

珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药的垂直分布特征

康跃惠¹, 盛国英¹, 傅家谟¹, 麦碧娴², 张干² (1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640, E-mail: kangyuehui @263.net; 2. 广东省环境保护与资源利用重点实验室, 广州五山 510640)

摘要:以 GC/ECD 内标法定量测定了沉积物柱样品中有机氯农药含量, 以便探讨柱样中有机氯农药的垂直变化特征及可能的来源. 样品采自珠江澳门河口, 柱样以²¹⁰Pb 同位素法定年. 定量测定结果表明以 BHCs、DDTs 总量计算时, 样品中含量分别为 0.48 ~ 26.28 ng/g、1.92 ~ 39.13 ng/g. 柱样中农药含量随深度变化和珠江口区的水域水流量随年份的变化有着很好的对应性. 有机氯农药主要是来源于施用农药长期风化后的土壤. 样品中 DDTs 的浓度超过了河口沉积物化学品风险评价最低值标准.

关键词:珠江; 澳门河口; 柱样; 沉积物; 有机氯农药; 六六六; 滴滴涕

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-05-0081

Vertical Distribution Characteristics of Organochlorinated Pesticides in Sediment Core from Macao Estuary, Pearl River Delta

Kang Yuehui¹, Sheng Guoying¹, Fu Jiamou¹, Mai Bixian², Zhang Gan² (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China E-mail: kangyuehui @263.net; 2. Guangdong Key Laboratory of Environment Protection and Resources Utilization, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China).

Abstract: This work presents the analysis result of concentration for organochlorinated pesticides in a sedimentary core sample. Pesticides were quantified by GC/ECD with the internal standard material. The core dated by ²¹⁰Pb methods. The vertical distribution of pesticides concentration with the depth was discussed. The results showed the concentration of BHCs and DDTs in the core ranged from 0.48 ng/g to 26.28 ng/g and 1.92 ~ 39.13 ng/g respectively. The distributing characteristics of organochlorinated pesticides in the core varied with the water fluxes of Pearl River. Organochlorinated pesticides may come from the residue of agricultural soils. Concentration of DDTs was above the effects range-low value for marine and estuarine sediments.

Key words: Pearl River; Macao Estuary; core; sediment; organochlorinated pesticides; BHCs; DDTs

珠江口水域是珠江进入南海的入海口, 也是南海北部陆源污染物的主要受纳水体. 前期的工作已经表明该地区受到了包括有机氯农药污染在内的有机化合物污染^[1]. 由于疏水性有机污染物最终归宿之一为江河底层沉积物, 研究高分辨的沉积记录可以恢复其污染历史^[2-5]. 有关珠江口旱区表层沉积物中六六六、滴滴涕类农药的研究已有报道^[6]. 为了研究有机污染物在珠江三角洲地区的时空分布特征、迁移转化规律及最终归宿, 通过对采自珠江澳门河口的柱状沉积物中有机氯农药的测定, 讨论有机氯农药在沉积物中的垂直分布特征, 以便恢复该区域的污染沉积历史记录.

1 实验部分

1.1 样品采集

在珠江澳门河口用无扰动的采样器 (ID:8cm) 于珠江口西侧的澳门南环湾水域的泥质河滩打钻, 采集柱状沉积物样品. 钻孔深为 73cm, 地理位置为 N22°10'53", E113°33'17", 水域水深为 3m (图 1). 样品采集后立即现场分样, 并冷冻 (-20℃) 保存. 样品以 2cm 的切片分割, 共分成 36 个样品, 每样分为 2 份, 1 份用于沉积年龄的测定, 1 份用于污染有机物的分析测定. 样品储

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (49632060, 49702026); 广东省自然科学基金资助项目 (963043)

作者简介: 康跃惠 (1965 ~), 男, 河北曲阳人, 博士研究生, 主要研究方向为环境分析化学和环境有机地球化学, 现为中国科学院生态环境科学研究中心环境水化学国家重点实验室博士后.

