

太湖北部湾沉积物有机氯农药残留特征及评价

计 勇^{1,2}, 陆光华¹, 秦 健¹, 吴 昊¹

(1.浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098; 2.南昌工程学院水利工程系, 南昌 330099)

摘 要:采用 GC-ECD 联用检测技术分析了太湖北部贡湖大贡山(1 号点)、小贡山(2 号点)与梅梁湖马山(3 号点)、拖山(4 号点)不同季节有机氯农药中 4 种 HCHs 同系物及 4 种 DDTs 同系物含量。结果表明, 含量最高的为 γ -HCH 与 DDT, 分别占总量的 45% 以上, 其次是 β -HCH 与 DDD, 而 α -HCH 与 DDE 基本未检出。不同监测点表现出了季节变化, 受“引江济太”调长江水入太湖的影响, 贡湖中 1 号与 2 号监测点夏季 OCPs 总量高于其他季节, 而梅梁湖受周围生产及竺山湖大桥入污影响, 3 号监测点不同季节 OCPs 总量变化不显著, 4 号监测点冬季高于春季, 夏季受高温影响, OCPs 总量出现最小值。采用生态风险值对沉积物中 OCPs 进行风险评价, 太湖北部湾沉积物中 OCPs 总量较低, 尚未对生态构成严重威胁, 但由于这类物质的生态累积效应, 其潜在危害仍不容忽视。

关键词:太湖; 有机氯农药; 沉积物; 生态风险

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)03-0551-05

The Distribution and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediment of Taihu

Ji Yong^{1,2}, Lu Guang-hua¹, Qin Jian¹, Wu Hao¹

(1. Key Laboratory for Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Department of Irrigation Work Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

Abstract: The contents of four HCHs congeners (α -HCH, β -HCH, γ -HCH and δ -HCH) and four DDTs congeners (P,P-DDE, P,P-DDD, P,P-DDT and O,P-DDE) in the sediments of Gong Bay (Large Gongshan, 1st and Small Gongshan, 2nd) and Meiliang Bay (Mashan, 3rd and Tuoshan, 4th) in the northern of Taihu were determined in different seasons by using GC-ECD detection technology. The contents of γ -HCH and DDT were the highest, accounting for 45% of total OCPs, followed by β -HCH and DDD, and O,P-DDE were not detected in the sediments. The OCPs contents in different sites showed a seasonal variation. The total OCPs of the 1st and 2nd sites in summer were higher than those in the other seasons due to the impact of diverting water from Yangtze River. However, the total OCPs did not change significantly in different seasons in the 3rd site influenced by surrounding production and pollution. The concentrations of OCPs were higher in winter than in spring and summer in the 4th site. The risk assessment was completed on OCPs in the sediments by using the ecological risk value methods. Although the low total contents of OCPs in the sediments of northern Taihu have not constituted a serious threat to the ecological system, the potential hazards should not be ignored for their accumulative effect in the environment.

Keywords: Taihu; organochlorine pesticides (OCPs); sediments; ecology risk

有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)自人们发现能造成生物体内分泌紊乱, 甚至诱发癌变以来, 世界范围内开始禁止使用此类物质。然而此类物质不易降解且高生态富集等特性, 其残留特征与生态

风险引起许多学者的关注^[1-2]。作为“鱼米之乡”的太湖, 由于早期农业有机氯农药的广泛使用及近期工农业快速发展带来的新“源”, 最终通过密集的河网径流与大气沉降进入湖体, 最终沉积在底泥中, 给生态环境造成潜在风险。乔敏^[3]对太湖梅梁湖表层沉积物研究分析表明, 所测样品 HCHs 与 DDTs 在所有点均有检出, 平均含量分别为 1.02、3.41 ng·g⁻¹。刘国卿^[4]研究梅梁湾沉积物柱状样中 HCHs 与 DDTs 含量, 分析表明含量分别为 0.4~9.0 ng·g⁻¹ 和 1.2~12.0 ng·g⁻¹, 沉积

收稿日期: 2009-08-31

基金项目: 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放基金(2008KJ001); 教育部科学技术研究重点项目(109076)

