闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量

张祖麟[1,2] ,洪华生[2] ,陈伟琪[2] ,王新红[2] ,林建清[2] ,余刚[1] (1 .清华大学环境科学与工程系 ,清华大学持久性有机污染物研究中心 ,北京 100084 ; 2 .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)

摘要 :利用 GC-ECD 和 GC-MSD 对 1999 年 11 月闽江口水、间隙水和沉积物中的有机氯农药进行了研究 .结果显示 ,闽江口水中有机氯农药的含量范围是 0.532 ~ 1.82μg/ L ,间隙水中有机氯农药的含量为 4.54 ~ 13.7μg/ L ,沉积物(干重 ,以下讨论到的沉积物 ,无特别说明都是干重表示) :28.79 ~ 52.07μg/ kg ;与其他河口如珠江口、九龙江口相比 ,闽江口的污染水平居中 .间隙水的污染物浓度普遍高于其上覆水的浓度 ,而沉积物中的浓度大于间隙水、表层水 ,是由于有机污染物在水体中倾向于吸附在沉积物颗粒 ,并且通过再悬浮从底层向上迁移 .对水体中有机氯农药各组分的含量及特征进行了分析 ,发现有机氯农药的主成分为 :β-HCH , DDE , Heptachlor(七氯) , Endosulfan Ⅱ(硫丹) , Methoxychlor(甲氧滴涕) . DDE 、β-HCH 、Endosulfan Ⅱ分别占 DDTs 、HCHs 和硫丹的主要部分 ;有机氯农药各组分间有正相关性 ,表明其河口有机氯农药陆源的土壤输入与相似的环境行为 ;对该河口的污染水平进行了初步的评价 , HCHs 符合国家海水水质一级标准 , DDTs 则超过该标准 .

关键词 :闽江口 ; 有机氯农药 ; 水 ; 沉积物 ; 评价
中图分类号 : X522 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2003) 01-04-0117

Contents of Organochlorine Pesticides in Water, Pore Water and Sediment in Minjiang River Estuary of China

Zhang Zulin[1,2], Hong Huasheng[2], Cheng Weiqi[2], Wang Xinhong[2], Lin Jianqing[2], Yu Gang[1] (1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Tsinghua POPs Research Center, Beijing 100084; 2. Key Lab. of Marine Environmental Science of Ministry of Education, Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: The concentrations of 18 organochlorine pesticedes in water, pore water and surface sediment from Minjiang River Estuary were analyzed by GC-ECD, and confirmed by GC-MSD. The range of organochlorine pesticides was 0.532 ~ 1.82μg/ L at water, 4.54 ~ 13.7μg/ L at pore water, and 28.79 ~ 52.07μg/ kg at sediment. Compared with the results of other estuaries and gulfs (Pearl River Estuary, Jiulong River Estuary and so on) , it showed that the pollution of organochlorines in Minjiang was some moderate. The concentration difference in surface water, middle water, bottom water, pore water and sediment, due to the higher affinity of these hydrophobic compound for sedimentary phase than to water and a potential flux of pollutants from sediment to overlying water. The predominance of β-HCH, DDE, Heptachlor, Endosulfan Ⅱ and Methoxychlor in all water, pore water and sediment were clearly observed. On average, DDE, β-HCH, Endosulfan Ⅱ occupied the most part of total DDTs, HCHs and Endosulfans respectively, indicated the fate of these parent compounds or congeners. At the same time, it was found that the positive relationship among the individual organochlorine components (HCHs, DDTs and Endosulfans) , which indicated that the similar of the source and behavior for organochlorine pesticides.

Keywords: Minjiang River Estuary; organochlorine pesticide; water; sediments; assessment

对于有机氯农药在生态环境中的分布、迁移转化以及对生态环境的影响 ,近年来国内外的研究不少 ,而闽江口有机氯农药的研究 ,以前的工作主要针对沉积物少数几种简单的化合物[1] ,本文利用 GC-ECD 和 GC-MSD 对闽江口

基金项目 :海洋环境科学教育部重点实验室开放基金与教育部重点基金联合资助
作者简介 :张祖麟(1975 ~) ,男 ,博士 ,主要研究方向为环境有机化学 .
收稿日期 :2001-12-20 ;修订日期 :2002-03-28

9 个站位的表层水、5 个站位的间隙水、以及 2 个纵剖面的表、中、底层水和 6 个站位的沉积物中的 18 种有机氯农药进行了测定,探讨了有机氯农药在水环境中的含量与各组分的分布、行为与归宿,与其他河口或海湾有机氯农药的污染水平进行了比较,并对部分有机氯农药的沾污水平作了初步的评价.

