

闽江干流沿岸土壤及河口沉积柱中有机氯农药分布特征

张家泉, 祁士华*, 邢新丽, 谭凌智, 张俊鹏, 胡英, 宋琪

(中国地质大学(武汉)环境学院, 教育部生物地质与环境地质重点实验室, 武汉 430074)

摘要:沿闽江干流沿岸采集 19 个表层土壤样品及 1 个河口沉积物柱样, 采用气相色谱(GC-ECD)内标法分析其有机氯农药(OCPs)的含量, 揭示了研究区土壤及河口沉积柱中有机氯农药的残留水平、分布及来源。结果表明, 干流沿岸土壤中总的 OCPs 含量(干重) 范围为 $4.31 \sim 877.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $74.13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 且闽江干流沿岸土壤及河口沉积物中滴滴涕(DDTs)的含量明显高于六六六(HCHs)。检出的 HCHs 含量分布范围为 $1.32 \sim 24.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $7.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, DDTs 含量分布范围为 $1.67 \sim 876.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $66.64 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。受传统农业用地及农药化工企业分布的影响, 闽江干流下游土壤中 OCPs 的含量分布呈非均一性。沉积柱样中 HCHs 和 DDTs 的含量分别为 $0.34 \sim 11.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.12 \sim 31.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过来源分析, 表明该地区近年来 DDTs 仍有输入, 这可能与 DDT 的替代品-三氯杀螨醇的使用有关。闽江干流沿岸土壤及河口沉积柱中有机氯农药的含量分布基本反映了闽江干流沿岸地区有机氯农药生产使用的历史和现状。

关键词: 闽江干流; 闽江口; 土壤; 沉积物柱样; 有机氯农药; 分布特征

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0673-07

Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Bank Soil Samples and Estuarial Sediment Core of the Minjiang River, Southeast China

ZHANG Jia-quan, QI Shi-hua, XING Xin-li, TAN Ling-zhi, ZHANG Jun-peng, HU Ying, SONG Qi

(Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Ministry of Education, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The 19 soil samples and one sediment core were collected from near the banks and in estuary of the Minjiang River. The concentrations of OCPs in the samples were determined by GC-ECD with the internal standard method. The results showed that the concentrations of OCPs, HCHs, DDTs in soils near the banks of Minjiang were in the ranges of $4.31 \sim 877.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (with a mean $74.13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), $1.32 \sim 24.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($7.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), $1.67 \sim 876.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($66.64 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), respectively. Through the study of the vertical distribution characteristics of OCPs in the area, the pollution history of OCPs in the Minjiang estuary was discussed. The concentrations of HCHs and DDTs in the core ranged from $0.34 \sim 11.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.12 \sim 31.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The results also showed that the soils and cores in the area have polluted lightly by DDTs, but not been polluted by HCHs. Upper section of the sediment core, *o,p'*-DDT was the main composition, which indicated that new DDTs may be still used recently in the Minjiang area. The vertical changes of OCPs reflected basically their production and application history in banks of Minjiang River, Fujian Province.

Key words: Minjiang River; Minjiang Estuary; soil; sediment core; organochlorine pesticides(OCPs); distribution

有机氯农药(OCPs)作为持久性有机污染物(POPs)是目前公认的环境优先控制污染物^[1], 具有持久性强、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 以及能够在大气环境中长距离迁移等特性, 其中滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)是有机氯农药的代表性污染物。土壤是全球 POPs 重要的储存库, 土壤中 POPs 含量常用来解释历史残留的二次释放和大气沉降^[2], 全球大约 90% 的 POPs 存在土壤中, 那些不易降解、易吸附的半挥发性化合物可以在土壤中存储几年或几十年^[3]; 同时土壤又是一个开放体系, 它在不断地与大气、水体进行着物质交换。因此, 对土壤中有机氯农药污染的分析与防治已引起研究者

的关注。同时, 河口及近海沉积物是陆源污染物迁移、转化的归宿地与积蓄库, 通过有机污染物在沉积柱状样的垂向变化, 结合高精度的定年可反映出有机污染的历史^[4,5]。

闽江是福建省第一大河, 闽江干流及其河口地区地处我国福建省福州市, 该地区人口稠密, 工业企

收稿日期: 2010-03-24; 修订日期: 2010-09-04

基金项目: 国家地质调查协作项目(2004044014, GZTR20080105-01); 国家自然科学基金项目(40473034)

作者简介: 张家泉(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境有机污染化学, E-mail: jiaquanzh@cug.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

