

文章编号: 0379-1726(2001)06-0612-05

北京永定河(官厅—三家店)水体 有毒有机污染物的致突变性研究

王晓燕¹, 尚 伟¹, 马 梅², 王子健²

(1. 首都师范大学 地理系, 北京 100037; 2. 中国科学院 生态环境中心 水环境化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要: 于1999年7月采样对北京西南永定河(官厅—三家店)水体进行了有毒有机物污染状况的研究。水中有有机物通过XAD-2树脂进行富集, 沉积物样品经冷冻干燥和索氏提取后, 用于Ames实验。结果表明, 永定河已受到了相当程度的污染, 但静止水体(水库大坝和三家店)未表现出致突变性, 流动水体(八号桥和雁翅)具有较强的致突变性, 最上游的八号桥点致突变性最强。沉积物样品的致突变性表现出几乎与此相反的规律, 但除雁翅点样品对TA100菌株外, 所有样品都表现出较强的致突变性。表明水库已成为污染物的储藏库并对下游造成二次污染, 应引起有关部门的重视。

关键词: 有毒有机物; 致突变性; 永定河; 北京市

中图分类号: P593; X142

文献标识码: A

0 引言

官厅水库及其下游的永定河和永定河引水渠曾是北京市西南地区的重要供水系统, 20世纪80年代中期以后, 由于官厅水库水质恶化, 相继发生过数次自来水污染事故。近年来, 官厅水库常年水质只能达到地面水四级标准, 1997年, 官厅水库正式退出北京的饮用水源。

王毅等1997年利用半渗透膜采样技术(SPM)在官厅水库上游洋河宣化河段水体中检出除草剂阿特拉津、乙草胺、多环芳烃和多氯联苯(PCBs), PCBs平均含量在 3×10^{-8} g/L左右, 显著高于洁净水体中的含量^[1]。这些污染物随水流向下游均排入官厅水库, 由此推测, 官厅水库已成为了永定河水系最大的污染物储藏库。污染物会随河水和沉积物向下游迁移, 对下游水体环境构成潜在威胁, 并反复影响到地下水水质, 从而对北京饮用水构成污染。据北京市水文总站的观测资料^[2]表明, 官厅山峡地区地下水中污染物含量的变化趋势与河水污染物含量的变化趋势基本一致。魏爱雪等80年代中期对京津13个地下水采样点的样品进行了研究, 结果表明, 北京西南郊工厂区的地下水共定量检测出11种美国

EPA优先污染物, 主要是取代苯类、农药类和多环芳烃类化合物, 用气相色谱总峰面积表示的总污染程度在全部13个采样点中仅次于北京东南郊工厂区, 居第二位^[3]。

为了缓解北京市的严重缺水问题, 实现双水源供水的目标, 目前北京市已开始采取一系列措施, 使官厅水库水质逐步达到饮用水源标准。因此, 开展该河段地表水中重点有毒有机污染物的监测和研究, 不仅意义重大, 而且迫在眉睫。

本文应用主动式采样技术, 以永定河(官厅水库—三家店)水体为对象, 从基因突变的角度研究北京官厅水库及其下游的永定河水体中有毒有机污染物的污染及其变化状况, 检测其致突变性, 这对于科学全面地认识北京市饮用水的有机污染现状、寻找规律、确定治污重点和方向, 从而提高人民群众的健康水平具有一定的现实意义。

1 区域概况

永定河由洋河、桑干河和妫水河在官厅附近汇合而成, 官厅水库以下称永定河, 在北京市流域面积3 105 km², 占全市面积的18.9%, 是北京市五大水系之一。官厅水库截桑干河、洋河和妫水河的水流, 是

收稿日期: 2001-03-27; 接受日期: 2001-08-15

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目

作者简介: 王晓燕(1967-), 女, 副研究员、博士, 环境地球化学专业。

永定河上的一座大型水库,总库容 $22.7 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。水系总体状况如图1所示。

