

巢湖东半湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价

周婷婷, 李学德, 张 明, 花日茂

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽省农产品安全重点实验室, 安徽 合肥 230036)

摘 要: 采样测定了巢湖东半湖 4 个样点的表层沉积物中有机氯农药(OCPs)的含量。结果表明, 11 种有机氯农药在样品中被检出, 总含量为 $8.26\sim 31.73\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; OCPs 在沉积物中的垂直分布从上往下大体呈递减趋势; 且 OCPs 的最高含量都出现在上层沉积物中, 说明巢湖东半湖沉积物中有机氯农药主要集中在 0~3 cm 的表层。根据分析, DDTs 来自于早期残留或者施用农药后的长期风化残留。沉积物风险评估表明, 巢湖东半湖表层沉积物中的有机氯农药存在一定的生态风险。

关键词: 巢湖; 沉积物; 有机氯农药; 残留特征; 风险评价

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)11-2374-05

Residues Character and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Sediments in the East Area of Chaohu

ZHOU Ting-ting, LI Xue-de, ZHANG Ming, HUA Ri-mao

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Key Lab of Agri-food Safety of Anhui Province, Hefei 230036, China)

Abstract: Persistent organochlorine compounds including organochlorine pesticides (OCPs) were widely used in industry and agriculture. To study the contamination status of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of Chaohu, the sediment samples were collected from four different sites in the east area of Chaohu and analyzed for HCH isomers, DDT isomers, aldrin, dieldrin, endrin, HCB, endosulfan isomers (α and β), heptachlor epoxide, endosulfan sulfate, heptachlor, α -chlordane, β -chlordane, and their eco-environmental risk was evaluated also. The results indicated that 11 kinds of OCPs were detected in the samples, and the total concentrations of OCPs were $8.26\sim 31.73\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; The vertical distribution of OCPs in the sediments presented descending trend from the upper to the lower layer; The highest concentrations of OCPs were found in the upper layer sediments, which showed that the OCPs in the sediments of the east area of Chaohu had the phenomenon of surface enrichment. According to the analysis, the DDT class (DDTs) pollution came from early residues or in long-term weathering after application of pesticides. Compared with the deposit risk evaluation value, the residues of organochlorine pesticides in the surface sediments of the east area of Chaohu Lake were in certain ecology risk.

Keywords: Chaohu; sediment; organochlorine pesticides; residues character; risk evaluation

有机氯农药(organochlorine pesticides, 简称OCPs)因杀虫效果显著曾被广泛应用, 但其具有毒性、亲脂性、半挥发性和生物富集性等特点, 是典型的化学性质稳定的持久性有机污染物(POPs)。在《关于持久性有机污染物的斯德哥摩公约》中首批列入受控名单的 12 种持久性有机污染物中, 有 9 种是有机氯农药。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, 而沉积物中的含量远大于其在水中的含量,

水体沉积物成为难降解有机污染物的蓄积库。有机氯农药虽已禁用多年, 但由于其化学性质稳定、持久、难降解, 在水体沉积物中仍能检测到^[1-2]。因此, 研究水体沉积物中有机氯农药可作为探索水体污染的有效工具。

近年来的研究表明^[3]: 当有机氯农药长期以低剂量存在于环境中时, 会严重危害人类和生物的健康。沉积物作为水环境有机污染物的主要蓄积库, 与河流污染密切相关, 进而也会对附近工业、农业、渔业的发展产生严重影响。巢湖位于安徽省中部, 属长江下游左岸水系, 地处东经 $117^{\circ}16'54''\sim 117^{\circ}51'46''$, 北纬 $30^{\circ}25'28''\sim 31^{\circ}43'28''$, 水域面积约 760 km^2 , 是我国五

