

北京官厅水库-永定河水系 水体中持久性有机氯农药污染*

康跃惠¹ 刘培斌² 王子健^{1**} 吕怡兵¹ 李其军²

(1: 中国科学院生态环境研究中心环境化学国家重点实验室, 北京 100085; 2: 北京市水利科学研究所, 北京 100044)

提 要 报道了官厅水库-永定河水系中持久性有机氯农药的污染水平, 研究发现在水体中存在六六六(HCHs), 滴滴涕(DDTs), 七氯等在内的有机氯污染物, 在所有 13 个采样点的水样中, 18 种有机氯农药的浓度为 4.2-96.9 ng/L, 其中六六六、滴滴涕的含量分别为 0.09-53.5ng/L 和 nd-46.8 ng/L. 对污染来源进行分析, 发现除了主要是源于历史上农田中有机氯农药的残留外, 近期可能有新的农药污染源进入水环境, 如林丹和三氯杀螨醇的使用可能造成了新的有机氯农药污染. 和国内主要河流相比, 官厅水库-永定河水系中有机氯农药的污染属轻度污染.

关键词 官厅水库 永定河 有机氯农药 污染 空间分布

分类号 X592

官厅水库位于北京市西北部永定河上游, 是新中国成立以后建成的第一座大型水库, 曾经是首都北京重要的水源地, 1997 年因污染被迫退出城市生活水源地. 目前北京市水资源紧缺状况日益加剧, 恢复官厅水库水质已经刻不容缓. 前期研究工作曾对官厅水库库区-永定河水系的包括对库区水质中挥发性有机污染物(VOCs), 底泥中多氯联苯(PCBs)和有机氯农药, 以及水的致突变性进行了研究^[1-3]. 结果表明官厅水库-永定河流域水质一定程度上受到了难降解有毒有机污染物(POPs)的污染.

有机氯农药是全球性污染^[4,5], 其中 HCHs、DDTs 等 9 种有机氯农药由于难降解和高生态毒性而受到广泛重视, 被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中首批控制的 12 种化合物^[6]. 目前国内针对公约中优先控制的 12 种污染物的研究工作很少. 本文报道该流域有机氯农药为主的 POPs 污染状况, 在官厅-永定河水体中采集的 13 个水样, 对其中的有机氯农药进行了浓度测定, 并对结果进行讨论, 为有效地控制本区域水体有机污染状况和随后进行的官厅水库水质恢复工程、环境管理决策提供理论依据和数据实验数据.

1 实验方法

1.1 样品采集和处理

采样点位如图 1 所示, 采集时间为 2000 年 10-11 月. 采集的水样样品以洁净的玻璃容

* 国家重点基础研究发展规划项目(NKBRSF-G1999045710)和北京市重大科技项目(9550610400)联合资助.
2002-09-02 收稿; 2002-12-12 收修稿稿. 康跃惠, 男, 1965 年生, 博士.

