

中国北方甘薯地农药使用对地下水水质的影响

孔德洋, 朱忠林, 石利利, 单正军, 蔡道基

(国家环境保护总局南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 对河北和山东的典型甘薯种植地区的地下水进行了现场采样调查及室内样品分析, 研究了涕灭威等农药对甘薯地地下水水质的影响。结果表明, 部分农药已经对当地的地下水产生了一定的污染, 农药在地下水中的残留与当地的地质状况、气候条件有很大关系。

关键词: 地下水; 甘薯; 农药; 污染

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)05-1017-04

Effect of Pesticides on Groundwater Under Sweet-Potato-Based Cropping Systems in Northern China

KONG De-yang, ZHU Zhong-lin, SHI Li-li, SHAN Zhen-jun, CAI Dao-ji

(Nanjing Institute of Environmental Science, National Environmental Protection Agency, Nanjing 210042, China)

Abstract: Shallow groundwater is the main drinking water source for rural population in northern China. However, the quality of the groundwater has been deteriorating as a result of the use of pesticides on agriculture. To evaluate quality and safety of drinking water for the families in some of rural areas of Hebei and Shandong Provinces, a survey of pesticides residues in groundwater was conducted. This communication presents the results of the contamination of aldicarb, phorate, and terbufos in samples from 174 domestic wells located in sweet-potato-based cropping areas. Aldicarb was detected from 0.2 to 0.6 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in 12%, terbufos was 0.04 to 28.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in 4%, and phorate was 0.1 to 6.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in 11% of the wells from which water samples were taken. In addition to the properties of the pesticides and agricultural activities, our data indicated that the residues of the pesticides were influenced by the local geological and climatic factors. Sandy clay had less affinity to organic pesticides; therefore, eluviation is enhanced in this condition. Precipitation is another major factor that determines the contamination level. Almost all of the contaminated sites were in sandy clay environment with relatively higher precipitation.

Keywords: groundwater; sweet-potato; pesticides; contamination

近年来, 农药对地下水的污染问题已成为国际农药环境科研领域的一个热点, 一些发达国家调动数千科研人员, 花费巨资, 进行或正在进行广泛的调查, 制定有关农药地下水水质标准和农药地下水污染防治对策^[1, 2]。近十多年来, 国外在地下水中已经检测出60多种农药, 而且在不少国家和地区都有较高的检出率^[3-6]。

目前, 西方发达国家和日本等国对地下水中农药残留都有明确的标准, 而我国在这方面是一片空白。

我国对地下水污染的研究工作始于1988年, 全国性的调查尚未进行, 农药地下水水质标准与控制对策尚未系统建立, 这方面的研究工作还需进一步加强。

在我国北方地区的农村, 居民一般都直接汲取浅层地下水作为饮用水源。随着农业经济的发展, 农用化学品更为广泛的使用, 使地下水受到了污染的威胁。河北卢龙县和山东新泰市是我国主要的甘薯产地, 甘薯也是当地农民的主要收入来源。为防治甘薯线虫, 从1993年起, 当地农民开始使用涕灭威等农药, 用量逐年增加。最近几年, 河北又有农民自发使用禁止在甘薯地使用的甲拌磷、特丁硫磷等农药防治甘薯线虫。

涕灭威、甲拌磷和特丁硫磷都具有高水溶性和毒性, 是目前几种最毒的农药之一。因其水溶性高, 在土

收稿日期: 2004-02-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805);

山东华阳农药化工集团有限公司资助

作者简介: 孔德洋(1977—), 男, 山东滕州人, 硕士。

E-mail: kongdeyang@hotmail.com

壤中的淋溶与移动性能强,在国外是对地下水污染的重点检测品种,在许多地区的地下水中发现有其残留^[7]。河北卢龙县、山东费县和新泰市是目前国内这三种农药使用最多、历史较久的地区,为了评价涕灭威等农药在甘薯地使用对地下水的污染程度和分布情况,以及提出在现有条件下的应对措施,并为今后制定地下水中农药残留标准提供参考数据,我们对这三个典型地区的地下水进行了调查。