收稿日期: 2009-04-17

作者简介: 周婷婷(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境分析。

E-mail: ztthxs@sohu.com

通讯作者: 李学德 E-mail: xuedel@ahau.edu.cn

大淡水湖之一,也是安徽境内最大的湖泊。“三河三湖”之一的巢湖污染治理事关我国接近半数的省市社会经济发展,以及人民群众的生活质量,是我国水污染防治工作的重中之重。笔者以巢湖东半湖为背景,采集了4个代表性样点的表层沉积物,测定了其中有机氯农药的含量,并对其生态风险进行了评价。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

丙酮,二氯甲烷,正己烷试剂均为分析纯;无水硫酸钠,分析纯;硅胶,层析用,使用前于130℃烘箱中加热过夜,冷却至室温后取出,存放于干燥器内备用;中性氧化铝,层析用,使用前在650℃下灼烧4h,冷却后加5%水脱活,存放于干燥器内备用。有机氯农药标准品: α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、艾氏剂、七氯、六氯苯、 α -硫丹、 β -硫丹、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、硫丹硫酸酯、 α -氯丹、 β -氯丹共19种标准样品,均购自农业部环境保护科研监测所。有机氯农药标准物质GC-ECD图谱如图1所示。

1.2 仪器

Agilent6890 气相色谱仪(具有电子捕获检测器);LGJ-10 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司制造);TD25-WS 多管架自动平衡离心机(长沙湘仪仪器有限公司);KQ5200 超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司);RE-52 旋转蒸发器(上海青浦沪西仪器厂);FA1104 电子天平(上海天平仪器厂);N-EVAPTM 112 氮吹仪(美国)。

1.3 样品采集

2008年12月采集了巢湖东半湖的4个点(见图1)的表层沉积物样品。采样工具为手持式沉积物采样器,每个采样点采集表层10cm的柱状样1~2kg。其中1号和2号两个采样点还进行了分层采样,现场用刀片自上而下每3cm为一层连续取样。将采集的样品装入聚乙烯塑料袋中,放进装有冰块的保温箱中带回实验室,冷冻保存(-20℃)备用。

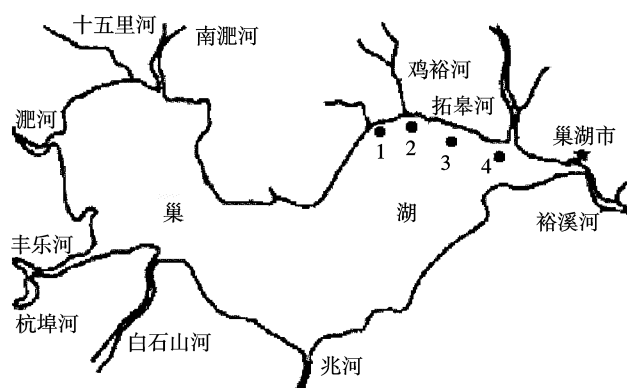
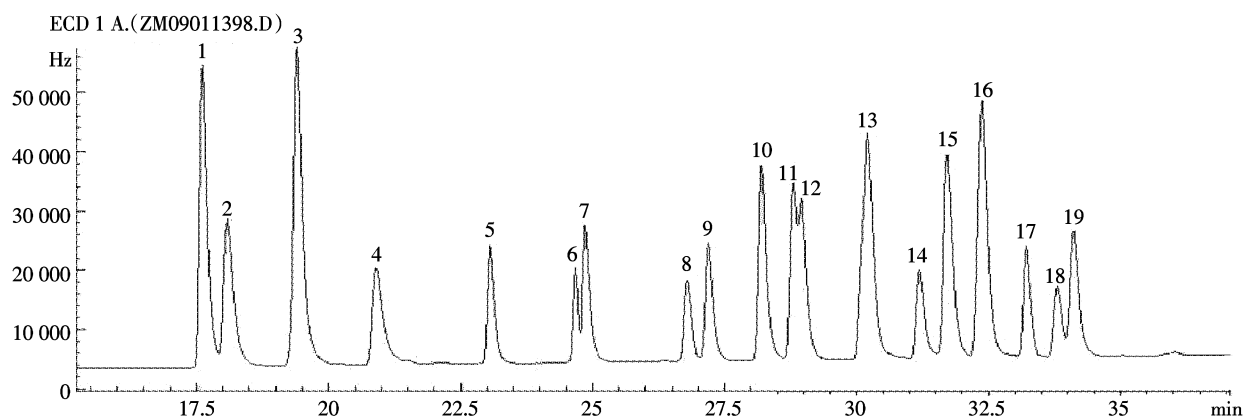


