

黄浦江表层沉积物中有机氯农药的分布特征及风险评价

胡雄星¹, 韩中豪², 周亚康², 程金平¹, 王文华¹*

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要:用双柱 GC/ECD 对黄浦江表层沉积物中的 20 种有机氯农药进行了分析. 沉积物中总有机氯农药含量范围为 2.65 ~ 19.54 ng/g, 含量较高的组分有 DDTs、BHCs、甲氧氯和狄氏剂等, DDTs 含量高于 BHCs, 含量范围分别为 0.68 ~ 4.43 ng/g 和 0.14 ~ 0.77 ng/g. 从上游到下游沉积物中有机氯农药含量呈升高趋势, 说明工业污染及苏州河对黄浦江中下游水环境中的有机氯农药具有较大的输入贡献. 有机氯农药组分分布特征研究表明, 当前沉积物中的有机氯农药主要来自于早期残留或是施用农药长期风化后的土壤. 相关性分析表明, 总有机碳是影响沉积物中有机氯农药分布的重要因素. 与其它地区相比较, 黄浦江沉积物中有机氯农药含量较低. 与沉积物风险评估值相比较, 黄浦江中下游沉积物存在一定的生态风险.

关键词:有机氯农药; 表层沉积物; 风险评价; 黄浦江

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0044-05

Distribution of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments from Huangpu River and Its Risk Evaluation

HU Xiong-xing¹, HAN Zhong-hao², ZHOU Ya-kang², CHENG Jin-ping¹, WANG Wen-hua¹

(1. School of Environmental Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai 200030, China)

Abstract: This paper reports 20 organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of Huangpu River in Shanghai, China. Pesticides were analyzed by GC/ECD with dual column. The concentration range of Σ OCPs in sediments was 2.65 ~ 19.54 ng/g. DDTs, BHCs, methoxychlor and dieldrin had higher concentration than others. The concentration range of DDTs and BHCs was 0.68 ~ 4.43 ng/g and 0.14 ~ 0.77 ng/g, respectively, which shows concentration of DDTs was higher than BHCs. OCPs content increasing from upper to downstream Huangpu River implicates that discharging of industrial effluents and inflow of Suzhou River offered lots of OCPs to middle-lower Huangpu River. Distribution of OCPs components indicate that OCPs in sediments may be derived from the aged and weathered agricultural soils. According to correlation analysis between OCPs and TOC of sediments, TOC content influences the distribution of OCPs in sediment strongly. Contamination level of OCPs in sediment of Huangpu River is relatively lower than other areas. Comparing with ERL and ERM value of risk evaluation, sediments in middle-lower Huangpu River pose a bit high risk to consumers of bottom feeders.

Key words: organochlorine pesticides; surface sediment; risk evaluation; Huangpu River

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 是一种理化性质稳定, 难降解的有毒有机污染物, 由于其疏水亲脂性, 进入环境中的有机氯农药易于在沉积物中积累, 并可对生态系统造成危害^[1,2]. 我国从 1983 年开始逐步禁止有机氯农药的使用, 但由于其难降解性, 目前仍可在多种环境介质中检出. 近年来国内外对河流、河口和海岸沉积物中的有机氯农药有较多的研究^[3~6], 但有关黄浦江沉积物中有机氯的分布情况尚未见有报道. 黄浦江是上海市重要的自然地表水体, 黄浦江流域是上海市主要的农业区和工业区, 同时也是主要的饮用水源地. 本文对黄浦江表层沉积物中的 20 种有机氯农药进行了测定, 分析沉积物中有机氯农药的分布特征和可能的来源, 并对有机氯农药的污染水平和生态风险进行了

初步的评价.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集于 2003-04. 采样断面见图 1, 具体点位用手持式 GPS 卫星定位, 采样点包括黄浦江上游到下游 8 个代表性断面及苏州河浙江路桥断面. 采样工具为抓斗式采泥器, 采样位置为河流中心. 样品采集后马上放入冷藏室保存, 以备后处理和分析.