业众多,特别是分布了很多化工、农药和制药等企业,由于有机氯农药的大量生产和长期使用,导致该地区 OCPs 的污染相当严重。目前,针对福建省闽江口有机氯农药的污染状况,20 世纪 90 年代以来曾作过一些调查和研究^[6,7],但对闽江干流沿岸土壤中有机氯农药的分布特征及研究闽江河口沉积柱中有机氯农药污染沉积历史的综合研究还鲜见报道。本研究通过对闽江干流沿岸土壤样及闽江口沉积柱状沉积物样中有机氯农药的分析,探讨研究区土壤及河口沉积柱中有机氯农药的残留水平、分布及来源,以期为该地区有机氯农药的污染风险评价及防治提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2009 年 3 月采集从闽江福州段到入海口处的沿岸 19 个点位 (GPS 定位) 的农田土壤样品 (0 ~ 20 cm)。于 2004 年 8 月,使用静压沉积物柱采样器 (KC Kajak Sediment Core Sampler),在闽江口外侧东南 (119°31.362'E; 26°04.020'N) 采集沉积柱样。沉积物柱状样设点及采集综合考虑海洋洋流及闽江入海口水流动力条件及其纵向分布的扰动影响,在水动力条件稳定区域,采集样品。采样深度为 37 cm,样品采集后立即以 1.0 cm 为单位切片依次分割。样品点位图,如图 1 所示。所采集样品均于聚乙烯密实袋中冷冻 (-4 °C) 保存。

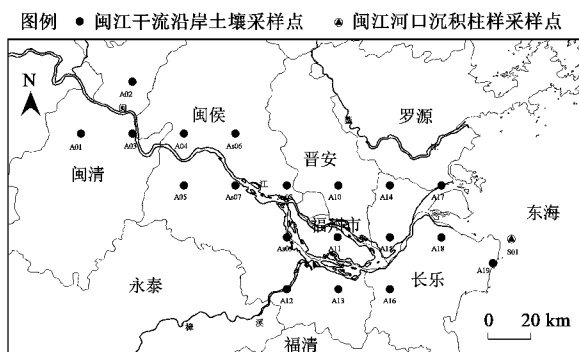


图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Sampling sites location

1.2 试剂和材料

所用有机溶剂 C_6H_{14} 和 CH_2Cl_2 均为色谱纯;无水 Na_2SO_4 为分析纯,在 450 °C 的马弗炉中焙烧 3 h,干燥备用。硅胶、 Al_2O_3 (100 ~ 200 目) 为层析用,经抽提后,硅胶在 180 °C、 Al_2O_3 在 240 °C 分别活化 12 h,待冷至室温时再加入其重量的 3% 的去离子水去

活化,平衡后储于干燥器中备用。

有机氯农药标准物质: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 共 8 种化合物组成的混合标样,购自美国 Accustandard 公司。有机氯农药定量分析所用内标化合物为五氯硝基苯 (PCNB);回收率指示物为四氯间二甲苯 (TeMX) 和十氯联苯 (PCB209)。所有的玻璃器皿均用重铬酸钾洗液浸泡后,再依次用自来水、蒸馏水冲洗干净,烘干待用。滤纸及脱脂棉在使用前均用 CH_2Cl_2 经索氏提取器抽提。

1.3 样品处理

冷冻的土壤样在室温下自然风干后,取 10 g 用滤纸包样,加入回收率指示物,用 CH_2Cl_2 溶剂 120 mL 在索氏提取器中抽提 24 h,并用活化的铜片脱硫。抽提器水浴温度控制在 49 °C,冷却循环水温度控制在 8 ~ 11 °C,回流速度控制在 1 次/h。提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 2 mL,加入 1 mL 的 C_6H_{14} 后,注入到硅胶/ Al_2O_3 层析柱净化。层析柱为干法装柱 (1 cm 内径),由下至上装入 6 cm 的硅胶及 3 cm 的 Al_2O_3 。浓缩液过柱后用 25 mL 的 C_6H_{14}/CH_2Cl_2 (3:2, 体积比) 混合液淋洗柱体。过柱后的液体再继续浓缩至 0.5 mL,然后转移至 2 mL 的细胞瓶中,用柔和的 N_2 吹至 0.2 mL,加入 4 μ L 内标物放入冰箱中待测。沉积物样品在室温下自然风干后,分成 2 份,一份同前述土壤样品方法分析其 OCPs 含量,另一份则用于定年。

1.4 气相色谱仪分析

有机氯农药定量分析在气相色谱仪 (HP6890 型, Agilen Technologies Co. USA) 上进行,色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m);载气为高纯 N_2 ,进样口温度 290 °C,检测器温度 300 °C;升温程序为:100 °C 保持 1 min,以 4 °C/min 升至 200 °C,2 °C/min 升至 230 °C,再以 8 °C/min 升至 280 °C,保持 15 min。待测样品以不分流进样 2 μ L,内标法定量。

