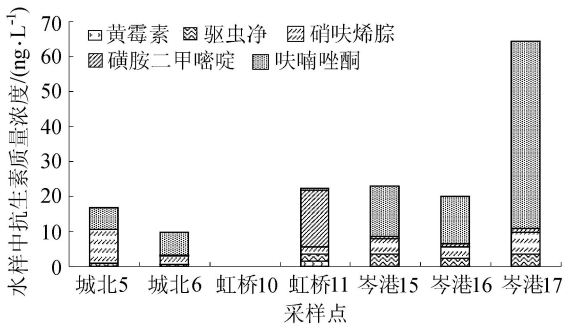


图3 水库表层水样中抗生素残留质量浓度

用<sup>[25]</sup>,经过迁移进入了水库水体,呋喃唑酮及其代谢物有相当大的毒性,有致畸胎作用,且能诱发癌症<sup>[26]</sup>,应引起注意。

## 2.2 土壤及沉积物中有机农药和抗生素的残留现状

### 2.2.1 有机氯农药的残留现状

从表3中3种有机氯物质来看,六氯苯残留量分布相对比较均匀,其总平均值为2.1 ng/g,其中最大值( $w=3.88$  ng/g)出现在虹桥水库上游林地土壤中,与密云和官厅水库周围土壤中的六氯苯质量浓度( $w=0\sim 5.56$  ng/g)相近<sup>[9]</sup>,但远低于加拿大农用土壤中六氯苯含量的限值( $w=50$  ng/g)<sup>[27]</sup>。城北水库沉积物中六氯苯含量相对较低,取水口和中心沉积物中分别为0.63 ng/kg,0.23 ng/kg。Chen等<sup>[14]</sup>研究发现在新疆孔雀河沉积物中有机氯农药六氯苯的残留量最高值0.37 ng/g,平均值为0.19 ng/g,其质量比低于本区域沉积物中的检测值。本次检测出的六氯苯主要集中在居民区、林地、菜地等位置,这可能与居民耕地种植使用杀虫剂和杀菌剂有关<sup>[28]</sup>。

$\alpha$ -硫丹与六氯苯残留量的分布规律基本类似,其最大值则出现在岑港上游库区土壤,达到5.37 ng/g,较小值在城北水库沉积物。周边土壤和水体沉积物中 $\alpha$ -硫丹残留量的平均值分别为2.20和1.20 ng/g,土壤中残留量的最大值出现在岑港上游库区,沉积物中残留量的最大值出现在岑港上游沉积物。 $\beta$ -硫丹残留量总体平均值为0.006 ng/g,与六氯苯和 $\alpha$ -硫丹不同的是,其较大值出现在城北水库沉积物中。江苏省连云港市某县农田 $\alpha$ -硫丹和 $\beta$ -硫丹残留量的范围分别为 $w=0.61\sim 20.02$  ng/g和 $0.59\sim 2.75$  ng/g,均值分别为3.85 ng/g和1.44 ng/g<sup>[29]</sup>,与

其相比,本地区土壤中 $\alpha$ -硫丹的残留量较低, $\beta$ -硫丹的残留量则相对较低或持平。

### 2.2.2 有机磷农药的残留现状

本次调查的3个水库沉积物质量浓度和周边土壤中有有机磷农药残留量如图4所示。3个水库周边土壤中有有机磷农药的残留量相对接近,最高值出现在虹桥上游农田中,为0.602 ng/g,总平均值是0.272 ng/g,远低于上海崇明水稻田土壤中有有机磷含量( $w=0.23\sim 0.69$  ng/g)<sup>[30]</sup>,处于较低污染水平。7种有机磷农药的含量在沉积物和土壤中的分布相对比较均匀,其中氧化乐果、磷铵和甲胺磷占总量比重相对较大,达到60%以上,这可能与当地居民对有机磷农药的使用偏好有关。