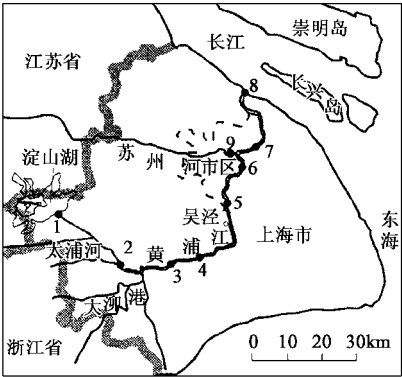
1.2 样品处理

收稿日期: 2004-05-24; 修订日期: 2004-09-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2003CB415003)

作者简介: 胡雄星 (1977 ~), 男, 浙江永康人, 博士研究生, 主要研究方向为环境有机化学

* 通讯联系人



1. 淀峰 2. 斜塘口 3. 松浦大桥 4. 闵行西界 5. 临江
6. 南市水厂 7. 杨浦大桥 8. 吴淞口 9. 浙江路桥

图 1 黄浦江表层沉积物采样点位图

Fig.1 Sampling map of surface sediment in Huangpu River

样品经冷冻干燥后,研磨过筛,称取 20g 土样,加入回收率指示物标准使用溶液 10 μ L,加入适量高纯活性铜粉脱硫,用 60 mL 二氯甲烷/丙酮(体积分数 1:1)超声波提取 30 min,重复 2 次,合并提取液,经无水硫酸钠干燥后在旋转蒸发器上浓缩至 2~3 mL.浓缩液过 Florisil 柱(先用体积分数 1:9 丙酮/正己烷不间断冲洗 5 次)净化,用丙酮/正己烷(体积分数 1:9)淋洗,淋洗液在旋转蒸发器上浓缩至 2~3 mL,加入 10 mL 正己烷以转换溶剂,继续浓缩至 1.0 mL,待上机分析.

1.3 样品分析

有机氯农药测定主要参照美国 EPA8081 A 方法,所用仪器为 Agilent 6890 N 气相色谱仪,采用双柱双检测器(ECD,⁶³Ni)系统,柱 1:DB-1701,30 m $\times$ 0.53 μ m $\times$ 0.32 mm 毛细管柱;柱 2:DB-608,30 m $\times$ 0.53 μ m $\times$ 0.32 mm 毛细管柱.进样口温度:200 $^{\circ}$ C.柱升温程序为:初始温度 150 $^{\circ}$ C,保持 0.5 min,第 1 阶段程序升温 8.0 $^{\circ}$ C/min,至 240 $^{\circ}$ C;第 2 阶段程序升温 3.0 $^{\circ}$ C/min,至 270 $^{\circ}$ C,保持 8.0 min.非分流进样,进样量为 2.0 μ L.有关分析方法的 QA/QC 研究参见文献[7].

有机氯农药标准样品(购自 Supelco Bellefonte, USA),含 20 种目标化合物: α -六六六、 γ -六六六、七氯、艾氏剂、 β -六六六、 δ -六六六、环氧七氯、硫丹、 γ -氯丹、 α -氯丹、 p,p' -滴滴伊、狄氏剂、异狄氏剂、 p,p' -滴滴涕、硫丹 II、 p,p' -滴滴涕、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、甲氧氯、异狄氏剂酮;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,回收率控制范围为 70%~130%.方法检出限为 0.01

~0.18 ng/g.

沉积物的总有机碳用德国 Analytikjena AG 公司 multi N/C 3000 TOC/ TNb 分析仪(带 HT1500 固体模块)测定.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药含量分布特征