图2 采样点位

Figure 2 Sketch map of sampling sites

1.4 样品提取与净化

样品经冷冻干燥后磨碎,过60目筛。称取10g沉积物样品加5g无水硫酸钠,用100mL二氯甲烷索氏提取24h,并加铜片脱硫。提取液经旋转蒸发浓缩,并用正己烷取代,过硅胶和氧化铝(硅胶:氧化铝=2:1)层析柱,用70mL混合液(二氯甲烷:正己烷=2:3)分3次淋洗^[4]。收集洗脱液,浓缩至近干,再用氮气吹



1. α -HCH; 2. 六氯苯; 3. β -HCH; 4. γ -HCH; 5. δ -HCH; 6. 七氯; 7. 艾氏剂; 8. 环氧七氯; 9. β -氯丹; 10. α -硫丹; 11. α -氯丹; 12. 狄氏剂; 13. p,p'-DDE; 14. β -硫丹; 15. 异狄氏剂; 16. p,p'-DDD; 17. o,p'-DDT; 18. 硫丹硫酸酯; 19. p,p'-DDT

图1 有机氯农药标准物质GC-ECD图谱

Figure 1 GC-ECD chromatogram of organochlorine pesticides standards

至 1 mL,待测。

1.5 样品分析

有机氯农药的测定采用 HP6890 气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD)。色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气。进样口和检测器温度分别为 250 ℃和 300 ℃,进样量为 2 μL。柱升温程序为:初始温度为 50 ℃,保持 1 min。程序升温,以 20 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 150 ℃,保持 5 min,再以 4 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 280 ℃,再保持 8 min,整个升温过程共 51.5 min。采用外标法定量。

2 结果与分析

2.1 方法的准确度、精密度及检测限

称取 10 g 沉积物样品,加入与实际样品浓度相近的混合标样后,按照沉积物前处理和分析方法进行分析。同时取 10 g 沉积物作为空白样,也按上述步骤进行,得到沉积物样品中 OCPs 的回收率。OCPs 在沉积物中的回收率为 77.3%~109.11%,相对标准偏差小于 12%。根据分析结果计算,方法检测限为 0.01~0.35 ng·g⁻¹。

2.2 表层沉积物中有机氯农药含量

对所采集湖东半湖表层沉积物中的有机氯农药进行测定,测定结果如表 1 所示。共有 11 种有机氯农药在沉积物中被检出,总含量的范围为 8.26~31.73 ng·g⁻¹,平均值为 23.19 ng·g⁻¹。其中 DDTs 和七氯含量较高,平均含量分别为 7.78 和 6.35 ng·g⁻¹。不同采样点沉积物中有机氯农药含量差异较大,最高值出现在 1 号点,从高到低依次为 4 号点 31.30 ng·g⁻¹、2 号点 21.46 ng·g⁻¹、3 号点 8.26 ng·g⁻¹。1、4、2 号样点有机氯农药含量明显高于 3 号样点,显示出在近河口区含量明显偏高,可能是由于工业、农业生产排放的有机氯农药通过河流进入巢湖所致。在所有采样点中均有检测出的只有 α-HCH 和七氯。DDTs 的残留浓度明显大于 HCHs,显示出 HCHs 在环境中的易降解性或者其使用量相对较少^[5]。