1.5 沉积物的定年

以 ^{210}Pb 法稳恒初始放射性模式 (CA Model) 测定采集的柱状样品的沉积年龄,实验由中国科学院广州地球化学研究所水同位素和铀系实验室完成。

1.6 质量保证与质量控制 (QA/QC)

所有样品的分析测试均实行三级质量保证和质量控制,即用回收率指示物、空白样、平行样控制样品预处理的质量。同时参考了 USEPA 8080a 方法,进行 QA/QC 控制。按本方法回收率指示物的回收

范围为 69.7% ~ 102.2% ,所有样品均经过回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 闽江干流沿岸土壤中有机氯农药的含量分布

闽江干流沿岸土壤中有机氯农药的含量和统计结果见表 1. 土壤中 HCHs、DDTs 的检出率高达 100% ,其异构体或衍生物也不同程度被检出,检出率在 94.7% ~ 100% 之间. 结果表明有机氯农药普遍残留在研究区域的土壤中. 总的 OCPs 含量(干重) 范围为 4.31 ~ 877.80 ng·g⁻¹ ,平均值为 74.13

ng·g⁻¹ ,含量水平变幅较大,但大部分土样的 OCPs 均低于平均值以下. 该地区土壤中有机氯农药残留以 DDTs 占优势,这与国内外相关报道相符合,即认为一般农田土壤中 DDTs 的残留量高于 HCHs 的残留量^[11]. 检出的 HCHs 含量分布范围为 1.32 ~ 24.01 ng·g⁻¹ ,平均值为 7.50 ng·g⁻¹ ;低于上海城区,天津农业区,海河干流及河口地区及南京的土壤样品^[8~11] ,与英国土壤中含量相当^[12]. 检出的 DDTs 含量分布范围为 1.67 ~ 876.49 ng·g⁻¹ ,平均值为 66.64 ng·g⁻¹ ,低于南京^[10] ,高于海河干流及河口地区土壤,上海城区及德国中部农业土壤^[13].

表 1 闽江干流沿岸土壤中有机氯农药的含量¹⁾ /ng·g⁻¹
Table 1 Concentrations of OCPs in soils along the banks of the Minjiang River/ng·g⁻¹

点号	土壤中 HCH 及其异构体和 DDT 及其代谢产物的含量										
	α-HCH	β-HCH	δ-HCH	γ-HCH	ΣHCHs	o,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	ΣDDTs	ΣOCPs
A01	3.71	10.13	3.27	2.77	19.88	1.72	6.70	1.06	3.85	13.32	33.20
A02	0.83	0.80	0.73	1.13	3.49	1.25	2.61	1.07	1.42	6.36	9.85
A03	1.45	N. D.	1.51	1.65	4.61	2.40	0.56	0.49	1.76	5.21	9.82
A04	0.39	0.21	0.37	0.52	1.50	2.05	2.51	0.22	0.12	4.90	6.40
A05	0.88	1.53	0.43	4.84	7.67	N. D.	0.93	0.38	0.67	1.98	9.65
A06	0.67	1.23	0.40	0.96	3.26	2.78	3.21	0.64	1.26	7.89	11.15
A07	0.71	0.22	0.54	1.00	2.46	3.90	3.45	1.23	1.01	9.59	12.05
A08	0.47	1.06	0.45	0.67	2.64	0.17	0.75	0.19	0.56	1.67	4.31
A09	0.34	0.39	0.28	0.35	1.36	1.72	0.26	0.01	1.10	3.09	4.44
A10	1.85	10.22	0.97	0.95	13.99	3.65	1.08	0.01	N. D.	4.74	18.73
A11	1.92	0.76	0.71	1.98	5.37	51.71	35.05	8.57	59.48	154.81	160.18
A12	1.85	19.50	0.98	1.68	24.01	1.96	11.69	8.48	3.12	25.24	49.25
A13	0.87	2.05	0.47	0.72	4.10	3.28	5.94	1.60	7.97	18.79	22.89
A14	2.37	5.14	0.80	0.81	9.12	1.88	4.34	1.62	1.77	9.61	18.73
A15	0.36	0.10	0.26	0.59	1.32	76.50	20.10	33.28	746.61	876.49	877.80
A16	1.08	9.06	0.83	1.03	12.01	0.04	1.84	1.75	0.90	4.52	16.53
A17	5.61	7.26	1.57	5.21	19.65	4.35	17.36	42.28	15.49	79.49	99.13
A18	0.87	0.25	0.43	0.73	2.29	3.68	3.02	1.16	1.88	9.74	12.02
A19	0.52	1.83	0.46	0.92	3.73	3.50	10.45	0.94	13.76	28.65	32.38
平均值	1.41	3.78	0.81	1.50	7.50	8.77	6.94	5.52	45.41	66.64	74.13
最小值	0.34	0.10	0.28	0.35	1.32	0.04	0.26	0.01	0.12	1.67	4.31
最大值	5.61	19.50	3.27	4.84	24.01	76.50	35.05	42.28	746.61	876.49	877.80
检出率/%	100	94.7	100	100	100	94.7	100	100	94.7	100	100