** 通讯作者.

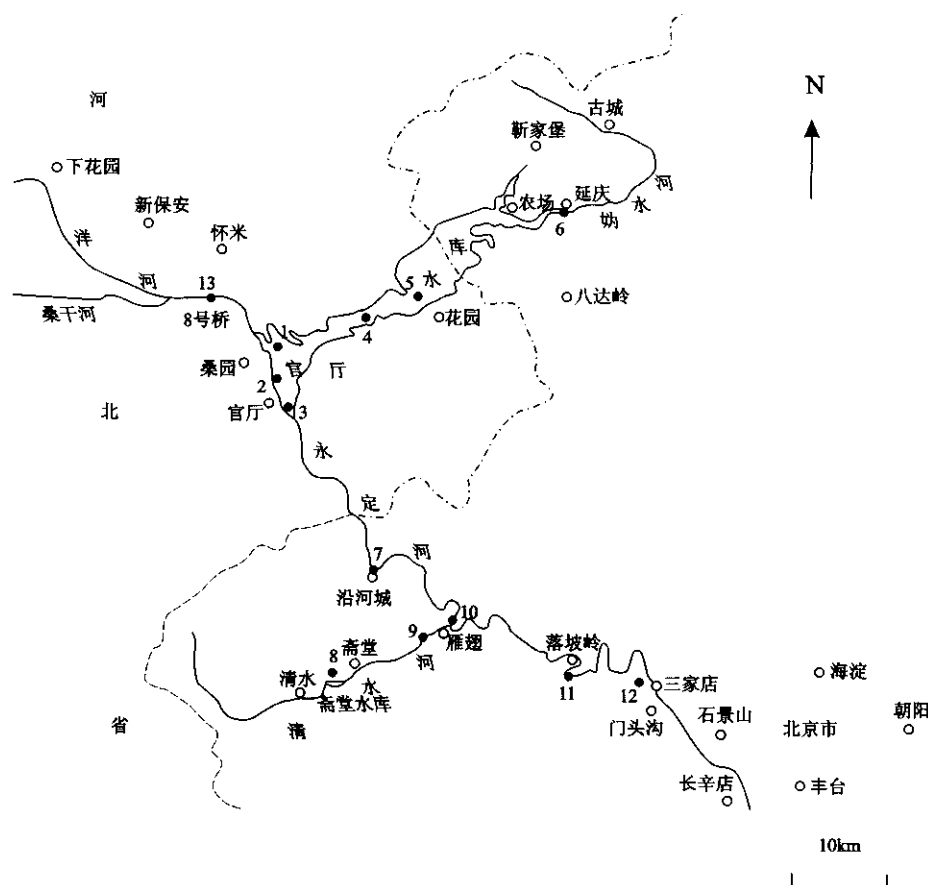


图1 官厅水库-永定河水系水样采样位置图

(1:永定河入库河口; 2:永1008断面; 3:永1003断面; 4:奶大桥; 5:奶1018断面; 6:奶水河(延庆); 7:沿河城; 8:斋堂水库(清水河); 9:燕翅(清水河); 10:燕翅(永定河); 11:落坡岭; 12:三家店; 13:八号桥)

Fig. 1 Geography and sampling locations of Guanting Reservoir/Yongdinghe River

器盛装, 每个样点采集 20L 水, 加入少量甲醇, 防止微生物活动. 运回实验室后立即取 10L 水样用 $0.45\mu\text{m}$ 混合纤维素微孔滤膜(海兴亚净化器材厂)过滤去除悬浮颗粒物. 取过滤的水样 1L, 以 100mL 的二氯甲烷分三次萃取, 用量分别为 50mL、25mL、25mL, 振荡放置分层, 并注意破坏乳化层, 从分液漏斗下部小心放出有机相, 合并有机相, 并在盛取收集的有机相的平底烧瓶中加入一定量的经焙烧过的硫酸钠用以脱水, 放置过夜. 在旋转蒸发仪 (Buchi, 瑞士) 上将提取液旋蒸浓缩到约 1mL, 并进行溶剂置换, 再次浓缩至约 0.5mL. 将有机物浓缩液定量转移至装有硅胶/氧化铝的净化柱, 对所研究的目标化合物进行分级净化, 分别以正己烷和己烷/二氯甲烷混合物淋洗硅胶净化柱得到两个级分, 其中含有机氯农药的组分在旋转蒸发仪上浓缩至约 1mL, 以正己烷定量转移至 KD 浓缩器刻度量管, 在

药的组分在旋转蒸发仪上浓缩至约 1mL, 以正己烷定量转移至 KD 浓缩器刻度量管, 在柔和的高纯氮气流中吹蒸定容至 100 μ L, 加入一定量的内标化合物, 在气相色谱-电子捕获检测器上对样品中的目标化合物有机氯农药的含量进行定量测定^[7-10].

1.2 实验材料和仪器

实验中所用有机溶剂正己烷、二氯甲烷均为农残级 (Scharlau Chemie S.A., pesticide residue analysis); 无水硫酸钠为分析纯 (天津市塘沽邓中化工厂), 经抽提后, 450 $^{\circ}$ C 的马弗炉中焙烧 6h, 备用; 硅胶 (80-100 目, 青岛海洋化工厂)、中性氧化铝 (100-200 目, 上海五四化学试剂厂); 层析用, 经抽提后, 硅胶在 180 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C、氧化铝在 250 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 分别活化 12h, 待冷至室温时再加入其重量的 3% 的去离子水降活性, 平衡后储于干燥器中备用.

