

南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征

李红莉^{1,2}, 李国刚³, 杨帆⁴, 高虹², 宫正宇³, 朱晨², 连军³

(1. 山东大学环境研究院, 济南 250100; 2. 山东省环境监测中心站, 济南 250013; 3. 中国环境监测总站, 北京 100029;

4. 加拿大国家水研究所, 安大略省 伯灵顿 L7R 4A6)

摘要:通过对采集于南四湖湖区的沉积物柱状样品中有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)同系物的GC-ECD定量分析测定,并结合²¹⁰Pb同位素定年分析,重建了南四湖湖区有机污染物的污染史。结果表明,样品中OCPs、HCHs、DDTs和PCBs的含量范围分别为1.64~17.9、0.66~12.5、0.24~2.99和7.84~42.8 ng·g⁻¹。柱状沉积物的沉积速率为0.330 cm·a⁻¹,平均沉积通量为0.237 g·(cm²·a)⁻¹,所采集的样品沉积时间为1899~2000年。OCPs和PCBs分别在1960和1970年左右出现浓度峰值,随后含量逐渐下降。污染物来源分析表明,HCHs来源于新的工业HCH和林丹2种工业品,HCH和DDT污染主要源于历史上的使用;PCBs主要来自于造纸漂白过程和焚烧炉排放。生态风险评价结果表明,除β-HCH、γ-HCH和艾氏剂3种污染物在14~16 cm附近、对应沉积时间为1960年左右测试数据略高于风险水平低值,其余污染物的所有数据均低于风险水平低值。整体而言,南四湖柱状沉积物中的OCPs和PCBs含量属于低生态风险水平。

关键词:有机氯农药;多氯联苯;南四湖;柱状沉积物;垂直分布

中图分类号:X524; X592 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)07-1590-05

Vertical Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediment Core from Lake Nansihu

LI Hong-li^{1,2}, LI Guo-gang³, YANG Fan⁴, GAO Hong², GONG Zheng-yu³, ZHU Chen², LIAN Jun³

(1. Environmental Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Shandong Province Environmental Monitoring Center, Jinan 250013, China; 3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China; 4. Canada National Water Research Institute, Burlington, Ontario L7R 4A6, Canada)

Abstract: The organochlorine pesticides (OCPs) and the polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment core collected from Lake Nansihu were quantificationally analyzed by GC-ECD. The pollution history of OCPs and PCBs in this area was reconstructed by analysis of the concentrations of OCPs and PCBs connected with the deposition time by ²¹⁰Pb isotope dating method. The results indicated that the concentration ranges of OCPs, HCHs, DDTs and PCBs were 1.64~17.9, 0.66~12.5, 0.24~2.99 and 7.84~42.8 ng·g⁻¹ respectively. The sediment rate and the average mass sedimentation were calculated to be 0.330 cm·a⁻¹ and 0.237 g·(cm²·a)⁻¹, and the sediment time of this core sample ranged from 1899 to 2000. OCPs and PCBs had the peak value at 1960s and 1970s. The source analysis showed HCH came from HCH products and lindane, and HCH and DDT came from historic using. The source of PCBs had been deduced to be the bleach process of paper making and incinerator emission. Except the concentration of β-HCH, γ-HCH and aldrin at 14~16 cm depth, the other concentrations of OCPs and PCBs were all less than the low ecologic risk value. The whole sediment core of Lake Nansihu belonged to the low ecologic risk level.