对沉积物中 20 种有机氯农药组分进行了分析(结果见表 1),总有机氯农药的含量范围为 2.65 ng/g~19.54 ng/g,平均值为 7.59 ng/g(未包括吴淞口断面,另外讨论).从黄浦江上游到下游各断面表层沉积物中的总有机氯农药含量呈上升趋势(图 2),其中以下游的杨浦大桥断面含量最高,上游的淀峰、斜塘口和松浦大桥断面含量相对较低.水环境中的有机氯农药主要来自于农药施用、农田土壤径流输入和工业废水排放等,黄浦江上游主要为农业区,而中下游以工业区为主,沉积物中有机氯农药的空间分布特征说明工业排放对中下游水环境中的有机氯农药有较大的输入.杨浦大桥位于苏州河与黄浦江交汇口下游,对苏州河浙江路桥断面沉积物中的有机氯农药分析表明,该断面沉积物中的有机氯农药含量达到 82.06 ng/g,远高于黄浦江平均水平,一方面说明苏州河沉积物中有机氯农药污染水平较高,另外也说明苏州河对黄浦江下游水环境中有机氯农药的污染贡献较大.

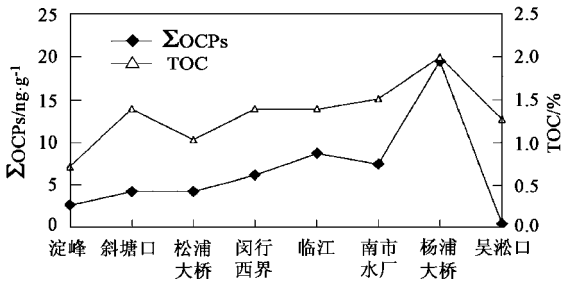


图 2 黄浦江表层沉积物中有机氯农药总量分布特征

Fig.2 Distribution of $\sum$ OCPs in surface sediments of Huangpu River

吴淞口断面有机氯农药含量相对于其它断面要低得多($\sum$ OCPs = 0.50 ng/g),检出种类仅有 DDD 和 DDE 2 种.吴淞口断面位于黄浦江与长江交汇口,由于受长江及海潮内侵的影响,水动力条件复杂,污染物在不同介质间的交换频繁,对沉积物中的有机氯农药分布存在较大影响,反映河口与内陆河流沉积物中有机氯农药含量的差异.

与国内外其它地区河流表层沉积物中的有机氯

农药含量相比较(表 2),黄浦江沉积物中有机氯农药含量较低.

表 1 黄浦江表层沉积物中有机氯农药含量¹⁾/ng·g⁻¹

采样点	淀峰	斜塘口	松浦大桥	闵行西界	临江	南市水厂	杨浦大桥	吴淞口	浙江路桥
α-BHC	0.20	0.31	0.23	0.15	0.18	ND	0.26	ND	ND
β-BHC	0.16	0.28	0.19	ND	0.32	ND	0.29	ND	11.28
γ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	0.22	ND	ND
δ-BHC	ND	0.09	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	2.10
4,4'-DDE	0.27	0.47	0.62	0.49	0.49	0.84	0.78	0.29	20.19
4,4'-DDD	ND	0.26	0.55	0.83	0.83	1.43	0.88	0.21	8.28
4,4'-DDT	0.41	0.37	0.55	0.71	0.71	0.83	0.50	ND	ND
七氯	0.59	0.39	0.24	0.11	0.12	0.46	0.71	ND	ND
艾氏剂	0.92	0.70	0.48	0.39	0.59	0.63	1.30	ND	ND
甲氧氯	ND	ND	0.22	2.52	1.20	1.83	9.22	ND	12.66
环氧七氯	ND	ND	ND	ND	0.58	ND	ND	ND	1.89
硫丹-I	ND	ND	ND	ND	0.35	ND	0.53	ND	7.34
硫丹-II	ND	0.19	0.41	0.22	0.25	0.59	0.62	ND	ND
硫丹硫酸盐	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28	ND	7.58
α-氯丹	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10
γ-氯丹	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.78
狄氏剂	ND	0.84	0.51	ND	0.74	ND	3.45	ND	0.41
异狄氏剂	ND	ND	ND	ND	ND	0.50	ND	ND	2.78
异狄氏剂醛	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.67
异狄氏剂酮	0.10	0.32	ND	0.73	ND	0.31	0.50	ND	ND
ΣOCPs	2.65	4.22	4.25	6.15	8.76	7.56	19.54	0.50	82.06
TOC/ %	0.71	1.40	1.03	1.40	1.39	1.52	2.00	1.28	