收稿日期: 2000-02-14

存于洗涤干净并经溶剂淋洗的不锈钢样品小盒中,在 -40°C 冰箱中保存至分析.采样时间为 1997-03.沉积柱顶部 $0\sim 9\text{cm}$ 为灰黄色粉砂质淤泥, $9\sim 73\text{cm}$ 为灰、深灰色粉砂及细砂质泥层,层理不明显.

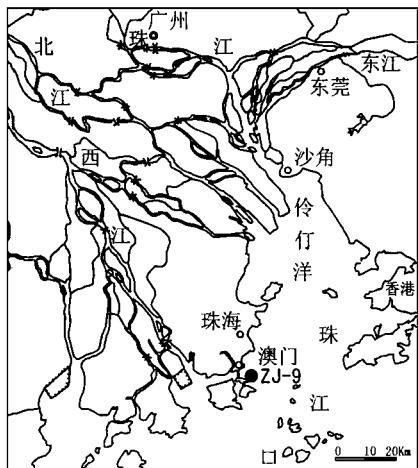


图 1 柱芯样品采样位置图

Fig.1 Sampling sites of the sediment core from Macao Estuary, Pearl River Delta

1.2 沉积物的定年

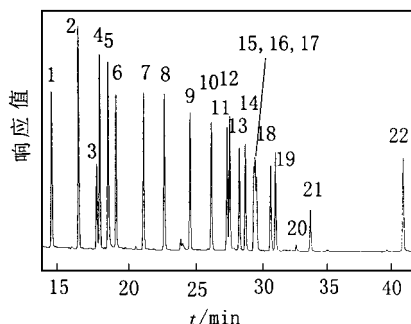
以 ^{210}Pb 法稳恒初始放射性模式(CA Model)测定采集的柱状样品的沉积年龄,沉积时间约历时 40a,为 1997-03~1958-06.实验由中国科学院广州地球化学研究所水同位素和铀系实验室完成.样品的平均干容重为 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$,平均沉积速率为 $1.87\text{cm}/\text{a}$,平均沉积通量为 $1.52\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{a})^{[7]}$.

1.3 试剂和材料、仪器

正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇等有机溶剂均为分析纯,并经全玻系统二次蒸馏.无水硫酸钠:分析纯,经抽提后, 450°C 的马弗炉中焙烧 6h,备用.硅胶(80~100目)、氧化铝(100~200目):层析用,经抽提后,硅胶在 $180^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、氧化铝在 $250^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 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(US-1128):17种有机氯农药(α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、 γ -BHC、p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、硫丹 I、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕)组成的混合标样,购自美国 Ultra Scientific(标样谱图见图 2);o,p'-DDT(GSBG23008-92)购自中国国家标准物质研究中心.有机氯农药的回收率指示物为:2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯,内标为 4,4'-

二氯联苯(PPS-120).



1. 2,4,6-四氯间二甲苯, (I.S.) 2. α -BHC 3. β -BHC
4. δ -BHC 5. PCB15(p,p'-二氯联苯, S.S.) 6. γ -BHC 7. 七氯 8. 艾氏剂 9. 七氯环氧化物 10. 硫丹 I 11. 狄氏剂 12. p,p'-DDE 13. 异狄氏剂 14. 硫丹 II 15. o,p'-DDT 16. p,p'-DDD 17. 异狄氏剂醛 18. 硫丹硫酸盐 19. p,p'-DDT 20. 异狄氏剂酮 21. 甲氧滴滴涕 22. PCB209(十氯联苯, I.S.)

图 2 有机氯农药标样的气相色谱图

Fig.2 A chromatography of organochlorine pesticides standard materials

玻璃器皿清洗:所有的玻璃器皿均以洗衣粉洗涤,用自来水冲洗干净,再用重铬酸钾洗液浸泡约 4h 后,依次用自来水、去离子水冲洗干净,烘干,再经 430°C 灼烧 6h,使用前用溶剂淋洗.