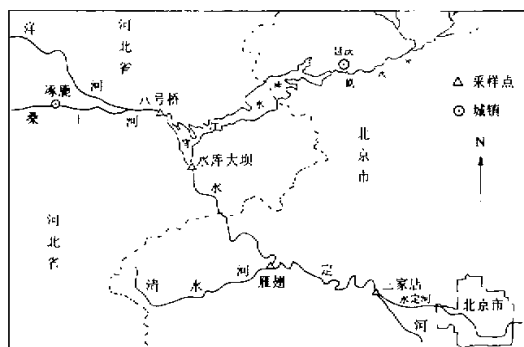


图1 永定河流域(官厅—三家店)采样位置图

Fig. 1 Sketch map of Yongding River watershed (Guanting-Sanjiadian)

由于永定河上游流经地段处于温带半干旱地区,降水量少,再加上沿途众多中小型水库的拦截,永定河下游河水的天然流量已经很少。进入20世纪80年代以后,随着山西大同以及河北张家口、宣化一带工矿业迅速发展,大量工业废水排入官厅水库,水体污染逐渐加剧。目前,官厅水库全水系工业废水和生活污水(主要来自宣化、下花园工业区以及怀来)的年入河总量已达1亿多吨,入库污径比达1:2,且呈逐年加重的趋势,水质污染严重^[2]。另外,由于发源于山西、内蒙古一带的永定河,其流域内多为黄土丘陵地区,植被覆盖极差,水土大量流失,致使水库淤积日益严重,目前水库淤积已达 $6.5 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[3],这不仅降低了水库的防洪标准,对北京的供水也日渐减少。80年代中期以后,官厅水库水质已达到富营养化水平^[4],有机物污染也日趋严重。

已有研究表明,污染物随流水进入水库后,由于水流速度变慢而发生沉降作用,并由此导致污染物在水中浓度下降,而在沉积物中的浓度却由于长期积累而不断增高,难降解有毒有机污染物的这种积累作用尤其明显。这样,水库一方面可以羁留河流从上游带来的污染物,另一方面也由此对下游河流水质构成主要威胁。

2 实验方法

本研究工作中常用的有机溶剂均经过严格提纯,具体分为酸洗、碱洗、水洗、干燥和精馏等五步^[5]。树脂

(XAD-2, Supelco 公司产品)采用 GB/T 15440-1995 方法进行纯化,净化后的树脂浸于甲醇中,置冰箱冷藏备用^[6]。无水 Na_2SO_4 在马弗炉内 550°C 干燥 12 h,冷却后取出备用。

2.1 水样采集和处理

2.1.1 水样采集

在永定河官厅水库至三家店河段设4个采样点,八号桥点位于洋河汇入官厅水库的河口,水库大坝点位于官厅水库大坝里侧附近,雁翅点位于清水河与永定河汇合处,三家店点位于三家店调节池水闸里侧。如图1所示。其中八号桥和雁翅属流动水体采样点(即水体流动明显),水库大坝和三家店属静止水体采样点(几乎未见水体流动)。采样于1999年7月间进行,在上述4个采样点各采集水样25 L。

2.1.2 有机物富集、洗脱和浓缩

取洁净 $300 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 玻璃层析柱,将净化后的树脂连同丙酮一道装入树脂柱,树脂上、下端分别垫、盖玻璃棉,将盛水容器与树脂柱相连。排去柱中丙酮,用纯水洗柱3次。使水样流经树脂柱,流速为1~2倍柱体积/min,水样量不超过2000倍柱体积,用真空泵抽去柱中余水,然后用5倍柱体积85:15的己烷:丙酮和8倍柱体积的二氯甲烷分别三次浸柱以洗脱有机质。浸柱时间为每次10 min (GB/T 15440-1995)^[8]。然后缓缓滴流,将洗脱液收集至烧瓶中,密封冷藏备用。洗脱液用无水硫酸钠(8 g/L)除水后,用旋转蒸发器将洗脱液浓缩100 mL左右后转入K.D浓缩器浓缩至很小体积。

