太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估

袁旭音[1,3] ,王禹[2] ,陈骏[1] ,孙成[2] ,许乃政[3](1 .南京大学地球科学系表生地球化学研究所 ,成矿作用国家重点实验室 ,南京 210093 ,E- mail :netyxy @263 .net ; 2 .南京大学环境科学系 ,南京 210093 ; 3 .国土资源部南京地质矿产研究所 ,南京 210016)

摘要 :分析了太湖沉积物中的有机氯农药残留情况 ,发现 DDT 及其代谢产物 、HCH 的异构体 、艾氏剂 、狄氏剂 、六氯苯 、七氯等在几乎所有的样品中均被检出 .其中 β- HCH 、p ,p' - DDE 和六氯苯的残留水平最高 ,平均值分别达到 6 .572ng/ g 、1 .432ng/ g 和 2 .158ng/ g(干重) ,沉积物的 HCHs 含量明显高于 DDTs . 有机氯农药的主要来源为地表径流入湖 、大气沉降和工业污水排放 .数据表明太湖沉积物的 HCHs 、DDTs 比报道的中国江河沉积物高 ,但低于海湾沉积物 .根据海洋风险评估值进行对比 ,太湖沉积物中有机氯农药的生态风险较低 .

关键词 :有机氯农药 ;沉积物 ;风险评估 ;太湖
中图分类号 :X524 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2003)01-05-0121

Organochlorine Residues of Sediments in Taihu Lake and Its Risk Evaluation

Yuan Xuyin[1,3] , Wang Yu[2] , Chen Jun[1] , Sun Cheng[2] , Xu Naizheng[3](1 . Department of Earth Sciences , Nanjing University , Nanjing 210093 , China E- mail :netyxy @263 .net ; 2 . Department of Environmental Sciences , Nanjing University , Nanjing 210093 , China ; 3 . Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources , Ministry of Land and Resources , Nanjing 210016 , China)

Abstract : This study analyzed chlorinated pesticides of sediments in Taihu Lake . The DDT , DDE , DDD , HCH isomers , Aldrin , Diddrin , Hexachlorobenze , Heptachlor were measured in all samples . β- HCH 、p , p' - DDE and Hexachlorobenze had higher concentrations than others . The average values of them were 6 .572ng/ g , 1 .432ng/ g and 2 .158ng/ g , respectively . HCHs in sediments were higher than DDTs . The organochlorine residues in sediments mainly originated form the runoff , atmospherically deposition and industrial sewage . HCHs and DDTs of sediments in Taihu Lake were higher than those of sediments in Chinese rivers , but lower than those of bays reported in some papers . According to the ERL and ERM value of risk evaluation for ocean which can also be applied for lake , sediments in Taihu Lake pose a low risk to consumers of bottom feeders .

Keywords : organochlorine pesticides ; sediment ; risk evaluation ; Taihu Lake

有机氯农药为人工合成的产物 ,一般是疏水亲脂的 ,在沉积物中含量较高 ,特别是有机质高的沉积物 .它们的理化性质稳定 ,难以降解 ,在环境中容易积累 .近年来我国对河流和海岸沉积物中有机氯农药有所研究[1 ~ 4] ,但湖泊沉积物的资料较少 .太湖流域工农业发达 ,农药使用量较大 .虽然自 1983 年逐步停止了有机氯农药的使用 ,但由于它们很难降解 ,在土壤和沉积物中能长期残留 .沉积物中残留农药对底栖生物 、鱼类和飞鸟有直接的危害[5] ,也有可能再释放到水体 . 由于有机氯农药生物富集和扩大的效应显著 ,对人体也能造成很大的危害 .了解太湖沉积物中有机氯农药的含量和分布特征 ,不仅有助于评估太湖的整体环境 ,而且也为长江三角洲湖泊沉积物的有机污染物研究提供基础数据 .

