

引江济淮工程菜子湖线有机磷农药分布特征及生态风险评价

宋婧, 吕丹, 丁锐, 张晓可

Distribution characteristics and risk Assessment of organophosphorus pesticides in Caizihu Lake Line of the leading water project from Yangtze River to Huaihe River

SONG Jing, LÜ Dan, DING Rui, ZHANG Xiaoke

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20210903554>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

湖州市沿圩湾村河流多环芳烃分布及生态风险评价

Distribution and ecological risk assessment of PAHs in rivers of Yanweiwan Village, Huzhou

上海海洋大学学报. 2021, 30(2): 284 <https://doi.org/10.12024/jsou.20191002832>

罗氏沼虾养殖塘草甘膦残留特征及生态风险评估

Residual characteristics and ecological risk assessment of glyphosate in *Macrobrachium rosenbergii* culture ponds

上海海洋大学学报. 2021, 30(5): 821 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200503054>

钱塘江杭州段表层沉积物中重金属的生态风险及其生物累积

Ecological risk and bioaccumulation of heavy metals in the surface sediments in Qiantang River

上海海洋大学学报. 2018, 27(5): 710 <https://doi.org/10.12024/jsou.20171102176>

长江口中华鲟保护区附近海域重金属分布特征及生态风险评价

Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the adjacent sea area of *Acipenser sinensis* reserve in the Yangtze River Estuary

上海海洋大学学报. 2020, 29(5): 720 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200202937>

杭州湾北部沉积物中磷形态及其空间分布特征

Forms and spatial distribution of phosphorus in sediments of northern Hangzhou Bay

上海海洋大学学报. 2022, (2): 445 <https://doi.org/10.12024/jsou.20210603479>

文章编号: 1674-5566(2022)06-1502-12

DOI:10.12024/jsou.20210903554

引江济淮工程菜子湖线有机磷农药分布特征及生态风险评价

宋 婧^{1,2}, 吕 丹¹, 丁 锐^{1,2}, 张晓可^{1,2}

(1. 安庆师范大学 生命科学学院, 安徽 安庆 246133; 2. 安庆师范大学 水生生物保护与水生态修复安徽省高校工程技术研究中心, 安徽 安庆 246133)

摘 要: 选取引江济淮工程重要的输水线之一菜子湖线为研究区域, 检测分析了 12 种有机磷农药 (organophosphorus pesticides, OPPs) 在沿线水和沉积物中的污染水平、分布特征及生态环境风险, 以更好地评估引江济淮工程菜子湖线水域农药类环境激素的污染及生态风险情况。结果表明: 水体中 OPPs 的总质量浓度为 112.8 ~ 1 781.4 ng/L, 主要以溴硫磷、三硫磷和灭线磷为主; 沉积物中 OPPs 的总浓度范围为 290.33 ~ 13 105.25 ng/g, 主要以灭线磷、治螟磷和毒虫畏为主。相对于我国其他水域, 引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中 OPPs 的主要污染物类别差异较大。水体中 OPPs 生态风险评估结果表明, 溴硫磷、三硫磷和毒虫畏在菜子湖线全域均表现出较高生态风险 ($RQ > 1$), C、D、H 和 K 这 4 个站点 OPPs 风险较高 ($RQ > 10 000$), 敌敌畏和治螟磷在大部分水域表现出中等 ($0.1 < RQ < 1$) 或低生态风险 ($RQ < 1$)。本研究结果不仅为今后长期追踪评估引江济淮工程沿岸水环境生态质量提供必不可少的本底数据, 也为评估菜子湖线水生态环境健康风险提供科学依据和应用价值。

关键词: 有机磷农药; 环境激素; 巢湖; 菜子湖; 引江济淮; 风险评估

中图分类号: X 52

文献标志码: A

环境激素又称内分泌干扰化合物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs), 是通过工业废水、农业和生活污水排放等途径汇集到水环境 (包括海洋、河流和湖泊) 中造成水体污染的各类化学物质的统称^[1-2]。水体中 EDCs 分布广泛, 可在水体和底泥中大量富集, 经食物链传递和放大作用, 最终引起生物体内分泌失调、神经系统紊乱、生殖发育异常等现象^[3-5]。环境激素包括天然激素和人工合成类 EDCs, 其中, 天然激素主要来源于人类及动物排泄物, 如雌酮、17 β -雌二醇等; 已知的人工合成类 EDCs 是雌激素类药品、农药、激素饲料、个人护理产品的重要成分, 在人口密集地区富集现象普遍发生^[6-8]。目前, EDCs 问题已被国际社会认定为世界范围内的十大环境问题之一, 同时也被我国列为水质监测常规指标, 其在水环境中的分布特征及生态风险评估已成为环

境生态毒理研究的热点^[9-12]。

有机磷农药 (organophosphorus pesticides, OPPs) 是常见的农药类 EDCs, 是农畜业生产中抗病虫害药物的重要成分, 在土壤和水体中被发现有富集现象^[13-14]。水环境中大量富集的 OPPs 通过水生生物皮肤、呼吸道、消化道等多种途径的渗透和吸收作用沿着食物链在各营养级的生物体内转移和赋存^[14]。OPP 的主要危害可分为急性、慢性和“三致”作用, 急性毒性主要指 OPPs 与生物体内乙酰胆碱酶 (AChE) 紧密结合, 抑制 AChE 活性, 致使生物体丧失水解乙酰胆碱 (ACh) 的能力, 最终导致 ACh 在体内积累, 引起相应效应部位神经过度兴奋, 产生神经毒性^[15]; 慢性毒性主要指 OPPs 损害神经系统和肝、肾等脏器, 造成头痛、倦怠和食欲不振等症状, 同时对于内分泌和免疫系统也有影响^[14]; “三致”作用指 OPPs

收稿日期: 2021-09-03 修回日期: 2021-12-15

基金项目: 水生生物保护与生态修复安徽省高等学校工程技术研究中心开放基金 (ECKY20200007, Sq2019003, ASSK017); 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2020A0499); 江苏省自然科学基金青年项目 (BK20190494)

作者简介: 宋 婧 (1989—), 女, 博士, 研究方向为环境生态毒理学。E-mail: rosongj@163.com

通信作者: 张晓可, E-mail: zxksgs@163.com

有致癌、致畸、致突变作用。据统计,农村地区儿童白血病中有 50% 与农药有关,而胎儿的畸形率也是城市的一倍多^[16]。近年来,全球共发现 OPPs 约 140 种,在我国广泛使用的约有 30 多种^[17],其在城市水域尤其是人工河道中残留赋存的问题也受到越来越多的关注^[15,18-19]。

引江济淮工程是我国以结合灌溉补水和改善巢湖及淮河严重的水污染情况为主要任务的大型跨流域调水工程,其供水范围涵盖安徽省 12 市和河南省 2 市的共 55 个区县,旨在保障城乡供水、发展江淮航运、实施农业灌溉补水及改善巢湖和淮河环境。引江济淮工程共有两条输水线(菜子湖线 113.18 km 和西兆河线 74.45 km),菜子湖线作为重要的输水线之一,其水环境质量将直接影响沿岸灌溉补水和巢湖、淮河水生态环境^[20-21]。目前,引江济淮工程菜子湖线全域农药类环境激素使用情况、种类分布及污染水平尚无文献报道。本研究选取菜子湖线为研究对象,采集沿线水和沉积物,检测分析了 OPPs 的污染水平、分布特征及环境风险,以更好地评估引江济