1 实验方法与设备

1999 年 11 月,采集了闽江口(如图 1) 9 个站位的表层水样、其中 2 个站位的表、中、底层水以及 6 个站位的沉积物样品.采表、中、底层水用自制采水器采得,沉积物用抓斗式采泥器采得,间隙水是沉积物样品在冷冻离心机 4 ℃的条件下以 3000r/ min 的转速获得.浑浊的水样用玻璃纤维滤膜(450 ℃灼烧 2h) 过滤.所有的水样都用固相萃取来预处理[1,2].乙酸乙酯洗脱,高纯 N_2 浓缩至 100μL 进样.而沉积物用二氯甲烷: 正己烷 = 1: 1 超声萃取,氮气浓缩后过硅胶柱净化,二氯甲烷: 正己烷为 3: 7 洗脱,高纯 N_2 浓缩至 100μL 进样.GC-ECD 进行定量分析有机氯农药,GC-MSD 定性确认.方法的回收率、检测限、相对标准偏差详见文献[2,3].

仪器设置参数: HP5890 Ⅱ气相色谱仪,ECD 检测器;色谱柱: 30m × 0.22mm × 0.25μm,HP-5 毛细管柱;初始炉温:60 ℃(稳定 1 min),进样口温度 250 ℃,检测器 B 温度 300 ℃;程序升温: 60 ℃ ~ 140 ℃, 20 ℃/ min; 140 ℃ ~ 230 ℃, 1.0 ℃/ min; 230 ℃ ~ 260 ℃, 10 ℃/ min;恒温 10 min.载气:高纯氮;进样量: HP7673 自动进样器无分流进样 1μL;运行时间 108 min;数据采集与处理使用: HP3365 化学工作站[2,3].

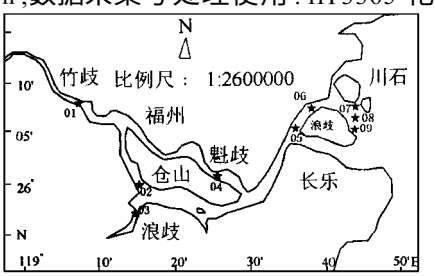

图 1 闽江口采样站位

Fig.1 Sampling Station at Minjiang River Estuary

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的含量及分布特征

闽江口表层水中总有机氯农药的含量范围(如表 1)是 0.532 ~ 1.82μg/ L,均值 0.997μg/ L (HCHs: 0.103 ~ 0.515μg/ L,均值: 0.297μg/ L; DDTs: 0.0891 ~ 0.234μg/ L,均值: 0.159μg/ L),与九龙江口(有机氯农药: 0.0513 ~ 2.48μg/ L,其中 HCHs: 0.00058 ~ 0.353μg/ L,均值 0.0718μg/ L; DDTs: 0.00016 ~ 0.0632μg/ L,均值 0.0128μg/ L)[3]、珠江口(HCHs: 0.021 ~ 0.084μg/ L,均值 0.045μg/ L; DDTs: ND ~ 0.086μg/ L,均值 0.041μg/ L)[6]、白洋淀(HCHs: 0.3μg/ L; DDTs: 0.1μg/ L)[5]以及世界其它海域如 Kingston 港(有机氯农药: 均值 19μg/ L)[6]、珠江三角洲城市水体(HCHs: 0.04 ~ 0.72μg/ L; DDTs: 0.02 ~ 0.50μg/ L)[7]、海河以及新港水体中(HCHs: 0.225 ~ 1.269μg/ L)[8]有机氯污染相比,闽江口表层水中的有机氯农药污染水平与这些海域港湾的污染水平相当.

表 1 闽江口水、间隙水和沉积物中总有机氯农药的含量

Table 1 The concentration of total organochlorine pesticide in water, pore water and sediment from Minjiang River Estuary, China

站位	河口水/ μg·L⁻¹	间隙水/ μg·L⁻¹	沉积物/ μg·kg⁻¹
01	0.532	未测定	未测定
02	1.48	5.62	31.95
03	1.82	未测定	40.05
04	0.875	8.53	52.07
05-0	0.964	5.24	28.79
05-8	0.344	未测定	未测定
05-16	0.826	未测定	未测定
06-0	0.657	13.7	33.38
06-5	0.214	未测定	未测定
06-10	0.556	未测定	未测定
07	0.99	4.54	34.52
08	0.801	未测定	未测定
09	0.857	未测定	未测定

间隙水中有机氯农药的含量为 4.54 ~ 13.7μg/ L,均值 7.52μg/ L;沉积物中有机氯农药的含量范围是 28.79 ~ 52.07μg/ kg,平均 36.79μg/ kg;间隙水中的有机氯农药的含量普

遍比表层水(0.532 ~ 1.82μg/L)、中层水(0.214 ~ 0.344μg/L)、底层水(0.556 ~ 0.826μg/L)高(如表 1),而沉积物中的(28.79 ~ 52.07μg/kg)又比所有水体中的高,这主要是由于有机污染物在水体中倾向于吸附在沉积物颗粒上;而从其中两个站位的表层水(0.657 ~ 0.964μg/L)、中层水(0.214 ~ 0.344μg/L)、底层水(0.556 ~ 0.826μg/L)的测定结果看,表层与底层水中的含量接近,而中层水的含量明显较低,怀疑与表层水的大气输入以及底层沉积物的再悬浮有关,其具体原因有待于进一步深入探讨.