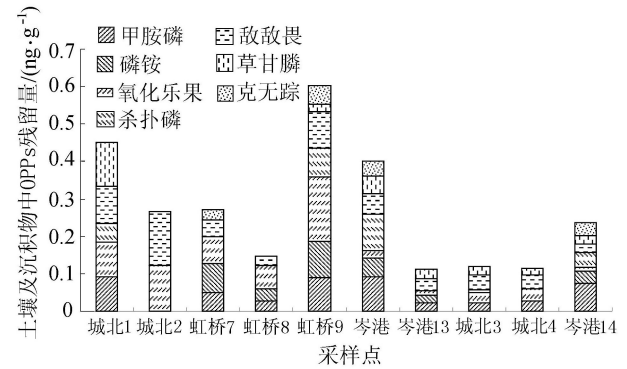


图4 土壤及沉积物样品中有机磷残留量

### 2.2.3 抗生素的残留现状

由图5可知,库区周边土壤(包括农田和林地)中抗生素的平均总含量在77.20 ng/g左右,高于水库沉积物( $w=28.60$  ng/g左右),从这一方面也说明了抗生素的陆上来源。3个水库的上游土壤中所检测出的抗生素含量较高,可能与当地人口密集,产生大量生活污水和上游的畜禽养殖和淡水养殖业有关<sup>[31]</sup>。在本研究中供试几种抗生素在水库沉积物及周边土壤中的残留量在未检出至87.50 ng/g,明显高于邕江南宁市市区段沉积物中的抗生素含量( $w=1.08\sim 30.84$  ng/g,均值5.84 ng/g)<sup>[32]</sup>,应引起重视。5种抗生素中,呋喃唑酮的含量最高,也应特别关注其残留动态。

## 3 结论

### a. 有机农药在舟山岛城北、虹桥、岑港3个水

表3 土壤及沉积物样品中有机氯农药残留量

ng/g

有机氯农药	水库周边土壤						水库周边沉积物			
	城北水库		虹桥水库		岑港水库		城北水库		岑港水库	
	采样点1	采样点2	采样点7	采样点8	采样点9	采样点12	采样点13	采样点3	采样点4	采样点14
六氯苯	2.487	3.215	2.983	3.880	1.558	1.987	2.205	0.634	0.228	2.234
$\alpha$ -硫丹	1.414	2.559	2.998	1.172	1.436	5.365	0.630	0.004	0.007	3.573
$\beta$ -硫丹	0.001	—	0.042	0.002	—	0.010	—	0.005	0.004	—

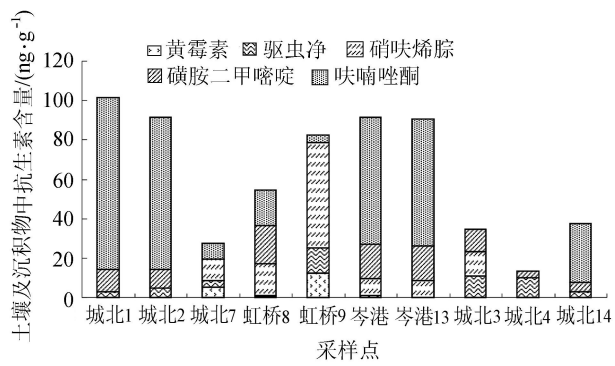


图5 土壤及沉积物样品中抗生素残留量分布

库水样、土壤及沉积物中均有检出。其中,在表层水中以有机磷农药污染为主,有机氯农药浓度相对较低,总有机农药污染仍处于较低污染水平;而在土壤及沉积物中有机氯农药污染较为明显,总有机农药污染处于中等水平。总体来看,岑港水库有机农药污染较为严重,其次为虹桥水库,污染较轻的是城北水库。

**b.** 抗生素类物质在3个水库周围土壤及沉积物中含量相对较高,而在表层水中以岑港水库质量浓度较高,抗生素残留总量除城北水厂中心采样点较低外,其余采样点的抗生素质量浓度一般在20 ng/L左右。总体来说,3个水库中残留抗生素类物质的污染处于中等水平,其中呋喃唑酮所占比例较大,今后应注意硝基呋喃类药物的使用。

**c.** 根据水库中有机农药和抗生素类物质的残留现状,结合当地实际情况,应从源头上控制,禁止流域内生活污水的就地排放和生活垃圾的长期露天堆放;构建植物缓冲带等有效措施拦截水库周边土壤中有机农药和抗生素类污染物质的残留量;加强水库水体的监测与治理,改善和提高水库水质,保障供水安全和生态安全。

### 参考文献:

[1] ABDEL-HALIM K Y, SALAMA A K, EL-KHATEEB E N, et al. Organophosphorus pollutants (OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: implications for monitoring and biomarker responses[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1491-1498.