2.1.3 样品净化和浓缩

将过60~80目筛的硅胶在烘箱内 135°C 烘3~5 h,加入5%蒸馏水,摇匀30 min脱活。在 $150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 玻璃层析柱底部填入4 g脱活硅胶,再填入4 g无水硫酸钠,排除柱内空隙。先用10 mL环己烷淋洗净化柱,去除可洗脱有机杂质。浓缩后的样品加载在淋洗过的净化柱上,以20倍柱体积的环己烷进行连续洗脱,收集洗脱液。将洗脱液再次置于K.D浓缩器内,用小流量高纯氮气吹至1 mL,密封封装后冷冻(-20°C)备用^[7]。用于致突变性检验时,再用高纯氮气将其吹干,吹干样品溶解在DMSO (ACS级, Sigma Chemical Co.)中用于生物测试。

2.2 沉积物样品的采集和处理

与水样同时采集沉积物样品并立即封存在聚四氟乙烯塑料瓶中,冷冻后备用。

2.2.1 测定沉积物样品的水分和有机质含量

取规格一致的瓷坩埚称至恒重,取 10 g 左右样品,准确称量总重。然后 105 ℃ 干燥 5 h,再称量总重,减重与样品重之比为样品的水分含量。将坩埚和样品再次放在马弗炉中 600 ℃ 灼烧 12 h,测定总重。根据再次减重计算样品的有机质含量 (GB/T 15440-1995)^[8]。

2.2.2 沉积物样品中目标化合物的提取

取 10 g 冷冻干燥后的沉积物样品与 10 g 无水 Na_2SO_4 均匀混合后装填进铺有玻璃纤维的样品管中。转入 60 mL 索氏提取器,以 60 mL 的环己烷、丙酮和石油醚混合液 (1:1:1) 为提取剂,先浸泡样品 12 h,然后开始索氏提取。水浴温度 70 ℃,回流 12 h 后停止 (GB/T 15440-1995)^[8]。

2.2.3 提取液的浓缩和净化

提取液的浓缩、净化和再浓缩处理同水样处理方法。

2.3 Ames 实验

按照 Ames 平板掺入法^[9]鉴定浓集物的致突变性。本研究所采用的鼠伤寒沙门氏杆菌组氨酸缺陷型菌株 TA98 和 TA100 由中国预防医学科学研究院提供,并经四步法鉴定合格。用多氯联苯诱导大鼠肝匀浆上清混合液 (S9) 作为体外代谢活化系统,在加和不加 S9 活化系统条件下按平皿掺入法进行实验。水样提取物样品以 DMSO 作溶剂稀释成含水样分别为每平皿 0.1 L (0.1 L/P)、每平皿 0.2 L (0.2 L/P)、每平皿 0.4 L (0.4 L/P) 和每平皿 0.8 L (0.8 L/P) 四个浓度组。沉积物样品浓度为 1 g/P。除浓集物样品各剂量组外,设自发回变、阴性对照、阳性对照 (不加 S9 阳性指示剂为亚硝基胍 4-NQO,加 S9 阳性指示剂为二氨基易 2-AF) 和 S9 混合液无菌对照。在 37 ℃ 下恒温培养 48 h,计算每平皿回变菌落数。各浓度组均做三个平行皿,所有样品的实验均重复两次。实验结果以 MR 值表示 ($MR = \text{样品回变数} / \text{自发回变数}$),当浓集物回变菌落数超过自发回变数的两倍,即 $MR \geq 2$,并有剂量反应关系时确定为阳性结果。

3 结果和讨论

3.1 水样致突变性的检测

永定河 4 个采样点水样致突变性的 Ames 实验

检验结果如图 2~图 5 所示。从检验结果可以看出,对于 TA98 直接致突变性检验而言,八号桥和雁翅点样品分别在 0.2 L/P 和最高剂量条件下呈现阳性结果,表明样品中含有移码型直接致突变物。