1) N. D. 表示未检出

2.2 闽江干流沿岸土壤中 OCPs 分布特征

由表 1 可以发现,HCHs 含量分布呈现出非均一性的特点. 含量最高点为 A12 采样点,采样点 A01、A10、A16 和 A17 号均在 10 ng·g⁻¹ 以上,除 A01 外,这些点位均位于福州市郊区,从现场调查情况来看,这些地方是福州市的主要蔬菜供应区,可见,长期的蔬菜种植是导致这些点位土壤中 HCHs 高含量的主要原因. 该地区土壤中 A10、A12、A16 的 HCHs 主要以 β-HCH 为主,而它来自于 HCHs 的长期生物降解,因而该地区的 HCHs 部分来自历史上的输入

积累的可能性较大. 许多报道表明在土壤环境中^[14~19] ,通过长时间的迁移和转化,相对于其它异构体土壤中 β-HCH 的含量最高. A01、A17 中 4 种 HCH 异构体含量均较高,该点位附近存在近期使用 HCH 的可能. DDTs 含量分布也呈现出非均一性的特点,最高点位于福州市区 A11、A15 含量超过 150 ng·g⁻¹ ,经现场与资料调查,高含量可能与该点位附近分布有农药化工企业有关. 通过对该研究区域不同点位 DDTs 含量分布的比较可知,闽江干流下游及河口地区土壤中 DDTs 含量明显高于其它区域,

DDTs 的 4 种代谢物的最大值范围为 35.05 ~ 746.61 ng·g⁻¹,4 种代谢物平均含量为 p,p' -DDT > o,p' -DDT > $p'p$ -DDD > $p'p$ -DDE(见表 1),而且 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 的平均含量之和约占残留量的 75.9%,说明该地区土壤仍有 DDTs 部分使用. 部分点位(A03、A04、A06、A07、A09、A10、A18)的 o,p' -DDT > p,p' -DDT,这些点位土壤中 DDT 的输入被认为可能与使用 DDT 的替代产品——三氯杀螨醇的使用有关. 文献表明,我国在 20 世纪 80 年代禁止 p,p' -DDT 的生产和使用后,曾长期使用含 o,p' -DDT 高达 20% 的三氯杀螨醇^[15]. 除 A15、A17 点外, p,p' -DDE > p,p' -DDD,说明该地区 DDT 的代谢以氧化条件为主.

2.3 河口沉积柱中有机氯农药的含量分布

闽江口沉积柱中有机氯农药的测定结果见表 2,HCHs (含 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH) 的含

量在 0.34 ~ 11.72 ng·g⁻¹ 之间,平均值为 2.59 ng·g⁻¹. DDTs (含 p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT) 的含量在 1.12 ~ 31.04 ng·g⁻¹ 之间,平均值 8.20 ng·g⁻¹;据报道^[11],世界海洋近岸沉积物中 DDTs 含量多在 <0.1 ~ 44 ng·g⁻¹ 范围内,严重污染海区可高达 1 893 ng·g⁻¹. 该柱样各层段的 DDTs 含量均在近岸沉积物的一般范围内,且除个别点外,都处于低值区,因此只受到 DDTs 的轻度污染. 从表 2 可知,DDTs 的含量远高于 HCHs,这可能与它们的物化性质有关. DDTs 比 HCHs 有更强的亲脂憎水性,且 DDT 分子量较高、体积较大、溶解度低,因此更易被沉积物所吸附^[12]. 此外,HCH 具有较大的蒸汽压,因而具有更强的从土相向气相迁移的能力,使得土壤中 HCHs 普遍低于 DDTs^[16],本研究对闽江干流沿岸土壤的考察进一步证实此观点. 这些均造成沉积柱中 DDTs 的含量要比 HCHs 的高.