[2] 崔皓, 王淑平. 土壤中抗生素的生态毒性及其分子生物标志物技术的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2012(2): 113-122. (CUI Hao, WANG Shuping. Review on ecotoxicity of antibiotics and its molecular biomarkers in soils[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012(2): 113-122. (in Chinese))

[3] 俞慎, 王敏, 洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应[J]. *生态学报*, 2011, 31(15): 4437-4446. (YU Shen, WANG Min, HONG Youwei. Antibiotics in

environmental matrices and their effects on microbial ecosystems[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(15): 4437-4446. (in Chinese))

[4] 贾江雁, 李明利. 抗生素在环境中的迁移转化及生物效应研究进展[J]. *四川环境*, 2011, 30(1): 121-125. (JIA Jiangyan, LI Mingli. A review on antibiotics migration-transportation and biological effect in environment[J]. *Sichuan Environment*, 2011, 30(1): 121-125. (in Chinese))

[5] 邓超冰, 梁柳玲, 廖平德, 等. 南宁城市内河水体和表层沉积物中有机氯农药分布特征[J]. *环境科学研究*, 2010(12): 1506-1510. (DENG Chaobing, LIANG Liuling, LIAO Pingde, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in water and surface sediments from the rivers of Nanning City[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010(12): 1506-1510. (in Chinese))

[6] 徐瑞祥, 陈亚华. 应用物种敏感性分布评估有机磷农药对淡水生物的急性生态风险[J]. *湖泊科学*, 2012, 24(6): 811-821. (XU Ruixiang, CHEN Yahua. Assessing acute ecological risks of organophosphorus pesticides to freshwater organisms by species sensitivity distributions[J]. *Lake Sciences*, 2012, 24(6): 811-821. (in Chinese))

[7] 张明, 花日茂, 李学德, 等. 巢湖表层水体中有机氯农药的分布及其组成[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(1): 209-214. (ZHANG Ming, HUA Rimao, LI Xuede, et al. Distribution and composition of organochlorine pesticides in surface water body of Chaohu[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(1): 209-214. (in Chinese))

[8] 白红妍, 韩彬, 郑立, 等. 桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布[J]. *岩矿测试*, 2012(4): 632-637. (BAI Hongyan, HAN Bin, ZHENG Li, et al. Composition and distribution characteristics of organophosphorus pesticides in the sea water of Sanggou Bay[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012(4): 632-637. (in Chinese))

[9] HU Wenyong, LU Yonglong, WANG Guang, et al. Organochlorine pesticides in soils around watersheds of Beijing reservoirs: a case study in Guanting and Miyun Reservoirs[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(6): 694-700.

[10] O-TORRES C A N, ZENTENO-SAVIN T, GARDNER S C, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in fin whales (*Balaenoptera physalus*) from the Gulf of California[J]. *Environmental Toxicology*, 2010, 25(4): 381-390.

[11] CHUIKO G M, ZAKONNOV V V, MOROZOV A A, et al. Spatial distribution and qualitative composition of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in bottom sediments and bream (*Abramis brama* L.) from the Rybinsk Reservoir[J]. *Inland Water Biology*, 2010, 2