在 TA98 加入 S9 的实验中未观察到致突变性,说明这两点均不存在间接移码型致突变物。在碱基置换型直接致突变性检验中,八号桥样品在 0.4 L/P 剂量条件下即呈阳性。加入 S9 后未观察到阳性结果,但 MR 值在最高浓度接近 2 且有明显剂量-效

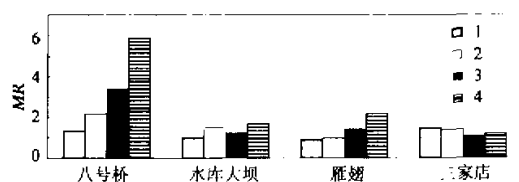


图 2 永定河水样 Ames 实验 (TA98)

Fig. 2 Ames test on water samples from Yongding River (TA98)

1. 0.1 L/P; 2. 0.2 L/P; 3. 0.4 L/P; 4. 0.8 L/P.

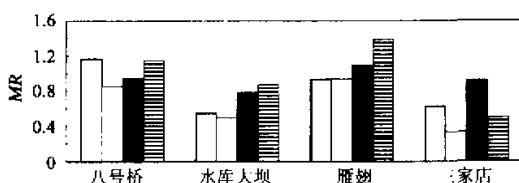


图 3 永定河水样 Ames 实验 (TA98 + S9)

Fig. 3 Ames test on water samples from Yongding River (TA98 + S9)
图例同图 2。

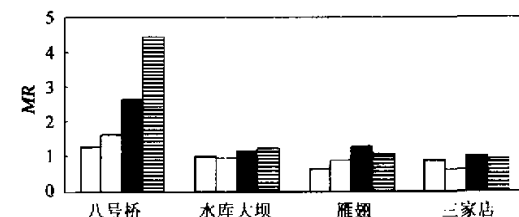


图 4 永定河水样 Ames 实验 (TA100)

Fig. 4 Ames test on water samples from Yongding River (TA100)
图例同图 2。

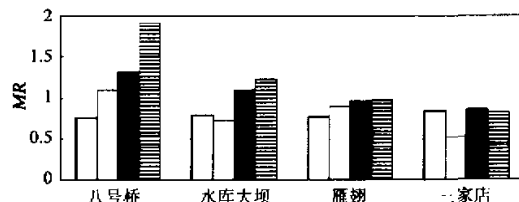


图 5 永定河水样 Ames 实验 (TA100 + S9)

Fig. 5 Ames test on water samples from Yongding River (TA100 + S9)
图例同图 2。

应关系,呈可疑阳性。上述结果表明永定河已受到相当程度的污染,特别是直接致突变性物质的污染,其水质的致突变性显著高于长江中下游河段^[7]。从检验结果还可以看出,相对于静止水体(水库大坝和三家店)而言,流动水体(八号桥和雁翅)具有更强的致突变性,而以上游的八号桥点为最。这一方面验证了污染物在水流速度变慢条件下所发生的沉降作用,另一方面也暗示着水底沉积物成为了难降解有毒有机污染物的巨大储藏库。

3.2 沉积物样品致突变性的初步检测

在水生生态系统中,水体仅仅反映的是污染的现状。河水中的污染物经过化学、物理和生物的作用随微粒沉降并堆积于河底,从而使河底沉积物成为了环境污染物的储藏库^[1]。对于亲脂性污染物来说,这种蓄积作用表现更加明显。沉积物从水中吸附有机污染物的能力与沉积物中有机质的含量成正比。对于水质已富营养化的官厅水库来说,较高的沉积物有机质含量无疑会进一步增大对污染物的储藏能力。

由于污染物在沉积物中的高浓度积累以及在沉积物/水界面间的平衡分配过程,会使沉积物对河水组分产生控制作用,在一定条件下,沉积物将从污染物的“汇”变成“源”,产生二次污染(一是环境条件变化时,沉积物中的污染物再次释放;二是沉积物孔隙水中污染物浓度高于水体浓度,随水流不断释放入水中)^[10]。因此,沉积物样品的毒性检验也已成为评价水体污染的重要组成部分。为了进一步全面评价永定河水体污染的致突变性特征,本文还对各采样点沉积物样品有机提取物的致突变性进行了初步检验。各点样品的水分和有机质含量特征见表1,致突变性检验结果见图6。