1 材料与方法

1 .1 样品采集

样品于 2000 年春季和夏季采集 ,采样时考虑太湖有代表性的区域 ,主要采样点遍及太湖

基金项目 :江苏省自然科学重点基金资助课题(BK99204)
作者简介 :袁旭音(1964 ~) ,在职博士生 ,研究员 ,环境地球化学专业 .
收稿日期 :2002-03-14 ;修订日期 :2002-07-12

北部、湖心、西部、南部、东部和东太湖(图 1). 太湖北部地区有五里湖、梅梁湾、竺山湖等湖湾,在其周边乡镇密集,农业和养殖业集中,因此是采样的重点地区.样品采集后即放入冰柜冷藏室保存,以备后处理和分析.

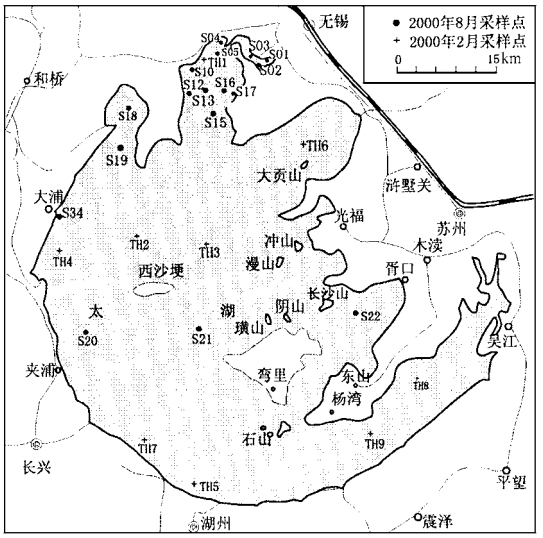


图 1 太湖沉积物采样点分布图

Fig.1 Sampling map of sediments in Taihu Lake

1.2 样品的提取和制备

样品经自然风干,碾碎过筛.称 2 份样品,每份 5g 重,分别放入 50mL 圆底烧瓶中,加入 3mL 甲醇和 20mL 正己烷混合溶剂,超声波振荡提取萃取沉积物 2 次(30min/次).合并的萃取有机相以浓硫酸和水清洗后,用 1g 无水硫酸钠去除水分,经旋转蒸发浓缩到 1mL,转移到填有 0.5g Na_2SO_4 和 1g 硅胶的 6mL 吸附管上,然后用 7mL 5%异丙醇/正己烷溶液洗脱,将收集液浓缩至 1mL,加入 150μL 壬烷,用氮气吹至 0.1mL.加入 10μL 内标(PCT + DCB:50pg·μL^{-1})于一定量沙子(约 80 目),进行回收率试验,结果表明该方法对不同化合物的回收率为 78%~104%,相对标准偏差 3%~12%,满足痕量有机化合物残留分析的要求.标准化合物样品采用德国 DR.Ehrenstorfer 公司的产品,包括 Aldrin、Dieldrin、α-Endosulfan、p,p'-DDD、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDT、α-HCH、β-HCH、γ-HCH、Heptachlor、trans-Hetpachlor、Hexachlorobenzene、Methoxychlor,纯度都在 97%以上.方法的检出限达 0.03~0.1ng·g^{-1}.

1.3 色谱分析

待测液的分析使用 HP6890 气相色谱仪,仪器的配置与使用条件为:^{63}Ni 的电子捕获检测器(ECD),色谱柱为长 30m、内径 0.32mm、固定相膜厚 0.25mm 的 HP-5 型石英毛细管柱,柱前压 50kPa,载气为高纯氮气,流速 2mL/min.柱升温程序为 60℃,保持 1min,以 15℃/min 程序升温至 140℃,再以 8℃/min 升到 280℃,恒温 5min.汽化室和检测器温度分别为 220℃和 280℃.

色质联用分析是在 Fisons-8000GC/MS 仪上进行的,由 AS8000 进样器自动进样,色谱柱为长 30m,内径 0.32mm,膜厚 0.25μm 的 DB-5 柱.