淮工程菜子湖线水域农药类环境激素的污染分布及生态风险情况。本研究结果不仅为今后长期追踪评估引江济淮工程沿岸水环境生态质量提供必不可少的本底数据,为评估菜子湖线初始水生态质量奠定基础;还能更好地预测引江济淮工程实施对水源区、调水沿线、受水区及长江下游水生态健康的影响,为水生态环境健康风险评估提供科学依据和应用价值。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2020 年 10 月沿引江济淮工程菜子湖线开展水样和沉积物的样品采集工作,共设置采样站点 12 个,具体采样点信息如图 1 所示。水样用 2 L 棕色玻璃瓶储存,采集前用采集点水样清洗 3 次,分 3 次从取水点水下 0.5 m 处取水获得混合水样,以保证样品稳定性,减少误差。沉积物样品的采集与水样同步进行,采集的表层沉积物样品置于密封袋中。采集的水样和沉积物样品冷藏运回实验室,在 -20 °C 下保存并尽快检测。

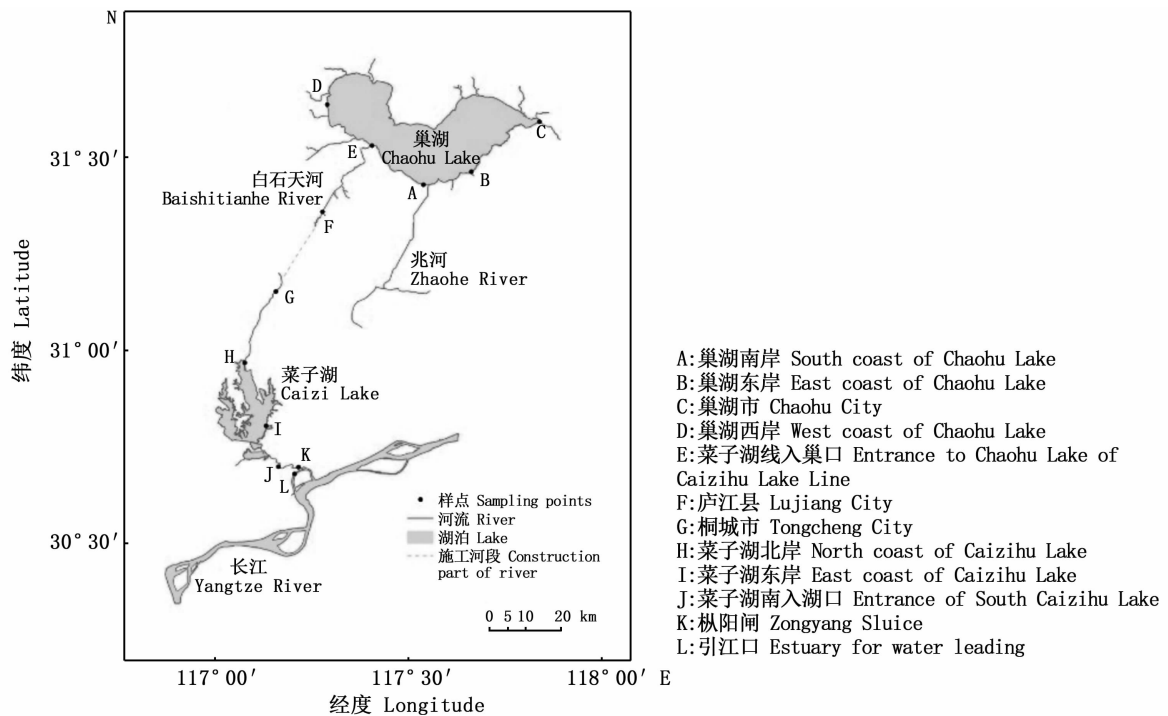


图 1 引江济淮工程菜子湖线水和沉积物的采样点分布

Fig. 1 Distribution of water and sediment sampling sites in Caizihu Lake Line of the leading water project from Yangtze River to Huaihe River

1.2 样品预处理及检测方法

1.2.1 水体样品

取 1 L 水样过 0.22 μm 玻璃纤维滤膜。过滤水样用 5 mL 丙酮:正己烷(1:1)活化 Cleanert Florisil 固相萃取柱,采用大体积固相萃取装置将 250 mL 水样以 1 mL/min 的速率通过 Cleanert Florisil 固相萃取柱,再用 5 mL 丙酮:正己烷(1:1)进行洗脱,收集的洗脱液用 45 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至干,加入 1 mL 乙酸乙酯复溶,过 0.45 μm 有机滤膜保存于棕色 1.5 mL 进样瓶。以氦气为载气,流速为 1.0 mL/min,进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱升温程序如下:先以 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,然后以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min;不分流进样 1 μL ,上机检测(气相色谱质谱串联仪 Agilent 7000D GC/TQ Agilent 8890 GC System)。

1.2.2 沉积物样品

将采集的沉积物样品自然风干,用研钵磨碎后过 200 目尼龙筛,充分混匀。称取(2.00 \pm 0.01) g 样品于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 15 mL 丙酮:正己烷(1:1)溶液,涡旋超声 30 min,进行 8 000 r/min(离心半径为 1.5 cm)离心 10 min,离心获得的上清液转移至 50 mL 聚丙烯离心管中待净化。获得的上清液检测方法同 1.2.1 节水体样品过滤水样检测。

1.3 环境风险评估方法

污染风险评价是表述水环境中污染物生态风险的重要表征方法。本研究使用风险熵(RQ)法来评价污染物对水环境的生态风险^[22],风险熵 RQ 为实际检测的污染物环境浓度 MEC(measured environmental concentration)与预测无影响浓度 PNEC(predicted no effect concentrations)的比值(即 $RQ = MEC/PNEC$)。若 $RQ \geq 1$ 表明污染物对水环境有较高的生态风险;若 $0.1 \leq RQ < 1$ 表明有中等生态风险;若 $0.01 < RQ < 0.1$ 则表明有低生态风险^[10]。本研究遵循《水生生物水质基准制定技术指南》和《淡水水生生物水质基准制定技术指南》(HJ831—2017)的评估方法,基于中英文文献数据库(中国知识基础设施工程、万方知识服务平台、WOS)和英文毒

性数据库(ECOTOX)的数据(尽量选择比较新的文献获取相关毒性数据),选择在我国水环境中存在的水生生物物种及相关外来物种,筛选获得急性毒性数据(半数致死浓度 LC_{50} 、半数效应浓度 EC_{50})和慢性毒性数据(无观察效应浓度 NOEC),计算获得种平均急性值 SMAV 和种平均慢性值 SMCV 并进行正态分布检验(S-W 检验),经过物种敏感度分布(SSD)模型拟合(使用我国生态环境基准专家委员会 2021 年研发的 EEC-SSD 软件)获得急性/慢性 5% 物种危害浓度(HC5),将急性/慢性 HC5 分别除以评估因子(SAF=2),计算获得淡水水生生物短期水质基准(SWQC)和长期水质基准(LWQC)。本研究经上述数据筛选和计算,获得水生生物对目标污染物(12 种 OPPs)的 SWQC 值及对应 PNEC 值,最终使用风险熵法实现对引江济淮工程菜子湖线水环境中 OPPs 的风险评估。