作者简介: 计 勇(1979—), 男, 讲师, 博士, 主要从事环境化学研究。

E-mail: shuazi88@163.com

通讯作者: 陆光华 E-mail: ghlucc@sina.com

物中 OCPs 含量的变化与农业土地使用面积密切相关。龚钟明^[9]在对太湖附近的夜鹭卵中有机氯农药的研究发现 β -HCH 与 p,p-DDE 含量较高,其中 p,p-DDE 平均达到 $0.906 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重),这进一步反映 OCPs 具有相对较高的脂溶性和生物稳定性。

太湖由于近几年实施的“五里湖综合整治工程”、“梅梁湖、贡湖清淤”治理工程,北部湖体沉积物中 OCPs 含量发生一定程度的变化,特别是太湖流域管理局实施的“引江济太”工程,调长江水改善太湖水动力条件,加快太湖水体流动,缩短换水周期所带来的影响。本研究重点分析受各项工程影响较大的梅梁湖与贡湖在不同季节、不同水动力条件下 OCPs 的浓度变化规律,分析其潜在的来源并对总量进行风险评估。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采用抓斗式采样器,在太湖北部的贡湖大贡山(1号点,东经 $120^{\circ}17'52''$,北纬 $31^{\circ}23'59''$)及小贡山(2号点,东经 $120^{\circ}14'01''$,北纬 $31^{\circ}22'41''$)、梅梁湖马山(3号点,东经 $120^{\circ}08'23''$,北纬 $31^{\circ}27'56''$)及拖山(4号点,东经 $120^{\circ}09'33''$,北纬 $31^{\circ}25'25''$)4 处监测点采集表层(0~5 cm)沉积物,4 个采样点分布如图 1 所示。采样时间分别为 2008 年 4 月、2008 年 8 月及 2009 年 1 月。采样后立即送实验室, -20°C 保存至分析。

1.2 材料与仪器

丙酮、正己烷、二氯甲烷、无水硫酸钠(于 70°C 烘烤 48 h)、铜粉(99.7%)均为分析纯(购于国药集团);8

种有机氯农药混标购于中国计量科学研究院(1 mL)、有机氯农药回收率指示物(2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)和十氯联苯(OCP209),美国 Ultra Scientific、固相硅胶柱(1 g,美国 SUPELCO 公司);索氏抽提器(上海申立)、恒温水浴锅(DK-S28 上海精宏)、RE-52 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)、台式冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司)、真空泵(2XZ-2,上海仪表集团公司)、电子天平(FA2104S 型,上海精密科学有限公司)、样品瓶(上海安谱)。

1.3 样品预处理

样品经冷冻干燥后研磨,过 100 目筛,称取 10 g 样品加入回收率指示物标样,1 g 铜粉(99.999%),然后于 200 mL 丙酮:正己烷(1:1 体积比,分析纯)索氏抽提 48 h,抽提液经旋转浓缩仪浓缩至 2~3 mL 后加 10 mL 正己烷进行溶剂转换,再浓缩至 1~2 mL 后过硅胶柱(SUPELCO)进行净化,硅胶柱上加 1 g 无水硫酸钠。先用 15 mL 正己烷淋洗,弃去淋洗液,后用 70 mL 正己烷:二氯甲烷(3:2)洗脱芳烃与有机氯,洗脱液经浓缩仪至 2~3 mL,以高纯柔和氮气(99.999%)吹至近干后准确定容至 200 μL ,转移至棕色样品瓶中待测。

1.4 色谱分析与质量保障

分析仪器为 Thermo 气相色谱仪,配有 ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD)。GC/ECD 进样条件为: 280°C ,进样口不分流进样,进样量 1 μL ,DB-5 毛细管柱,管长 30 m,内径 250 μm ,膜厚 0.25 μm ;载气为氮气,恒压,流速 2.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱初温 80°C 保持 1 min, $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 280°C ,保持 5 min,检测口温度 300°C 。OCPs 化合物的定性通过标准样品和化合物的质谱图保留时间进行,外标法定量,方法参考 EPA8081A 改进。分别采用空白样、平行样、空白加标和基质加标,以控制分析流程的回收率。OCPs 指示物标样的回收率范围为 79%~101%,方法空白样品中未检出目标污染物。样品的谱图数据由热电(Thermo)工作站(Chrom-Card)处理获得。信息采集用 MapInfo Professional 7.0 软件处理,数据使用 SPSS11.5、Origin7.5 及 Excel2003 等软件进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 OCPs 时空变化特征