有机氯农药标准物质包括: α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂醛、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕共 17 种组成的混合标样 (美国 Supelco Co., Cat No. 47913); o,p'-DDT 购自中国国家标准物质研究中心 (GSBG23008 92).

有机氯农药分析所用内标 (I.S.) 包括: 五氯硝基苯 (PCNB, 美国 Supelco Co. Cat No. 40156); 回收率指示物 (Surrogate) 标样 (S.S.): 2,4,5,6-四氯间二甲苯 (TMX) 和十氯联苯 (PCB209, 美国 Supelco Co. Cat No. 48460).

所用玻璃仪器均经洗液清洗, 并经 430 $^{\circ}$ C 灼烧 6h, 使用前用溶剂淋洗.

1.3 样品分析和质量控制

气相色谱分析仪: HP5890 GC /ECD-⁶³Ni, 使用 HP-5 石英毛细管柱 (25m \times 0.22mm \times 0.33 μ m, HP Co., USA), 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度: 280 $^{\circ}$ C. 程序升温: 柱温初始 85 $^{\circ}$ C (保持 2min), 以速率 10 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C (15min), 速率 20 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C (20min); 载气用高纯 N₂, 柱头压 20psi; 无分流进样 1 μ L.

每个工作日在分析有机氯农药之前, 应该先用滴滴涕降解标样检查 GC 进样口是否引起了滴滴涕的降解, 降解率 \leq 15%时, 仪器方能用于样品的测定; 在每个分析工作日, 以配制的农药标准溶液分析, 若校正曲线测得值和实际值的误差范围在 \pm 15%以内时, 开始分析实际样品. 以国产有机氯农药标样 (HCHs 和 DDDs) 进行加标回收率实验, 加标浓度为 20 μ g/L, 以二次蒸馏水为介质, 三次平行实验, 所得回收率分别为 85%-102%和 95%-110%, 标准偏差均小于 10%. 有机氯农药测定是以内标法峰面积定量样品中各目标化合物含量.

有机碳含量用总有机碳分析仪测定 (Appollo 9000TOC, Tekmar Dohrmann Co., USA).

2 结果与讨论

表 1 列出了在官厅水库-永定河水系中水体中 18 种有机氯农药的检测结果.

实验数据表明, 在所测定的样品中均检测到了 DDT, 七氯, 艾氏剂, 狄氏剂和异狄氏剂在内的有机氯农药. 所研究的 18 种有机氯农药除 o,p'-DDT、p,p'-DDT、异狄氏剂醛 3 种有机氯农药未在研究区域水样中检出外, 其它多数种类的农药在各个采样点样品中均有不同程度的检出, 检出率为 83%, 17 种有机氯农药在整个领域中的残留浓度为 4.20-96.88ng/L. 其中 HCH、DDT、七氯、艾氏剂、异狄氏剂、甲氧-DDT 的存在比较普遍. 这一结果和本地区在农业生产中曾大量使用该类药物有关. 已有研究表明即使是在大规模禁止使用后的十几

年后,有机氯农药仍长期残留在环境中,而且土地的开发利用加速了残留于农田中的农药的流失^[11,12].8号桥样点位于为洋河、桑干河入口处,此处有机氯农药浓度远高于官厅库区其他几个样点的残留浓度,说明库区的农药残留主要来源于从上游汇入的洋河、桑干河河水.东北库区(妣库区)流入库区水是从妣水河汇入的,从有机氯农药的浓度看,妣水河污染程度低,对污染的贡献较小.在库区中部的局部断面如妣大桥与妣1018断面有机氯农药污染相对严重,说明在老怀来县城附近有新的点源排放.而在流出官厅大坝后在整个永定河水系有机氯农药污染水平较低,沿河城处较高的农药污染可能来源于该地区其它污染源.

HCH作为一种广谱农药在我国广泛使用,主要是用以农业生产,少量用于林业和疾病控制.原粉(工业HCH)中 α -HCH成分占绝大多数,其它如 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -体也有较大的含量,工业品中其组成比例为 α : 65%-70%, β : 5%-6%, γ : 13%, δ : 6%,具有杀虫功效的单体是 γ 体,即林丹. HCH各异构体在水环境中的稳定性不同,在表层水中六六六的残留浓度最高,一般认为若样品中HCH的 α/γ 的比值在4-7之间,则源于工业品,若比值接近于1,则说明环境中有林丹的使用,若样品中 α/γ 增大,则说明样品中HCH更可能是来源于长距离大气传输^[13,14].图2给出了样品中所检测到的HCH的百分组成,从 α/γ 比值看,其值范围在0.29-1.38之间,多数样点接近于1,故而说明样品中除了源于土壤中的污染农药外,最近可能有新的污染输入来源,即研究区域中有林丹的使用,并造成了有机氯农药的污染.

