

松嫩平原西部农田径流中有机氯农药的分布特征

闫百兴^{1,2}, 汤洁², 何岩³ (1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012, E-mail: yanbx@mail.neigae.ac.cn; 2. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026, E-mail: yanbx8@163.com; 3. 中国科学院, 北京 100864)

摘要: 松嫩平原西部水田回归水、旱田地表径流中 BHC、DDT 主要异构体或代谢物的可溶态、颗粒吸附态的分析表明, 回归水中 BHC、DDT 的含量均较低, BHC 以 β -BHC 为主, 占 73.5% ~ 99.5%, 呈 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ 规律; DDT 中仅检出 p, p' -DDT. BHC (β -BHC 除外)、DDT 以溶解态为主, 悬浮颗粒物的粒径大小是影响回归水中农药含量的重要因素; 悬浮物中 DDT 的生态风险很低, 而 BHC 有潜在的生态风险.

关键词: 农田径流; BHC; DDT; 松嫩平原西部

中图分类号: X592, X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-05-0082

Distribution Characteristics of Metabolites of BHC and Derivatives of DDT from the Agricultural Runoff in the Western Songnen Plain

Yan Baixing^{1,2}, Tang Jie², He Yan³ (1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China E-mail: yanbx@mail.neigae.ac.cn; 2. College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China E-mail: yanbx8@163.com; 3. Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: Through analyzing the contents of metabolites of BHC and derivatives of DDT in the runoff from paddy and corn land in the Western Songnen Plain, it was found that the contents of BHC and DDT were very lower and β -BHC, which accounted for 73.5% ~ 99.5% of the contents of BHC, was the main metabolite of BHC in the runoff. Among the derivatives of DDT, only p, p' -DDT was detected out. Moreover, dissolved form was the dominant species of metabolites and derivatives, but the particles size was one of the important factors which affect on the contents of BHC and DDT in runoff. The ecological risk of DDT in suspended substance of runoff from farmland was lower and BHC had potential risk in the region.

Keywords: agricultural runoff; hexachlorocyclohexane (BHC); dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT); the Western Songnen Plain

农业非点源是造成湖泊富营养化、河流水质污染的重要污染源. 以往, 对化肥施用引起的 N、P 非点源输出研究较多, 对除草剂、杀虫剂的研究相对薄弱^[1]. 我国受农药污染的农田已达 1600 万 hm^2 , 主要农产品的农药残留超标率达 20%^[2]; 有机氯农药自 1983 年已在我国禁用, 但在许多食品中仍有较高的检出率, 土壤和水体中的检出率则更高. 因此, 农药对水体和生态系统的非点源污染不容忽视. 20 世纪 90 年代以来, 对农药的径流输移研究明显增加^[3,4], 但多集中在可溶态上, 对颗粒吸附态的研究很少^[5]. 本文把可溶态与颗粒吸附态结合起来进行研究, 以期揭示 BHC 和 DDT 在径流输移过

程中的规律性.

1 研究方法

1.1 研究区选择

松嫩平原西部包括吉林省西部、黑龙江省西南部和内蒙古东部的少部分地区, 是我国重要的商品粮生产基地. 耕地以旱地为主, 水田近年来发展很快. 耕作方式不同, 农药的施用方式、施用量及用水量等均不同, 导致农田非点源污染物的输出规律不同. 对旱田来说, 农药施用

基金项目: 国家自然科学基金项目(40271096); 中国科学院重点项目(KZ952-J1-067); 吉林大学博士后专项基金项目.

作者简介: 闫百兴(1965~), 男, 博士后, 副研究员, 主要从事水资源及其环境效应方向的研究工作.

收稿日期: 2002-05-29; 修订日期: 2002-10-08

水平相对较低,多为播种前一次施用,其污染物通过降雨径流输出;而水田多分期施用,喷药量较大,其污染物输出受灌溉排水和地表径流双重控制.为此选择典型旱田、水田试验区分别进行研究.旱地试验区选择农安县西部的房身沟流域,该流域属波罗泡闭流区的一部分,垦殖指数在 0.90 以上,以种植玉米为主,是典型的旱作农业流域.流域面积 85 km^2 ,其中耕地占 90.4%,林地占 1.6%,河滩地占 1.2%,居民地占 6.8%.流域地形起伏不大,为缓岗地形,土壤为黑钙土.水田选择集中连片的前郭灌区和龙王灌区.