Key words: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; Lake Nansihu; sediment core; vertical distribution

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)和多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类对人体健康和生态系统威胁较大的有毒有机化合物,也属于目前国际上关注的持久性有机污染物。有机污染物的疏水亲脂特性使得它们在水溶液中的含量较低,水体沉积物成为难降解有机污染物的蓄积库^[1~3]。结合同位素定年,可以对有机污染物的污染史进行重建^[4~8]。

南四湖是山东省最大的多功能、水库型淡水湖泊,具有防洪、排涝、灌溉、供水、养殖、通航及旅游等多种功能,接纳了来自鲁、苏、豫、皖32县的53条河流的来水。同时,南四湖也将成为我国“南水北调”东

线工程的一个重要调蓄水库^[9]。以往对南四湖水体的水质监测数据仅局限于COD、BOD等常规指标的测定,尚未见有关OCPs和PCBs等毒害性有机污染物污染状况的报道。

本研究的目的是通过采自南四湖湖区的柱状沉积物样品,以GC-ECD定量测定样品中的OCPs和PCBs同系物含量,并采用²¹⁰Pb放射性同位素方法定年,重新构建研究区域的污染历史;同时,对污染物

收稿日期:2006-09-15; 修订日期:2006-12-06

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA641010-02)

作者简介:李红莉(1970~),女,博士研究生,高级工程师,主要研究

方向为环境监测与分析, E-mail: lihongli1225@163.com

的来源作了初步探讨，并对其可能产生的生态风险进行了评价，以期为进一步考察南四湖水体中持久性有机污染物的污染状况提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

在湖区未受扰动区域用沉积物压力采样器钻取 5 个水下沉积岩芯柱样(图 1),时间为 2002-08,其长度为 22~38 cm,每个点位均采平行样,样品采集后现场分样,以 2 cm 长度切割分样。每样均分为 2 份,一份用于沉积年龄测定,一份用于污染物测定。样品采集后冷冻(-20℃)保存至分析。

酸将样品在 70℃左右浸取. 将浸取液旋蒸至微干, 加盐酸溶解, 再加入柠檬酸铵作为掩蔽剂, 放入银片, 在 75~80℃的水浴中自发沉积 3h, 将²¹⁰Pb 的衰变子体²¹⁰Po 自发沉积在银片上. 取出银片, 用蒸馏水冲洗, 干后用 α 多道能谱仪测定²¹⁰Po 放射强度. 测量时间视样品待测核素含量而定, 一般使其超过 1 000 个计数.

1.3 分析测试条件

以 14 种有机氯农药(OCPs)和 12 种多氯联苯(PCBs)混和标样为研究的目标化合物. 其中, OCPs 包括: 六六六(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)、滴滴涕(o , p' -DDT、 p , p' -DDT、 p , p' -DDE、 p , p' -DDD)、七氯、七氯环氧化物、六氯苯、艾氏剂、狄试剂、异狄试剂, 共 14 种农药组成的混合标样; 内标物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯, 替代物为 4,4'-二氯联苯(PPS-120), 购自美国 ULTRA Scientific. PCBs 包括: 18、28、31、44、52、101、118、138、149、153、180、194, 共 12 种单体; 其内标物为 PCB30 和 ^{13}C -PCB141, 替代物为 4,4'-二氯联苯和十氯联苯, 购自美国 Cambridge 同位素实验室.

分析仪器 GC/ECD (Varian GC3800), 测试条件为: HP-5 石英毛细管色谱柱 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mmID} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 程序升温: 100°C (1 min) $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 290°C (10 min); 进样口温度: 250°C ; 检测器 (ECD) 放射源 ^{63}Ni , 温度 300°C ; 载气: 高纯氮气; 流量: $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样方式: 不分流; 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$.

1.4 质量保证和质量控制

对每个分析样品(样品、样品平行样、方法空白、加标空白、基质加标),都要添加替代物,以控制整个分析流程的回收率,监测样品的分析过程以及基质的影响,确保得到准确的分析结果.每个工作日分析前用 DDT 降解标样检查 GC 进样口是否引起 DDT 降解,降解率必须小于 5%.