表1 永定河各采样点沉积物中的水分和有机质含量

Table 1 Contents of water and organic matter in sediment samples from Yongding River

| 采样点 | 八号桥 | 水库大坝 | 雁翅 | 三家店 |
|----------|------|------|------|------|
| 水分含量(%) | 25.4 | 52.7 | 15.8 | 62.7 |
| 有机质含量(%) | 4.4 | 4.4 | 6 | 3.6 |

从 Ames 实验结果可以看出,除雁翅点样品对 TA100 菌株外(三家店样品对 TA98 菌株试验结果缺失),所有样品的有机提取物都表现出致突变性。总体而言,静止水体较流动水体沉积物中有机提取

物的致突变性要强。但沉积物的有机质含量与其有机提取物的致突变性强弱之间并不表现正相关关系。这可能与两方面因素有关:(1)并非所有有机污染物都是致突变物;(2)多种致突变物之间的相互影响和作用可能会影响到 Ames 实验的检测结果。

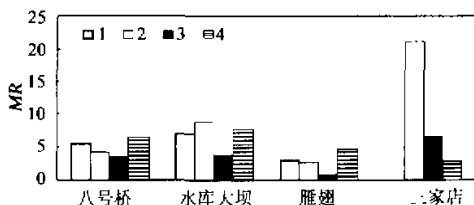


图6 永定河沉积物 Ames 实验

Fig. 6 Ames test on sediment samples from Yongding River

1. TA98; 2. TA98 + S9; 3. TA100; 4. TA100 + S9.

4 结 论

(1) 永定河四采样点水样致突变性的 Ames 实验结果显示,八号桥和雁翅样品中含有移码型直接致突变物。另外,在碱基置换型直接和间接致突变性检验中,八号桥样品分别呈阳性和可疑阳性。上述结果表明永定河存在致突变性物质的污染。上游八号桥(最强)和下游雁翅(流动水体)比水库大坝和三家店水样具有更强的致突变性。

(2) 永定河各采样点沉积物样品有机提取物的致突变性检验结果表明,除雁翅点样品对 TA100 菌株外,其他所有样品都表现出较强的致突变性,静止水体沉积物中有机提取物的致突变性较流动水体更强。

(3) 由于其污染状况将会对官厅水库以及更下游的水体环境造成严重影响,建议有关部门对此予以高度重视,并切实加大环境检测和管理力度。

由于本文使用活性硅胶柱对提取物进行处理,而某些有毒污染物(如杂环的极性有机物)是不能洗脱下来的,因此,只是对水体的部分有毒有机物的毒性进行了研究。另外,还需对污染物的组成进行 GC-MS 分析来进一步验证研究结果。

参考文献:

- [1] 王毅,刘季昂,马梅,等.利用 Triolien 半渗透膜采样技术测定洋河水中的优先污染物[J].中国环境监测,1999,15(1): 18.
Wang Yi, Liu Ji-ang, Ma Mei, et al. Monitoring priority pollutants in the Yanghe River by Triolien semipermeable membrane