2 结果与分析

2.1 沉积物中有机氯农药的含量

沉积物样品中能检测到绝大部分有机氯农药,但不同种类农药含量差异较大.平均值最高的 β-HCH 达 6.572ng/g,其次是六氯苯 2.158ng/g、p,p'-DDE 1.432ng/g,最低的为 α-Endosulfan 0.134ng/g.分类而言,HCH 类含量最高,DDT 类中等,drin 类最低(表 1).单个样品最高值出现在六氯苯(9.69ng/g),其次为 β-HCH(9.06ng/g)、七氯(7.18ng/g).样品中有机氯农药含量的离散程度大,变异系数大多超过 60,只有 β-HCH 稍小,表明不同地点的农药的含量差异较大.

与其它地区的各个单项值对比,太湖沉积物中的 β-HCH、p,p'-DDE、Heptachlor 要高出大亚湾和香港地区一个数量级以上,与长江下游沉积物大体相当[2~4];明显低的种类有 p,p'-DDT、Aldrin 和 Methoxychlor,其它的 DDT 类和 HCH 类与大亚湾、香港地区、长江下游沉积物的含量相差不大(表 2).这些差别反映了长江三角洲与珠江三角洲农药使用的数量、种类和自然条件的不同.

2.2 有机氯农药在太湖中的分布

从有机氯农药总含量来看,高值点的样品

表 1　太湖沉积物有机氯农药的含量特征/ ng•g^{-1}

Table 1　Concentrations of organochlorine pesticides in sediments of Taihu Lake/ ng•g^{-1}

有机氯农药	最小值	最大值	平均值	变异系数/ %	检出率/ %
Aldrin(艾氏剂)	0.038	1.488	0.234	136	100
p,p'-DDD	0.17	5.48	0.822	130	100
p,p'-DDE	0.332	4.29	1.432	78	100
o,p'-DDT	0.10	1.79	0.352	102	100
p,p'-DDT(滴滴涕类)	0.16	2.26	0.665	84	100
Dieldrin(狄氏剂)	ND	0.248	0.143	65	91.7
α-Endosulfan(硫丹)	ND	0.48	0.134	90	70.8
α-HCH(六六六类)	0.20	3.49	0.857	88	100
β-HCH	1.55	9.06	6.572	22	100
γ-HCH	0.08	3.50	0.493	185	100
Heptachlor(七氯)	0.09	7.18	1.085	168	100
trans-Heptachlor	0.045	0.883	0.204	100	100
Hexachlorobenzene(六氯苯)	0.06	9.69	2.158	112	100
Methoxychlor(甲氧基 DDT)	ND	1.06	0.326	83	75

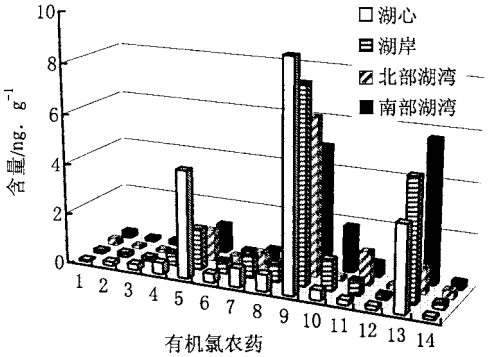
表 2　不同地区表层沉积物有机氯农药的含量对比/ ng•g^{-1}

Table 2　Organochlorine pesticide concentrations of surficial sediments in Taihu Lake and other areas/ ng•g^{-1}