2 结果与讨论

2.1 柱状沉积物样品 ^{210}Pb 同位素测年

利用²¹⁰Pb 法测定近代沉积物(近百年)的地质年龄已得到广泛应用^[11,12]. 本研究对所采集的水底沉积物柱状样, 采用过剩²¹⁰Pbex 法对其进行年龄测定, 并以稳恒初始放射性模式(CA 模式)计算柱样的测年结果, 讨论沉积物的沉积特点和沉积环境的演化趋势, 为确定污染物质随年代分布和迁移转化规律提供定年依据. 一共采集了 5 个点位(S1~S5)的柱状沉积物样品, 但仅得到前白口(S1)1 个点位的

用 ^{210}Pb 法测定沉积物年龄

1 g 样品中加入²⁰⁹Po 做示踪剂^[10], 用氢氟酸和盐酸

柱状样品测试结果,其余点位均呈现土壤层被扰动的迹象。因此,以下的测试结果均针对S1点位而言。

CIC模式采用恒量初始过剩²¹⁰Pb强度方式计算。其中,CIC1模式采用沉积物多孔深度校正方法,CIC2模式采用累积重量的深度校正方法。CRS模式采用恒量²¹⁰Pb沉降方式计算。一般情况下,CIC1模式更能反映沉积物中²¹⁰Pb沉降的历史状况^[13]。用最小二乘法作出南四湖柱状沉积物样品过剩²¹⁰Po强度对深度回归直线(半对数坐标),得出直线斜率为-0.094,通过斜率计算得沉积速率为0.330

$\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。样品的平均干密度为 $2.565 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,平均沉积通量为 $0.237 \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 。沉降速率的计算结果与其它相关研究的结果基本一致^[14,15]。沉积时间为1899~2000年,在34 cm处已达到了百年沉积年龄,从50年代开始南四湖沉积速率明显加大。

2.2 含量范围

柱状沉积物样品中有机氯农药和多氯联苯含量的检测结果见表1,测试结果为平行双样测定的平均值。从表1可以看出,OCPs总含量分布在1.64~17.9 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重,下同);HCHs和DDTs含量分别为0.66

表1 柱状沉积物中有机氯农药含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
Table 1 OCPs concentrations in sediment core/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

污染物	深度/cm						
	0~4	8~10	14~16	20~22	26~28	32~34	36~38
α -HCH	0.38	0.26	1.48	0.14	0.08	0.16	0.07
β -HCH	0.87	0.74	5.92	0.63	0.66	1.15	0.50
γ -HCH	0.31	0.18	3.22	0.10	0.05	0.33	0.08
δ -HCH	0.07	0.04	1.94	0.02	0.02	0.07	0.02
\sum HCH	1.63	1.23	12.5	0.90	0.81	1.71	0.66
p, p' -DDE	2.02	1.16	0.74	0.68	0.07	0.05	0.03
p, p' -DDD	0.50	0.37	0.02	0.76	0.12	0.08	0.07
o, p' -DDT	0.09	0.08	0.17	0.04	0.02	0.08	0.04
OCPs	p, p' -DDT	0.37	0.25	0.11	0.13	0.12	0.11
\sum DDT	2.98	1.86	1.04	1.61	0.34	0.33	0.25
六氯苯	2.27	1.80	0.80	0.74	0.63	ND ¹⁾	0.46
七氯	0.24	0.17	0.76	0.16	0.18	0.32	0.16
七氯环氧化物	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
艾氏剂	0.31	0.23	2.07	0.07	0.11	0.13	0.07
狄氏剂	0.11	0.06	0.68	0.04	0.02	0.06	0.02
异狄氏剂	0.02	ND	ND	0.03	ND	0.12	0.02
\sum OCPs	7.58	5.35	17.9	3.55	2.10	3.16	1.64
18	32.6	38.4	20.5	27.1	27.5	29.1	7.47
28+31	3.08	2.89	4.44	4.09	0.48	0.64	ND
52	ND	0.02	0.03	ND	ND	0.25	ND
44	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	ND
101	0.61	0.63	0.29	0.19	0.001	0.06	ND
PCBs	149	ND	ND	ND	ND	0.08	ND
118	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	ND
153	0.81	0.74	0.98	0.51	0.13	0.18	0.36
138	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	ND
180	ND	ND	ND	ND	ND	0.19	ND
194	0.37	0.07	0.18	0.18	ND	0.25	ND
\sum PCBs	37.4	42.8	26.4	32.1	28.1	31.2	7.84