气相色谱仪:GC5890/ECD- ^{63}Ni , GC5890II/5972 MSD:HP 公司.

TOC 分析仪:Oil Show Analyyer, Rock-Eval III 型(法国).

冷冻干燥仪:Freezone 4.5, Labconco Co.

1.4 样品处理

冷冻的沉积物样品在室温下融化后,用干净的不锈钢小匙搅拌均匀,然后在冷冻干燥仪上冷冻干燥.干燥后样品经研磨,取 20g 用滤纸(经抽提)包样,用二氯甲烷和丙酮混合溶剂 200ml ($V/V=1:1$) 在索氏提取器中抽提 72h,并用活化的铜片脱硫.抽提器水浴温度控制在 $62\sim 64^{\circ}\text{C}$,冷却循环水温度控制为 10°C ,回流速度控制在 $5\sim 6$ 次/h.提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 1ml ,加入 10ml 的正己烷,再次浓缩至 $1\sim 2\text{ml}$ 以转换溶剂.浓缩液加入硅胶/氧化铝净化柱净化,净化柱为 10mm 内径的层析柱,正己烷湿法装柱依次装入 12cm 的硅胶、 6cm 的氧化铝、 1cm 的无水 Na_2SO_4 .分别用 15ml 的正己烷淋、 70ml 的二氯甲烷/己烷($V/V=30:70$)、 30ml 的甲醇淋洗出烷烃、芳烃(PAHs 和有机氯农药)和极性化合物(非烃)组分.芳烃组分继续浓缩至约 1ml ,定量转移至 5ml 的刻度量管中,并在柔和的

氮气流吹蒸定容至 200μl.在选定的色谱条件下,无分流进样 1μl,作 GC-ECD 和 GC-MSD 分析,仪器分析之前,加入内标化合物以测定目标化合物的浓度.有关分析方法的 QA/QC 研究参见文献^[8].

1.5 有机氯农药的 GC/ECD、GC/MSD 分析

HP-5 色谱柱(50 m×0.32 mm×0.17μm),进样口温度:250℃,检测器放射源为⁶³Ni,温度 300℃,程序升温:100℃(0.1 min),4℃/min→290℃(10 min);无分流进样 1μl,载气:高纯氮气.内标法 GC/ECD 定量,化合物定性用同样色谱条件下的 GC/MSD SIM 确认.每个工作日在分析有机氯农药之前,应该选用 DDT 降解标样检查 GC 进样口是否引起了 DDT 的降解,降解率<15%时,仪器方能用于样品的测定.

本方法对有机氯农药 Surrogates 的回收率范围为 97%~99.4%,目标化合物的回收率为 61%~102%,

方法的检出限为 0.11~0.35 ng/g^[8].

2 结论与讨论

2.1 柱状样品中有机氯农药的含量

对柱样中有机氯农药的测定结果见表 1,六六六(含 α-BHC、β-BHC、γ-BHC 及 BHC)、DDTs(α,p-DDD、p,p-DDD、DDE、DDT)和有机氯农药总量所测定的结果为分别 0.48~26.28 ng/g、1.92~39.13 ng/g、7.25~86.35 ng/g,平均值分别为 3.88 ng/g、10.53 ng/g、27.45 ng/g(干重);对于 BHCs+DDTs 总量,如果以总有机碳计则为 359.84~6013.68 ng/g TOC(图 3a).和文献报道的珠江口在 80 年代初的数据相比^[9],近年来有机氯农药含量已大幅度降低,廖强报道珠江口区沉积物中 BHCs 和 DDTs 的含量分别为 4.2~90(37) μg/kg、0.3~72.3(6.2) μg/kg(括号内数字为平均值).