太湖表层沉积物中 OCPs 的浓度分布见表 1 和图 2。从图表中可知,不同监测点除 o,p-DDE 处, HCHs 与 DDTs 基本都有检出,且各点表现出了较为

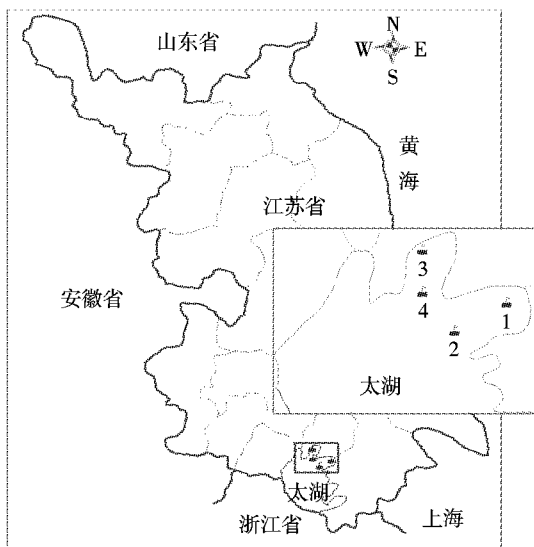


图 1 采样点分布示意图

Figure 1 Sampling sites of surface sediment in Taihu

表 1 表层沉积物样品中 10 种 OCPs 同系物平均含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 1 Average concentration of OCPs in surface sediment samples ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

化合物	1 号			2 号			3 号			4 号		
	冬	夏	春	冬	夏	春	冬	夏	春	冬	夏	春
α -HCH	0.01	0.02	0.16	0.05	0.02	0.01	0.06	0.01	0.01	0.07	0.02	0.01
γ -HCH	0.04	0.52	0.21	0.11	0.58	0.04	0.31	0.18	0.13	1.33	0.39	0.48
β -HCH	0.02	0.15	0.18	0.20	0.32	0.18	0.08	0.07	0.12	0.01	0.01	0.51
δ -HCH	0.02	0.34	0.19	0.21	0.03	0.17	0.21	0.08	0.02	0.19	0.16	0.23
Σ HCHs	0.09	1.03	0.74	0.57	0.95	0.40	0.66	0.34	0.28	1.6	0.58	1.23
p,p-DDE	0.02	0.01	0.01	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08
o,p-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p-DDD	0.03	0.12	0.03	0.02	0.02	0.02	0.38	0.02	0.01	0.42	0.03	0.17
p,p-DDT	0.01	0.19	0.03	0.03	0.35	0.03	0.03	0.04	0.41	0.03	0.04	0.22
Σ DDTs	0.06	0.32	0.07	0.14	0.38	0.06	0.42	0.07	0.43	0.46	0.08	0.47
Σ OCPs	0.15	1.35	0.81	0.71	1.33	0.46	1.08	0.41	0.71	2.06	0.66	0.55

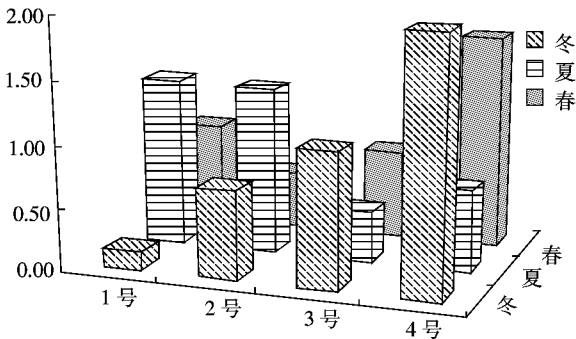


图 2 各监测点 OCPs 总量时空分布图
Figure 2 Distribution of Organochlorine pesticides congeners in surface sediments