1) ND 为未检出或低于检出限,下同

表 2 不同地区表层沉积物中有机氯农药含量比较/ng·g⁻¹

表层沉积物来源	Σ BHCs	Σ DDTs	资料来源
Mataniko 河,所罗门群岛	140	750	[8]
Keelong 河,中国台湾	5	10	[8]
天鹅河,澳大利亚	1.2	2.1	[8]
第二松花江	2.3~48.2	20.2~56.1	[9]
珠江三角洲地区	0.14~17.04	2.6~1628.81	[10]
海河	7.8~10.8(9.3)	9.5~11.5(10.5)	[11]
钱塘江	0.7	0.1	[11]
长江南京段	0.18~1.67	0.21~4.50	[12]
黄浦江	0.14~0.77(0.45)	0.68~4.43(2.17)	本研究

2.2 有机氯农药组分分布特征及来源分析

黄浦江表层沉积物(吴淞口断面除外)中有机氯农药检出种类从 7 种到 14 种不等,检出率较高的组分有 α-BHC、4,4'-DDE、4,4'-DDD、4,4'-DDT、七氯、艾氏剂和硫丹 II,检出率均超过 70%,其中又以 DDTs 类检出率最高.从平均含量水平来看,含量较高的有机氯农药组分有 DDTs、BHCs、甲氧氯、狄氏剂、艾氏剂和硫丹-II 等.

沉积物中 DDTs 含量范围为 0.68~4.43ng/g (平均值为 2.17ng/g).DDT 及其生物降解产物 DDE 和 DDD 的含量比例可以用来推测 DDTs 的来

源.DDT 在厌氧条件下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^[13], (DDD + DDE)/DDTs 比值大于 0.5 认为来自长期风化的土壤^[13,14].图 3 为黄浦江表层沉积物中 (DDD + DDE)/DDTs 与 DDD/DDE 关系图,大部分断面沉积物中 (DDD + DDE)/DDTs > 0.5,说明 DDTs 主要来自于早期残留或是施用农药长期风化后的土壤.其中下游沉积物的 (DDD + DDE)/DDTs 比值要高于上游,说明下游沉积物中的 DDTs 降解更完全.从 DDD/DDE 的比值来看,上游 3 个断面小于 1,而在中下游大于 1,反映 DDT 在上游主要发生好氧环境

下的降解,而在中下游主要发生厌氧降解,这与沉积物的理化性质有关,有机质含量越高代表所在环境的还原性越大^[15]。

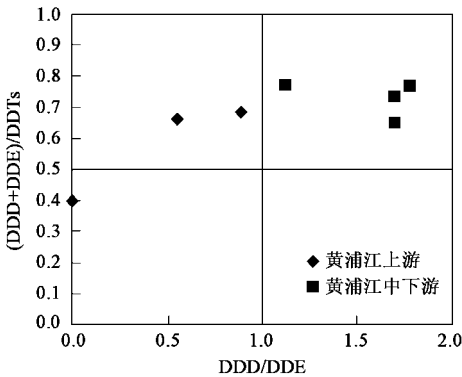


图 3 黄浦江表层沉积物中 (DDD + DDE) / DDTs 与 DDD / DDE 关系

Fig. 3 Relationship between (DDD + DDE) / DDTs and DDD / DDE in surface sediments of Huangpu River

黄浦江沉积物中的 BHCs 含量低于 DDTs,含量范围为 0.14 ~ 0.77 ng / g (平均值为 0.45 ng / g)。近期研究表明,BHCs 已成为一个世界范围内的污染问题^[16,17]。α-BHC 挥发性较强,易于进入大气发生远距离迁移;而 β-BHC 化学性质较其它异构体稳定,在环境中的残留较其它异构体要高^[18]。黄浦江沉积物中的 BHCs 以 α-BHC 和 β-BHC 为主,说明 BHCs 的来源可能与早期土壤的残留或是大气远距离输送有关。