表 1 珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药含量/ng·g⁻¹

Table 1 Concentrations of organochlorinated pesticides in dated core sediments from Macao Estuary													
Depth/cm	α	γ	BHCs	DDT	DDD	DDE	Aldrin	Endrin	Methoxychlor	TOC/%	Total	DDD+DDE/DDTs	
0~2	0.59	0	1.02	9.55	8.74	2.95	4.83	1.50	5.28	0.37	36.09	0.55	
4~7	0.39	0.22	1.08	0.74	1.91	0.55	2.33	0.90	1.14	0.74	10.3	0.79	
7~9	0.86	0.65	2.92	5.72	2.61	1.04	1.96	0.84	2.35	1.18	20.33	0.39	
9~11	1.17	0.41	3.06	1.56	3.59	0.95	0.82	0.93	2.27	0.99	16.56	0.75	
11~13	0.82	0.01	1.85	0.51	4.47	0.89	3.75	1.90	2.30	1.14	20.34	0.91	
13~16	0.85	0.44	2.73	1.07	3.59	1.33	1.35	0.70	3.60	1.23	18.60	0.82	
16~18	0.75	0.26	2.08	0	1.77	1.31	0.78	0.57	2.71	1.09	12.21	1.00	
18~20	0.61	0.13	1.50	0.59	0.26	1.12	0.66	0.68	10.01	0.93	18.24	0.70	
20~22	0.93	0.17	2.97	1.42	4.07	1.05	0.34	0.73	0.32	1.11	13.81	0.78	
22~24	0.32	0	0.53	1.19	1.30	0.94	0.46	0.53	0.45	1.1	7.25	0.65	
24~26	0.24	5.24	6.13	2.07	2.86	1.07	0.58	0.28	3.11	1.13	17.21	0.66	
26~28	0.44	0.28	1.31	3.37	2.21	0.80	1.29	0.43	9.56	0.97	20.0	0.47	
28~30	0.40	0.24	1.05	2.57	2.78	0.84	0.47	0.73	1.71	1.05	13.07	0.59	
30~32	0.20	0.06	0.48	1.62	1.62	0.72	0.60	0.50	1.37	0.85	8.08	0.59	
32~34	0.54	0.43	1.70	2.60	3.86	2.22	0.65	1.03	4.05	0.84	18.58	0.70	
34~36	0.48	0.29	1.36	3.54	4.95	2.21	0.69	1.24	1.57	0.87	19.42	0.67	
36~38	0.48	0.16	1.21	4.34	4.64	3.19	0.71	1.41	7.21	0.9	27.28	0.64	
38~40	0.57	0.29	1.70	2.70	3.93	2.48	0.87	0.85	22.09	0.99	37.97	0.70	
40~42	0.78	0	2.10	4.98	6.49	3.44	0.59	0.68	1.76	1.02	26.56	0.67	
42~44	0.57	0.21	1.21	4.09	5.26	2.48	0.91	1.56	5.22	1.03	24.81	0.65	
44~46	0.36	0.13	0.90	1.69	3.75	3.50	1.04	1.12	1.47	1.07	15.81	0.81	
46~48	0.50	0.24	1.00	0	3.31	0.72	0.71	1.39	2.48	1.35	13.22	1.00	
48~50	0.42	0	0.73	1.42	4.16	2.20	0.96	1.20	6.53	1.3	22.14	0.82	
50~52	0.73	6.06	8.59	3.2	4.63	2.88	1.30	1.69	3.62	1.24	33.61	0.69	
52~54	0.93	9.43	11.76	0	7.29	3.00	0.83	1.88	3.92	1.12	32.83	1.00	
54~56	0.69	0	1.05	8.54	4.87	2.04	0.88	1.43	5.54	1.31	30.32	0.45	
56~58	0.75	4.8	7.12	1.75	4.28	4.47	0.89	1.78	4.89	1.46	29.66	0.83	
58~60	0.64	0	2.34	2.21	6.97	3.88	0.24	0.50	4.27	1.05	24.67	0.83	
60~62	1.63	0	9.02	3.61	18.44	17.1	1.17	1.13	14.28	1.11	86.35	0.91	
62~64	1.20	0	1.85	3.85	9.01	5.17	1.04	1.82	33.17	1.01	61.44	0.79	
64~66	0.97	7.33	9.11	2.65	6.71	2.80	1.02	0.67	8.08	1.15	34.55	0.78	
66~68	1.29	0	3.11	5.21	9.46	3.94	3.73	2.64	22.50	1.02	54.36	0.72	
68~70	0.96	4.41	8.21	4.27	10.55	2.82	0.81	3.28	4.05	1.12	38.4	0.76	
70~72	1.15	3.89	6.82	0.76	6.02	3.51	0.21	0.54	5.33	1.2	26.77	0.93	
73	0.68	15.6	26.28	2.00	8.42	4.77	1.84	3.41	12.0	1.12	69.64	0.87	
平均值	0.71	1.76	3.88	2.72	5.11	2.70	1.17	1.21	6.29	-	27.45	-	
标准差	0.31	3.45	4.94	2.20	3.40	2.82	1.02	0.75	7.06	-	11.43	-	