有机氯农药	太湖	广东大亚湾	香港地区	长江下游
Aldrin	0.23	1.08	0.80	
Dieldrin	0.14	0.04	—	
p,p'-DDD	0.82	0.12	1.51	1.68
p,p'-DDE	1.43	0.07	0.38	2.64
o,p'-DDT	0.35	—	—	0.31
p,p'-DDT	0.66	2.52	2.86	2.39
α-HCH	0.86	0.38	1.26	0.67
β-HCH	6.57	0.09	0.51	1.75
γ-HCH	0.49	0.75	1.54	0.20
α-Endopsulfan	0.13	0.07	—	
Heptachlor	1.09	0.06	—	
Methoxychlor	0.29	7.92	—	
资料来源	本文	Zhou 等, 2000	Richardson 等,1999	许士奋等,2000

比较分散,在太湖各个地段包括湖心都有高值样,不似营养元素、重金属那样主要分布北部湖湾和村镇集中地沿岸[6],沉积物有机氯农药总量最低为 9.22ng/ g,最高为 27.35ng/ g,平均值为 15.44ng/ g.从北太湖主要采样区来看,高值样都在河流入湖口,并且在河流的延伸方向呈带状分布.它与农田地表径流排入河流有关,说明有机氯农药是牢固地吸附在沉积物中的.随着距河口的距离增加,既有降低的趋势(19.03→17.09→16.06ng/ g),也有波动的现象(9.35→11.32→10.15ng/ g),一般特点是大河口沉积物有机氯农药总量高,小河口沉积物总量低,如南部小梅口河口,北部的太滆运河口,梁溪运河口的沉积物有机氯总量均比其他采样点的沉积物高.

从图 2 可以看出,β-HCH、六氯苯和 p、p'-DDE 要比其他有机氯农药高得多,但在地理分布上,似乎没有明显的特点规律,不同农药残留物的含量高低不一.在 4 个柱状样品的分析中,DDTs、HCHs 和六氯苯大都能检测到,而艾氏剂、狄氏剂、七氯则多数未检出.在检出的残留农药中,自表层向下部,含量并未明显下降,甚至下部样品含量高于上部样品,这一方面是太湖沉积物易被扰动,另一方面则是残留农药的渗透[5].



1. Aldrin　2. Dieldrin　3. α-Endosulfan　4. p,p'-DDD　5. p,p'-DDE　6. o,p'-DDT　7. p,p'-DDT　8. α-HCH　9. β-HCH　10. γ-HCH　11. Heptachlor　12. trans-Heptachlor　13. Hexachlorobenzene　14. Methoxychlor

(湖心、湖岸、北部湖湾和南部湖湾的值是根据样品的地理分布统计的,取算术平均值)

图 2　太湖沉积物中有机氯农药的分布特征

Fig.2　Distribution of organochlorine pesticides in Taihu Lake

3　讨论

样品的测定结果表明,14 种有机氯化合物中有 11 种在所有样品中均检出,其它 3 种农药也有较高的检出率,表明在太湖沉积物中有机氯农药的残留是很普遍的.在这些有机氯农药

中,DDT、六六六、狄氏剂的半衰期相近[7],但 β-六六六含量最高,狄氏剂最低,显然与使用量多少有关.经过多年的降解,DDT 系列农药大部分已转变为较为稳定的 p,p'-DDE,因此 p,p'-DDE 的含量较高.它在该地区的夜鹭体内含量也最高,并且明显得到富集[8],艾氏剂和狄氏剂的含量都比较低,因而没有在夜鹭卵中检测到.HCH 类农药含量在沉积物中普遍比其它的有机氯农药高出一个数量级,而且与其它地区相比,太湖沉积物的 HCH 含量也较高,表明它们曾经是主要使用的农药,或者禁药期稍晚.

p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 都是 DDT 的代谢产物,根据前人研究[9],DDT 在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化为 DDD,在喜氧条件下转化为 DDE.太湖沉积物的 DDD/DDTs 为 0.08~0.50,平均 0.23;DDE/DDTs 为 0.20~0.73,平均 0.44,DDD/DDE 值多数小于 1,说明沉积物中多发生有氧性生物降解.此外,样品的(DDD+DDE)/DDTs 比值多数大于 0.5,显示沉积物中 DDTs 农药主要来自地表土壤[10].