1.2 样品采集与分析

地表径流、农田回归水分别在河、溪或渠的主流采集,采样时间为 1999 ~ 2000 年的生长季.水样采集后立即用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 的混合纤维素脂微孔滤膜 (cellulose acetate membranes) 抽滤定量水样,盛装于聚乙烯稀样瓶中,滤膜用两层滤纸包裹后放入滤膜夹保存.有机氯农药 BHC 的 4 种同分异构体、DDT 的 4 种衍生物及五氯硝基苯 (PCNB) 采用气相色谱法测定,即水样经石油醚萃取、 H_2SO_4 净化、浓缩后用带电子捕获检测器 (^{63}Ni) 的气相色谱仪 (HP 5890 GC) 测定,实验用色谱柱为 OV-1701 石英毛细柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$),根据标准谱图中的保留时间进行定性,外标法峰高定量,标准液的峰高和样品的相差不超过 20%,以噪声的 3 倍作为仪器的检出限,检出限分别为 $0.003\mu\text{g/L}$ (α -BHC)、 $0.010\mu\text{g/L}$ (β -BHC)、 $0.002\mu\text{g/L}$ (δ -BHC、 γ -BHC、DDT 各代谢物)、 $0.001\mu\text{g/L}$ (PCNB).样品分析时的回收率为 95% ~ 98%,相对标准偏差在 5% ~ 6%.

2 结果与讨论

2.1 农田回归水中有机氯农药的残留水平

松嫩平原西部农田排水中 BHC 和 DDT 含量 (表 1) 均较低,其范围值分别为 $0.28 \sim 3.59\mu\text{g/L}$ 和 $0.002 \sim 0.046\mu\text{g/L}$,BHC 高于 DDT 2 个数量级,但均未超过“地表水环境质量标准”、“生活饮用水卫生标准”及“渔业水质标准”,这与该区有机氯农药的施用历史及施用水

平有关.该区稻田主要集中在嫩江、松花江、洮儿河沿岸的前郭、农安、洮南等地,除前郭灌区开发历史相对较长外,大部分地区的稻田则是近 20 年开发的,是禁止施用有机氯农药以后开垦的,原来多为低洼易涝地;加之本区历史上旱田农药施用水平低,土壤中残留量少,所以来自于农田回归水中农药的含量低.但与白洋淀水中含量^[6]相比,松嫩平原西部水田回归水中 BHC 较高,而 DDT 偏低,一是本区历史上 DDT 施用水平低,二是没有工业废水排放或污水灌溉. BHC 较高可能与上游长白山林区仍在施用林丹有关.回归水中 BHC 与海河河口和天津新港港湾水^[7]相比,也略微偏高,这可能是松嫩平原西部回归水直接采自毛渠或排水干支渠,而后者可能由于潮汐、波浪的作用,使由河流带入的污染物得以稀释造成的,同时碱性环境也有利于 BHC 的降解.

从毛渠、支渠、干渠水样的结果可以看出:农田回归水经过不断稀释及悬浮物沉降,BHC 呈逐级降低的趋势.松花江 (前扶大桥断面) BHC 较高是由于松花江流域工农业相对发达,过去有机氯农药的施用相对较多,土壤中残留多,而且其上游及附近有吉林、长春、松原等城市,化工、造纸企业多,类型全,其废水排放量大,废水中含有的有机氯化合物降解后可能有 BHC 的成份,而且造纸厂纸品防虫也曾使用过 BHC;另外,长白山林区目前仍在使用的林丹防治森林虫害,因此造成河库沉积物中残留高,如松花江吉林市江段沉积物中 HCH、DDT 含量^[8]明显较高. DDT 是化工废水中的主要污染物,而有机氯农药残留既有可能来源于农田,又可能来源于农药制造行业 (BHC、DDT 是生产其它农药的原料).松花江吉林市上游断面沉积物中的有机氯农药残留较高可能与其上游农业区农药的施用及农田径流、回归水的冲洗作用有关.吉林市断面沉积物中的有机氯农药与厦门西港 ($45.1\mu\text{g/kg}$)、闽江口 ($16.34\mu\text{g/kg}$)、香港维多利亚港 ($11.98\mu\text{g/kg}$)、大连湾 ($21.75\mu\text{g/kg}$)、锦州湾 ($23.88\mu\text{g/kg}$)、珠江澳门河口 ($21.24\mu\text{g/kg}$) 近岸表层沉积物中 DDT 的含量^[9]接近,但

表 1 松嫩平原西部农田回归水、径流水中 BHC、DDT、PCNB 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