2.2　有机氯农药的组分特征

对各站位的各组分含量进行分析发现:β-HCH, DDE, Heptachlor(七氯), Endosulfan Ⅱ(硫丹), Methoxychlor(甲氧滴涕)等 5 种农药均占主要部分,其测定的平均含量在表层水、间隙水和沉积物中分别均占总有机氯农药的 51.33%、51.32% 和 40.09%. 对于 HCHs(HCHs = α-HCH + β-HCH + δ-HCH + γ-HCH)各同分异构体以及 DDTs(DDTs = DDT + DDD + DDE)的各组分分析发现,β-HCH、DDE 的含量均分别占 HCHs 和 DDTs 的主要部分(表层水中 β-HCH/HCHs: 44.67%, DDE/DDTs: 63.02%;间隙水中 β-HCH/HCHs: 49.76%, DDE/DDTs: 43.95%;沉积物中 β-HCH/HCHs:44.63%, DDE/DDTs: 49.09%).主要由于 β-HCH 在 HCHs 各组分中相对难以降解,这与方玲[9]以及 Dannenberger[10]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.而 DDTs 的主成分为 DDE 其原因可能是:环境中的 DDTs 降解为 DDD 和 DDE,而 DDE 难以进一步降解所致.

对于 Endosulfan(硫丹)的 2 种同分异构体 Endosulfan Ⅱ和 Endosulfan Ⅰ,虽说在其产品中的比例是Ⅰ:Ⅱ为 2:1,由于异构体Ⅰ的稳定性不如Ⅱ,故在环境中硫丹的残留浓度往往是Ⅱ > Ⅰ[11],本研究硫丹的浓度无论在表层水、间隙水还是沉积物中,Endosulfan Ⅱ的含量都比 Endosulfan Ⅰ高,结果和 Sujatha CH 等所报道的类似[11].

2.3　有机氯农药组分间的相关性

有机氯农药组分间的相关性可以对其来源及行为进行一定的推测[12,13].本文结合同时测定的闽江口两岸土壤、植物体中有机氯农药的数据发现(如图 2),闽江口各环境介质主要有机氯组分间呈现明显的正相关性(r = 0.90 ~ 0.98),该结果说明河口水体中有机氯农药可能主要来自陆地土壤的早期使用残留,并且在环境中的行为具有一定的相似性.

2.4　水体中有机氯农药的评价

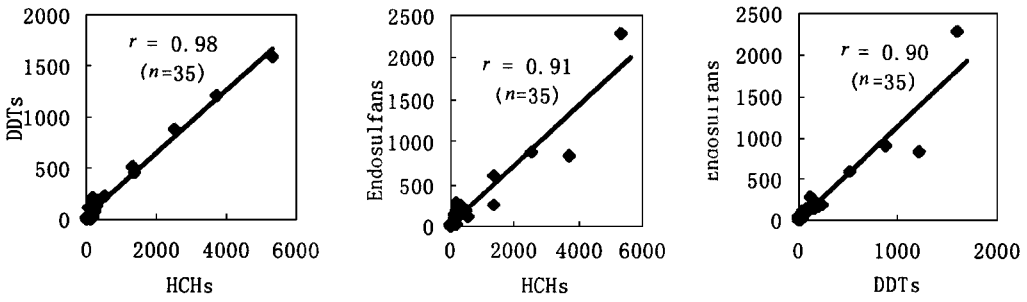

图 2　有机氯农药组分间的相关性

Fig.2　The correlation among individual components of organochlorine pesticide

根据国家海水水质标准 GB3097-1997[14],闽江口的水质在 HCHs 和 DDTs 方面,HCHs 基本符合一类水质标准(<1μg/L),而 DDTs 则大部分站位超过一类水质标准(<0.05μg/L).由于沉积物的标准尚未制定,无法对之进行评价.与其他海域、河流的沉积物中 HCHs 和 DDTs

相比较(如香港沉积物中 HCHs 含量 0.05 ~ 2.07ng/g,DDTs 含量是 2.82 ~ 8.63ng/g[15],印度 Kaveri 河沉积物中的 HCHs 与 DDTs 的含量分别为 4.35 ~ 158.4ng/g、0.69 ~ 4.85ng/g[16],珠江三角洲沉积物中 HCHs、DDTs 含量分别为 1.18 ~ 17.04ng/g 和 4.94 ~ 90.99ng/g[17]),以及厦门港表层沉积物中 HCHs 与 DDTs 的含量(ND ~ 0.14ng/g 与 ND ~ 0.06ng/g)[18],闽江口沉积物中 HCHs 和 DDTs 的污染水平(2.99 ~ 16.21ng/g 与 1.57 ~ 13.06ng/g)居中.