1)ND表示未检出,下同

~ $12.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.24 \sim 2.99 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 从检测到的农药品种来看, HCHs 和 DDTs 均能检出, 其它 OCPs 检出率较高的是艾氏剂和异狄氏剂, 六氯苯和七氯检出量较小, 七氯环氧化物各深度样品均未检出. PCBs 总量的含量范围为 $7.84 \sim 42.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 从沉积物样品中检测到的 PCBs 品种来看, 以低氯代物检出量较大, PCB18 与 PCB28 + PCB31 的总检出浓度占整个 PCBs 检出浓度的比例范围为 94.5% ~ 99.6%.

2.3 有机氯农药的垂直分布特征

图 2 表示出不同深度和不同年代层位对应的有机氯农药和多氯联苯含量的变化趋势. OCPs 在 15 cm 深度附近出现 1 个浓度峰值, 此深度对应的年代为 1960 年左右, 接近表层 OCPs 呈下降趋势.

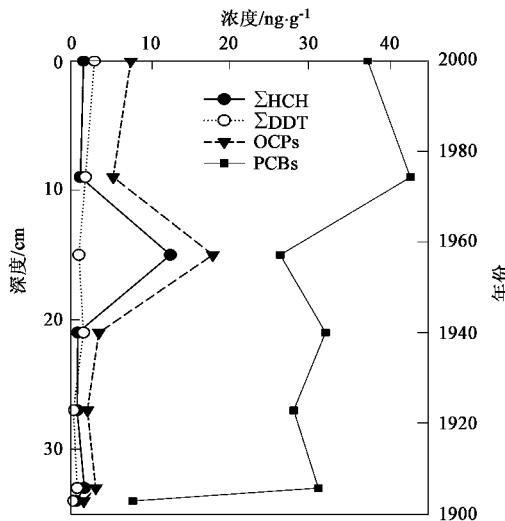


图 2 OCPs 和 PCBs 含量随深度和年代变化曲线

Fig. 2 Concentration distribution curves of OCPs and PCBs with core depth and ages

表 2 是各种 OCPs 含量的特征指数. 工业品 HCH 中, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 等异构体分别占总量的 65% ~ 70%、5% ~ 6%、13% 和 6%. 对于新的工业品 HCH, 其 α/γ 的比值在 5 ~ 5.4 之间; 对于林丹, α/γ 的比值约为 0. HCH 的各异构体在水体中的稳定性不同, 由于 β -HCH 异构体最稳定、最难降解. 因此, 高含量的 β -HCH 意味着原来的污染源. 各深度样品的 α/γ 的比值在 0.46 ~ 1.60 之间, 表明柱状沉积物中的 HCHs 来源于新的工业品 HCH 和林丹 2 种工业品. β -HCH/ \sum HCH 比值范围在 0.47 ~ 0.81 之间, 说明样品中 HCH 主要源于历史上的使用. 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^[16]. 南四湖各深度样品的 (DDE + DDD)/DDT 的比值在 0.91 ~ 11.08 之间, 显示出样品中 DDTs 类农药主要来源于以前农药污染, 这与 HCH 的判断结果一致. DDD/DDE 比值基本上随样品深度的增加而增大的趋势, 表明样品呈现在浅层沉积物主要发生好氧性生物降解, 而在深层沉积物主要发生厌氧性生物降解的特点.