1.4 统计分析

使用 SPSS 23 软件进行 Spearman rank correlation 分析,比较水和沉积物中不同 OPPs 之间的相关性差异, $P < 0.05$ 表明差异显著, $P < 0.01$ 表明差异极显著。

2 结果

2.1 引江济淮工程菜子湖线水及沉积物中 OPPs 的污染水平

OPPs 在引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中的污染情况如表 1 所示。水中 12 种 OPPs 在 12 个采样站点均有不同程度检出:氧乐果和二溴磷的检出率为 92%,敌敌畏和治螟磷的检出率分别为 67% 和 42%,剩余 8 种 OPPs 的检出率为 100%。检测水域浓度较高的 OPPs 是溴硫磷和三硫磷,平均浓度分别高达 406.96 和 191.40 ng/L。对氧磷、久效磷、毒虫畏、灭线磷和定菌磷的浓度依次递减,平均浓度均为 10~100 ng/L,除对氧磷外,均是高危农药且具有中等或急性毒性。氧乐果、乙酰甲胺磷、治螟磷、二溴磷和敌敌畏的平均浓度均低于 10 ng/L,其中敌敌畏平均浓度最低,仅为 0.02 ng/L。

表 1 引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中有机磷农药浓度水平
 Tab.1 Concentration level of OPPs in water and sediment of the project
 of leading water from Yangtze River to Huaihe River

化合物 Compounds	水 Water			沉积物 Sediment		
	平均浓度 Average concentration/ (ng/L)	浓度范围 Concentration range/(ng/L)	检出率 Detection ratio/%	平均浓度 Average concentration/ (ng/g dry weight)	浓度范围 Concentration range/(ng/g dry weight)	检出率 Detection ratio/%
乙酰甲胺磷 Acephate	5.93	0.04 ~ 34.15	100	7.90	1.53 ~ 26.27	100
溴硫磷 Bromophos	406.96	38.14 ~ 1 114.26	100	152.42	17.56 ~ 402.16	100
三硫磷 Carbophenothion	191.40	12.70 ~ 726.80	100	91.95	3.33 ~ 334.53	100
毒虫畏 Chlorfenvinphos	52.13	0.87 ~ 172.31	100	262.24	6.75 ~ 739.75	100
敌敌畏 Dichlorvos	0.02	0.000 1 ~ 0.10	67	0.24	0.01 ~ 0.67	100
氧乐果 Omethoate	6.45	0.08 ~ 38.08	92	133.22	11.06 ~ 347.44	100
灭线磷 Ethoprophos	49.73	0.28 ~ 290.26	100	2 060.75	6.08 ~ 11 739.64	100
二溴磷 Naled	2.28	0.06 ~ 13.06	92	19.20	5.07 ~ 55.57	100
定菌磷 Pyrazophos	13.06	0.10 ~ 121.16	100	57.84	4.38 ~ 380.49	100
久效磷 Monocrotophos	57.26	1.48 ~ 565.83	100	50.48	0.29 ~ 128.52	100
对氧磷 Paraoxon	72.90	4.10 ~ 254.66	100	71.84	12.58 ~ 399.72	100
治螟磷 Sulfotep	3.77	0.04 ~ 13.28	42	385.89	3.71 ~ 1 500.01	100

2.2 OPPs 污染分布特征

在引江济淮工程菜子湖线 12 个采样站点的水样中, OPPs 浓度分布及浓度占比分别如图 2 和图 3 所示。OPP 在巢湖水域呈现出自南向北逐渐升高的趋势, 且相较于南岸入湖口, 菜子湖水域北岸出湖口和东岸总农药含量偏高。C 站点(巢湖城区水域)和 H 站点(菜子湖北岸水域)水中总农药含量高于巢湖和菜子湖水域其他站点, 分别为 1 781.4 和 1 198.6 ng/L。但 C 和 H 站点

OPP 主要贡献种类不同: C 站点位于巢湖东岸, 水域中溴硫磷、三硫磷和灭线磷的含量占比较高, 总浓度占比分别为 33.75%、40.80% 和 16.29%; H 站点位于菜子湖水域东岸, 水域 OPP 以溴硫磷为主, 总浓度占 92.96%。K 站点(引江口) OPP 总浓度为 1 143.6 ng/L 与 H 站点接近, 也以溴硫磷为主要贡献种类。在菜子湖线 12 个检测站点中, G 站点的 OPP 总含量最低, 仅 122.8 ng/L。

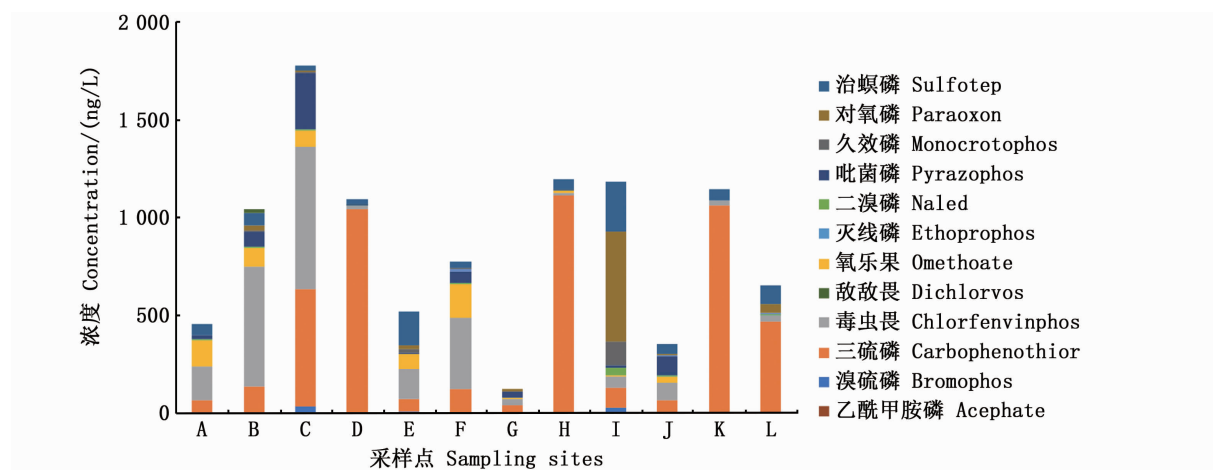


图 2 引江济淮工程菜子湖线水中有机磷农药空间分布特征

Fig.2 Spatial distribution of OPPs in water of Caizihu Lake Line of the project
 of leading water from Yangtze River to Huaihe River