2.3 沉积物中有机氯农药垂直分布特征

对 1、2 号样点采集的沉积物进行了分层取样分析,结果如表 2 所示。两个采样点中 OCPs 的含量大体自上而下呈下降的趋势。1 号点只有 α-HCH、β-HCH 和 p,p'-DDD 的下层(6~9 cm)含量大于中层(3~6 cm),且中下层中的有机氯农药含量总体变化不大。2 号点仅有 β-HCH 和 p,p'-DDE 的下层(6~9 cm)含量大于中层(3~6 cm),总体有机氯农药含量与

表 1 巢湖东半湖表层沉积物中有机氯农药浓度(ng·g⁻¹)

Table 1 Concentrations of OCPs in the sediments of the east of Chaohu Lake(ng·g⁻¹)

有机氯农药	采样点				平均
	1	2	3	4	
α-HCH	2.28	1.52	0.90	1.62	1.58
β-HCH	1.79	1.14	nd	1.17	1.37
δ-HCH	nd	nd	2.55	2.41	2.48
γ-HCH	nd	nd	nd	nd	nd
艾氏剂	4.06	nd	3.35	2.82	3.41
七氯	5.89	6.49	1.46	11.54	6.35
硫丹 I	5.92	4.22	nd	4.30	4.81
硫丹 II	nd	nd	nd	nd	nd
环氧七氯	nd	nd	nd	nd	nd
狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂	nd	nd	nd	nd	nd
p,p'-DDE	3.41	2.41	nd	2.17	2.66
p,p'-DDD	2.40	1.66	nd	1.58	1.88
o,p'-DDT	3.26	2.17	nd	1.98	2.47
p,p'-DDT	1.03	0.70	nd	0.56	0.76
硫丹硫酸酯	1.69	1.15	nd	1.15	1.33
α-氯丹	nd	nd	nd	nd	nd
β-氯丹	nd	nd	nd	nd	nd
六氯苯	nd	nd	nd	nd	nd
HCHs	4.07	2.66	3.45	5.20	3.85
DDTs	10.10	6.94	nd	6.29	7.78
OCPs	31.73	21.46	8.26	31.30	23.19

注:nd 表示未检出,下同。

1 号点相比偏低。但是从所测数据可以看出,2 个样点中上层(0~3 cm)有机氯农药含量最高,显示有机氯农药主要还是集中在沉积物的表层 0~3 cm。这是由于巢湖是一个封闭性湖泊,且为淡水渔业养殖区,较为稳定的水动力条件致使表层沉积物上层含有大量的悬浮有机物,从而造成 OCPs 在上层大量富集。

2.4 DDTs 和 HCHs

DDT 及生物降解产物 DDE 和 DDD 的含量比例可以用来推测 DDTs 的来源。DDT(DDT=o,p'-DDT+p,p'-DDT)在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化为 DDD,在好氧条件下则转化为 DDE^[6]。(DDD+DDE)/DDTs 可指示 DDT 的降解程度及来源,DDE/DDD 比值可指示 DDT 降解条件^[6-8]。受 DDT 污染的土壤经长期风化后,DDT/(DDD+DDE)小于 1^[6-9]。所测沉积物中 DDT/(DDE+DDD)比值小于 2 时,认为 DDTs 是来自于早期残留或者施用农药后的长期风化残留^[10]。一般认为来自土壤的 DDT 多为好氧微生

物降解形成产物 DDE。从表 1 中各点位 DDT 和降解产物 DDE、DDD 的比值来看,湖内各点位 DDT 的降解主要以好氧的降解产物 DDE 为主。

对比有关地区的研究结果,巢湖沉积物中 DDTs ($0\sim 10.10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)浓度基本上在 Fowler 的全球近岸沉积物浓度区域内($0.1\sim 44\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11],总体上低于香港($1.38\sim 30.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、厦门($4.5\sim 311\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),更是低于澳门河口($628.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)等发达地区^[10,12]。HCHs($2.66\sim 5.20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)浓度总体上低于我国大连湾($2.1\sim 72.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、杭州湾($1.5\sim 27.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13]。