表 2 闽江口沉积柱有机氯农药含量¹⁾

Table 2 Contents of organochlorine pesticides in sediments core of the Minjiang estuary

深度/cm	α -HCH	β -HCH	δ -HCH	γ -HCH	Σ HCHs	o,p' -DDT	p,p' -DDD	p,p' -DDT	p,p' -DDE	Σ DDTs
1	0.10	0.11	0.10	0.03	0.34	1.56	0.09	0.06	0.00	1.70
2	0.12	0.13	0.10	0.20	0.55	1.70	0.08	0.11	0.00	1.89
3	0.53	0.68	2.00	0.13	3.33	10.58	0.48	0.61	0.02	11.69
4	0.33	0.42	0.36	0.28	1.40	6.78	0.36	0.56	0.02	7.71
5	0.47	0.55	0.40	0.69	2.11	5.40	0.27	0.25	0.03	5.95
6	0.87	1.03	0.41	1.30	3.61	11.24	0.18	0.37	0.03	11.82
7	0.40	0.47	0.15	0.64	1.66	6.02	0.12	0.18	0.01	6.33
8	0.13	0.10	0.09	0.17	0.50	1.06	0.03	0.02	0.00	1.12
9	1.08	0.50	0.25	1.23	3.07	10.00	0.17	1.12	0.01	11.29
10	1.41	1.18	0.43	1.99	5.00	9.82	0.24	0.25	0.02	10.33
11	1.16	1.18	0.34	1.72	4.40	10.94	0.37	0.27	0.01	11.60
12	1.06	1.12	0.50	1.50	4.17	9.74	0.20	0.17	0.01	10.13
13	0.05	1.28	0.48	2.25	4.06	7.29	0.37	0.29	0.01	7.96
14	0.91	0.87	0.39	0.61	2.78	6.58	0.34	0.24	0.04	7.20
15	1.15	1.11	0.41	1.80	4.48	11.49	0.30	0.26	0.01	12.07
16	0.30	0.28	0.10	0.46	1.14	3.49	0.05	0.15	0.01	3.70
17	0.33	1.03	0.10	0.46	1.93	6.21	0.15	0.01	0.01	6.38
18	0.53	0.65	0.28	1.06	2.51	7.64	0.19	0.14	0.02	7.99
19	0.37	0.36	0.15	0.59	1.47	2.75	0.24	0.11	0.01	3.11
20	0.04	0.62	0.35	0.97	1.99	5.50	0.18	0.24	2.48	8.39
21	0.06	0.89	0.48	1.73	3.16	0.41	0.22	0.31	3.14	4.08
22	0.54	0.56	0.18	0.84	2.12	4.19	0.26	0.32	1.82	6.59
23	0.94	0.92	0.35	1.42	3.63	6.81	0.34	0.71	0.01	7.87
24	1.05	1.14	0.35	1.30	3.83	12.90	0.41	1.27	0.01	14.59
25	0.99	0.85	0.32	0.07	2.23	8.27	0.41	0.21	0.01	8.90
26	1.12	0.02	0.40	0.10	1.64	0.36	10.96	0.26	0.00	11.58
27	1.53	0.03	0.40	0.08	2.04	0.15	12.23	0.01	0.01	12.39
28	1.74	0.02	0.49	0.08	2.32	0.01	8.71	0.17	0.01	8.89
29	1.55	0.01	1.14	0.09	2.79	0.11	11.31	0.16	0.00	11.59
30	4.81	4.21	2.65	0.06	11.72	0.24	29.63	1.14	0.03	31.04
31	0.47	0.00	0.20	0.04	0.72	0.04	3.12	0.11	0.00	3.27
32	1.38	0.01	0.75	0.11	2.25	0.05	9.86	0.49	0.03	10.42
33	0.80	0.01	0.49	0.11	1.40	0.02	5.48	0.86	0.01	6.38
34	0.64	0.58	0.40	0.06	1.68	0.06	4.76	0.00	0.01	4.83
35	0.63	0.81	0.32	0.11	1.87	0.00	6.94	0.49	0.02	7.45
36	0.26	0.40	0.11	0.07	0.84	0.01	2.27	0.02	0.00	2.29
37	0.36	0.00	0.15	0.64	1.16	2.58	0.08	0.22	0.01	2.89

1) 沉积柱样品中 OCPs 的单位(以干重计)为 ng·g⁻¹

2.4 沉积柱中 OCPs 的分布特征

HCHs 不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率,在微生物平衡生长阶段,脱氯速度的顺序为 γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > β -HCH. α -HCH/ γ -HCH 在指示 HCHs 的环境地球化学行为方面有重要意义,由于 γ -HCH 相对 α -HCH 更容易降解,且在一定的条件下, γ -HCH 可向 α -HCH 发生异构转化. 因此,在降解过程中, α -HCH/ γ -HCH 会越来越高. 六六六中 $\omega(\alpha\text{-HCH})/\omega(\gamma\text{-HCH})$ 约为 4~7,大于或小于该范围则说明有林丹的使用^[14,17],由图 2 可知,该沉积柱以 α -HCH 和 γ -HCH 为主,且 $\omega(\alpha\text{-HCH})/\omega(\gamma\text{-HCH})$ 的比值大部分在 1 以内,远远小于 4,故沉积柱中 HCHs 主要来源于林丹. 此外, β -HCH 含量相对稳定,这与其化学性质较其他异构体稳定有关^[18,19].