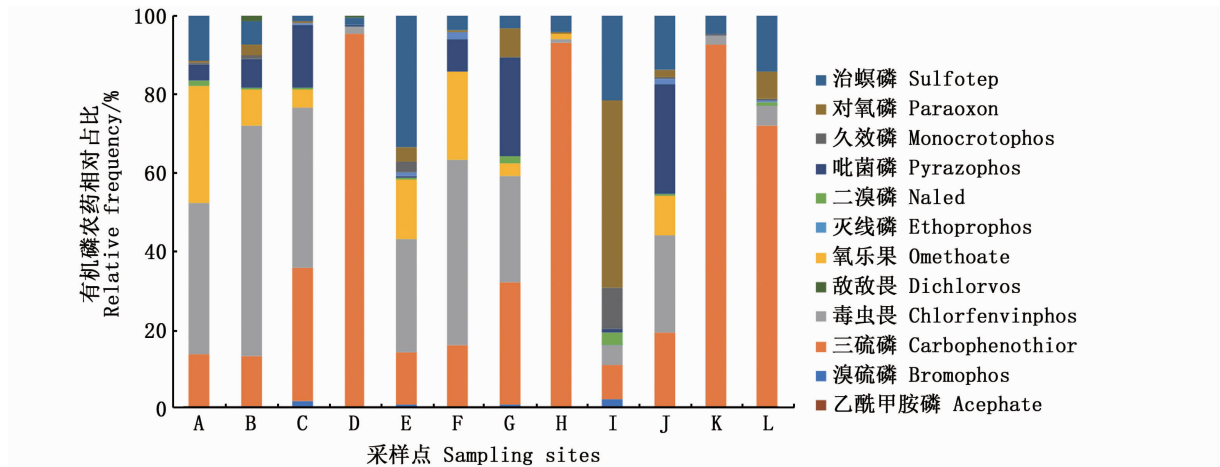


图3 引江济淮工程菜子湖线水中有机磷农药浓度相对特征

Fig. 3 Concentration relative ratio in water of Caizihu Lake Line of the project of leading water from Yangtze River to Huaihe River

在引江济淮工程菜子湖线 12 个采样站点的沉积物中, OPPs 含量分布及浓度占比分别如图 4 和图 5 所示。沉积物中 OPPs 总含量在巢湖和菜子湖水域间差异很大, 巢湖水域总含量相对较高, 尤其在 A 站点 (9 493. 78 ng/g) 和 C 站点 (13 105. 25 ng/g); 含量相对较低的站点是 D 站点和 H 站点, 分别为 327. 45 和 290. 33 ng/g。在 A、C、H 和 G 站点 OPPs 的主要贡献者是灭线磷, 浓度占比分别高达 81. 36%、89. 58%、65. 70% 和 54. 56%; 其他站点 OPPs 则多以溴硫磷、毒虫畏、氧乐果和治螟磷为主。

2.3 引江济淮工程菜子湖线水环境中 OPPs 污染生态风险评估

基于风险熵法对引江济淮工程菜子湖线水环境中 12 种 OPPs 的生态风险进行评估, 结果如图 6 所示。溴硫磷、三硫磷、毒虫畏、灭线磷、二溴磷、定菌磷、久效磷和对氧磷在 12 个采样点水环境中均表现出 $RQ > 1$ 的高生态风险, 巢湖水域还增加了治螟磷带来的高生态风险 ($RQ > 1$) 影响。氧乐果在大多数站点处于高生态风险 ($RQ > 1$) 水平, 但在 D、H 站点生态风险处于中等水平 ($0.1 < RQ < 1$)。敌敌畏和治螟磷仅分别在 F 站点和 B、D 站点处于高生态风险水平 ($RQ > 1$)。

乙酰甲胺磷则在各采样点水环境中表现为中等生态风险 ($0.1 \leq RQ < 1$) 或低生态风险 ($RQ < 0.1$)。综合菜子湖线检测水域 12 个采样点 OPPs 对水环境的生态风险评估结果, 巢湖水域溴硫磷、三硫磷、毒虫畏、灭线磷和对氧磷是 OPPs 污染生态风险的主要来源; 而菜子湖水域溴硫磷和对氧磷是主要生态风险来源。

2.4 OPPs 在引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中的分布特征

分析 OPPs 在引江济淮工程菜子湖线水中的分布特征, 结果如表 2 所示。三硫磷与乙酰甲胺磷、敌敌畏、定菌磷之间存在显著相关性 ($P < 0.05$), 与毒虫畏和灭线磷之间存在极显著相关性 ($P < 0.01$)。OPP 在引江济淮工程菜子湖线沉积物中的分布特征如表 3 所示。氧乐果与敌敌畏, 二溴磷和久效磷, 及定菌磷和对氧磷之间存在极显著相关性 ($P < 0.01$); 灭线磷与三硫磷, 溴硫磷与三硫磷, 及治螟磷和敌敌畏之间有显著相关性 ($P < 0.05$)。分析不同 OPPs 在水和沉积物之间的相关性特征, 结果如表 4 所示。三硫磷、敌敌畏、定菌磷和久效磷在水和沉积物之间均存在显著相关 ($P < 0.05$), 其中对氧磷在水和沉积物之间表现出极显著相关 ($P < 0.01$)。

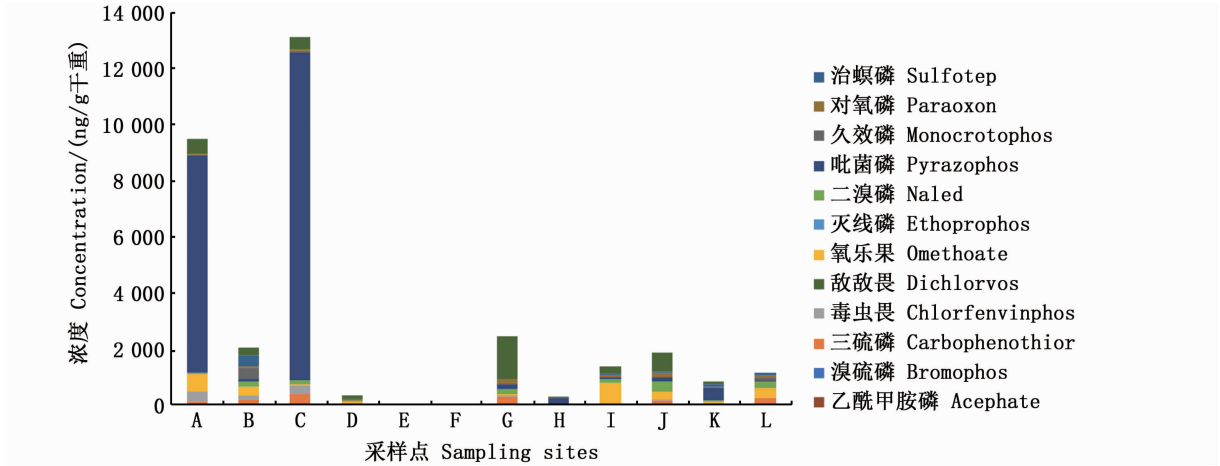


图 4 引江济淮工程菜子湖线沉积物中有机磷农药空间分布特征
 Fig.4 Spatial distribution of OPPs in sediment of Caizihu Lake Line of the project of leading water from Yangtze River to Huaihe River