明显的时间与空间变化特征。

总体上,夏季贡湖中 1 号与 2 号监测处总量高,而春季与冬季,梅梁湖中 3 号与 4 号监测处总量高。本研究 4 个监测点分别布置在梅梁湖 3 号与 4 号,贡湖 1 号与 2 号,其中 3 号马山靠近竺山湖,而竺山湖是太滬运河、殷村港及漕桥河的入湖口,污染最为严重,在相关研究报道中都是太湖污染最严重的地区之一。竺山湖大桥是竺山湖与梅梁湖连接的入口,该处污染严重,部分地区淤泥深度达 1 m 以上。梅梁湾 4 号点拖山由于紧临无锡工业园区,污染也比较严重。该处经过清淤工程后,底泥基质较硬,有机质含量低,不利于微生物大量繁殖与生长,而微生物对 OCP 的降解起着重要的作用,这与本研究中成果相符合。夏季由于部分 OCPs 高温分解,浓度出现一定程度下降。而贡湖自近几年的“清淤”工程,特别是“引江济太”工程实施,在入夏 5 月份以来,为避免蓝藻爆发,

实施调长江水改善太湖水质,这对贡湖 1 号与 2 号监测点水质带来一定程度的改善,同时也将长江水及沿途 OCPs 带入太湖,使得夏季贡湖中 1 号点和 2 号点 OCPs 总浓度增大,特别是 γ -666 与 p,p-DDT,有研究报道长江江苏部分河段水体中 OCP 类浓度超过 $3.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1[6]}$ 。

从 5 月份开始的调水期太湖 OCPs 总量上看,与现有赵中华等^[7]关于太湖的报道值较接近,相比乔敏 2003 年^[5]研究结果略有降低,但与北京官厅水库^[8] $7.67\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、第二松花江^[9] $22.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、辽河等相比,特别是那些人口密集、工业发达、航运繁忙、水体流动较弱地区相比较,太湖北部湾由于近些年的水动力条件改善及科学管理,OCPs 总量较低。

2.2 OCPs 分布特征与来源分析

从表 1 及图 3 可以分析,含量较高的主要为 γ -

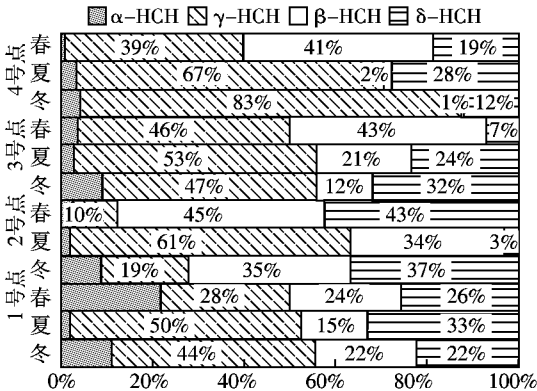


图 3 各采样点不同季节 HCHs 各组分浓度百分比示意图
Figure 3 Different comments concentration of HCHs in the sampling sites

HCH, 占总量平均的 45%, 其次为 β -HCH 与 δ -HCH, 分别占总量平均的 25%和 23%, 含量最小的是 α -HCH, 仅占总量的 6%。但梅梁湖与贡湖表现出了明显的季节变化特征, 其中贡湖受调水影响, 虽然夏季高温对 HCHs 产生一定的降解作用, 但由于受生产生活污水, 特别是“引江济太”工程调水的影响, 将沿途及长江水中 OCPs 带入湖中, 夏季的 γ -HCH 含量明显增加, 这与当前林丹(纯 γ -HCH)的继续使用有密切关系^[10]。而梅梁湖在不同季节 γ -HCH 含量变化不明显, 这一方面与林丹的使用有关, 同时也反映出梅梁湖受周边生活、工业影响大, 受水动力影响较弱。

我国传统的工业 HCHs 为不同异构体的混合体, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 与 δ -HCH 分别占总量的 67%、8%、15%与 7.5%, 在自然环境当中, 受微生物降解的影响, 各自降解难易程度为 α -HCH> γ -HCH> δ -HCH> β -HCH。虽然我国自 20 世纪 80 年代开始禁止生产与使用 OCPs, 但林丹(纯 γ -HCH)却一直在继续使用, 由于 α -HCH 易降解, 各监测点含量普遍较低。贡湖的 1 号与 2 号监测点除夏季外源影响外, 其余两个季节基本以难以降解的 β -HCH 与 δ -HCH 为主, 而梅梁湖由于受周围生活影响密切, γ -HCH 始终占有较大比重, 经过清淤的 4 号点更为明显, 3 号监测点受微生物降解影响, δ -HCH 与 β -HCH 占有一定比例。