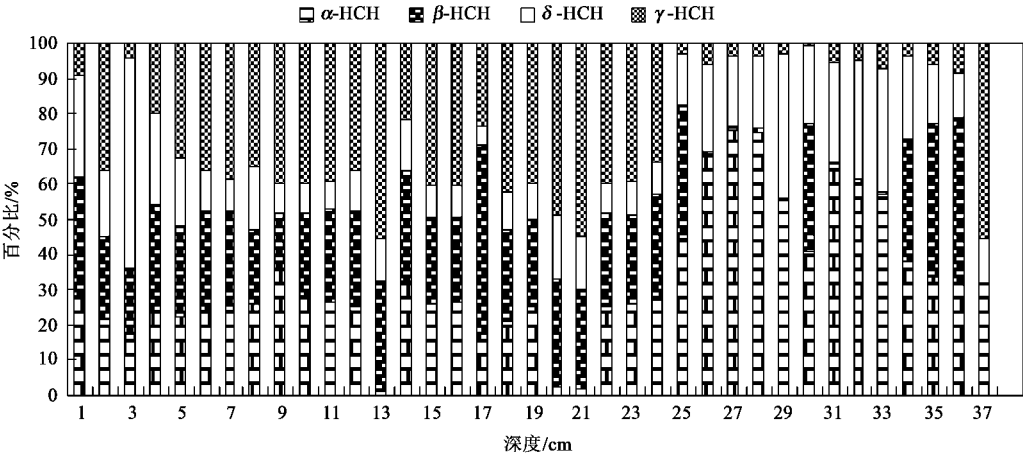


图2 闽江口沉积柱 HCHs 垂直含量柱状百分比

Fig. 2 Vertical content percentage of HCHs in sediments core of the Minjiang estuary

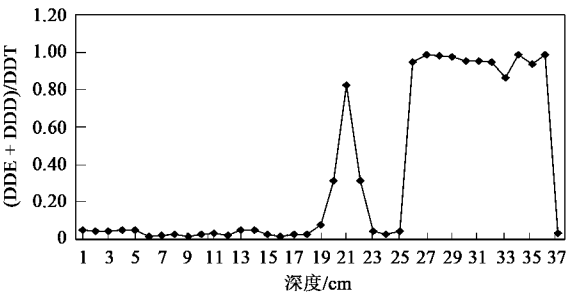


图3 闽江口沉积柱 DDTs 降解率垂直分布

Fig. 3 Degradation rate of the vertical distribution of DDTs in sediments core of the Minjiang estuary

2.5 沉积柱中有机氯农药的垂直分布特征

研究表明,有机氯农药的生产量、使用量、土地的开发利用及洪水都可能对柱状样品中的有机氯农

沉积柱中 DDTs 的含量范围为 0.03 ~ 46.94 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,30cm 处出现明显污染峰,与 OCPs 相一致. DDT 在微生物的作用下,厌氧条件下可降解转化为 DDD,好氧条件下转化为 DDE^[20]. 由图 3 可知,闽江口沉积物中 $(\text{DDD} + \text{DDE})/\text{DDTs}$ 的比值在垂直方向上波幅较大,无明显变化趋势. 在 21 cm 和 26 ~ 36 cm 处 DDTs 的降解转化率 >50%,且从所得数据发现,除 20 ~ 22 cm 处为 DDE 大于 DDD 外,沉积柱中各层段 DDD 一般要大于 DDE,表明在样品中所发生的多为厌氧性生物降解,沉积环境主要是还原条件,这和国外近期研究认为现代沉积物中 DDT 主要是还原沉积环境观点一致^[21]. 此外沉积柱 1 ~ 17 cm 处 $(\text{DDD} + \text{DDE})/\text{DDTs}$ 比值均为 0.1 左右,说明近期有明显 DDTs 的输入,或存在不利于其降解的环境条件.

药的含量造成影响^[22,23]. 它主要是通过沿岸排水、河口径流和大气传输等途径进入海洋水体中^[24]. 沉积柱中的 OCPs、HCHs 及 DDTs 含量的增长及高峰段基本都反映出在相应的时段中有较多的有机氯农药输入. 除表层富集的来源比较复杂外,下层有机氯农药的垂直分布特征大致可反映当地有机氯农药的使用历史.