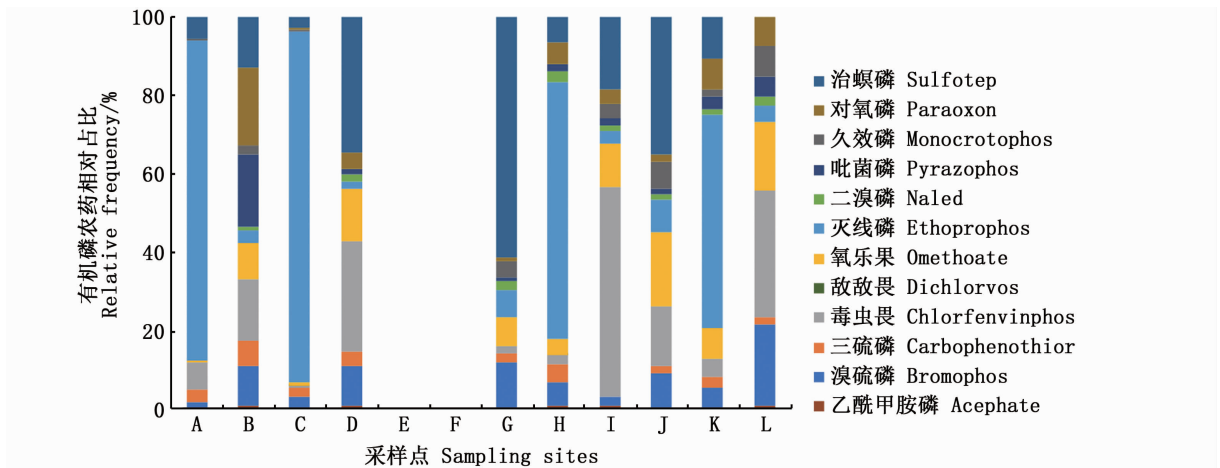


图 5 引江济淮工程菜子湖线沉积物中有机磷农药浓度占比特征
 Fig.5 Concentration relative ratio characteristics of OPPs in sediment of Caizihu Lake Line of the project of leading water from Yangtze River to Huaihe River

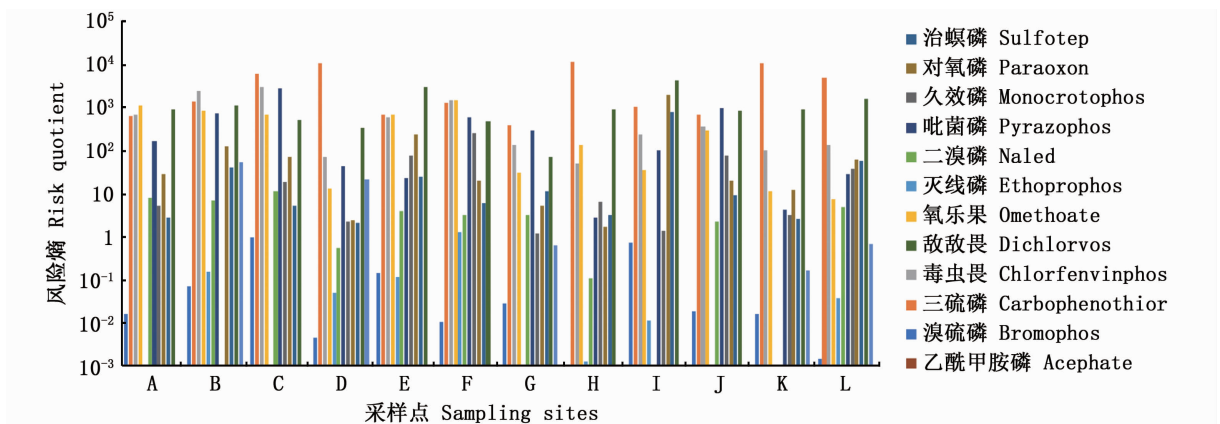


图 6 引江济淮工程菜子湖水环境中有机磷农药类环境激素的风险熵 (RQ)
 Fig.6 Risk quotient (RQ) of OPPs in Caizihu Lake Line of the leading water project from Yangtze River to Huaihe River

表 2 引江济淮工程菜子湖线水中不同有机磷农药之间的相关性
 Tab. 2 Spearman's correlation between OPPs in water of the project
 of leading water from Yangtze River to Huaihe River

化合物 Compounds	乙酰甲胺磷 Acephate	溴硫磷 Bromophos	三硫磷 Carbophenothion	毒虫畏 Chlorfenvinphos	敌敌畏 Dichlorvos	氧乐果 Omethoate	灭线磷 Ethoprophos	二溴磷 Naled	定菌磷 Pyrazophos	久效磷 Monocrotophos	对氧磷 Paraoxon	治螟磷 Sulfotep
乙酰甲胺磷 Acephate	1	-0.441	0.664 *	0.336	0.262	0.700 *	0.531	-0.136	0.706 *	0.413	0.231	0.035
溴硫磷 Bromophos		1	-0.413	-0.336	-0.548	-0.255	-0.434	0.018	-0.308	-0.399	0.028	0.157
三硫磷 Carbophenothion			1	0.804 **	0.786 *	0.573	0.769 **	0.464	0.650 *	0.273	0.049	0.000
毒虫畏 Chlorfenvinphos				1	0.714 *	0.227	0.545	0.500	0.322	-0.014	-0.091	-0.357
敌敌畏 Dichlorvos					1	0.024	0.714 *	0.821 *	0.048	-0.143	-0.429	0.079
氧乐果 Omethoate						1	0.309	-0.200	0.836 **	0.464	0.518	0.228
灭线磷 Ethoprophos							1	0.209	0.273	0.175	-0.371	0.017
二溴磷 Naled								1	0.227	0.145	0.082	-0.381
定菌磷 Pyrazophos									1	0.692 *	0.706 *	0.044
久效磷 Monocrotophos										1	0.559	0.009
对氧磷 Paraoxon											1	-0.026
治螟磷 Sulfotep												1

注: * 表示显著水平为 0.05; ** 表示显著水平为 0.01。

Notes: * means correlation is significant at the level of 0.05; ** means correlation is significant at the level of 0.01.

表 3 引江济淮工程菜子湖线沉积物中不同有机磷农药之间的相关性
 Tab. 3 Spearman's correlation between OPPs in sediment of the project
 of leading water from Yangtze River to Huaihe River

化合物 Compounds	乙酰甲胺磷 Acephate	溴硫磷 Bromophos	三硫磷 Carbophenothion	毒虫畏 Chlorfenvinphos	敌敌畏 Dichlorvos	氧乐果 Omethoate	灭线磷 Ethoprophos	二溴磷 Naled	定菌磷 Pyrazophos	久效磷 Monocrotophos	对氧磷 Paraoxon	治螟磷 Sulfotep
乙酰甲胺磷 Acephate	1	0.236	0.491	0.721 *	0.636 *	0.455	0.055	0.455	0.636 *	0.467	0.406	0.539
溴硫磷 Bromophos		1	0.673 *	0.030	0.612	0.612	0.297	0.248	0.200	0.539	0.188	0.455
三硫磷 Carbophenothion			1	0.018	0.600	0.164	0.709 *	-0.055	0.103	0.127	0.079	0.612
毒虫畏 Chlorfenvinphos				1	0.224	0.345	-0.406	0.248	0.636 *	0.273	0.382	0.115
敌敌畏 Dichlorvos					1	0.770 **	0.115	0.709 *	0.430	0.733 *	0.285	0.673 *
氧乐果 Omethoate						1	-0.236	0.818 **	0.539	0.964 **	0.491	0.358
灭线磷 Ethoprophos							1	-0.321	-0.261	-0.152	-0.091	0.285
二溴磷 Naled								1	0.479	0.867 **	0.297	0.309
定菌磷 Pyrazophos									1	0.442	0.879 **	-0.103
久效磷 Monocrotophos										1	0.394	0.430
对氧磷 Paraoxon											1	-0.285
治螟磷 Sulfotep												1

注: * 表示显著水平为 0.05; ** 表示显著水平为 0.01。

Notes: * means correlation is significant at the level of 0.05; ** means correlation is significant at the level of 0.01.