表 3 不同地区表层沉积物总 DDTs 和总 HCHs 的含量对比/ng·g^{-1}

Table 3 Comparison of total DDTs and total HCHs in surficial sediments/ng·g^{-1}

地 区	Total-DDTs	Total-HCHs	资料来源
太湖	3.27	11.19	本文
维多利亚港	10.20	0.58	Hong 等,1999
厦门西港	42.80	0.45	Hong 等,1999
大连湾	21.75	21.25	Hong 等,1999
珠江河口	2.84	0.68	Hong 等,1999
长江	0.20	0.6	Wu 等,1999
黄河	—	3.0	Wu 等,1999
广东大亚湾	2.70	1.45	Zhou 等,2000
加拿大 Yukon 湖泊	1.31	0.59	Rawn 等,2001
北极圈湖泊	0.05-4	0.04-3	Cleemann 等,2000

值得注意的是,太湖湖湾沉积物的有机质含量高[11],但有机氯农药含量却比湖心沿岸低,这可能与微生物的降解作用有关,因为微生物具有比高等生物更强的各种化学作用能力[12].湖湾是有机物集中场所,其微生物要比湖心多许多,对有机氯农药的降解起着重要的作用.(DDD+DDE)/DDTs 的比值较高表明了微生物降解程度高.

太湖周围分布大片农田,耕作频繁,有机氯农药曾经作为主要的杀虫剂和除草剂.附近有近百余条入湖河道,因此土壤中残留农药的入湖通道非常多.沉积物中有机氯农药的另一个来源是大气沉降[13],而且可能是残留农药的重要来源.因为湖中心样品与湖边缘样品在含量上并没有明显降低,甚至还略高,它们仅用地表径流输入来解释是不全面的,只有大气沉降符合这样的特点.太湖鼋头渚一带大气中的六六六农药总量可达 1.28μg/m^3[5],说明太湖大气中农药有一定的残留.工业废水的排放也是有机氯农药的来源之一,据 1987 年的统计,太湖沿岸的污染工业企业有 118 家,总污水排放量达 3382.61 万 t[14],这些污水能直接进入太湖.虽然硫丹(Endosulfan)在土壤中残留的半衰期不到 100d[5],但在大部分样品中均有检出,可能说明它有多种来源.而且太湖沉积物的 DDTs、HCHs、六氯苯不仅残留于表面沉积物,表层之下仍有一定的含量,即使局部疏浚也不能完全改变有机氯农药的残留含量.就这一点看,目前使用的农药虽然降解时间短,但由于使用量大,在沉积物中仍会有一定的残留量.

太湖沉积物的 HCHs、DDTs 比报道的中国江河的沉积物明显高[1],但低于厦门、澳门、香港等地海湾[15],与人口稀少的加拿大、北极地区的湖泊沉积物比,DDTs 略高,HCHs 则要高出一个数量级[16,17](表 3),表明太湖流域有机氯农药使用和排放量较大.

4 生态风险评价

沉积物污染标准的确定和风险评估是很困难的,主要是污染物种类较多,生物效应有差异.这方面国外做了许多工作,但尚未建立统一的标准[18]. Long 等研究了北美海岸、河口沉积物的有机污染物后,积累了大量的数据,确定了风险评估值.用风险评估低值 ERL(effects range-low,生物效应几率 <10%)和风险评估中值 ERM(effects range-median,生物效应几率 >50%)来指示沉积物的风险程度[19,20]. Ingersoll 等应用于淡水沉积物的污染风险评估,吻合程

度较好[21].他们主要根据一种虾类(amphipod)的生物毒性反应来确定标准,一般而言,当所有含量小于 ERL,毒性风险小于 25 %;当至少一个项目高于 ERM,则毒性风险大于 75 %[19].表 4 所列的数据显示没有样品的值大于 ERM,而且大部分都小于 ERL,其中 DDD 仅 1 个样高于 ERL,表明太湖沉积物中农药总体的生态风险较低.