表1 官厅水库-永定河水系水体有机氯农药污染浓度*

Tab. 1 Concentrations of organochlorinated pesticides in river water along Guanting Reservoir

采样点	8号桥	入库口	永1008	永1003	妣大桥	妣1018	妣水河	沿河城	燕翅(清水河)	燕翅(永定河)	落坡岭	三家店	斋堂水库
TOC	26.0	25.2	2.78	3.63	4.37	3.96	0.35	2.32	1.49	4.35	1.41	1.68	0.94
α -HCH	21.97	7.69	2.94	nd	1.24	4.73	1.60	11.85	nd	nd	0.91	1.54	0.68
β -HCH	5.11	2.93	5.03	4.84	4.76	7.11	nd	13.1	nd	4.86	1.76	2.98	1.10
γ -HCH	18.2	6.06	3.35	1.34	1.43	3.42	nd	nd	nd	nd	1.26	1.78	2.32
δ -HCH	8.22	nd	3.30	0.09	0.12	0.09	0.09	5.18	0.09	0.09	1.24	1.89	0.10
p,p'-DDT	2.42	nd	nd	nd	15.2	nd	nd	nd	1.69	nd	nd	nd	nd
p,p'-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01	nd	nd	nd	nd	nd
甲氧-DDT	nd	1.53	1.64	16.6	31.6	nd	0.59	3.41	nd	3.15	0.85	0.13	nd
七氯	2.05	1.24	nd	nd	nd	1.72	2.42	4.43	2.99	7.13	0.65	nd	nd
七氯环氧	0.51	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.76	nd	nd	2.52	nd
艾氏剂	0.32	3.76	8.71	nd	2.11	nd	nd	7.03	3.19	nd	2.00	2.24	nd
狄氏剂	0.18	nd	0.68	nd	0.09	nd	nd	2.73	nd	nd	nd	0.64	nd
异狄氏剂	0.14	0.08	0.06	nd	0.76	0.19	0.05	nd	0.09	nd	nd	nd	nd
硫丹-I	1.65	0.76	nd	nd	nd	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
硫丹-II	36.1	nd	nd	nd	nd	36.4	nd	3.57	nd	nd	nd	3.27	nd
硫丹硫酸酯	nd	0.60	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd	nd	nd	nd	nd
总量	96.9	24.6	25.7	22.9	57.4	53.8	4.75	51.4	13.8	15.2	8.66	17.0	4.20

* nd:未检出; 除 TOC 总有机碳单位为 mg/L 外,其余单位为 ng/L.

在所有水样中, HCH 均被检出, 总的浓度为 0.09-53.5ng/L. 从表 1 可以看出, 官厅水库库区从上游至下游 (8 号桥—入库河口—永 1008 断面—永 1003 断面, 奶水河—奶 1018 +1 断面—奶大桥—永 1003 断面), 水体中 α -HCH 浓度逐渐降低, 而 β -HCH 在水中的浓度则逐渐增大, 显示了 β -HCH 作为最为稳定的和最难以为微生物降解的异构体而残留, 大多数采样点 (永 1008#、永 1003#、奶大桥、奶 1018+1#、奶水河、沿河城、清水河、永定河、落坡岭与三家店) 最高浓度不是 α -HCH, 而是 β -HCH, 这一结果与许多其他研究者的报道一致. 其原因是 β -HCH 是环境中最稳定和最难降解的 HCH 异构体, 其他异构体在环境中会转型成 β -HCH 以达最稳定状态.

