

九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿

张祖麟¹, 陈伟琪¹, 哈里德¹, 周俊良², 徐立¹, 洪华生¹ (1. 厦门大学环境科学研究中心 海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门 361005; 2. School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, UK)

摘要: 1999-06, 对九龙江口 15 个站位的表层水, 13 个站位的间隙水进行了 18 种有机氯农药的测定结果表明, 有机氯农药总含量在表层水中的浓度范围为 51.3 ~ 2479 ng/L; 在间隙水中的浓度范围是 266 ~ 33355 ng/L. 对不同有机氯的含量在各站位的分布特征进行了探讨, 发现 Methoxychlor(甲氧滴滴涕), Endosulfan Sulfate(硫酸硫丹), Endrin aldehyde(乙醛异狄氏剂)以及 Endosulfan II(硫丹), Dieldrin(狄氏剂), Deta-HCH 和 Beta-HCH 7 种有机氯农药在 18 种有机氯农药中都占主要部分; 九龙江口的六六六的含量顺序: $\beta > \delta > \alpha > \gamma$; 对于滴滴涕, 表层水中的含量: DDE $\gg$ DDD $>$ DDT; 间隙水中的含量: DDE $\gg$ DDT $>$ DDD, 二者 DDE 的含量都在总 DDTs 的 50% 以上, 说明环境中的 DDTs 主要降解为 DDE; 九龙江口有机氯农药随着盐度梯度, 在河口呈去除趋势; 且间隙水中有机氯农药比表层水中的浓度高, 说明其倾向于吸附在沉积物颗粒上, 其浓度差使得有机污染物可能通过再悬浮过程从底层向上层迁移. 九龙江口的有机氯农药污染与其他港湾相比, 污染水平相当, 部分站位水质有机氯农药(HCHs 和 DDTs)超过国家一类水质的标准.

关键词: 九龙江口; 有机氯农药; 水体; 评价

中图分类号: X52, X839.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0088

Evaluation and Fate of the Organic Chlorine Pesticides at the Waters in Jiulong River Estuary

Zhang Zulin¹, Chen Weiqi¹, Khalid Maskaoui¹, Zhou Junliang², Xu Li¹, Hong Huasheng¹ (1. Key Lab. of Marine Environmental Science of Ministry of Education, Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Chemistry, Physics and Environmental Science, University of Sussex, UK)

Abstract: 18 Organochlorine Pesticides at the water (surface water and porewater) in Jiulong River Estuary were determined. The range of organochlorine pesticides at surface water was 51.3 ~ 2479 ng/L, and the concentration in porewater was 266 ~ 33355 ng/L. The results showed that the organochlorine pesticides were removed in the estuary and the sediments were the reservoir of the organochlorine pesticides. Compared with the results of other harbor and estuaries, it showed that the contamination for organic chlorine pollutants in Jiulong River Estuary was similar to those of others. At the same time, the risk of organochlorine pesticides in the estuary was evaluated.

Key words: Jiulong River Estuary; organic chlorine pesticide; water; evaluation

九龙江是福建的第二大河流, 九龙江河口区位于厦门港西港南部, 其海端以北为厦门港西海域(如图 1). 本河口全长 21 km. 九龙江 2 岸有着福建南部重要的农业生产地, 并为厦门、漳州等地提供着重要的淡水资源.

作为环境中的持久性有机污染物之一的有机氯农药, 特别是六六六(HCHs)、滴滴涕

(DDTs) 的分布、迁移和归宿等问题的研究, 国内外均有很多报道^[1~11], 对于九龙江口水体(间隙水、表层水)中的 18 种有机氯农药, 前人尚未

基金项目: 1998 年教育部重点项目、基金委资助留学人员短期回国工作讲学专项基金项目联合资助(4991076074)

作者简介: 张祖麟(1975 ~), 男, 博士生. 主要研究方向为有机污染化学及污染风险评价.