表 4 引江济淮工程菜子湖线
有机磷农药在水和沉积物之间的相关性

Tab. 4 Spearman's correlation of OPPs between water
and sediment of the project of leading water
from Yangtze River to Huaihe River

化合物 Compounds	R	P
乙酰甲胺磷 Acephate	0.515	0.128
溴硫磷 Bromophos	-0.418	0.229
三硫磷 Carbofenothion	0.733 *	0.016
毒虫畏 Chlorfenvinphos	0.236	0.511
敌敌畏 Dichlorvos	0.829 *	0.042
氧乐果 Omethoate	0.150	0.700
灭线磷 Ethoprophos	0.200	0.580
二溴磷 Naled	-0.083	0.831
定菌磷 Pyrazophos	0.733 *	0.016
久效磷 Monocrotophos	0.745 *	0.013
对氧磷 Paraoxon	0.806 **	0.005
治螟磷 Sulfotep	0	1

注: * 表示显著水平为 0.05; ** 表示显著水平为 0.01。

Notes: * means correlation is significant at the level of 0.05; ** means correlation is significant at the level of 0.01.

3 讨论

OPP 具有慢性毒性、急性毒性和“三致”等作用,对水生态系统有着极大的毒性危害。灌溉补水是引江济淮的重要功能之一,而菜子湖线途经安庆、合肥等安徽省重要的城市区县,沿线排污口众多,污染物来源复杂。本研究对引江济淮工程菜子湖线水域的水和沉积物中 12 种 OPPs 进行了检测,结果表明 OPPs 浓度水平有明显的地理分布差异、水和沉积物相分布差异显著,并且 OPPs 在水环境中表现出明显的生态风险差异。

对菜子湖线 OPPs 的检测结果显示,水中检测到 OPPs 在 B、C、D、H、I 和 K 站点的总浓度较高,以三硫磷、溴硫磷以及已被禁用的灭线磷为主。溴硫磷和三硫磷既是致癌物又是胆碱酯酶抑制剂,对土壤、农作物以及水生生物的危害早已被熟知^[3-4],但在我国水环境中的污染情况鲜有报道。D 站点临近合肥市,周边分布有一些龙虾养殖基地,受到生活污水和农业排水的影响,致使该水域的 OPPs 含量较高。流经 K 站点的水道贯穿枞阳县,受到人类生活的影响较大,大量生物污水在该区域聚集。由此可见,OPP 在 C、D 和 K 站点浓度较高与周围生活污水和工农业废水排放密切相关,这也是城镇水域污染常见的原因之一^[22-23]。B 和 I 站点的周围多是农田和菜

地,H 站点是菜子湖北岸出湖口,位于菜子湖地区重要的灌溉补水口,农作物种植期间大量的三硫磷和溴硫磷被使用,以及可能存在的灭线磷的违规使用,均可导致其在水中富集^[21,24]。菜子湖线串联了安徽省安庆、桐城、巢湖和合肥等重要的城市区县,相互之间多以传统农业产地相连(如农田种植和农场养殖等),农药生产和使用不规范的现象并没有彻底杜绝,致使国家禁用的农药成分(如三硫磷和灭线磷等)在引江济淮工程菜子湖线水和沉积物高浓度富集。本研究中 12 种 OPPs 在菜子湖水域的生态风险虽然较巢湖水域低,但仍有 8 种对水生态系统的风险熵值大于 1,其中因富集浓度较高而造成高生态风险的溴硫磷、三硫磷和毒虫畏,在菜子湖线全域均表现出较高生态风险($RQ > 1$),尤其是 C、D、H 和 K 这 4 个站点 OPPs 风险较高($RQ > 10\ 000$),这可能与这些地区的农药使用习惯和地域产业结构特色相关,如大量含溴硫磷和对氧磷农药的使用可能是导致 D、H 和 K 站点高生态风险的主要原因。相较而言,其他采样点以未开发的自然景观为主,远离城市人口密集区域,受工农业影响较小,故整体水质较好,这也与我国其他同等地区水质情况相似^[18,25-26]。上述现象反映出人类活动对淡水流域的水质有很大影响,尤其是农业生产活动会引起局部水域农药类环境激素的大量富集。

与水中 OPPs 相比,大部分站点表现出沉积物中 OPPs 总含量高于水中的现象,尤其是 A 和 C 站点的沉积物中检测出高于其他站点的 OPPs 富集。A 站点临近引江济淮工程菜子湖线的入巢湖口,其汇聚了菜子湖输水线上的每个分支,C 站点位于巢湖市城区,周边分布有生活小区及一些轻工业工厂等,大量生活和工农业污水的输入导致该区域 OPPs 浓度相对较高,提示可能由于 A 和 C 站点接纳大量生活污水、生产废水以及周边的农畜业排污,导致该水域出现大量污染物在沉积物中富集^[18,28]。菜子湖线水与沉积物中 OPPs 含量表现出较大的差异,推测其原因可能是:夏季丰水期降水强度高,促使周边农田中农药残留随地表径流汇入菜子湖线水域,并在沉积物和水体中大量富集;进入秋季平水期,降水减少导致农残的汇入量减少,有利于 OPPs 的稀释,而水体流动减缓又为 OPPs 沉降于沉积物或直接被

生物降解提供了有利条件,使得本研究期间(平水期)水和沉积物中 OPPs 表现出较大浓度差异^[27-28]。此外,水和沉积物中高浓度 OPPs 的主要贡献者也存在差异,水中溴硫磷和三硫磷浓度较高,而沉积物则是灭线磷和治螟磷这两种国家禁用农药^[5]含量较高。目前关于灭线磷和治螟磷污染的文献报道多见于蔬果农残的检测研究中^[13,17],本研究结果对研究我国水体中灭线磷和治螟磷的污染分布及生态风险情况具有重要意义。相对而言,多次在我国常见水域检测出的敌敌畏,在菜子湖线水中浓度最低(0.000 1~0.1 ng/L),不仅比南海北部和珠江口水域^[29]要低,更远低于黄河^[11]、长江重庆段^[18]和太湖水域^[22]。乙酰甲胺磷和久效磷在水和沉积物中也表现出类似的情况,其浓度低于东江、五小川和长江重庆段水域的浓度水平^[18-19]。由此可见,引江济淮工程菜子湖线区域 OPPs 不仅在水和沉积物中含量差异很大,与我国其他流域相比,水和沉积物中的主要污染物类别差异也较大。