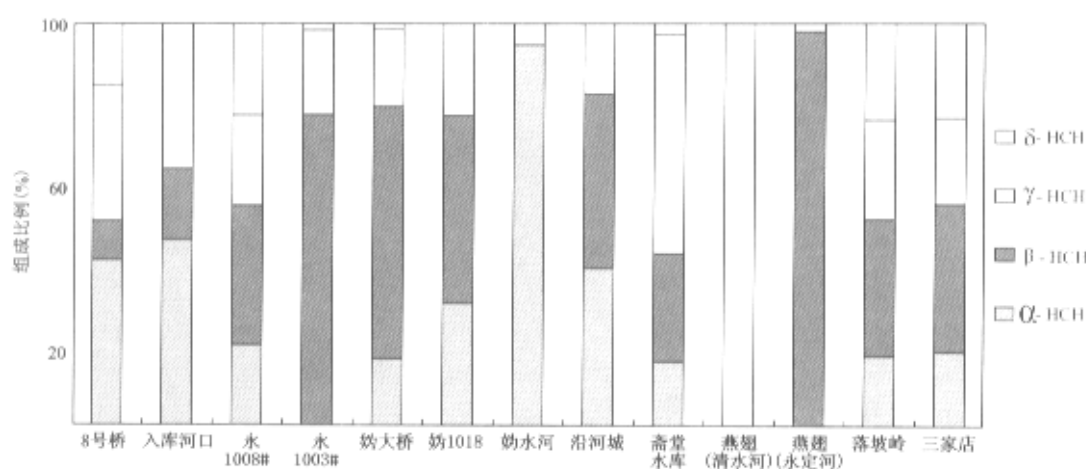


图 2 官厅水库-永定河水系中水样中 HCH 的组成特征

Fig. 2 Isomer composition of HCHs in water of Guanting Reservoir/Yongdinghe River

DDTs 在我国也曾经大量使用过, 该农药在环境中易降解成较母体化合物更稳定更难降解的 DDE 和 DDD. 在官厅-永定河各采样点水中检出 DDTs 的含量较高, 没有检出水中的降解产物 DDD, 有少量的降解产物 DDE 检出. DDT 农药在水体中的总量为 nd-46.8ng/L, 部分样品中检测到了 p,p' -DDT, 标志着水体中除了由原来残留在土壤中的农药外, 还有新的污染物来源. 位于官厅水库上游的张家口宣化农药厂和怀来县沙城的长城化工厂仍旧在生产农药, 其生产品种分别为阿特拉津和三氯杀螨醇, 对官厅水库水质产生直接影响, 而且在上游地区中的污染影响较大, 应该引起重视. 根据空间分布规律, 8 号桥水样中 DDTs 可能来源于洋河工业区工业废水的排放, 而位于官厅东库区的奶 1018 采样点由于历史上曾经是老的怀来县城, 因而其水样中 DDTs 含量较大也是可以理解的. 三氯杀螨醇是由滴滴涕原药生产的, 产品中原料 DDT 含量高达 3.54%-10.8%, 我国自 20 世纪 60 年代以来开始使用, 每年约生产 2000t, 三氯杀螨醇可能是造成环境中 DDTs 新的污染来源.

由于我国历史上大量使用 DDTs 和 HCHs, 而且 HCHs 的用量远大于滴滴涕, 所以反映在水体中来源于因污染土壤侵蚀的有机氯农药的污染程度时, HCHs 污染大于 DDTs.

国家环保局新的水质标准 (GHZB-2002) 中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标

准限值单位规定了 DDTs 和林丹的浓度分别为 0.001 mg/L 和 0.002 mg/L, 在所测定的 13 个样品点中均没有发现超标. 但是美国环保局 1999 年颁布的国家推荐水质基准修正版中, 对 p.p'-DDT 规定的短期(CMC)和长期(CCC)浓度分别为 1.1 μ g/L 和 0.001 μ g/L, 官厅水库上游的两条入库河流 p.p'-DDT 浓度均超过长期浓度基准 CCC 值.