收稿日期: 2000-07-31

做过研究,本文对九龙江口的 18 种有机氯农药作了测定,对其中各组分的含量和在各站位的分布特征进行了探讨,以及其可能的来源与行为归宿,并对九龙江口的有机氯污染进行了初步的风险评价.与世界其他海区、港湾的污染结果相比较,初步探讨了近年来九龙江口的有机氯污染情况以及其目前所处的污染水平.

1 采样和分析方法

1999-06-26 采集了九龙江口的表层水样和沉积物样品(站位如图 1 所示).用自制采水器采得表层水 1L,水样经固相萃取小柱处理后,乙酸乙酯洗脱, N_2 流浓缩至 100 μ l 进样,用 GC-ECD 分析有机氯农药.间隙水是通过采的沉积物样品在 4℃ 下离心(3000r/min) 获得,而后与表层水一样用固相萃取法富集其中的有机氯农药,并以 GC-ECD 分析.仪器条件以及方法的检测限、回收率、标准偏差详见文献[3,5].

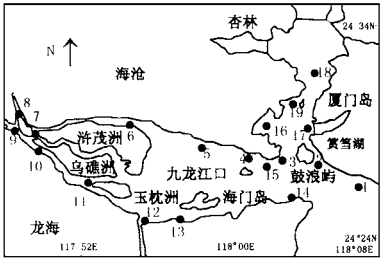


图 1 九龙江口采样站位图

Fig.1 Sampling Stations in Jiulong River Estuary

2 结果与讨论

2.1 表层水中的有机氯农药

九龙江口(如图 1)各站位表层水中有机氯农药(Pest.)的含量如表 1 所示,有机氯农药的浓度范围从 51.3 到 2479ng/L.从表 1 中可以看出,靠近河口内侧的 8 号站位以及靠近龙海、海沧、河口处的 10、11、13、5 号站位的有机氯农药的浓度相对较高,分别为:2479、1374、1174、1342、1884 与 1588ng/L,这可能与农业上的用药较多有关.

对于各种有机氯农药的组分分布特征,其

中 Methoxychlor(甲氧滴滴涕), Endosulfan Sulfate(硫酸硫丹), Endrin aldehyde(乙醛异狄氏剂)以及 Endosulfan II(硫丹), Dieldrin(狄氏剂), D α -HCH 和 B α -HCH 在各站位的含量相对较高,这 7 种有机氯农药在各个站位的平均含量(算术平均值,以下同)约占总有机氯农药的 94.3%.其中 B α -BHC 占总农药分布的 5.1%,六六六(HCHs = α -HCH + β -HCH + δ -HCH + γ -HCH)的含量占 9.12%;滴滴涕(DDTs = DDD + DDE + DDT)占有机氯农药总含量的 1.61%,而 DDE 占总有机氯农药含量的 1.31%.这种含量分布特征与厦门西港的分布特征有所不同^[3],可能与最近有机氯农药的使用品种有关.

HCHs 在表层水中的含量水平为 0.58 ng/L ~ 353ng/L,各站位平均含量为 71.8ng/L,在河口内端 8 号站位的含量较高.对于表层水体中 HCHs 的各异构体组分含量特征,为 $\beta > \delta \gg \alpha > \gamma$,HCHs 在各个站位的平均含量分别为 39.9、26.1、3.50 以及 2.15ng/L, β -HCH + δ -HCH 的含量占总的平均含量的 92.1%.而 β -HCH 占总 HCHs 含量的 56.7%,这与方玲^[2]以及 Dannenberger^[9]等报道的水体以及沉积物中的分布结果相似,认为是由于 β 异构体的对称性强,化学性质和物理性质较其他异构体稳定,难于被降解的原因.杨燕红等^[10]报道的 HCHs 的平均结果是 $\delta > \alpha > \gamma$ (0.132 > 0.094 > 0.024, μ g/L,没有 β -HCH 的检测结果).与张智超^[11]等人的报道结果($\alpha > \gamma > \beta > \delta$)不一致,张智超等的结果与工业品中 HCHs 的含量顺序一致,认为 HCHs 在环境中的含量顺序与工业品相近可能与最近是否使用^[4]或者附近有否污染源(如农药工厂等)^[11]有关,他们的结论是由于附近有农药厂排放源引起的.本论文的结果与 Dannenberger、方玲、杨燕红等相似,主要是由于在环境(如九龙江口等)已没有或者很小的 HCHs 来源,在环境中存在的 HCHs 主要是其施用后的降解产物为主.这种分布差异有待于进一步深入研究的证实.