分析 OPPs 在引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中的分布特征,发现 OPPs 之间不仅在单一的水相或沉积相中存在相关性,不同 OPPs 在水和沉积物两相之间同样存在相互关联,如在水中相互关联的三硫磷、敌敌畏、定菌磷和久效磷,在水和沉积物之间也存在显著相关。其中生态风险较高的对氧磷在水和沉积物之间表现出极显著相关。上述现象提示 OPPs 富集受到水和沉积物的共同影响,沉积物中富集的 OPPs 不仅会对底栖生物产生直接的毒性效应,还会不断释放到水中,影响水环境中的水生生物^[11,30-31],同时水中的 OPPs 也会沉降于沉积物中。然而,由于污染物种类较多,且不同污染物之间存在较高的相关性,基于本研究结果,依旧难以解释水和沉积物中 OPPs 浓度差异,是由沉积物向水体释放导致,或是水体向沉积物沉降引起。目前,我国水体的污染水平控制在规定的“安全标准”之下,但其联合暴露产生的风险以及 OPPs 在水和沉积物不同相之间的相互作用,仍可能威胁到水生态的安全^[22,32-33]。因此,引江济淮工程菜子湖线水域中检测到的这些彼此关联的 OPPs 在水与沉积物相间迁移转化,及对水生生物的联合毒性效应及生态影响则有待进一步研究。

我国从 2002 年 5 月起禁止使用灭线磷和治

螟磷,2007 年 1 月起全面禁止使用和销售久效磷。然而,本研究发现上述 3 种 OPPs 在引江济淮工程菜子湖线水和沉积物中都存在不同程度的富集,并在部分水域表现出较高生态风险(RQ > 1)。因此,生活、生产污水排放、农畜业生产中含 OPPs 产品的大量使用对引江济淮工程菜子湖线水环境污染不容忽视,水中污染物的富集问题亟待解决,相关农药的混合富集对水生态系统产生的潜在生态风险有待进一步研究。在引江济淮工程施工和未来的生态管理中,应该从查找整治污染源、增强污染水域生态治理、优化畜牧业生产和促进相关政策法规的履行和实施等方面展开,以从根本上改善菜子湖线 OPPs 污染带来的生态风险。

参考文献:

- [1] 刘长. 大辽河口典型酚类内分泌干扰物的分布特征和生态风险评价[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012:1-11.
LIU C. Distribution characteristics and ecological risk assessment of typical phenolic endocrine disrupting chemicals in Daliao River estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012:1-11.
- [2] 谷云云. 东海海产品中典型内分泌干扰物的分布特征研究[D]. 上海: 同济大学, 2014:7-10.
GU Y Y. The occurrence of typical endocrine disrupting chemicals in seafood from east coastal area[D]. Shanghai: Tongji University, 2014:7-10.
- [3] 林静,杨万勤,张健,等. 四川丘陵平原区代表性植物的农药残留特征[J]. 中国农业科学, 2008, 41(12): 4100-4108.
LIN J, YANG W Q, ZHANG J, et al. Residual characteristics of pesticides in representative plants in hilly and plain region in Sichuan Province [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2008, 41(12): 4100-4108.
- [4] 赵雅兰. 岷江下游不同种植模式下有机磷农药污染特征及风险评价[D]. 雅安: 四川农业大学, 2012: 1-13.
ZHAO Y L. Characteristics and risk assessment of organophosphorus pesticide contamination of different cropping systems located at the Minjiang river downstream [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2012:1-13.
- [5] ANDREW-PRIESTLEY M N, O'CONNOR W A, DUNSTAN R H, et al. Estrogen mediated effects in the Sydney rock oyster, *Saccostrea glomerata*, following field exposures to sewage effluent containing estrogenic compounds and activity [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 120-121, 99-108.
- [6] SONG J, NAGAE M, TAKAO Y, et al. Field survey of environmental estrogen pollution in the coastal area of Tokyo Bay and Nagasaki City using the Japanese common goby

- Acanthogobius flavimanus* [J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113673.
- [7] AOKI J Y, HATSUYAMA A, HIRAMATSU N, et al. Effects of ethynylestradiol on vitellogenin synthesis and sex differentiation in juvenile grey mullet (*Mugil cephalus*) persist after long-term exposure to a clean environment[J]. Comparative Biochemistry and Physiology PartC: Toxicology & Pharmacology, 2011, 154(4): 346-352.
- [8] WANG S, ZHU Z L, HE J F, et al. Steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in surface water of Bahe River, China: distribution, bioaccumulation, risk assessment and estrogenic effect on *Hemiculter leucisculus* [J]. Environmental Pollution, 2018, 243: 103-114.
- [9] BURGER J, GOCHFELD M, CLARKE J, et al. An ecological multidisciplinary approach to protecting society, human health, and the environment at nuclear facilities [J]. Remediation Journal, 2013, 23(3): 123-148.
- [10] 杜兵,张彭义,张祖麟,等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查[J]. 环境科学, 2004(1): 114-116.
- DU B, ZHANG P Y, ZHANG Z L, et al. Preliminary Investigation on Endocrine Disrupting Chemicals in a Sewage Treatment Plant of Beijing[J]. Environmental Science, 2004(1): 114-116.
- [11] SONG J, NAGAE M, SOYANO K. Standardization of plasma vitellogenin level for surveying environmental estrogen pollution using the Japanese common goby *Acanthogobius flavimanus* [J]. Journal of Applied Toxicology, 2018, 38(7): 1018-1025.
- [12] 齐延凯,郭楠楠,宋超,等. 鲢鳙淀水中有机农药污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(9): 126-133.
- QI Y K, GUO N N, SONG C, et al. Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organic Pesticides in the Water Environment of Shihoudian Lake [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(9): 126-133.
- [13] YUAN X, LEE J, HAN H, et al. Translocation of residual ethoprophos and tricyclazole from soil to spinach [J]. Applied Biological Chemistry, 2021, 64: 47.
- [14] 汤亚飞,王焰新,蔡鹤生,等. 有机磷农药的使用与污染[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 11-14.
- TANG Y F, WANG Y X, CAI H S, et al. Application and pollution of organophosphorus pesticides [J]. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 2004, 26(1): 11-14.
- [15] 丁浩东,万红友,秦攀,等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 463-479.
- DING H D, WAN H Y, QIN P, et al. Occurrence, sources and risk assessment of organophosphorus pesticides in the environment, China [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 463-479.
- [16] 陈迪迪,张妍,施蓉,等. 室内杀虫剂暴露与儿童急性白血病发病的关系[J]. 上海交通大学学报(医学版), 2014, 34(02): 201-205.
- CHEN D D, ZHANG Y, SHI R, et al. Exposure to household insecticides and risk of childhood acute leukemia [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Medical Science), 2014, 34(02): 201-205.
- [17] 王文军,张璟,赵恬叶,等. 济东矿区采煤塌陷区水生植物中11种有机磷农药残留状况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(5): 615-617.
- WANG W J, ZHANG J, ZHAO T Y, et al. Determination of 11 organophosphorus pesticide residues in aquatic plants in Jidong coal mining subsidence area [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(5): 615-617.
- [18] 余伟铎,石运刚,李洁,等. 长江流域重庆段水体和沉积物中农药分布特征及风险评价[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(2): 220-230.
- SHE W D, SHI Y G, LI J, et al. Distribution and risk assessment of pesticides in water and sediments in the Yangtze River of Chongqing section [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(2): 220-230.
- [19] 赵腾辉. 东江上游水环境典型新兴污染物污染特征分析及风险评价[D]. 上海: 上海交通大学, 2017: 20-33.
- ZHAO T H. The contamination characteristics and ecological risk assessment of typical emerging contaminants in the upper reaches of the Dongjiang River [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017: 20-33.
- [20] 孙康茜,刘花台,曹文志,等. 引江济淮工程对派河水环境的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(12): 49-54.
- SUN K X, LIU H T, CAO W Z, et al. Influence of river diversion project on the environment of Paihe River [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(12): 49-54.
- [21] 谢三桃,杨富宝. 巢湖流域磨墩水库流域水环境污染源调查及防治对策[J]. 水利规划与设计, 2019(4): 30-36, 141.
- XIE S T, YANG F B. Investigation and prevention of water pollution sources in Modun Reservoir Basin of Chaohu Lake Basin [J]. Water Resources Planning and Design, 2019(4): 30-36, 141.
- [22] 雷昌文,曹莹,周腾耀,等. 太湖水体中5种有机磷农药混合物生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(6): 937-944.
- LEI C W, CAO Y, ZHOU T Y, et al. Ecological risk assessment of five organophosphorus pesticides mixture in Taihu Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(6): 937-944.
- [23] 阳文锐,王如松,李锋. 废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评价[J]. 生态学报, 2008, 28(11): 5454-5460.
- YANG W R, WANG R S, LI F. Organochlorine pesticides distribution and ecological risk assessment in a abandoned industrial site [J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(11):