1) 表内数据为样品以回收率指示物(surrogate)校正后的数值,回收率范围为 85%~104%,BHCs 为 4 种异构体(α,β,γ,δ)的总量.

2.2 柱样中有机氯农药的垂直分布特征

从 BHCs 类农药看(图 3b),在 25cm 和 50~72cm 这 2 个时段内分别出现了 2 组高峰,显示有较多的 BHCs 输入,但是从所测定的结果看,γ-BHC 在沉积柱中的浓度变化不大,造成 BHCs 类在样品中起伏变化的是其它 3 类异构体.从 DDTs 类农药看(图 3c),在整个柱样中的变化远较 BHCs 大,除 2,4- DDT 检出量很低

外,其余在样品中的检出量都较大,并在 60cm 处出现一高峰.由于该柱样品中总有机碳含量在最上部样品中 TOC 远低于其它样品,TOC 变化范围为 0.37%~1.35%之间,如以总有机碳归一化,则表层沉积物中 DDTs 即有较大的输入值,显示在近期可能仍有新的 DDT 污染源,特别是珠海市的工农业所造成的污染.

研究表明有机氯农药的生产量、用量、土地的开

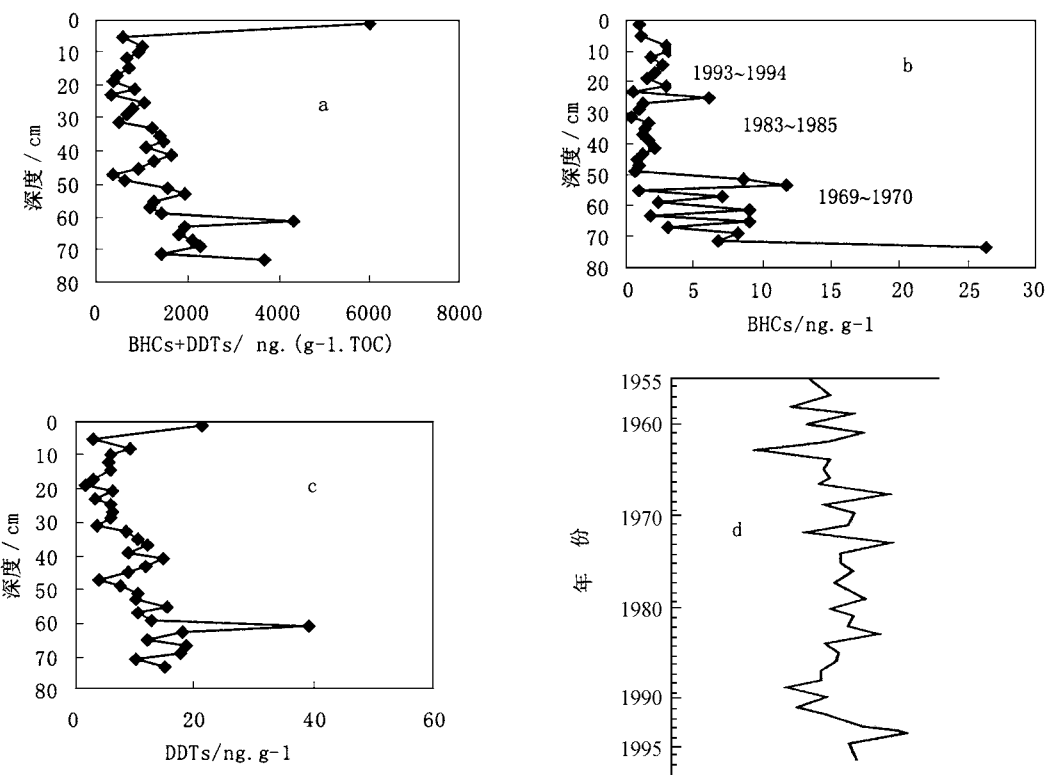


图 3 沉积物柱样中 BHCs + DDTs(a) .BHCs(b) .DDTs(c) 的垂直分布珠江流量随年代变化曲线(d)

Fig.3 Concentration of BHC + DDTs(a) .BHCs(b) .DDTs(c) in sediment cores and water flux of the Pearl River with times(d)

发应用^[10]、洪水^[11]都可能对柱状样品中的有机氯农药的含量造成影响.有机氯农药主要是通过土壤侵蚀、沉积物转移和大气沉降等途径进入水体中.据前人研究^[12],DDT 在厌氧条件下可通过土壤中的微生物降解转化为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE,受 DDT 污染后的土壤经长期风化后,(DDD + DDE)/DDT 比值一般大于 1.