- (3):193-202.
- [12] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 725-759.
- [13] TANG Z, YANG Z, SHEN Z, et al. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2008, 137 (1/3):427-439.
- [14] CHEN W, JING M, BU J, et al. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments from the Peacock River Drainage Basin in Xinjiang, China; a study of an arid zone in Central Asia [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 177(1-4):1-21.
- [15] ZHOU R, ZHU L, CHEN Y. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2008, 136(1/3): 277-287.
- [16] 押森磊, 王新红, 李永玉, 等. 中国近海表层海水中六氯苯的环境行为 [C]//持久性有机污染物论坛 2012 暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 天津:清华大学持久性有机污染物研究中心,南开大学环境科学与工程学院,2012:189-191.
- [17] 张祖麟. 河口流域有机农药污染物的环境行为及其风险影响评价 [D]. 厦门:厦门大学,2001.
- [18] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 等. 胶州湾水体中有机磷农药的污染现状与风险影响评价 [C]//有毒化学污染物监测与风险管理技术交流研讨会论文集. 北京:中国环境科学学会,2008.
- [19] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 等. 莱州湾水体中有机磷农药的残留监测与风险影响评价 [J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(3):83-85. (WANG Ling, LEE Frank S C, YIN Yuefen, et al. Organophosphate pesticide residue monitoring and risk assessment in the sea-water from Laizhou Bay [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(3):83-85. (in Chinese))
- [20] 李永玉, 洪华生, 王新红, 等. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1071-1077. (LI Yongyu, HONG Huasheng, WANG Xinhong, et al. Estimation of the sources of organophosphorus pesticides in Xiamen sea area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(8): 1071-1077. (in Chinese))
- [21] 张祖麟, 余刚, 洪华生, 等. 河口水体中有机磷农药的环境行为及其风险影响评价 [J]. *环境科学*, 2002, 23(2): 73-78. (ZHANG Zulin, YU Gang, HONG Huasheng, et al. Environmental behavior and risk assessment of organic phosphorus pesticides at water from Jiulong River Estuary [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2002, 23(2):73-78. (in Chinese))
- [22] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006, 27(12):2458-2462. (XU Weihai, ZHANG Gan, ZOU Shichun, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2458-2462. (in Chinese))
- [23] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征 [J]. *生态环境*, 2007, 16(2): 384-388. (YE Jipeng, ZOU Shichun, ZHANG Gan, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, South China [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2): 384-388. (in Chinese))
- [24] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析 [J]. *环境化学*, 2008, 27(3):371-374. (JIANG Lei, CHEN Shuyi, YANG Rong, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang Delta, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3): 371-374. (in Chinese))
- [25] 祝伟霞, 刘亚风, 梁伟. 动物性食品中硝基呋喃类药物残留检测研究进展 [J]. *动物医学进展*, 2010(2):99-102. (ZHU Weixia, LIU Yafeng, LIANG Wei. Progress on nitrofurantoin drug residues in animal-borne food [J]. *Progress in Veterinary Medicine*, 2010(2):99-102. (in Chinese))
- [26] 戴欣, 李改娟. 水产品中硝基呋喃类药物残留的危害影响以及控制措施 [J]. *吉林水利*, 2011, 352(9):61-62. (DAI Xin, LI Gaijuan. Harmful effects and control measures of nitrofurantoin drug residues in aquatic [J]. *Jilin Water Resources*, 2011, 352(9):61-62. (in Chinese))
- [27] ZHENGJUN H X S. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China [J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 2:3.
- [28] 吴荣富, 解清杰, 黄卫红, 等. 六氯苯的环境危害及其污染控制 [J]. *化学生物与工程*, 2006, 23(8):7-10. (WU Rongfang, XIE Qingjie, HUANG Weihong, et al. Environmental hazardous of hexachlorobenzene and its pollution control [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2006, 23(8):7-10. (in Chinese))
- [29] 徐明华, 胡冠九, 李娟, 等. 连云港某县农田土壤中硫丹残留调查及特征研究 [J]. *三峡环境与生态*, 2012, 34(5):15-18. (XU Minghua, HU Guanjiu, LI Juan, et al. Investigation into endosulfan residues and associated characteristics in some typical agricultural soils of Lianyungang [J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2012, 34(5):15-18. (in Chinese))

(下转第 60 页)