表 2 有机氯农药的特征指数

Table 2 Characteristic values of OCPs

深度 /cm	$\frac{\alpha\text{-HCH}}{\gamma\text{-HCH}}$	$\frac{\beta\text{-HCH}}{\sum\text{HCH}}$	$\frac{\text{DDD}}{\text{DDE}}$	$\frac{(\text{DDE} + \text{DDD})}{\text{DDT}}$
0 ~ 4	1.23	0.53	0.25	6.81
8 ~ 10	1.44	0.6	0.32	6.12
14 ~ 16	0.46	0.47	0.03	6.91
20 ~ 22	1.40	0.70	1.12	11.08
26 ~ 28	1.60	0.81	1.71	1.46
32 ~ 34	0.48	0.67	1.60	1.08
36 ~ 38	0.88	0.76	2.33	0.91

2.4 多氯联苯的垂直分布特征

柱状样品中 PCBs 的含量是从 15 cm、对应沉积时间为 60 年代开始显著增加的. 在 9 cm 深度附近出现 1 个浓度峰值, 此深度沉积时间的年代为 1975 年左右. PCBs 浅层沉积物含量远大于深层沉积物含量, 这说明 PCBs 的污染主要是近些年引起的, 而且 PCBs 的水溶性较小, 在沉积物中的迁移作用较弱.

从 PCBs 的组成分布来看, 以三氯取代的 PCBs (PCB18、PCB28、PCB31) 占优势, 五氯、六氯和八氯取代的 PCBs (PCB101、PCB153、PCB194) 有检出. 环境中的 PCBs 主要来自 PCBs 制品 (如变压器油)、焚烧炉和有氯化氧化的工艺过程 (如造纸漂白或脱油墨工艺)^[17,18]. 一般造纸漂白过程和焚烧炉排放的 PCBs 以低氯取代物为主, 变压器油污染物中的高氯取代物较多. 南四湖柱状沉积物样品中 PCBs 同系物组分间明显的正相关性, 可表明各组分在环境中行为特征的相似及其来源的稳定性. PCBs 的主要成分 (18、28 + 31、101、153 和 194) 浓度相关显著, 结合其组成特点以及当地的工业布局, 推断南四湖柱状沉积物中的 PCBs 应主要来自于造纸漂白过程、焚烧等多种排放途径污染的综合结果.

2.5 污染物含量的生态风险评价

沉积物中的污染物质含量水平对水生生物有着十分重要的意义. 根据加拿大和美国的淡水环境沉

表 3 OCPs 和 PCBs 含量与 LEL、SEL 值比较¹⁾/ng·g⁻¹

Table 3 Comparison of OCPs and PCBs concentrations with

LEL and SEL values/ng·g⁻¹

化合物	LEL	SEL	污染物含量范围
α-HCH	6	100	0.07~1.48
β-HCH	5	210	0.50~5.92
γ-HCH	3	10	0.05~3.22
p, p'-DDE	5	190	0.03~2.02
p, p'-DDD	8	60	0.02~0.76
o, p' + p, p'-DDT	8	710	0.15~0.46
Σ DDT	7	120	0.33~2.98
六氯苯	20	240	ND~2.27
艾氏剂	2	80	0.07~2.07
狄氏剂	2	910	0.02~0.68
异狄氏剂	3	1 300	ND~0.12
PCBs	70	5 300	7.84~42.8

1) LEL 为低风险效应水平值, SEL 为高风险效应水平值(按 1% TOC 计)

积物化学品风险评价标准^[19,20], 对南四湖柱状沉积物中 OCPs 和 PCBs 潜在的生态风险水平进行了评价(表 3)。从评价结果来看, 仅有 β-HCH、γ-HCH 和艾氏剂 3 种污染物在 14~16 cm 附近、对应沉积时间为 1960 年左右的测试数据略高于风险水平低值, 但远低于风险水平高值; 其余各项污染物在各深度样品中的含量均低于风险水平低值。因此, 总体来说南四湖沉积物中 OCPs 和 PCBs 的含量属于低生态风险水平。