1 实验材料和方法

1.1 采样基本情况

河北省卢龙县是我国甘薯主要产地之一,全县4万多公顷耕地80%是丘陵坡地,甘薯种植面积2万多公顷。卢龙县属于暖温带大陆性季风气候,四季分明,全县平均气温10.7℃。1986年至2003年年平均降水量514 mm,最多年降水量为936 mm,最少为374 mm,降水主要集中在夏季,占全年降水量的70%以上,并且主要集中在7月中旬至8月中旬这40 d内。土壤有机质含量在0.39%~1.92%之间,pH值为7~8左右,土壤的渗水性能良好,地下水埋深4~6 m或更深。

山东省费县常年甘薯种植面积1.6万公顷左右。费县属我国东部季风区暖温带半湿润地区,大陆性季风气候,年平均降水量为817 mm。土壤质地粗细、砂粘不一,大体可以分为砂土7.6万公顷,占48.5%;壤土4.4万公顷,占48.5%;粘土3.6万公顷,占23.06%。土壤容重普遍偏大,土壤结构性差,比较紧实,通气性不良。土壤有机质含量0.78%左右。地下水埋深分地区差异较大,2到30 m不等。

新泰市地处鲁中泰沂山区,全市常年甘薯种植面积1.7万公顷,属暖温带大陆性季风半湿润气候,平均降水量722 mm。全市地貌以低山丘陵为主,土层较薄,肥力偏低,有机质含量0.68%左右。1960年以前新泰市地下水位埋深小于2~10 m;20世纪80年代后,地下水开采强度加大,水量偏枯,90年代后每年下降2.81 m,最高水位出现在每年8—9月份,最低水位出现在5—6月份,水位埋深最大超过100 m。

1.2 样品采集

采样点选择考虑污染敏感性地区与区域分布相结合。其中居民饮用水井水样主要考虑敏感性原则,田间水样主要考虑区域分布原则。调查范围包括河北省卢龙县十多个乡镇,山东省费县和新泰市甘薯线虫危害较重的部分乡镇。当地居民一般在住宅庭院内打

一口几十米深不等的井,汲取地下水作为饮用水源,采样时该地区的井水深度差异较大,一般是10~40 m不等。同时,也对田间的地表水进行了选点采样,所选地表水为田间水沟积水。共采样174个,其中河北卢龙县样品为115个,山东费县为27个,新泰市为32个。

1.3 样品处理

样品采集时,先用即将采集的水样充分荡洗样品瓶(包括内盖)2次,以确保整个样品瓶的内壁被水样浸润,采集1 L水样后,再向瓶内滴加3滴稀酸使水样呈酸性,充分震荡后,加盖密封运至实验室,低温储藏,尽快测定。

1.4 水样分析项目和方法

1.4.1 涕灭威分析方法

涕灭威及其代谢产物采用高压液相色谱柱后衍生化荧光检测系统进行测定^[8];仪器为美国Waters公司的高压液相色谱仪,配Radial Pak μ Bondapak C18反相柱,柱后衍生化装置及荧光检测器。用一定的甲醇、水进行梯度淋洗,洗脱下来的农药先与柱后常压泵输入的碱液,在水解反应箱内95℃ $\pm$ 0.2℃下加热水解,水解产生的甲氨(CH_3NH_2)再与柱后另一个常压泵输入的邻苯二甲醛与巯基乙醇混配衍生化试剂(OPTA-MERC)反应生成具有强荧光反应的物质进入荧光检测器测定。每次进样量为200 μL 。用该方法测定涕灭威及其代谢产物时,最低检测浓度 $<1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.2 甲拌磷分析方法

取150 mL水样于250 mL分液漏斗中,加NaCl适量,用30 mL石油醚萃取两次,合并提取液有机相,蒸干,定容,待测。甲拌磷采用毛细管柱HP-1(10 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 2.65 μm),NPD进行测定;仪器为美国HP公司5890气相色谱。进样口温度为155℃,炉温为250℃,检测器温度为250℃,载气流速为34.0 mL $\cdot$ min⁻¹。用该方法测定甲拌磷时,保留时间为1.5 min,最低检测浓度 $<0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.3 特丁硫磷分析方法

水样先酸化处理后,取500 mL用Supelco公司的Envi-18进行富集处理,用1 mL甲醇进行洗脱,进样。

气相色谱分析条件:NPD检测器,进样口温度为220℃,炉温初始温度为150℃,以2℃ $\cdot$ min⁻¹升到172℃,检测器温度为265℃,载气流速为29.0 mL $\cdot$ min⁻¹。色谱柱为HP-1,30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 2.65 μm 。用该方法测定特丁硫磷时,保留时间为9.15 min,最