类 型	水田排 水毛沟	旱 田 径流水	水田排 水支渠	水田排 水干渠	松花江前扶 大桥断面	标 准
α -BHC	0.0186	ND	0.0106	0.0143	0.0151	
β -BHC	3.5700	2.7300	0.2590	0.4260	1.6600	
γ -BHC	ND	ND	0.0083	0.0086	0.0060	0.019 ¹⁾ , 20 ²⁾
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	
BHC _s	3.5886	2.7300	0.2779	0.4489	1.6811	5 ^{1,2)}
p,p'-DDT	ND	ND	ND	0.0456	ND	
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	
DDT _s	ND	ND	ND	0.0456	ND	1 ^{1,2,3)}
PCNB	ND	ND	0.0048	ND	ND	

ND 表示未检出 1) 为“地表水环境质量标准”GHZBI-1999 2) 为“生活饮用水卫生标准”GB5749-85 3) 为“渔业水质标准”GB1607-89

BHC 明显高于珠江澳门河口(1.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$)表层沉积物^[10]。

松嫩平原西部农田回归水中五氯硝基苯的残留量很低,除一个样品检出值为 4.78 ng/L 外,其余均未检出,这是因为五氯硝基苯不是主要的有机氯农药(低毒杀菌剂),主要用于防治小麦黑穗病,历史上其在该区域的施用量极少,加之其水溶性差(水溶解度仅 0.44 $\mu\text{g}/\text{L}$)、田间残留半衰期较短(21 d)、蒸汽压大 1.46×10^{-2} Pa)、土壤吸附常数较大(500 L/kg)^[11],所以其少量的残留物大多被土壤吸附,回归水中含量很低,基本不存在对水生生态系统的影响或残留问题。

2.2 回归水中有机氯农药异构体或代谢物的类型

松嫩平原西部农田回归水中残留的 BHC 异构体中,以 β -BHC 为主,可占 BHC 总量的 73.5%~99.5%,其它异构体含量较低,呈 $\beta>\alpha>\gamma>\delta$ 规律;DDT 中仅检出 p,p'-DDT。与白洋淀水中残留的 BHC 异构体含量($\alpha>\gamma>\delta>\beta$)相比, β -BHC 含量明显较高,这可能与两地气候、土壤、耕作措施、施药品种与历史等有关。松嫩平原西部农田回归水 SS 中 β -BHC 含量(1.72~17.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$)比吉林市江段沉积物中含量(0.6~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)高、比松花江松原江段(22.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$)低。可见,松嫩平原西部农田回归

水中 BHC 对松花江下游水质是有影响的,松花江中残留的 BHC 除来自吉林市及其以上流域工业废水和农田径流、回归水外,下游沿岸水田回归水也是重要的来源。

BHC 的 4 种异构体均为可疑致癌物,在生物组织内可富集,已被列入 USEPA 确定的 129 种优先污染物名单。我国已累计施用了 490 万 t,其中 α -BHC 是工业品 BHC 中含量最高的成分(67%~70%)、其次分别为 γ (13%~15%)、 β (5%~6%)、 δ (6%)^[12]。松嫩平原西部农田回归水中 BHC 的 4 种异构体的含量顺序除 β -BHC 明显上升外,其余与工业品中的含量序列一致,说明农田回归水及其悬浮物中的 BHC 成分与当地施用农药中 BHC 有一定的相关性, β -BHC 出现异常是因为其在环境中相对滞留时间较长,且大量的 α -BHC 可以转化成 β -BHC,说明农药从农田向地表水迁移过程中可能会发生构象的变化。

DDT 农药施用后,在环境中微生物作用下由 p,p'-DDT、o,p'-DDT 向 p,p'-DDE(好氧环境)、p,p'-DDD(厌氧环境)转化^[13],DDD/DDE 比值小于 1,表明以好氧生物降解为主,DDT 残留以 p,p'-DDE 为主。松花江吉林市江段沉积物中 DDT 代谢产物的含量表明好氧生物降解占优势,这与其沉积环境为还原条件矛盾,说明 DDT 主要来源于其上游流域的地表径流。p,p'-

DDT 是 DDT 的主要成分,其存在表明新近有 DDT 的输入,松嫩平原西部水田回归水个别样品中仍检出 p,p' -DDT,表明该区目前仍存在 DDT 农药零星施用现象.这与美国的研究结果相似,美国 90 年代仍在一些鱼体中检出 p,p' -DDT,推断可能与中美洲(至今仍在施用 DDT)施用的 DDT 经大气输移有关.