从样品中 DDT 在各层段中占所有的 DDTs 的比值看,其百分值较低,而(DDD + DDE)/DDTs 比值则多在 0.5 以上,显示出样品中 DDTs 类农药主要是来源于上游“风化”土壤.从研究所得的数据来看,该柱样各层段 DDD/DDE 比值均大

于 1,表明在样品中所发生的多为厌氧性生物降解,沉积环境主要是还原条件,这和国外近期研究认为现代沉积物中 DDT 主要是还原沉积环境观点一致.DDE 在整个柱样中输入变化量不大,而相应的 DDD 则起伏很大.不排除由于澳门、珠海的工业、生活污水排水所造成的污染,但主要是珠江流量造成了沉积物柱样中有机氯农药的分布.据对珠江近半个世纪的流量的统计表明^[13],河口区的水流量总共有 5 个丰水期(1961、1968、1973、1983、1994 年)和 5 个枯水期(1960、1963、1972、1989、1991 年).珠江澳门河口是西江进入南海的河口,其输入的泥沙量占整个珠江输入

量的 87%,它接收来自西江河水和悬浮物,而且接受来自澳门、珠海的工业和日常生活污水排放.对珠江水系,上游来水所输送的悬浮质泥沙约 64.5%~80%在河口区堆积沉降.有机氯农药和河水水量变化(图 3d)有很好的对应关系,即在流量较大的年份,有机氯农药的含量较大,在枯水期年份,农药的含量较低,可以用水流量的变化来解释其在柱状样品中的垂直变化.

2.3 生态风险评价

应用加拿大和美国佛罗里达海洋和河口沉积物化学品风险评价标准^[14,15],对沉积柱样的 DDT 进行了评价(表 2),DDT、DDD、DDE、DDTs 含量均已经超过了风险评价的最低值,有可能对生物产生一定影响,特别是对底泥中的底栖生物影响则会更大.从表 2 结果看,澳门河口区为高风险生态区,有理由认为沉积物中的有机氯农药可能对生态环境产生了严重的影响.