沉积物中还检测到较高含量的狄氏剂、艾氏剂、甲氧氯和硫丹-II。艾氏剂是一种高毒性的杀虫剂,在环境中一般缓慢降解成狄氏剂。黄浦江沉积物中狄氏剂含量一般高于艾氏剂,说明目前环境中的艾氏剂主要是早期的残留。甲氧氯作为一种高效低毒的杀虫剂,目前还有一定的使用量,环境中较高含量的甲氧氯与近期使用有关。硫丹是一种广谱性杀虫杀螨剂,黄浦江沉积物中硫丹-II 含量远高于硫丹-I,说明目前环境中的硫丹主要来自于早期的残留。

2.3 沉积物中有机氯农药含量与总有机碳的相关性分析

黄浦江表层沉积物中总有机碳 (TOC) 的空间分布特征见图 2,有机氯农药总量和 TOC 的空间分布具有较好的吻合性。相关性分析结果表明(图 4),两者在 $p = 0.05$ 的置信水平上相关性显著 ($r = 0.862$),说明总有机碳是影响沉积物中有机氯农药分布的重要因素。

总有机碳代表了沉积物中的有机质含量,有机质对有机氯农药含量有着两方面的影响,一方面由于有机氯化合物具有低溶解度、高脂溶性的特性,因此具有强烈地向有机质富集的趋势,有机质通过吸附-络合对有机氯农药有着较高的富集性^[19];另一方面,有机质代表着较高含量的微生物,而微生物对有机氯农药具有一定的生物降解作用^[13]。

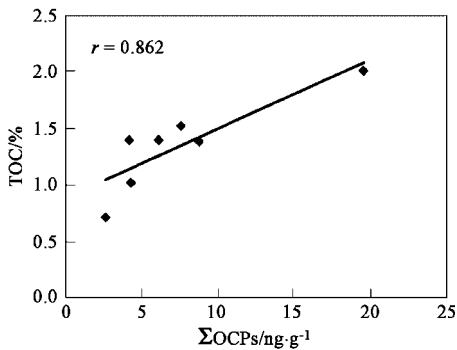


图 4 黄浦江表层沉积物中有机氯农药总量及总有机碳的相关性分析 ($n = 7$)

Fig. 4 Correlation analysis between OCPs and TOC of surface sediments in Huangpu River ($n = 7$)

2.4 生态风险评价

对于沉积物中污染物风险评价目前尚未建立统一的标准^[20]。Long 和 Kennelcutt 等通过研究北美海岸和河口沉积物污染的生态风险,提出用风险评估值来指示沉积物的风险程度^[21,22],即 ERL 值 (effects range-low,生物效应几率 < 10%) 和 ERM 值 (effect range-median,生物效应几率 > 50%)。表 3 为黄浦江沉积物中有机氯农药的生态风险初步评价结果。大部分样品的有机氯农药含量都小于 ERL 值,其中部分样品中 DDT、DDD、DDTs 和异狄氏剂含量大于 ERL 值(主要位于中游的临江和南市水厂断面),说明黄浦江中游存在较高的生态风险,认为该河段沉积物中的有机氯农药可能对生态环境造成一定的危害。需要注意的是,下游的杨浦大桥断面沉积物中甲氧氯和狄氏剂含量较高,但由于缺少相应的评价标准,未对其进行评价。

3 结论

黄浦江表层沉积物中检出有机氯农药 7 ~ 14 种,有机氯农药含量从上游到下游有升高趋势,说明工业污染及苏州河对黄浦江中下游水环境中的有机氯农药具有较大的输入贡献。当前环境中的有机氯农药主要来自于早期残留或是施用农药长期风化后

表 3 黄浦江表层沉积物中有机氯农药的生态风险评价/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Comparison of sediment quality guidelines with OCPs of sediment in Huangpu River/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

化合物	ERL	ERM	沉积物中 OCPs 含量	< ERL/ %	ERL-ERM / %	> ERM/ %
4,4'-DDE	2.2	27	0.27 ~ 1.22(0.67)	100	0	0
4,4'-DDD	2	20	ND ~ 2.17(0.87)	86	14	0
4,4'-DDT	1	7	0.37 ~ 1.04(0.63)	86	14	0
DDTs	3	46.1	0.68 ~ 4.43(2.17)	71	29	0
Endrin	0.02	45	ND ~ 0.50(0.07)	86	14	0

的土壤.总有机碳是影响沉积物中有机氯农药分布的重要因素,黄浦江中下游沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险.