2.3 回归水中有有机氯农药的形态分布

除 β -BHC 外,松嫩平原西部农田回归水中 BHC、DDT 以溶解态为主,BHC 各异构体的可

溶态占 74 %以上,DDT 各衍生物的可溶态占 57 %以上(见表 2),这主要是因为农田回归水中悬浮物含量较低(24 ~ 52 mg/L),虽然悬浮物中 BHC、DDT 浓度较高,但因水中悬浮物含量少,使得水中 BHC 及 DDT 总量低,从而导致水中 BHC、DDT 主要以可溶态存在.因 β -BHC 含量比其它异构体高 1 ~ 2 个数量级,回归水中大部分仍以可溶态为主,个别地点可溶态含量较少,可能因水力条件、氧化还原条件及酸碱条件不同造成其在回归水各相间的转化.

表 2 松嫩平原西部农田回归水悬浮物中 BHC、DDT 含量¹⁾

Table 2 Contents of metabolites of BHC, derivatives of DDT in suspended substance of agricultural runoff in the Western Songnen Plain

类 型	水田排水毛沟		旱田地表径流		水田排水支渠		水田排水干渠		松花江	
	悬浮态	悬浮物	悬浮态	悬浮物	悬浮态	悬浮物	悬浮态	悬浮物	悬浮态	悬浮物
	$/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
α -BHC	0.0186	0.3558	ND	ND	0.0009	0.0205	0.0143	0.5370	0.0059	0.1149
β -BHC	0.0900	1.7218	0.4100	17.0833	0.2114	4.8221	0.1470	5.5201	1.1350	22.1118
γ -BHC	ND	ND	ND	ND	0.0008	0.0182	0.0013	0.0488	0.0060	0.1169
δ -BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BHC _s	0.1086	2.0777	0.4100	17.0833	0.2131	4.8609	0.1626	6.1059	1.1469	22.3437
p,p' -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0194	0.7285	ND	ND
o,p' -DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p' -DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p' -DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT _s	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0194	0.7285	ND	ND
PCNB	ND	ND	ND	ND	0.0048	0.1090	ND	ND	ND	ND

1) ND 表示未检出;水中 SS 含量依次为 52.27、24.00、43.84、26.63、51.33 mg/L.

农田回归水和径流中的悬浮物主要来自于土壤表面颗粒物,而且颗粒越细其对农药的吸附越强,悬浮物的粒径多小于 240 目(0.063 mm),与土壤颗粒的粒级分布相比,悬浮物中细粒比例明显较高,因此悬浮物中 BHC、DDT 含量应比土壤中高.从分析结果看,水田回归水悬浮物中 BHC 的含量在 2.08 ~ 6.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而旱田径流中高达 17.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$,这主要是因为有机氯农药 BHC、DDT 为杀虫剂,水田中主要是草害,使用最多的是除草剂,所以该区旱田,特别是果木、经济作物及蔬菜田 BHC、DDT 施用量比水田多,造成旱田土壤残留高,因而旱田径流悬浮物中 BHC 含量高.松花江悬浮物中 BHC 的含量高达 22.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$,但仍比吉林市江段沉积物中低,这可能是工业废水和农田回归水共同造成的.过去由工业废水和农业径流

携带的 BHC、DDT 随悬浮物沉入底泥,在水力条件改变和人为扰动(如挖沙、水工建筑建设、航道整治等)时沉积物可发生再悬浮,其中吸附的污染物会缓慢释放进入水相;而且土壤中残留的 BHC、DDT 也会随农田地表径流和回归水输入河流,而采样地点位于第二松花江下游,故其结果是各种影响因素综合作用造成的.

松嫩平原西部农田径流、回归水悬浮物中 BHC、DDT 的浓度明显低于杭州湾悬浮颗粒物中 BHC(51.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、DDT(47.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的浓度^[14],这除了两地农田中农药的残留水平有明显差异外,悬浮颗粒物粒径大小也是影响农药含量的因素.农田径流和回归水因采自田边,水中悬浮物颗粒较大,它们在进入地表水之前,较大的颗粒将在渠系及河湖中沉积,而杭州湾淡水来自新安江,其上建有大型水库,水中大量的

悬浮物沉入库低,水库泄水中悬浮物较少,粒径也较小,且受海潮影响,水中悬浮物以细颗粒为主,而细颗粒物易吸附高含量的 BHC 和 DDT,所以在渤海、珠江口、长江口等水域均发现沉积物中 DDT、BHC 的含量并不随离岸远近而变化,而主要取决于粒度^[15].