表 2 珠江澳门河口柱状中有机氯农药的生态评价¹⁾/ng·g⁻¹

Table 2 Comparision of sediment quality criteria concentration with values for the core sediments in Macao Estuaty, Pearl River

化合物	风险评价最	风险评价高	柱样中农药浓度
	低值 ERL	值 ERM	
DDT	1	7	0.51~9.55(2.72)
DDD	2	20	0.26~18.44(5.11)
DDE	2	15	0.55~17.1(2.82)
DDTs	3	350	3.08~21.23(10.53)
Aldrin	NA	NA	0.24~4.83(1.02)
Endrin	0.02	45	0.28~3.41(0.75)

1) 风险评价分级: < ERL,极少(rare); ERL-ERM,可能(occasionally); > ERM,经常(frenquently),括号内数字为平均值.

3 小结

通过对珠江澳门河口柱状沉积物有机氯农药的定量分析测定,了解了该区域内有机氯农药的污染史.应该指出的是在该类研究中,不仅要考虑有机污染物的生产历史、用量,还应注意到其降解途径,以及水体的流量,特别是泥沙的输入量及稀释作用.

参考文献:

1 康跃惠,麦碧娴,张干,林峥,盛国英,傅家谟,闵育顺. 珠江三角洲河口及其临近海区表层沉积物中含氯有机化合物的分布特征. 中国环境科学,2000,20(3):245~249.

2 Meter P C V, Callender E, Fuller C. Historical trends in

organochlorine compounds in river basin identified using sediment cores from reservoirs. Environ. Sci. Technol., 1997,31:2339~2344.

3 陈建芳,叶新荣,周怀阳,夏小明,郑士龙. 长江-杭州湾有机污染历史初步研究——BHC 和 DDT 的地层学记录. 中国环境科学,1999,19(3):206~210.

4 陈伟琪,张珞平,徐立,王新红,洪华生. 厦门港湾沉积物中有机氯农药和多氯联苯的垂直分布特征. 海洋科学,1996,2:56~60.

5 James S Latimer, James G Quinn. Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in urban estuary. Environ. Sci. Technol., 1996,30(2):623~633.

6 蔡福龙,林志锋,陈英,杨如东,陈淑美,蔡锋,钱鲁闽. 热带海洋环境中 BHC 和 DDT 的行为特征研究. I. 中国珠江口区旱季 BHC 和 DDT 的含量与分布. 海洋环境科学,1997,16(2):9~14.

7 林瑞芬,闵育顺,卫克勤等. 珠江口沉积柱样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境地球化学意义. 地球化学,1998,27(5):401~411.

8 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.

9 廖强. 粤东海岸海水、底质、生物中 666、DDT 农药残留量调查报告. 海洋环境科学,1986,5(2):8~14.

10 Mark D M, Steve J G. The relationship between land use and organochlorine compounds in streambed sediments and fish in the central Columbia Plateau, Washington and Idaho, USA. Environmental Toxicology, 1997,16(9):1877~1887.

11 Per Anders Bergquist, Bo Stradberg, Rolf Ekelund, Christoffer Rappe and Ake Granmo. Temporal monitoring of organochlorine compounds in seawater by semipermeable membranes following episode in Western Europe. Environ. Sci. Technol., 1998,32:3887~3892.

12 Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. Bull Environ. Contam. Toxicol., 1992, 48:255~264.

13 陈特固,杨清书. 近 40 年珠江流量变化对河口区海平面变化的影响. 南海研究与开发,1998,(3-4):12~18.

14 Long E R, Macdonald D D, Smith S L et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemicals concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manag., 1995,19(1):81~97.

15 Kennlcutt M C, Wade T L, Persley B J et al. Sediment contaminants in Casco Bay, Maine: Inventories, sources and potential for biological impacts. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(1):1~15.