从表 1 可以看出, 包括七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂在内的 POPs 均检出. 其中单个有机氯农药浓度最高的是硫丹 II, 浓度为 36.1 ng/L. 在这一类农药中, 七氯我国历史上有生产, 并于 20 世纪 70 年代停止生产, 据统计约生产了 17t 原粉; 其它有机氯农药在我国并无生产, 但曾经从国外进口并使用, 故而它们除源于污染土壤的侵蚀外, 还有可能是从大气传输而来. 美国环保局 1999 年颁布的国家推荐水质基准修正版中, 对七氯和七氯氧化物规定的短期(CMC)和长期(CCC)浓度分别为 0.52 μ g/L 和 0.0038 μ g/L, 官厅水库下游沿河城到燕翅永定河段水体中七氯, 及清水河段七氯环氧化物的浓度均超过长期浓度基准 CCC 值, 具有潜在生态风险. 在环境中, 硫丹 II 相对硫丹 I 稳定, 是导致观察硫丹 II 浓度远高于硫丹 I 的原因.

和国内已经有的工作比较^[15-23], 本区 HCHs 的残留浓度(nd-46.8ng/L)较珠江广州河段(0.76-119.50 μ g/L)、松花江(0.014-0.55 μ g/L)、海河(225-1269ng/L)、白洋淀(0.3-2.0 μ g/L)低, 而与长江(9.07-11.89ng/L)和辽河中下游水体(48-193ng/L)中的浓度相似. 对 DDTs 而言, 珠江、海河水系水中的残留浓度很低, 官厅水库-永定河水系此类农药残留(0.09-53.5 ng/L)高于上述流域, 低于白洋淀(0-0.90 μ g/L)、珠江三角洲城区广州、深圳河流(0.02-0.50 μ g/L)、辽河(13.2-71.7 ng/L), 而与长江(1.15-2.27 ng/L)、九龙江(0.16-63.2 ng/L)相似. 在所研究的斯德哥尔摩公约规定污染物中, 除个别样点的七氯和硫丹 II 含量较高需引起重视外, 本区域内有机氯农药的污染相对其他严重污染河流较轻.

3 结论

官厅水库-永定河水系水体中检测到了包括 POPs 有机氯污染物七氯、艾氏剂等含氯有机有毒污染物, 其中的有机氯农药主要是来源于永定河上游河段的工业排放, 根据 HCH 和 DDT 的组成分析结果, 除源于污染土壤外研究区域中可能有新的污染来源. 对比国内文献报道的其他国内河流水体, 官厅-永定河水系有机氯农药污染水平相对较低, 但存在新的有毒有机污染来源, 如果用作北京市饮用水源, 则应该引起重视.

致谢 本研究工作得到了中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金(2001032)的资助, 在样品采集过程中得到了北京市官厅水库管理处王静科长和姜树君工程师的大力协助, 谨致谢意!

参 考 文 献

- 1 康跃惠, 宫正宇, 王子健等. 官厅水库及永定河水系挥发性有机物初步研究. 环境科学学报, 2001, 21(3): 117-122
- 2 马 梅, 赵慧芬, 王子健等. 官厅水库-永定河水中有机污染物的致突变性的初步研究. 卫生研究, 2001, 30(6): 355-357
- 3 马 梅, 王子健, Anders Sodergren. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染. 环境化学, 2001, 20(3): 238-243