- 5454-5460.
- [24] 张斯思,匡武,王军,等. 引江济淮巢湖调水区水污染特性及对策研究[J]. 四川环境, 2016, 35(2): 42-47.
ZHANG S S, KUANG W, WANG J, et al. Water pollution characteristics and countermeasures study of Chaohu Lake water transfer area in the project of leading water from Yangtze to Huaihe River[J]. Sichuan Environment, 2016, 35(2): 42-47.
- [25] XIAO K Y, ZHU N Z, LU Z B, et al. Distribution of eight organophosphorus pesticides and their oxides in surface water of the East China Sea based on high volume solid phase extraction method[J]. Environmental Pollution, 2021, 279: 116886.
- [26] 张健威,曾莎莎,梁延鹏,等. 会仙湿地水体有机磷农药污染特征及生态风险[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1990-1997.
ZHANG J W, ZENG S S, LIANG Y P, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of organophosphorus pesticides in Huixian wetland water[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(9): 1990-1997.
- [27] 王晓璐,刘海芳,王凡. 长江安庆段水环境质量评价[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 78-79.
WANG X L, LIU H F, WANG F. Evaluation on the quality of water environment in Anqing segment of Yangtze River [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(1): 78-79.
- [28] 刘振宇,唐洪武,肖洋,等. 淮河沉积物总磷和重金属沿程变化及污染评价[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2018, 46(1): 16-22.
LIU Z Y, TANG H W, XIAO Y, et al. Variation and pollution evaluation of the total phosphorus and heavy metals in sediments of Huaihe River[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2018, 46(1): 16-22.
- [29] 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(s1): 73-78.
ZHANG Z L, YU G, HONG H S, et al. Environmental behavior and risk assessment of organic phosphorus pesticides at water from Jiulong River estuary [J]. Environmental Science, 2002, 23(s1): 73-78.
- [30] 陈君. 有机磷农药对端足类河螺赢蛭的毒性效应[D]. 大连: 大连海事大学, 2011: 27-60.
CHEN J. Toxic effects of organophosphorus pesticides on *Corophium acherusicum* (Crustacea: Amphipoda) [J]. Dalian: Dalian Maritime University, 2011: 27-60.
- [31] 赵飞,王摆,张晓娜,等. 久效磷农药对金鱼肝细胞 DNA 的损伤及其机制研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(5): 1563-1569.
ZHAO F, WANG B, ZHANG X N, et al. DNA damage induced by monocrotophos pesticide and the underlying mechanism in hepatic cells of goldfish (*Carassius auratus*) [J]. China Environmental Science, 2015, 35(5): 1563-1569.
- [32] 魏勇超,王彦华,雷成琦,等. 环境中多残留农药复合暴露对淡水绿藻和斑马鱼的联合毒性[J]. 环境工程, 2018, 36(11): 185-189.
WEI Y C, WANG Y H, LEI C Q, et al. Combined toxicity of co-exposure to multiple pesticide residues in environment to freshwater green algae and zebrafish [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(11): 185-189.
- [33] 郑乔峰,居珍,刘树深. 敌敌畏及其代谢产物对青海弧菌和秀丽线虫的联合毒性[J]. 化学学报, 2019, 77(10): 1008-1016.
ZHENG Q F, JU Z, LIU S S. Combined toxicity of dichlorvos and its metabolites to *Vibrio qinghaiensis* sp.-Q67 and *Caenorhabditis elegans* [J]. Acta Chimica Sinica, 2019, 77(10): 1008-1016.

Distribution characteristics and risk Assessment of organophosphorus pesticides in Caizihu Lake Line of the leading water project from Yangtze River to Huaihe River

SONG Jing^{1,2}, LÜ Dan¹, DING Rui^{1,2}, ZHANG Xiaoke^{1,2}

(1. College of Life Science, Anqing Normal University, Anqing 246133, Anhui, China; 2. Engineering Technology Research Center for Aquatic Biological Protection and Water Ecological Restoration, Anqing Normal University, Anqing 246133, Anhui, China)

Abstract: The Caizihu Lake line, one of the important water delivery lines of the leading water project from Yangtze River to Huaihe River, was selected as the research object. The pollution level, distribution characteristics and ecological environment risk of 12 kinds of organophosphorus pesticides (organophosphorus pesticides, OPPs) in the water and sediments along the line were tested and analyzed. The results showed that the total concentration of OPPs ranged from 112.8 to 1 781.4 ng/L in the water, mainly in bromophos, carbophenothion, and ethoprophos; and ranged from 290.33 to 13 105.25 ng/g in the sediments, mainly in ethoprophos, sulfotep and chlorfenvinphos. Compared with those in water and sediments from other areas in China, the main types of OPPs pollutants in the Caizihu Lake line are quite different. The results of the ecological risk assessment of OPPs in the water showed that bromophos, carbophenothion, and chlorfenvinphos showed high ecological risks ($RQ > 1$) in the entire of Caizihu Lake line, much higher RQ of OPPs risks appeared at C, D, H, and K these four sites ($RQ > 10\ 000$), and dichlorvos and sulfotep in most observed sites showed medium ($0.1 < RQ < 1$) or low ecological risk ($RQ < 1$). The results of this study will not only provide the necessary basic data for the long-term tracking and evaluation of the ecological quality of the water environment along the Yangtze River to the Huaihe River, but also provide a scientific basis for assessing the health risks.

Key words: Organophosphorus pesticides; environmental hormones; Chaohu Lake; Caizihu Lake; the leading water project from Yangtze River to Huaihe River; risk assessment