2.5 生态风险评价

残留在沉积物中的污染物种类较多,生物效应也有差异,很难确定统一的污染标准和风险评估标准。目前常用的评价标准主要有两种:即 Ingersoll 风险评估标准与加拿大、美国佛罗里达海洋和河口沉积物化学品风险评价标准。本文采用 Ingersoll 风险评估标准评价巢湖有机氯农药的生态风险,其原则为:一般情况下,当有机污染物残留程度小于 ERL(生物效应几率 $<10\%$),毒性风险小于 25%;当有一项高于 ERM(生物效应几率 $>50\%$),毒性风险大于 75%^[14]。根据该沉积物风险评估值,对巢湖表层沉积物中 OCPs 进行了生态风险评价,结果列于表 3。样品沉积物中有机

氯农药存在相当量的有机残留大于 ERL,说明沉积物中含有机氯农药毒性风险都已大于 25%。所以巢湖东部水体沉积物中的有机氯农药存在一定的生态风险,该区域河流表层沉积物 OCPs 可能对生态环境造成危害。

3 结论

(1)巢湖东半湖沉积物中共有 11 种有机氯农药被检出,有机氯农药总量为 $8.26\sim 31.73\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $23.19\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 DDTs 和七氯含量较高,平均含量分别为 7.78 和 $6.35\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。沉积物中有机氯农药含量最高值出现在 1 号点,从高到低依次为 4 号点 $31.30\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、2 号点 $21.46\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、3 号点 $8.26\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,显示出在近河口区沉积物中有机氯农药含量明显大于沿岸区。

(2)沉积物上、中、下层有机氯农药含量大体呈下降趋势,且 OCPs 的含量的最大值都出现在上层沉积物中,说明巢湖东半湖沉积物中有机氯农药主要集中在表层 $0\sim 3\text{ cm}$ 。

(3)沉积物中 $(\text{DDT})/(\text{DDD}+\text{DDE})$ 小于 2,DDTs 是来自于早期残留或者施用农药后的长期风化残留。DDD/DDE 值显示巢湖沉积物的降解主要处在厌氧条

表 2 沉积物中有机氯农药的垂直分布($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Vertical distribution of OCPs in the sediments($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

有机氯农药	1 号样点			2 号样点		
	0~3 cm	3~6 cm	6~9 cm	0~3 cm	3~6 cm	6~9 cm
α -HCH	2.98 ± 0.43	1.88 ± 0.13	1.99 ± 1.15	1.88 ± 0.40	1.55 ± 0.27	1.14 ± 0.31
β -HCH	2.27 ± 0.19	1.47 ± 0.19	1.65 ± 0.76	1.51 ± 0.19	0.78 ± 0.09	1.14 ± 0.19
七氯	11.41 ± 0.99	3.53 ± 0.63	2.75 ± 1.17	12.08 ± 0.43	6.10 ± 0.56	1.30 ± 0.98
p,p'-DDE	5.04 ± 0.17	2.88 ± 0.08	2.32 ± 0.06	2.81 ± 0.03	2.03 ± 0.21	2.37 ± 0.25
p,p'-DDD	3.06 ± 0.03	1.88 ± 0.29	2.27 ± 0.52	2.08 ± 0.09	1.56 ± 0.08	1.35 ± 0.06
o,p'-DDT	4.62 ± 0.19	2.90 ± 0.28	2.26 ± 1.25	2.77 ± 0.11	2.11 ± 0.19	1.64 ± 0.20
硫丹硫酸酯	2.40 ± 0.16	1.51 ± 0.18	1.17 ± 0.54	1.43 ± 0.14	1.17 ± 0.14	0.85 ± 0.01
p,p'-DDT	1.45 ± 0.17	0.94 ± 0.45	0.69 ± 0.72	0.94 ± 0.09	0.69 ± 0.02	0.46 ± 0.08
硫丹 I	8.76 ± 0.49	4.89 ± 0.09	4.11 ± 1.81	5.30 ± 0.11	4.07 ± 0.45	3.29 ± 0.49
艾氏剂	7.36 ± 0.46	3.66 ± 0.33	1.15 ± 1.65	nd	nd	nd