通过沉积柱²¹⁰Pb 定年可知,闽江口沉积速率为 0.72 $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$. 从闽江口沉积柱有机氯农药沉积历史分布(图 4)可以看出,闽江口沉积物中有机氯农药的含量大约从 1960 年开始呈增长趋势,闽江口沉积物中 HCHs、DDTs 和总有机氯农药(OCPs)均在 1963 年左右出现最高峰值,这与我国自 20 世纪 60 年代开始大量使用有机氯农药相吻

合;闽江口沉积物中 DDT 的含量要明显高于六六六,说明 20 世纪 70 年代以后在闽江流域有机氯农药的使用以 DDT 为主. 20 世纪 70 ~ 80 年代初是我国有机氯农药生产和使用量较大的年代,自 1983 年开始陆续禁止有机氯农药的生产和使用,在 1984 年到 20 世纪 90 年代初期沉积物中各种有机氯农药出现峰值,这与地表径流等携带大量泥

沙沉积,使得残留有农药的大量土壤随径流进入闽江,造成沉积物对有机氯农药含量的滞后反应. 1997 年和 2001 年左右沉积物中有机氯农药的含量较高,Zhang 等^[25]的研究也指出,珠江三角洲沉积物中 DDT 的残留在 20 世纪 90 年代曾出现升高反弹的现象. 该现象揭示了这一时期三氯杀螨醇的生产使用.

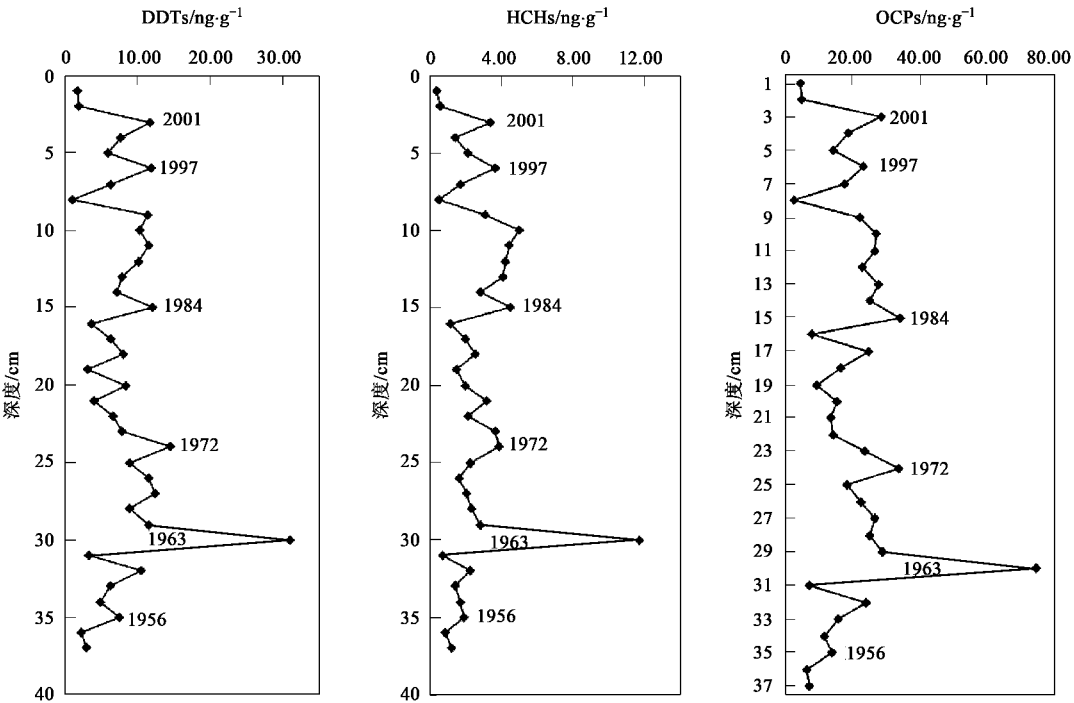


图4 闽江口沉积柱有机氯农药地球化学历史分布
Fig.4 Geochemical history of the distribution of organochlorine pesticides in sediments core of the Minjiang estuary

3 结论

(1) 闽江干流沿岸土壤中的有机氯污染主要来自工业点源和农业面源,且土壤中有机氯农药的污染以 DDT 占优势. 尽管我国已禁止生产和使用,但 DDT 的替代产品-三氯杀螨醇的使用仍然存在. 与国内外其他地区有机氯残留量比较表明,研究区土壤 HCHs 残留量较小,其污染残留低于其他研究区域. 土壤中有机氯农药残留以 p,p' -DDE 为主,绝大部分土壤中 DDE/DDT 的比值 > 1 ,DDTs 含量超过 $50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样点占 21%,应当引起重视.

(2) 沉积柱状样中 DDTs 的含量要明显高于 HCHs. 其中柱状样上层(25 cm 以上)以 o,p' -DDT 为 DDTs 主要成分,表明近期可能有新的 DDTs,特别是含大量 o,p' -DDT 的三氯杀螨醇的使用. 下层(26 cm 以下)DDTs 的降解产物主要为 p,p' -DDD,

表明沉积物主要处在厌氧条件下,这是由于水底大量有机质分解形成的厌氧环境所造成.