DDTs 在表层水中的含量 0.16ng/L ~ 63.2ng/L,各站位平均 12.8ng/L.与 HCHs 的分

布相似,在河口内侧的 DDTs 含量相对较高.而 0.76ng/L,而 DDE 的含量占总 DDTs 的 81.2%, DDTs 在水体中的分布,则是 DDE > DDD > DDT, 这可能是由于环境中原来使用的滴滴涕残留降 各组分在各站位的平均含量为 10.2、1.60、解为 DDE 所致.

表 1 表层水中有机氯农药的含量/ng·L⁻¹
Table 1 The concentration of organic chlorine pesticides in surface water/ng·L⁻¹

站 位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	16	17	18	19
α-HCH	23.5	8.42	1.57	0.24	1.65	0.68	0.17	18.1	0.31	0.80	2.51	0.32	0.22	0.22	0.35
γ-HCH	4.96	4.26	5.68	0.68	3.24	1.06	1.17	7.84	0.84	1.62	1.96	0.26	1.79	0.23	0.50
β-HCH	70.9	95.9	99.6	69.7	77.1	14.9	15.3	77.3	28.2	33.8	27.8	ND	55.8	4.41	ND
Heptachlor	9.25	3.38	8.01	1.26	6.29	1.78	0.91	15.9	6.17	5.36	5.38	0.24	3.75	0.19	0.49
δ-HCH	10.4	16.8	3.01	28.2	15.2	7.52	22.1	249	6.80	60.2	6.03	ND	17.9	ND	ND
Aldrin	40.8	12.5	15.1	3.61	23.4	14.8	2.71	46.5	10.6	24.8	32.2	2.66	5.71	3.17	10.1
Hep. Epo.	3.97	0.22	4.31	0.05	0.20	0.12	0.70	1.23	0.10	0.07	0.22	0.09	1.11	0.13	0.43
Endo. I	4.71	0.09	1.09	0.45	1.51	0.56	0.79	3.57	0.73	1.55	1.19	0.08	7.58	0.13	0.67
4,4'-DDE	22.2	6.66	35.7	0.17	1.28	10.6	0.75	40.9	27.6	1.03	23.5	0.16	2.21	0.06	0.88
Dieldrin	18.1	25.6	118	3.99	175	26.1	7.28	278	27.1	28.6	4.70	ND	2.18	1.37	ND
Endrin	2.19	9.64	16.4	0.80	16.9	1.50	1.34	13.4	1.45	3.72	4.67	ND	5.48	1.63	1.61
4,4'-DDD	1.11	0.99	0.47	0.13	3.61	0.42	0.26	12.6	1.17	3.08	2.27	ND	0.71	0.07	0.38
Endo. II	131	27.2	48.3	16.5	118	102	16.3	346	71.4	83.6	52.5	ND	127	6.21	ND
4,4'-DDT	0.09	0.04	0.10	0.04	0.11	0.27	0.57	9.73	0.08	0.45	0.15	ND	0.75	0.03	0.42
Endrin Ald.	456	105	441	152	290	232	20.5	124	230	195	317	ND	266	9.25	8.64
Endo. Sul.	395	99.1	240	46.7	230	179	71.2	737	71.7	527	223	30.4	56.4	12.1	ND
Metho.	147	279	844	53.9	623	123	37.3	496	155	402	469	30.8	55.8	12.0	32.5
Endrin ket.	0.23	0.11	0.87	0.09	1.11	0.17	0.42	1.29	0.18	0.41	0.27	0.24	0.34	0.15	0.50
Σ Pest	1341	695	1884	378	1588	718	199	2479	639	1374	1174	65.2	610	51.3	57.5

ND:低于检测限 0.01 ng/L

2.2 间隙水中的有机氯农药

有机氯农药在间隙水中的含量范围是 266ng/L~33355ng/L(如表 2),在 11、12、13、01 号站位的含量相对较高,其分别位于靠近农业区的龙海以及九龙江河口,这可能说明了农业的有机氯农药来源^[5].