在不考虑 o,p-DDE 的情况下, 将 p,p-DDE、p,p-DDD 与 p,p-DDT 分别占总量百分比作三元图, 如图 4 所示。从图中可见, 除 4 处监测点冬季 DDT 含量, 特别是 3 号与 4 号较低外, 其余各点 DDT 含量都

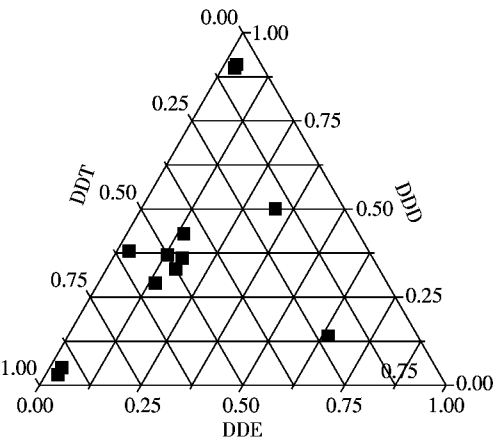


图 4 3 种 DDTs 同系物各组分相对含量分布
Figure 4 Relative concentration distribution of different components

占总量 45%以上, 分析其原因, 主要与当前 DDT 的“新”源有关。在当前, 三氯杀螨醇仍在春夏季广泛使用, 其中间体残留物(DDT, 3%~5%)是造成春季与夏季太湖北部湾底泥 DDT 含量的主要因素, 另一方面, “引江济太”工程带来的影响对贡湖影响较大。而 DDE 含量除贡湖 1 号与 2 号监测点大于 30%外, 其他各点值都较小, DDD 情况则与 DDE 相反, 总含量较高。p,p-DDE 与 p,p-DDD 是 DDTs 的降解产物, 在好氧条件下转化为 DDE, 在厌氧条件下转化为 DDD。通常采用 DDE/DDD 与 (DDE+DDD)/DDT 这 2 个比值来判断 DDT 的输入、降解环境与降解程度。一般当 DDE/DDD 小于 1 时, 说明以厌氧性降解为主, 比值大于 1 时以好氧降解为主; 在无 DDT 输入的环境中 (DDE+DDD)/DDT 比值较高(大于 1), 反之则较小。对于本研究, 绝大部分采样点, DDE/DDD 都小于 1, 说明太湖北部湾以厌氧性降解为主, 这与赵中华^[9]研究结果一致。而 (DDE+DDD)/DDT 比值在多数采样点均大于 1, 反映仍有“新”源的输入。

2.3 OCPs 风险评价

由于污染物种类较多, 沉积物中污染标准的确定与风险评价存在较大的变异性, 生物累积效应难以确定, 本文采用文献[11]环境质量标准中的风险评价价值进行风险评价。美国学者 Long 等^[11]统计了北美海岸和河口沉积物的大量数据, 并对一种虾类进行生物毒性试验, 总结了沉积物环境风险质量评价标准, 详见表 2。其中 ERL 表示低毒性效应值, 当沉积物中有机氯农药小于 ERL, 则生态风险小于 10%; ERM 表示毒性效应中值, 当沉积物中有机氯农药大于 ERM, 则生态风险大于 75%。从表 2 可知, 太湖北部湾所有物质都没有超过 ERL 值。

由于 OCPs 在沉积物中的毒性界限受实验条件以及生物受体的不同, 变化有时较大, 难以确定。虽然北部湾沉积物总 OCPs 量不高, 但由于生物累积效应

表 2 太湖北部梅梁湖与贡湖沉积物中有机氯农药毒性评估 (ng·g⁻¹, DW)

Table 2 Toxicity evaluation of OCPs in surface sediments from Taihu (ng·g⁻¹, DW)

OCPs	质量标准		梅梁湖		贡湖		样品风险效应	
	ERL	ERM	平均值	最大值	平均值	最大值	<ERL	>ERM
DDT	1	7	0.13	0.41	0.11	0.35	100%	0%
DDD	2	20	0.17	0.42	0.04	0.12	100%	0%
DDE	2.2	27	0.02	0.08	0.03	0.09	100%	0%
HCHs	NG	NG						

的存在,生物体中的 OCPs 含量会高于周围介质中含量,有研究表明太湖地区生活的夜鹭中高氯取代物含量较高,OCPs 可以通过食物链富集数倍至数百倍^[7],因此预防有机污染仍然艰巨。