3 小结

(1) 闽江口表层水中总有机氯农药的含量范围是 0.532 ~ 1.82μg/L,间隙水中有机氯农药的含量为 4.54 ~ 13.7μg/L,沉积物中的为 28.79 ~ 52.07μg/kg,与其他河口、海域相比(如珠江口、九龙江口等),污染水平居中.

(2) 水、间隙水以及沉积物中有机氯农药浓度的差别(水 < 间隙水 < 沉积物),主要是由于有机氯农药倾向于吸附在沉积物颗粒上,通过再悬浮等途径污染物具有从沉积物向其上覆水迁移的趋势.

(3) 闽江口有机氯农药的组分特征:其主成分为 β-HCH、DDE、Heptachlor(七氯)、Endosulfan Ⅱ(硫丹)和 Methoxychlor(甲氧滴涕);DDE、β-HCH、Endosulfan Ⅱ 均分别占 DDTs、HCHs 和硫丹的主要部分.

(4) 闽江口水、沉积物、土壤以及植物体有机氯农药组分间的正相关性表明河口水体中该类污染物主要来源于陆地土壤的施用并且具有相似的环境行为特征.

(5) 闽江口的水质在 HCHs 方面符合国家海水一级标准,DDTs 方面则超过该标准.

致谢 本文样品的采集得到叶海辉、刘占飞、丁原红、王淑红等的帮助,在此表示衷心的感谢.

参考文献:

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

2 Zhou JL, Hong HS, Zhang ZL et al. Multiphase Distribution of Organic Micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. Water Researach, 2000, **34**(7): 2132 ~ 2150.

3 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的初步研究[J].环境科学,2001,**22**(3):88 ~ 92.

4 蔡福龙,林志锋,陈英等.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[J]. 海洋环境科学,1997,**16**(2):9 ~ 14.

5 窦薇,赵忠宪. 白洋淀水生食物链 BHC、DDT 生物浓缩分析[J]. 环境科学,1997,**9**(5):41 ~ 43.

6 Mansingh A, Wilson A. Insecticide contamination of Jamaican environment Ⅲ. Baselines studies on the status of insecticide pollution of Kingston Harbour[J]. Marine Pollution Bulletion, 1995, **30**:640 ~ 645.

7 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[J]. 环境科学学报,1996,**16**(1):59 ~ 65.

8 张智超,戴树桂,朱昌等. 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[J]. 中国环境科学,1998,**18**(3):197 ~ 201.

9 Dannenberger D. Chlorinated micropollutants in surface sediments of the Baltic Sea——investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight[J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, **32**:772 ~ 781.

10 方玲. 有机氯农药在茶叶及其环境中的残留状况与评价[J]. 福建农业大学学报,1998,**27**(2):211 ~ 215.

11 Sujatha CH, Nair SM, Chacko J. Determination and Distribution of Endosulfan and Malathion in an Indian Estuary[J]. Water Research.1999,**33**(1):109 ~ 14.

12 Iwata H, Tanabe S, Ueda K et al. Persistent organochlorine residues in Air, Water, Sediments, and Soils from the Lake Baikai Region, Russia[J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**:792 ~ 801.

13 Nhan DD, Carvalho FP, Am NM et al. Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscus from freshwater canals in the Hanoi region[J]. Environmental Pollution, 2001, **112**:311 ~ 320.

14 GB/3097-1997,海水水质标准[M].1997.

15 Zhou HY. Residues of organochlorines in sediments and Tilapia collected from inland water systems of Hong Kong[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology,1999,**36**(4):424 ~ 431.

16 Rajendran R.B. Chlorinated pesticide residues in surface sediments from the River Kaveri, South India[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B——Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 1999, **34**(2):269 ~ 288.

17 傅家谟. 珠江三角洲及澳门内港沉积物中毒害有机化合物初步研究[J].王志石主编,第一届澳门环境与城市发展研讨会科学论文集.澳门基金会出版,1999. 93 ~ 102.

18 张祖麟,洪华生,哈里德,等.厦门西港表层沉积物中有机氯化合物的污染特征及变化趋势[J]. 环境科学学报,2000,**20**(6):731 ~ 735.