表 4　太湖沉积物有机氯农药的生态风险评价1)/ ng·g^{-1}

Table 4　Comparison of sediment quality guidelines with chlorinated pesticides of sediment in Taihu Lake/ ng·g^{-1}

化合物	ERL	ERM	沉积物中农药浓度	< ERL 的比例/ %	ERL ~ ERM/ %	> ERM 的比例/ %
DDT	1	7	0.29 ~ 3.51	71	29	0
DDD	2	20	0.17 ~ 5.48	96	4	0
DDE	2.2	27	0.33 ~ 4.29	79	21	0
DDTs	1.58	46.1	0.97 ~ 12.66	41	59	0
HCHs	NG	NG	6.08 ~ 12.18			

1) NG 为未见数据

5　结论

太湖沉积物中残留有机氯农药的检出率很高,不同种类的有机氯农药含量差别较大.太湖流域六六六类农药的使用量很大,残留量也多.有机氯农药主要通过 3 个途径进入太湖沉积物,一是农田土壤侵蚀,二是大气沉降,三是工业废水排放.虽然沉积物的毒性风险不大,但生物对有毒有机物的积累和放大作用是非常明显的.目前农田有机氯农药的使用虽已停止,还应采取一定的措施净化排放的工业废水,防止它们在环境中继续积累.

参考文献:

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

2　Zhou J L, Maskaoui K, Qiu W et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. Environmental Pollution, 2001, **113**:373 ~ 384.

3　Richardson B J, Zhang G J. Chlorinated hydrocarbon contaminants in Hong Kong surficial sediments. Wat. Res., 1999, **33**: 913 ~ 923.

4　许士奋,蒋新,冯建昉等.气相色谱法测定长江水体悬浮物和沉积物有机氯农药的残留量.环境科学学报,2000, **20**(4):494 ~ 498.

5　林玉锁,龚瑞忠,朱忠林.农药与生态环境保护.北京:化学工业出版社,2000.60 ~ 80.

6　太湖流域管理局,南京地理与湖泊研究所.太湖生态环境地图集.北京:科学出版社,2000.31 ~ 48.

7　王晓蓉.环境化学.南京:南京大学出版社,1997.244 ~ 260.

8　龚钟明,董元华,安琼等.无锡鼋头渚夜鹭卵中有机氯农药残留及其环境意义.环境科学,2001, **22**(2):110 ~ 113.

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

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. 环境科学,2001, **22**(1):81 ~ 85.

11　孙顺才,黄漪平.太湖.北京:海洋出版社,1993.219 ~ 244.

12　隋桂荣.太湖表层沉积物中 OM、TN、TP 的现状和评价.湖泊科学,1996, **8**(4):319 ~ 324.

13　Glubala C P, Landers D H, Monetti M et al. The rates of accumulation and chronologies of atmospherically-derived pollutants in Arctic Alaska USA. Sci. Total Environ., 1995, **161/162**:347 ~ 361.

14　黄漪平主编.太湖水环境及其污染控制.北京:科学出版社,2001.187 ~ 206.

15　H HONG, W CHEN, L XU et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl river estuary. Marine Pollution Bulletin, 1999, **39**: 376 ~ 382.

16　Cleemann M, Riget F, Paulsen G B et al. Organochlorines in Greenland lake sediments and landlocked Arctic char (Salvelinus alpinus). The Science of the Total Environment, 2000, **245**:173 ~ 185.

17　Rawn D F K, Lackhart W L, Wilkinson P et al. Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: influence of local sources and watershed characteristics. Sci Total Environ., 2001, **280**:17 ~ 37.

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

19　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. Environmental Management, 1995, **19**(1):81 ~ 97.

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

21　Ingersoll C G. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. J. Great Lakes Res., 1996, **22**:602 ~ 623.