低检测浓度 $<0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 地下水中农药残留情况

表 1 河北省卢龙县水样农药残留检出结果

Table 1 Pesticide residues in drinking water samples from Hebei Province

水样类型	测定项目	总样品数/个	检出数/个	检出浓度范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出率/%
地下水	涕灭威及代谢物	100	12	0.2 ~ 0.6	12
	甲拌磷	100	11	0.1 ~ 6.3	11
	特丁硫磷	100	4	0.04 ~ 28.0	4
地表水	涕灭威及代谢物	15	6	0.4 ~ 4.4	40
	甲拌磷	15	0	ND	0
	特丁硫磷	15	0	ND	0

表 2 山东地区涕灭威及代谢物检测结果

Table 2 Aldicarb and its metabolites residues in drinking water samples from Shandong Province

地区	水样类型	总样品数/个	检出样品数/个	检出浓度范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出率/%
费县	地下水	25	1	3.8	4
	地表水	2	0	ND	0
新泰市	地下水	32	5	0.4 ~ 1.5	15.7
	地表水	—	—	—	—

2.1.1 河北省卢龙县农药残留检测结果

从河北省卢龙县 30 多个自然村采集的 115 个水样中,地下水水样为 100 个,地表水水样为 15 个。分析结果表明,地下水中检出涕灭威或其降解产物的样品为 12 个,检出率约为 12%,浓度范围为 $0.2\sim 0.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;地表水中检出有涕灭威或其降解产物的样品为 6 个,检出率约为 40%,浓度范围为 $0.4\sim 4.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检出样品主要分布于卢龙镇马台子等五个镇的十多个自然村中。这些地区都是砂性土壤,涕灭威使用有 10 年历史。地表水中有 3 个样品超过 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高为 $4.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最低浓度为 $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

地下水中检出有甲拌磷的样品为 11 个,检出率为 11%,最低为 $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高为 $6.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。甲拌磷在地表水水样中没有检出。所有检出样品均分布在丘陵砂壤土地区,而且近两三年主要使用甲拌磷防治线虫。

地下水中检出有特丁硫磷的样品为 4 个,检出率约为 4%,最低为 $0.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高为 $28.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,特丁硫磷在地表水水样中没有检出。检出点主要分布在丘陵地的砂壤土和中壤土地区。

2.1.2 山东地区涕灭威检测结果

在山东省费县和新泰市共采集 59 个水样,分析了涕灭威残留。

费县从 12 个自然村中共采集地下水水样 25 个,

用上述方法对 174 个水样进行农药残留分析,卢龙县测定了涕灭威及其代谢产物、甲拌磷和特丁硫磷 3 种农药的残留,费县和新泰市测定分析了涕灭威及其代谢产物残留。分析结果见表 1、表 2。

地表水(湖水)水样 2 个。只有 1 个地下水水样中检出涕灭威,浓度为 $3.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,检出率为 4.0%。该点地下水埋深较浅,涕灭威使用历史较长。

新泰市从 11 个自然村中共采集地下水水样 30 个,其中 3 个检出涕灭威砒,两个检出涕灭威;检出率为 15.7%。浓度范围为 $0.4\sim 1.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,有一个样品超过 $1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检出的样品主要分布在丘陵地带的涕灭威施用历史较长、地下水埋深较浅的砂壤土地区。

2.2 检测结果分析

我国尚未建立涕灭威、甲拌磷和特丁硫磷的地下水质量或污染控制标准,涕灭威暂参照美国环保局规定地下水中涕灭威的允许标准为 $7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;甲拌磷参照美国北卡莱罗纳州的地下水标准为 $1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;特丁硫磷参照美国环保局的地下水健康标准为 $0.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

河北省卢龙县 100 个地下水水样中有 12 个检出涕灭威与涕灭威砒,检出率 12%,但均未超标;在 100 个地下水水样中甲拌磷的检出率为 11%,超过 $1.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有 6 个,超标率为 6%;在 100 个地下水水样中特丁硫磷的检出率为 4%,超过 $0.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有 2 个,超标率为 2%,其中有一个水样超标 31 倍。

河北省卢龙县 15 个地表水水样中有 6 个水样检

出有涕灭威与涕灭威砒,检出率为 40%,在地表水中涕灭威与涕灭威砒的检出率与检出量均高于地下水,但均未超标。在 15 个地表水水样中均未检出有甲拌磷和特丁硫磷的残留。