3 结论

(1) 南四湖柱状沉积物中 OCPs 总的浓度范围为 1.64~17.9 ng·g⁻¹, HCHs、DDTs、艾氏剂和异狄氏剂检出率较高。PCBs 总量范围为 7.84~42.8 ng·g⁻¹, 低氯代物检出率较高。OCPs 和 PCBs 分别在上世纪 60 和 70 年代左右出现浓度峰值; 同时, 污染物特征指数也表明 OCPs 和 PCBs 的污染均由历史上使用造成。

(2) 南四湖柱状沉积物中的 HCHs 主要来源于新的工业品 HCH 和林丹 2 种工业品, HCH 和 DDT 污染主要源于历史上的使用; PCBs 应主要来自于造纸漂白过程、焚烧等多种排放途径污染的综合结果。

(3) 南四湖柱状沉积物中 OCPs 和 PCBs 的含量属于低生态风险水平, 仅有 β-HCH、γ-HCH 和艾氏剂 3 种物质在 14~16 cm 附近, 对应沉积时间为 1960 年左右的测试数据略高于风险水平低值, 但远低于风险水平高值。

参考文献:

- [1] 金相灿. 沉积物中的有机污染物[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [3] 麦碧娟, 林峰, 张干, 等. 珠江三角洲沉积物中毒害有机物的污染现状及评价[J]. 环境科学研究, 2001, 16(1): 19~23.
- [4] 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.
- [5] 陈建芳, 叶新荣, 周怀阳, 等. 长江-杭州湾有机污染历史初步研究——BHC 和 DDT 的地层学记录[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3): 206~210.
- [6] Meter P C V, Callender E, Fuller C. Historical trends in organochlorine compounds in river basin identified using sediment cores from reservoirs[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 2339~2344.
- [7] 陈伟琪, 张培平, 徐立, 等. 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[J]. 海洋科学, 1996, 2: 56~60.
- [8] Latimer J S, Quinn J G. Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in urban estuary[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(2): 623~633.
- [9] 南水北调东线工程山东段水污染防治规划编制组. 南水北调东线工程山东段水污染防治规划[R]. 济南: 山东省环境保护局, 2002.
- [10] Delorme L D. The preparation of lacustrine sediment samples from cores for use in dating and paleolimnology[R]. National Water Research Institute, Burlington, Ontario, Contribution, 1991, 92~188.
- [11] Hilton J. A conceptual framework for predicting the occurrence of sediment focusing and sediment redistribution in small lakes[J]. Limnol Oceanogr, 1985, 30(6): 1131~1143.
- [12] Rowan D J, Kalf J, Rasmussen J B. Estimating the mud deposition boundary depth in lakes from wave theory[J]. Can J Fish Aquat Sci, 1992, 49: 2490~2497.
- [13] Blais J M, Kalf J. The influence of lake morphology on sediment focusing[J]. Limnol Oceanogr, 1995, 40(3): 582~588.
- [14] 张祖陆, 牛镇国, 孙庆义, 等. 南四湖底泥污染及其变化过程[J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 29~32.
- [15] 杨丽原, 沈吉, 张祖陆, 等. 近四十年来山东南四湖环境演化的元素地球化学记录[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 453~460.
- [16] 马梅, 王子健, Sodergren A. 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[J]. 环境化学, 2002, 20(3): 239~243.
- [17] Duinker J C, Bouchertall F. On the Distribution of Atmosphere Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapor Phase, Aerosols and Rain[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(1): 57~62.
- [18] 李灵军, 陈宇东, 周伟鹏, 等. 多级硅胶/氧化铝柱和 GC/MS 法测定焚烧炉固体排放物中的痕量 PCBs[J]. 环境化学, 1995, 14(4): 322~328.
- [19] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario[R]. Toronto: Standards Development Branch, Ontario Ministry of Environment and Energy, 1993. 27.
- [20] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. EPA 905/R-00/007[R]. Chicago: Great Lakes National Program Office, 2000.