(3) 闽江干流沿岸土壤中与河口沉积柱中的 OCPs 含量分布特征相互印证,得出 DDT 近年仍有使用,特别是其替代产品-三氯杀螨醇的使用. 通过高精度的定年,沉积柱中的 OCPs、HCHs 及 DDTs 含量的增长及高峰段基本都反映出在相应的时段中有较多的有机氯农药输入,除表层富集的来源比较复杂外,在表层以下有机氯农药的垂直分布特征大致反映出有机氯农药在该地区的生产和使用历史.

致谢:本实验对沉积物的定年测试工作由中国科学院广州地球化学研究所水同位素和铀系实验室完成,在此表示感谢.

参考文献:
[1] 刘达璋. 环境优先污染物的研究及其在海洋环境监测中的应

- 用[J]. 海洋环境科学,1992,**11**(4):84-90.
- [2] Sweetman A J, Dalla-Valle M, Prevedouros K, *et al.* The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): interpreting and modelling field data[J]. Chemosphere,2005,**60**(7):959-972.
- [3] Shete A, Gunale V R, Pandit G G. Organochlorine pesticides in *Avicennia marina* from the Mumbai mangroves, India [J]. Chemosphere,2009,**76**(11):1483-1485.
- [4] Latimer J S, Qunn J G. Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in an urban estuary: the sedimentary record [J]. Environmental Science & Technology, 1996,**30**(2):623-633.
- [5] 陈建芳,叶新荣,周怀阳,等. 长江口-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] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China[J]. Chemosphere,2003,**52**(9):1423-1430.
- [7] 陈伟琪,洪华生,张珞平,等. 闽江口-马祖海域表层沉积物中有机氯污染物的残留水平与分布特征[J]. 海洋通报,2000,**19**(2):53-58.
- [8] 蒋煜峰,王学彤,孙阳昭,等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究[J]. 环境科学,2010,**31**(2):409-414.
- [9] Wang X J, Piao X Y, Chen J, *et al.* Organochlorine pesticides in soils profiles from Tianjin China [J]. Chemosphere, 2006, **64**(9):1514-1520.
- [10] 赵龙,侯红,郭平毅,等. 海河干流及河口地区土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 环境科学,2009,**30**(2):543-570.
- [11] 安琼,董元华,王辉,等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报,2005,**25**(4):470-474.
- [12] Meijer S N, Halsall C J, Ockenden W A, *et al.* Organochlorine pesticide residues in archived UK soil[J]. Environmental Science & Technology,2001,**35**(10):1989-1995.
- [13] Manz M, Wenze K D, Dietze U, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. Science of the Total Environment,2001,**277**(1-3):187-198.
- [14] 郑晓燕,刘咸德,刘文杰,等. 卧龙自然保护区土壤中有机氯农药的浓度水平及来源分析[J]. 科学通报,2009,**54**(1):33-40.
- [15] Qiu X H, Zhu T, Yao B, *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environmental Science & Technology,2005,**39**(12):4385-4390.
- [16] 章海波,骆永明,赵其国,等. 香港土壤研究IV:土壤中有有机氯农药的含量和组成[J]. 土壤学报,2006,**43**(2):220-225.
- [17] Fowler S W. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment [J]. Marine Environmental Research,1990,**29**(1):1-64.
- [18] 龚香宜,祁士华,吕春玲,等. 洪湖表层沉积物中有机氯农药的含量及组成[J]. 中国环境科学,2009,**29**(3):269-273.
- [19] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexanes isomers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(15):2197-2207.
- [20] 王英辉,祁士华,王伟,等. 汉湖水体和表层沉积物中有机氯农药分布特征[J]. 环境污染与防治,2007,**29**(6):415-418.
- [21] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils [J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology,1992,**48**(2):255-264.
- [22] 王伟,祁士华,龚香宜,等. 泉州湾沉积物中有机氯农药含量及风险评估[J]. 环境科学研究,2006,**19**(4):14-18.
- [23] Bergquist P A, Stradberg B, Ekelund R, *et al.* Temporal monitoring of organochlorine compounds in seawater by semipermeable membranes following episode in western Europe [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**:3887-3892.
- [24] Iwata H, Tanabe S, Aramoto M, *et al.* Persistent organochlorine residues in sediments from the chukchi sea and Gulf of Alaska [J]. Marine Pollution Bulletin,1994,**28**(12):746-753.
- [25] Zhang G, Parker A, House A, *et al.* Sedimentary records DDT and HCH in the Pearl River delta, South China [J]. Environmental Science & Technology,2002,**36**(17):3671-3677.