山东省费县、新泰市采集的 59 个地下水水样中,有 6 个检出涕灭威与涕灭威砒,检出率为 10.2%,均未超标;在两个地表水水样中均未检出有涕灭威与涕灭威砒的残留。

农药对地下水的污染影响,除与农药本身的理化性质有关外,还与施药情况以及施药地区的自然条件密切相关。农药的用量愈大,施用历史愈悠久,土层中可供淋溶的农药量也愈多,淋溶深度也随之增大,愈可能对地下水造成污染。质地不同的土壤,农药在其中的淋溶性也不同,土壤的砂性愈重,农药的淋溶性愈强,愈有可能进入并污染地下水。地下水埋深的不同直接决定着农药进入地下水前在土层中需淋溶的深度,地下水埋深愈浅,农药进入地下水的可能性愈大,就易导致农药对地下水的污染^[9]。上述调查结果与此完全吻合。

根据上述气象与水文资料分析,卢龙县的年降雨量不大,特别是主要降雨季节离施药期还有 1~2 个月,地下水位又较低,农民仅是在栽种甘薯时浇灌一点水,平时不去灌溉,这样就不利于涕灭威等农药向下淋溶。所以,该地区只有在少部分长期施用涕灭威的砂性土地地区才检出地下水中有少量的涕灭威残留。而费县和新泰市地区,地下水水位较高,降水相对较多,所以在用药历史较久的砂性土地地区,更易对地下水造成影响。

在卢龙县的地表水中涕灭威砒的检出量较高的原因,主要是在在取样前一天有一场大雨,而且取样点均为田间的小水沟,水源主要是从田间降水汇集而成,由于砂性土壤对农药的吸附性能很差,导致残存在土壤中的涕灭威及其代谢物随水流进入水沟中。由于涕灭威在地表水中降解很快,在地表水中的残留时间很短,所以不会对环境造成很大的影响。

近年来,在卢龙县有些地区的农民由于某些原因,大量使用甲拌磷和特丁硫磷,特别是在该县的木井乡、石门镇、刘田庄镇等地区甲拌磷的使用量已经占到了农药使用总量的 70%。加上该地区土壤砂性、地下水位较浅,利于甲拌磷和特丁硫磷在土层中的淋

溶,从检测数据也可以看出,这些地区地下水中已经遭受甲拌磷的严重污染。

3 结论

甲拌磷和特丁硫磷均属剧毒农药,本是在甘薯上禁止施用的农药,现又查明对地下水有严重污染,所以应该严格禁止甲拌磷和特丁硫磷在甘薯上使用。涕灭威亦属剧毒农药,虽已登记批准在甘薯上施用,但也检出在地下水中有少量残留,今后亦应注意安全施用。

农药一旦进入地下水,极难降解,易造成持久性污染。而且我国对地下水的污染研究还比较薄弱,没有系统开展农药地下水污染现状调查,也没有制定农药地下水污染标准。通过这次调查,发现在一些地区农药的使用已经对地下水产生了一定的影响,应该对地下水进行一次普查,以便及时提出切实可行的控制对策。

参考文献:

[1] Holden P W. Pesticide and Groundwater Quality – Issues and Problems in four States[M]. National Academy Press. Washington D. C. 1986. 124.

[2] Bouman B A M, Castanede A R. Nitrate and Pesticide contamination of groundwater under rice – based cropping systems: past and current evidence from the Philippines[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2002, (92): 185 – 199.

[3] Miriam Loewy. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina) [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, (225): 211 – 218.

[4] Goss M J, Barry D A J. Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: 1. Results from drinking water wells [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, (32): 267 – 293.

[5] PAUL J SQUILLACE. VOCs, Pesticide, Nitrate, and their Mixture in Groundwater Used for Drinking water in the United States[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, (36): 1923 – 1930.

[6] Fred Worrall. Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, (299): 131 – 143.

[7] 朱忠林,蔡道基. 涕灭威农药的残留、毒性及其对生态环境的影响[J]. *农村生态环境*, 1993,9(2): 50 – 53.

[8] 蒋新明,等. 高效液相色谱柱后衍生化法用于氨基甲酸酯类农药的测定[J]. *色谱*, 1994,12(1): 32 – 34.

[9] 朱忠林,等. 涕灭威农药污染地下水的影响因子分析[J]. *农村生态环境*, 1994,10(1): 25 – 28.