对于各种有机氯农药的组分分布特征,其中甲氧滴滴涕,硫酸硫丹,乙醛异狄氏剂以及硫丹,狄氏剂, Deta-HCH 和 Beta-BHC 的含量相对较高,这 7 种有机氯农药在各个站位的平均含量约占总有机氯农药的 93.9%,这与表层水中有机氯农药的分布特征一致.

间隙水中的 HCHs 含量为 31.5ng/L~17415ng/L,各站位的平均值为 2123ng/L;位于靠近农业区的 6 号站相对较高.与表层水中的分布特征相似, HCHs 各异构体组分在间隙水中的分布也是 β>δ>α>γ,各异构体在各站位的平

均含量为 1672、365、74.4、11.5ng/L, β-HCH + δ-HCH 的含量占总 HCHs 含量的 95.9%.而 β-HCH 的含量占 HCHs 的 78.8%.又一次说明 β-HCH 在环境中难降解的特性^[2].

对于 DDTs,其在间隙水中的含量为 1.00~193ng/L,平均 31.1 ng/L;在河口 1 号站位的含量相对较高.其各组分在间隙水中的分布是 DDE > DDT > DDD,在各站位的平均含量分别为 18.4、9.17、3.48ng/L,而 DDE 含量占总 DDTs 的 59.3%,与表层水中的分布特征相似,再次说明 DDTs 在环境中的降解产物主要为 DDE.

2.3 有机氯农药在九龙江口的行为和归宿
河口作为一个淡水和海水交界的环境,有机污染物在其间的变化尤其复杂,对各站位数据的综合考虑,选取间隙水中盐度从 20~35 间的站位进行各有机氯农药的总和对盐度的相互关系作图 2(线性相关系数 R² = 0.51),发现随

表 2 间隙水中有有机氯农药的含量/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 2	The concentration of organic ohlorine pesticides in porewater / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$												
站 位	1	2	3	5	6	11	12	13	14	16	17	18	19
α -HCH	471	179	2.04	0.30	2.22	11.1	6.41	2.79	1.40	11.8	1.54	6.22	270
γ -HCH	56.6	3.49	5.13	0.36	3.90	24.7	4.92	12.3	1.53	5.49	17.9	7.41	5.56
β -HCH	1963	119	332	23.1	274	15416	563	1171	115	708	516	346	196
Heptachlor	51.2	2.54	7.23	0.26	0.46	88.9	9.03	12.2	8.56	14.9	48.1	26.8	24.9
δ -HCH	199	70.9	83.9	7.76	20.3	1963	70.2	37.2	139	134	1527	129	359
Aldrin	286	63.1	365	14.0	7.94	621	64.0	145	68.8	89.7	96.9	122	33.9
Hep. Epo.	47.8	2.57	2.47	0.19	0.35	82.2	5.69	4.37	1.40	5.35	3.80	1.27	3.22
Endo. I	27.5	9.83	13.2	0.35	0.58	59.1	32.2	14.9	9.97	23.5	33.4	32.8	26.0
4,4'-DDE	129	13.0	2.43	0.53	0.58	39.8	8.91	12.7	1.59	8.55	10.5	4.02	7.96
Dieldrin	884	80.2	32.8	12.7	15.2	888	403	347	33.6	84.9	92.4	181	175
Endrin	40.9	48.2	35.7	5.25	3.94	181	83.1	103	29.6	16.7	83.7	28.8	117
4,4'-DDD	11.1	1.61	1.20	0.22	0.24	1.46	7.13	3.39	0.99	5.63	3.01	6.18	3.01
Endo. II	853	164	261	31.3	55.9	637	311	596	209	349	629	436	342
4,4'-DDT	52.9	0.81	1.60	0.25	0.42	1.96	1.05	2.51	0.68	30.6	20.0	3.47	2.89
Endrin Ald.	3870	2281	288	18.6	107	9150	3777	3606	1082	2218	2649	262	2392
Endo. Sul.	771	268	294	74.9	89.9	2727	242	875	195	892	525	309	784
Metho.	459	129	249	76.3	81.0	1459	197	466	80.9	505	223	257	256
Endrin ket.	55.4	0.67	0.64	0.30	0.36	3.29	1.55	1.72	2.05	1.27	20.1	0.93	0.69
Σ Pest	10230	3439	1976	267	664	33355	5787	7412	1981	5104	6502	2162	4999