- device [J]. Chinese Environmental Monitoring, 1999, 15(1): 18 (in Chinese with English abstract).
- [2] 杜文成. 北京污水资源化及开发利用学术讨论会论文集[A]. 北京科学技术协会. 首都圈自然灾害与减灾对策[C]. 北京: 气象出版社, 1992. 8.
- Du Wen-cheng. Increasingly serious water pollution of water-supply system in Guanting Reservoir [A]. Association of Science and Technology of Beijing. Natural hazard in Capital zone and countermeasures to lessen hazard [C]. Beijing: Meteorological Press, 1992. 8 (in Chinese).
- [3] 魏爱雪, 赵国栋, 刘晓梅, 等. 京津地区地下水中有机的研究[J]. 环境科学学报, 1986, 6(3): 293~305.
- Wei Ai-xue, Zhao Guo-dong, Liu Xiao-mei, et al. Study on organic matters in groundwater in Beijing and Tianjin area [J]. J Environ Sci, 1986, 6(3): 293~305 (in Chinese with English abstract).
- [4] 霍亚贞. 北京水文[A]. 霍亚贞. 北京自然地理[C]. 北京: 北京师范大学出版社, 1989. 174.
- Huo Ya-zhen. Hydrology in Beijing [A]. Huo Ya-zhen. Physical Geography in Beijing [C]. Beijing: The Publishing House of Beijing Normal College, 1989. 174 (in Chinese).
- [5] 王增民. 新世纪北京直面水危机 [N]. 北京日报. 2000-01-10.
- Wang Zeng-min. Beijing is facing water crisis in the new century [N]. Beijing Daily, January 10, 2000 (in Chinese).
- [6] 朱新源, 陈淑云. 官厅水库的水生生态学特征及其水质富营养化的评价 [A]. 北京市环境保护科学研究所. 环境保护科学技术新进展[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993. 289.
- Zhu Xin-yuan, Chen Shu-yun. Aqueous ecological characteristics and eutrophication assess on water quality [A]. Environmental Protection Science Institute. New Development of Environmental Science and Technology [C]. Beijing: Chinese Architectural Industry Press, 1993. 289 (in Chinese).
- [7] 王毅. 三油酸脂——半渗透膜被动式采样技术应用于水中有毒有机污染物监测的研究[R]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 1999. 10.
- Wang Yi. Research of monitoring on toxic organic pollutants in aquatic environment by using the sampling technology of Triolein semipermeable membrane device [R]. Beijing: Eco-Environmental Research Center, Chinese Science Academy of Sciences, 1999. 10 (in Chinese with English abstract).
- [8] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 环境中有机污染物遗传检测的用品前处理规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- State Environmental Protection Administration of China, State Bureau of Quality and Technical Supervision. Criterion on pre-management on materials for inherit toxicity testing of organic pollutant [S]. Beijing: Chinese Standard Press, 1996 (in Chinese).
- [9] Maron D M, Ames B N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test [J]. Mutation Res, 1983, 113: 173~215.
- [10] 丁文兴, 蒋颂辉, 姚家钦. 长江水质致突变性研究[J]. 上海环境科学, 1994, 13(9): 10.
- Ding Wen-xing, Jiang Song-hui, Yao Jia-qin. Study on mutagenicity of water quality in the Changjiang River [J]. Shanghai Environ Sci, 1994, 13(9): 10 (in Chinese with English abstract).

Mutagenicity of toxic organic pollutants in Yongding River (Guanting Reservoir-Sanjiadian), Beijing

WANG Xiao-yan¹, SHANG Wei¹, MA Mei², WANG Zi-jian²

(1. Department of Geography, Capital Normal University, Beijing 100037, China; 2. State Key Laboratory of Aquatic Environmental Chemistry, Eco-Environmental Research Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A research is made on the trace organic pollutants of Yongding River, which provides water mainly for southwest of Beijing City. The samples were collected in July 1999. The pollutants in water samples are concentrated with XAD-2 resin column while the sediment samples were conducted with freezing dryer and Soxhlet. The samples are analyzed by Ames test for mutagenicity. The results indicate that the Yongding River has been polluted, but no mutagenicity could be observed in the static water (the Guanting Reservoir dam and Sanjiadian pool). The flowing water (Bahaoqiao and Yanchi) shows greater mutagenic effect compared with static water and the strongest effect is observed in Bahaoqiao at the upper stream. The mutagenicity of sediment samples shows the trend almost opposite to the result of surface water, positive result is obtained in all samples except for the sample of Yanchi in the test of TA100. The results demonstrate that the reservoir had become the deposit of pollutants and caused contamination to the downstream area.

Key words: toxic organic pollutants; mutagenicity; Yongding River; Beijing City