表 3 巢湖东半湖表层沉积物中有机氯农药的生态风险评价

Table 3 Comparison of sediment quality guidelines with OCPs of sediments of the east of Chaohu Lake

化合物	ERL	ERM	沉积物中 OCPs 含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	小于 ERL 比例/%	ERL-ERM/%	大于 ERM 比例/%
DDT	1	7	nd~4.29	25	75	0
DDD	2	20	nd~2.40	75	25	0
DDE	2.2	27	nd~3.41	50	50	0
DDTs	1.58	46.1	nd~10.10	25	75	0

注:ERL:风险评估低值(effects range-low);ERM:风险评估中值(effects range-median)。

件下。对比有关地区的研究成果,巢湖东半湖沉积物中 DDTs($0\sim 10.10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和 HCHs($2.66\sim 5.20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)浓度基本上属于中等水平。

(4)根据沉积物风险评估值,巢湖东半湖表层沉积物中的 OCPs 存在一定的生态风险。

参考文献:

- [1] 李红莉, 李国刚, 杨帆, 等. 南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1590–1594.
LI Hong-li, LI Guo-gang, YANG Fan, et al. Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment core from Lake Nansihu[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(7): 1590–1594.
- [2] 刘国卿, 林海涛, 张干, 等. 太湖沉积物中有机氯农药的污染历史[J]. 中国环境科学, 2007, 27(4): 441–444.
LIU Guo-qing, LIN Hai-tao, ZHANG Gan, et al. Sedimentary records of organochlorine pesticides in the Taihu Lake[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(4): 441–444.
- [3] Younes M. Specific issues in health risk assessment of endocrine disrupting and international activities[J]. *Chemosphere*, 1999, 39: 1253–1257.
- [4] 穆倩, 祁士华, 王君, 等. 小海湾沉积物中有机氯农药的浓度水平和分布特征[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(2): 9–12.
MU Qian, QI Shi-hua, WANG Jun, et al. Concentration and distribution of organochlorine pesticides residues in surface sediment from Xiaohai, China[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2007, 14(2): 9–12.
- [5] 王英辉, 祁士华, 龚香宜, 等. 排湖表层沉积物中有机氯农药分布特征和生态风险[J]. 桂林工学院学报, 2008, 28(3): 370–374.
WANG Ying-hui, QI Shi-hua, GONG Xiang-yi, et al. Distribution and ecological hazard of organochlorine pesticides residues in surface sediment from Pai Lake [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2008, 28(3): 370–374.
- [6] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48(2): 259–264.
- [7] Hong Huasheng, Chen Weiqi, Li Xu, et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the pearl river estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39: 376–382.
- [8] Zhang Gan, Min Yushun, Mai Bixian, et al. Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao Estuary, Southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39: 326–330.
- [9] 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.
WANG Wei, QI Shi-hua, GONG Xiang-yi, et al. Distribution and risk evaluation of organochlorine pesticides residues in surface sediment from Quanzhou Bay[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(4): 14–18.
- [10] Hong H, Xu L, Zhang L, et al. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbors[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4–12): 229–236.
- [11] Fowler S W. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment[J]. *Marine Environmental Research*, 1990, 29: 1–64.
- [12] 麦碧娴, 林峥, 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, 14(1): 19–23.
MAI Bi-xian, LIN Zheng, ZHANG Gan, et al. The pollution situation and risk assessment of toxic organic compounds in sediments from Pearl River Delta[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2001, 14(1): 19–23.
- [13] 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 与 DDT 的地层学记录[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3): 206–210.
CHEN Jian-fang, YE Xin-rong, ZHOU Huai-yang, et al. Preliminary study on the organic pollution history of Changjiang estuary-Hangzhou Bay-BHC and DDT stratigraphical records[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(3): 206–210.
- [14] Ingersoll C G, Haverland P S, Bmanson E L, et al. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod Chironomus riparius[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1996, 22: 602–623.