着盐度的升高,污染物的浓度明显降低的趋势,这与周俊良等在厦门港的研究结果相似,说明有机污染物在河口环境中的沉积去除^[5]。

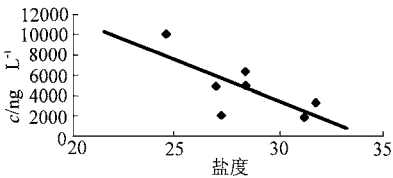


图 2 间隙水中有有机氯农药与盐度的关系
Fig. 2 The relationship between insecticides in porewater and saltness

另外,从表 1 和表 2 可以看出,间隙水中的有机氯农药的浓度普遍比表层水中的高(除了 5 号和 6 号站外),有的甚至高一到几个数量级,这可能与有机氯农药倾向于吸附在沉积物颗粒中;而其浓度差使得有机氯农药可能通过再悬浮等途径从底层向上层水迁移扩散^[5]。

2.4 九龙江口有机氯农药的污染与其他河口港湾的比较

表层水体中有有机氯农药(总有机氯农药: 51.3 ~ 2479 ng/L ,其中 HCHs: 0.58 ~ 353 ng/L ,均

值 71.8 ng/L ; DDTs: 0.16 ~ 63.2 ng/L ,均值 12.8 ng/L),与珠江口(HCHs: 0.021 ~ 0.084 $\mu\text{g/L}$,均值 0.045 $\mu\text{g/L}$; DDTs: ND ~ 0.086 $\mu\text{g/L}$,均值 0.041 $\mu\text{g/L}$)^[6],白洋淀(HCHs: 0.3 $\mu\text{g/L}$; DDTs: 0.1 $\mu\text{g/L}$)^[7],珠江三角洲城市水体中(HCHs: 0.04 ~ 0.72 $\mu\text{g/L}$; DDTs: 0.02 ~ 0.50 $\mu\text{g/L}$)^[10],海河以及新港水体中(HCHs: 225 ~ 1269 ng/L)^[11],以及 Kingston 港(有机氯农药:均值 19 $\mu\text{g/L}$)^[8]相比较,九龙江口表层水体中的有机氯农药污染水平,与这些海域的污染水平相当.比厦门港表层水体中有有机氯农药的污染水平(有机氯农药: 6.60 ~ 31.6 ng/L ,其中 HCHs: 3.51 ~ 27.8 ng/L ,均值 8.57 ng/L ; DDTs: 0.95 ~ 2.25 ng/L ,均值 1.45 ng/L)^[3]相对要高。

2.5 九龙江口水体中有有机氯农药的污染评价

根据国家海水水质标准 GB3097-1997^[12],一类海水的水质标准要求的有机氯农药污染水平是 HCHs < 1000 ng/L , DDTs < 50 ng/L ;而九龙江口表层水体中 HCHs: 0.58 ~ 353 ng/L ,均值 71.8 ng/L ; DDTs: 0.16 ~ 63.2 ng/L ,均值 12.8 ng/L ;间隙水中 HCHs 为 31.5 ~ 17415 ng/L ,均值