参考文献:

[1] Hendy E, Peake B M. Organochlorine pesticides in a dated sediment core from Mapua, Waimea Inlet, New Zealand[J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, **32**: 751 ~ 754 .

[2] Smith A G, Gangolli S D. Organochlorine chemicals in seafood, occurrence and health concern[J]. Food Chem. Toxicol. , 2002 , **40**(6) : 767 ~ 779 .

[3] 袁旭音,王禹,陈骏,等.太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J].环境科学, 2003, **24**(1) : 121 ~ 125 .

[4] 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 a, b, γ, δ 六六六浓度[J].中国环境科学, 1998, **18**(3) : 197 ~ 201 .

[5] Hong Huasheng, Chen Weiqi, Xu Li, *et al.* Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, **39**(1 ~ 12) : 376 ~ 382 .

[6] 张祖麟,陈伟琪,哈里德,等.九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿[J].环境科学, 2001, **22**(5) : 88 ~ 92 .

[7] 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[J].环境化学, 1999, **18**(2) : 115 ~ 121 .

[8] Iawta H, Tanabe S, Aramoto M, *et al.* Persistent organochlorine residues in sediments from the Chukchi Sea, Bering Sea and Gulf of Alaska[J]. Marine Pollution Bulletin, 1994, **28**(12) : 746 ~ 753 .

[9] 刘季昂,王文华,王子健.第二松花江水体沉积物中难降解污染物的种类和含量[J].中国环境科学, 1998, **18**(6) : 518 ~ 520 .

[10] 康跃惠,盛国英,傅家谟,等.珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药的垂直分布特征[J].环境科学, 2001, **22**(1) : 81 ~ 85 .

[11] Wu Ying, Zhang Jing, Zhou Qing. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems[J]. Environmental Pollution, 1999, **105**: 143 ~ 150 .

[12] 许士奋,蒋新,冯建方,等.气相色谱法测定长江水体悬浮物和

沉积物中有机氯农药的残留量[J].环境科学学报, 2000, **20**(4) : 494 ~ 498 .

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

[14] Hong H, Xu L, Zhang L, *et al.* Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria harbors[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **31**: 229 ~ 236 .

[15] Gale P M, Reddy K R, Graetz D A. Mineralization of sediment organic matter under anoxic conditions[J]. Environ. Qual. , 1992, **21**(3) : 394 ~ 400 .

[16] Fellin P, Barrie L A, Dougherty D, *et al.* Air monitoring in the Arctic: results for selected persistent organic pollutant for 1992 [J]. Environmental and Toxicology Chemistry, 1996, **15**: 253 ~ 261 .

[17] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. Environmental Science Technology, 1999, **33**: 4373 ~ 4378 .

[18] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environmental Science Technology, 1998, **32**: 2197 ~ 2207 .

[19] Drouillard K G, Ciborowski J H, Lazar R, *et al.* Estimation of the uptake of organochlorines by the mayfly hexagenia limbata (Ephemeroptera : Ephemeridae) [J]. Great Lakes Res, 1996, **22**(1) : 26 ~ 35 .

[20] McCauley D J, De Grave G M, Linton T K. Sediment quality guidelines and assessment: over and research needs [J]. Environmental Sciences and Policy, 2000, **3**: 133 ~ 144 .

[21] Long E R, Field L J, MacDonald DD. Predicting toxicity marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environ. Toxicol. Chem. , 1998, **17**(4) : 714 ~ 727 .

[22] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, **19**(1) : 81 ~ 97 .