- 4 孙维相, 陈荣莉, 孙安强等. 南迦巴瓦峰地区有机氯化合物的污染. 环境科学, 1981, 7(6): 64-69
- 5 Fu S, Chu S, Xu X. Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China. Bull Environ Contam Toxicol, 2001, 66(): 171-177
- 6 岳瑞生. 《关于就某些持久性有机污染物采取国际行动的斯德哥尔摩公约》及其谈判背景. 世界环境, 2001, 1: 24-28
- 7 康跃惠, 盛国英, 傅家谟等. 珠江澳门河口柱状样品中有机氯农药的分布特征. 环境科学, 2001, 22(1): 127-132
- 8 USEPA, Method 608-Organochlorine Pesticides and PCBs.
- 9 林 峥, 麦碧娴, 张 干等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制. 环境化学, 1999, 18(2): 115-121
- 10 魏复盛, 徐晓白等. 水和废水监测分析方法指南(下册). 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 335-351
- 11 Li YF, Cai DJ, Singh A. Hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment. Arch Environ Contam Toxicol, 1998, 35: 688-697
- 12 Mark D Munn, Steve J Gruber. The relationship between land use and organochlorine compounds in streambed sediment and fish in the central Columbia plateau, Washington and Idaho, USA. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16(9): 1877-87.
- 13 Kathleen Walker, Daniel A Vallero, Robert G Lewis. Factors influencing the distribution of Lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. Envi Sci & Tech, 1999, 33(24): 4373-4378
- 14 Sheryl A Law, Miriam L Diamond, Paul A Helm, *et al.* Factors affecting the occurrence and enantiomeric degradation of hexachlorocyclohexane isomers in northern and temperate aquatic systems. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(12): 2690-2698.
- 15 蒋 新, 许士奋, Martens D, 等. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物. 中国环境科学, 2000, 20(3): 193-197.
- 16 张秀芳, 全 燮, 陈景文等. 辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查. 中国环境科学, 2000, 20(1): 31-35.
- 17 郎佩珍, 龙凤山, 袁 星等. 松花江中游(哨口-松花江村段)水中有毒有机物污染研究. 环境科学进展, 1993, 1(6): 47-56
- 18 邝耀坤. 有机氯农药对珠江广州河段水质的污染情况. 环境科学丛刊, 1985, 6(10): 25-30
- 19 张智超, 戴树桂, 朱昌寿等. 海河河口水和新港港湾中 α -六六六对映体选择性降解及 α 、 β 、 γ 、 δ -六六六浓度. 中国环境科学, 1998, 18(3): 197-201
- 20 黄玉瑶, 赵忠宪, 仪垂贵等. 汞、DDT、六六六在蓟运河河口生态系统中的迁移、积累与循环. 环境科学学报, 1984, 4(1): 57-64.
- 21 张祖麟, 陈伟琪, 哈里德等. 九龙江口水体中有机氯农药的研究. 环境科学, 2001, 22(3): 150-155.
- 22 奚 薇, 赵忠宪. 白洋淀水体、底泥及鲫鱼体内 DDT、BHC 污染状况研究. 环境科学学报, 1998, 18(3): 308-312
- 23 杨燕红, 盛国英, 傅家谟等. 珠江三角洲一些水体中微量有机化合物的初步分析. 环境科学学报, 1996, 16(1): 59-65

Persistent Organochlorinated Pesticides in Water from Guanting Reservoir and Yongdinghe River, Beijing

KANG Yuehui¹, LIU Peibin², WANG Zijian^{1*}, LÜ Yibing¹ & LI Qijun²

(1: State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center of Eco-environment Science, Chinese

Academy of Sciences, Beijing 100085, P.R. China; 2: Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044, P.R. China)

Abstract

In the paper, concentrations of 18 persistent organochlorinated pesticides in 12 water samples from Guanting Reservoir/Yongdinghe River Watershed, Beijing, were analyzed by using gas chromatography and electron capture detector (GC-ECD). Pentachloro-nitrobenzene (PCNB) was used as internal standard and 2,4,5,6-tetrachloro-m-xylene (TMX) and PCB-209 were used as surrogate. The method recoveries were ranged from 85% to 110%, with a standard deviation less than 10%.

Persistent organic pollutants, such as HCHs, DDTs, and heptachlor were detected in the waters. Among 13 sampling locations, the total concentrations of 13 pesticides under investigation ranged from 4.2-96.9 ng/L. Among the 13 pesticides, concentration of HCHs and DDTs were 0.09-53.5 ng/L and nd-46.8 ng/L, respectively. In comparison with concentrations of HCHs in other rivers in China, concentration of HCHs in this watershed were lower than those found in the Zhujiang River (Pearl River), Songhuajiang River, Haihe River and Baiyangdian Catchments and similar to those found in the Yangtze River and middle reaches of the Liaohe River. Concentrations of DDTs in this watershed were higher than those found in the Zhujiang River and Haihe River and similar to those found in the Yangtze River and Jiulongjiang River.

The origins of organochlorinated pesticides in the watershed were investigated according to the geographical distribution and the isomers characteristics for HCHs and metabolites of DDTs. The ratios of α -HCH to γ -HCH were ranged from 0.29-1.38 and indicated the new pollution sources in the watershed, for example the continual application of lindan. The origin of DDTs should come from industrial sources along the Yanghe River. For example, factories manufacturing organochlorinated pesticides in recent years could discharge wastewater-containing DDTs into the river. Our results showed that there were historical residues and recent discharges of organochlorinated pesticides into the watershed.

Keywords: Guanting Reservoir; Yongdinghe River; chlorinated pesticides; pollution; spatial distribution