2.4 生态风险评价

松嫩平原西部水田回归水中悬浮物的最终归宿多为河流、湖沼沉积物,所以利用加拿大安大略省沉积物质量标准(见表3)对悬浮物中 BHC、DDT 的生态风险性进行了评价.可见,松嫩平原西部水田回归水悬浮物中 DDT 含量尚未超过该标准的最低影响值,即水田回归水中 DDT 随悬浮物的沉积不会对生物,特别是底泥中的底栖生物产生影响,其生态风险很低.而部分样品中的 β -BHC 已超过或接近该标准的最低影响值,说明 BHC 有潜在的生态风险.

表 3 沉积物风险评价标准/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3	Criterion of sediment for risk assessment/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
污染物	最低影响值	严重影响值
DDT	7	12 000
DDD	8	6 000
DDE	5	19 000
α -BHC	6	10 000
β -BHC	5	21 000
BHC _s	3	12 000

3 结论

- (1) 松嫩平原西部农田排水中 BHC(0.28 ~ 3.59 $\mu\text{g}/\text{L}$) 和 DDT(0.002 ~ 0.046 $\mu\text{g}/\text{L}$) 含量均较低,均未超过“地表水环境质量标准”和“生活饮用水卫生标准”;农田回归水输出过程中,经过不断稀释及悬浮物沉降,BHC 含量呈逐级降低的趋势.
- (2) 松嫩平原西部农田回归水中,BHC 以 β -BHC 为主,占 73.5 % ~ 99.5 %,呈 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ 规律;DDT 中仅检出 p,p' -DDT,五氯硝基苯的检出率及残留量均很低.DDT 的主要成分 p,p' -DDT 的检出表明研究区新近仍存在 DDT 的零星施用现象.
- (3) 除 β -BHC 外,松嫩平原西部农田回归

- 水中 BHC 和 DDT 以溶解态为主,BHC 各异构体的可溶态占 74 % 以上,DDT 各衍生物的可溶态占 57 % 以上;水田回归水悬浮物中 BHC 含量(2.08 ~ 6.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 明显低于旱田径流(17.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$);悬浮颗粒物粒径大小也是影响农田回归水中农药残留的重要因素.
- (4) 生态风险评价表明,松嫩平原西部水田回归水中 DDT 随悬浮物的沉积不会对生物,特别是底泥中的底栖生物产生影响,其生态风险很低,而 BHC 存在潜在的生态风险.
- 参考文献:
- 1 贺维生,傅伯杰,陈利顶.非点源污染的管理及控制.环境科学,1998,19(5):87 ~ 91.
 - 2 夏家淇.土壤环境质量标准详解.北京:中国环境科学出版社,1996.53.
 - 3 Ng H Y F, Clegg S B. Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watersheds: the importance of runoff components. Sci. Total Environ.,1997,(193):215 ~ 228.
 - 4 Huber A,Bach M,Freck H G. Modeling pesticide losses with surface runoff in Germany. Sci. Total Environ.,1998,(223):177 ~ 191.
 - 5 Ahuja L R. Modeling soluble chemical transfer to runoff with impact as a diffusion process. Soil Sci. Soc. Am. J.,1990,(54):312 ~ 321.
 - 6 窦微,赵忠宪.白洋淀水体、底泥及鲤鱼体内 DDT、BHC 污染状况研究.环境科学学报,1998,18(3):308 ~ 312.
 - 7 张智超等.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.
 - 8 刘季昂等.第二松花江水体沉积物中难降解污染物的种类和含量.中国环境科学,1998,18(6):518 ~ 520.
 - 9 袁东星,杨东宁,陈猛等.厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布.环境科学学报,2001,21(1):107 ~ 112.
 - 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 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,2000.5 ~ 21.
 - 12 Falconer R L et al. Enantioselective breakdown of α -Hexachlorocyclohexane in a small Arctic lake and its watershed. Environ. Sci. Technol.,1995,29(5):1297 ~ 1302.
 - 13 朱杏冬,王凯雄.洪水对河流底泥有机污染物分布的影响.农业环境与发展,1999,16(3):22 ~ 25.
 - 14 陈建芬等.长江口-杭州湾有机污染历史初步研究——BHC 与 DDT 的地层学记录.中国环境科学,1999,19(3):206 ~ 210.
 - 15 叶新荣,杨和福等.长江口及毗邻海域水体中 PCBs、BHC 和 DDT.海洋环境科学,1999,10(4):52 ~ 56.