2123 ng/L, 间隙水中 DDTs 的含量为 1.00 ng/L ~ 193 ng/L, 平均 31.1 ng/L; 从中可见表层水体中的 HCHs 符合一类水质标准, 而间隙水中的 HCHs 有几个站位超过国家海水一类水质标准; DDTs 不论是表层水还是间隙水都有个别站位超过一类水质标准, 而其大部分均低于这一标准, DDTs 在水体中(表层水和间隙水)的平均值也低于国家海水一类水质标准。

可见九龙江口水体有机氯农药污染虽在总体上基本符合国家海水一类水质标准, 但有些站位却超过了该标准, 个别站位显得特别高。

3 结 语

(1) 有机氯农药 Methoxychlor, Endosulfan Sulfate, Endrin aldehyde 以及 Endosulfan II, Dieldrin, Deta-HCH 和 Beta-HCH 无论在九龙江口的表层水还是间隙水, 都占主要部分(各站位的平均值都占 90% 以上)。

(2) 九龙江口表层水和间隙水中 HCHs 的各组分异构体含量顺序为: $\beta > \delta \gg \alpha > \gamma$; 且 β -HCH 在表层水和间隙水中的含量均占总 HCHs 的 50% 以上, 说明 β -HCH 在环境中难以降解, HCHs 的主要存在形式为 β -HCH。DDTs 在表层水中的含量顺序为: DDE $\gg$ DDD $>$ DDT; 而在间隙水中的含量顺序: DDE $\gg$ DDT $>$ DDD, DDE 在表层水和间隙水中的含量也都在 50% 以上, 说明环境中的 DDTs 主要降解为 DDE。

(3) 九龙江口有机氯农药随着盐度变化, 在河口中得到了迁移去除; 而间隙水中有机氯农药比表层水中的浓度高, 说明其倾向于吸附在沉积物颗粒上, 其浓度差使得有机污染物可能通过再悬浮等过程从底层向上层迁移。

(4) 九龙江口的有机氯农药污染与其他港湾相比, 污染水平相当, 部分站位水质在有机氯农药(HCHs 和 DDTs) 超过一类水质的标准。

参考文献:

- 1 Jones K C, Voogt P de. Persistent organic pollutant(POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 1999, **100**: 209 ~ 221.
- 2 方玲. 有机氯农药在茶叶及其环境中的残留状况与评价. *福建农业大学学报*, 1998, **27**(2): 211 ~ 215.
- 3 张祖麟等. 厦门港表层水体中有机氯农药和多氯联苯的研究. *海洋环境科学*, 2000, **19**(3): 48 ~ 51.
- 4 张珞平, 陈伟琪, 林良牧等. 厦门西港表层沉积物中 DDTs, HCHs 和 PCBs 的含量和分布. *热带海洋*, 1996, **15**(1): 1 ~ 5.
- 5 Zhou J L, Hong H S, Zhang Z L, Maskau K, Chen W Q. Multiphase Distribution of Organic Micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2132 ~ 2150.
- 6 蔡福龙等. 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 窦薇. 白洋淀水生食物链 BHC、DDT 生物浓缩分析. *环境科学*, 1997, **9**(5): 41 ~ 43.
- 8 Mansingh A, Wilson A. Insecticide contamination of Jamaican environment III. Baselines studies on the status of insecticide pollution of Kingston Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **30**: 640 ~ 645.
- 9 Dannenberger, D. Chlorinated micropollutants in surface sediments of the Baltic Sea——investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, **32**: 772 ~ 781.
- 10 杨燕红, 盛国英, 傅家谟等. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机氯化合物的初步分析. *环境科学学报*, 1996, **16**(1): 59 ~ 65.
- 11 张智超, 戴树桂, 朱昌寿等. 海河河口水和新港港湾水中 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.
- 12 GB3097 - 1997, 海水水质标准.