3 结论

(1)太湖梅梁湖与贡湖沉积物样品中 OCPs 的总量范围为 0.12~2.06 ng·g⁻¹,不同监测季节出现较为明显的差异。总体上分析,梅梁湖 OCPs 平均含量高于贡湖中的平均含量,受生产活动加剧的影响,梅梁湖冬季的含量较高,其次是春季,而在微生物与高温降解影响下,夏季降低明显;但靠近竺山湖的监测点季节变化不明显,贡湖受“引江济太”调水影响,夏季 OCPs 总量最高,其次是春冬两季。

(2)通过组分分析可知,太湖北部湾中 OCPs 各组分中以 γ -HCH 与 DDT 占主要,分别占总量的 45%左右,而 o,p-DDE 基本未检出。这一方面同我国主要使用林丹与三氯杀螨醇有密切关系,另一方面部分水溶性与挥发性高的组分随降雨径流与“引江济太”工程所带来的贡献也需要考虑。通过 DDE/DDD 与 (DDE+DDD)/DDT 这 2 个比值判断,反映太湖北部湾沉积物以厌氧性降解为主。

(3)采取生态风险值法对梅梁湖与贡湖表层沉积物中 OCPs 进行风险评价,其中生态风险值评估与效应含量表明太湖北部湾 OCPs 没有超过评价标准。但考虑到 OCP 的生物富集性,预防此类污染物质仍需关注。

参考文献:

- [1] Bi-Xian Mai, Jia-Mo Fu, Guo-Ying Sheng, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117:457-474.
- [2] 陈伟,宋琪,刘梦,等.新疆孔雀河表层沉积物中有机氯农药的分布及风险评价[J]. *环境化学*, 2009, 28(2):289-292.
CHEN Wei, SONG Qi, LIU Meng, et al. Distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in surface sediment from the Peacock River in Xinjiang, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2):289-292.
- [3] 乔敏,王春霞,黄圣彪,等.太湖梅梁湾沉积物中有机氯农药的残留现状[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(5):592-595.
QIAO Min, WANG Chun-xia, HUANG Sheng-biao, et al. Present residual state of organochlorine pesticides in the sediments of Meilang Bay, Taihu Lake[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(5):592-595.
- [4] 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.
- [5] 龚钟明,董元华,安琼.无锡鼋头渚夜鹭卵中有机氯农药残留及其环境意义[J]. *环境科学*, 2001, 22(2):110-113.
GONG Zhong-ming, DONG Yuan-hua, AN Qiong. Organochlorine residues in eggs of night heron breeding in Yuantouzhu, Wuxi and their functions as bioindicator[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2001, 22(2):110-113.
- [6] 杨敏娜,周芳,孙成,等.长江江苏段有毒有机污染物的残留特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2006, 25(3):375-377.
YANG Min-na, ZHOU Fang, SUN Cheng, et al. Distribution of organochlorine pollution and resources analysis in Chang River located in Jiangsu Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(3):375-377.
- [7] 赵中华,张路,于鑫,等.太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(5):579-584.
ZHAO Zhong-hua, ZHANG Lu, YU Xin, et al. Distribution of organochlorine pesticide residues and potential genotoxicity in surface sediments from Taihu Lake[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, 20(5):579-584.
- [8] 马梅,王子健.官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染[J]. *环境化学*, 2001, 20(3):238-243.
MA Mei, WANG Zi-jian. Pollution of PCBs and OCPs in sediment samples of Guantian reservoir and Yongding River[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(3):238-243.
- [9] 刘季昂,王文华,王子健.第二松花江水体沉积物中难降解污染物的种类和含量[J]. *中国环境科学*, 1998, 18(6):518-520.
LIU Ji-ang, WANG Wen-hua, WANG Zi-jian. Sorts and contents of persistent pollutants in the sediment samples of the Second Songhua River[J]. *China Environmental Science*, 1998, 18(6):518-520.
- [10] Li Y F, Cai D J, Shan Z J, et al. Girded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2001, 41:261-266.
- [11] 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[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1):81-97.

致谢:实验采样工作得到中国科学院南京地理与湖泊研究所太湖管理站协助,在此表示感谢!