- on grey relational analysis method for water quality assessment [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2010, 21(5): 117-119. (in Chinese))
- [3] 兰文辉, 安海燕. 环境水质评价方法的分析与探讨[J]. *干旱环境监测*, 2002, 16(3): 167-169. (LAN Wenhui, AN Haiyan. Discussion on methods of water quality assessment [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2002, 16(3): 167-169. (in Chinese))
- [4] 王维, 纪枚, 苏亚楠. 水质评价研究进展及水质评价方法综述[J]. *科技情报开发与经济*, 2012, 22(13): 129-130. (WANG Wei, JI Mei, SU Yanan. Reviews of the progress in the research of water quality evaluation and the methods for water quality evaluation [J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2012, 22(13): 129-130. (in Chinese))
- [5] 程万里, 李亦芳, 郝伏勤, 等. 黄河三门峡段基于马尔科夫模型的水质预测[J]. *电力环境保护*, 2008, 24(3): 7-9. (CHENG Wanli, LI Yifang, HAO Fuqin, et al. The water quality forecast of Sanmenxia reach based on Markov model [J]. *Electric Power Environmental Protection*, 2008, 24(3): 7-9. (in Chinese))
- [6] 陈启明, 陈华友. 基于 Markov 链的最优化模型在长江水质预测中的应用[J]. *安徽工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 28(1): 78-82. (CHEN Qihua, CHEN Huayou. Optimal model and its application in forecasting water resource of Yangtze River based on Markov chain [J]. *Journal of Anhui University of Technology: Natural Science*, 2011, 28(1): 78-82. (in Chinese))
- [7] 张又, 刘凌. “引江济太”调水中望虞河水水质变化的规律[J]. *水资源保护*, 2013, 29(2): 53-55. (ZHANG You, LIU Ling. Variation of water quality of Wangyu River during water diversion from Yangtze River to Taihu Lake [J]. *Water Resources Protection*, 2013, 29(2): 53-55. (in Chinese))
- [8] 李学法, 王守峰. 基于马尔科夫模型的区域水环境安全评价[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(28): 13902-13905. (LI Xuefa, WANG Shoufeng. Water environment assessment based on Markov model [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(28): 13902-13905. (in Chinese))
- [9] 陈华友. 多属性决策中基于离差最大化的组合赋权方法[J]. *系统工程与电子技术*, 2004, 26(2): 194-197. (CHEN Huayou. Combination determining weights method for multiple attribute decision making based on maximizing deviations [J]. *Journal of Systems Engineering and Electronics*, 2004, 26(2): 194-197. (in Chinese))
- [10] 何斌, 陈灿. 水质动态评价的马尔科夫方法[J]. *环境工程*, 2003, 21(2): 60-63. (HE Bin, CHEN Chan. Markov method of dynamic assessment on water quality [J]. *Environment Engineering*, 2003, 21(2): 60-63. (in Chinese))
- [11] 邱林. 基于模糊权马尔可夫模型的综合水质预测[J]. *人民长江*, 2007, 38(1): 75-78. (QIU Lin. Prediction of comprehensive water quality Markov model based on fuzzy right [J]. *Yangtze River*, 2007, 38(1): 75-78. (in Chinese))
- [12] 冯江浪. 改进灰色马尔科夫模型及其在水资源预测中的利用[J]. *物探化探计算技术*, 2010, 32(1): 9-13. (FENG Jianglang. Improvement of gray Markov model and its application to water resources forecasting [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2010, 32(1): 9-13. (in Chinese))
- (收稿日期: 2013-09-18 编辑: 彭桃英)

(上接第 37 页)

- [30] 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海崇明农田土壤中有有机磷农药的残留特征[J]. *土壤通报*, 2010(6): 1456-1459. (ZHOU Jiecheng, CHEN Zhenlou, BI Chunjuan, et al. Residues of organophosphorus pesticides in agricultural fields of Chongming Island in Shanghai [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010(6): 1456-1459. (in Chinese))
- [31] BLACKWELL P A, KAY P, ASHAUER R, et al. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 13-19.
- [32] 伍婷婷, 张瑞杰, 王英辉, 等. 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征[J]. *中国环境科学*, 2013(2): 336-344. (WU Tingting, ZHANG Ruijie, WANG Yinghui, et al. Investigation of the typical antibiotics in the sediments of the Yongjiang River, Nanning City, South China [J]. *China Environmental Science*, 2013(2): 336-344. (in Chinese))
- (收稿日期: 2013-11-04 编辑: 高渭文)

(上接第 44 页)

- [24] 班显秀, 张运福. 海拔高度及饱和水汽压的线性变化对彭曼蒸发力计算的影响[J]. *南京气象学校学报*, 2007, 20(1): 114-118. (BAN Xianxiu, ZHANG Yunfu. Effects of altitude and linearized saturation vapor pressure on Penman evaporation estimates [J]. *Journal of Nanjing Meteorological School*, 2007, 20(1): 114-118. (in Chinese))
- [25] 荣艳淑, 余锦华, 屠其璞. 华北地区各区域动力和热力蒸发量特征的研究[J]. *河海大学学报: 自然科学版*, 2006, 34(6): 614-617. (RONG Yanshu, YU Jinhua, TU Qipu. Characteristics of dynamic evaporation and thermal evaporation in north China [J]. *Journal of Hohai University: Natural Science*, 2006, 34(6): 614-617. (in Chinese))
- (收稿日期: 2013-11-23 编辑: 徐娟)