

辽宁大伙房水库沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布、来源及风险评价

林田¹, 秦延文², 张雷², 郑丙辉², 李圆圆¹, 郭志刚¹

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护河口海岸带环境重点实验室, 北京 100012)

摘要:利用 GC-MS 测定 24 个大伙房水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯含量, 主要揭示水库沉积物中有机氯农药和多氯联苯的残留特征. 结果表明, HCHs 的含量为 0.70 ~ 3.48 ng·g⁻¹, 均值为 (1.58 ± 0.71) ng·g⁻¹; DDTs 的含量为 0.85 ~ 4.94 ng·g⁻¹, 均值为 (1.94 ± 0.82) ng·g⁻¹; PCBs 的含量为 1.46 ~ 3.52 ng·g⁻¹, 均值为 (2.42 ± 0.64) ng·g⁻¹. γ -HCH、 β -HCH、DDE、DDT 和 PCB28 百分含量较高. 高百分含量 γ -HCH 和 DDT 表明目前仍在使用的林丹和工业滴滴涕产品; β -HCH、DDE 和 PCB28 可能来自土壤中农药和多氯联苯残留. 水库上游污染物含量明显高于水库下游, 同时污染物高值点主要集中在浑河河口, 表明水库上游浑河河流搬运是水库沉积物中污染物的主要输入来源, 并影响污染物在沉积物中的分布. 生态风险评价结果表明, 沉积物中 DDTs 和 γ -HCH 存在较高的生态风险; 沉积物中 PCBs 残留尚未对周围环境造成不利影响.

关键词:有机氯农药; 多氯联苯; 沉积物; 来源; 分布; 风险评价; 大伙房水库

中图分类号: X131; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3294-06

Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyl Residues in Surface Sediment from Dahuofang Reservoir, Liaoning

LIN Tian¹, QIN Yan-wen², ZHANG Lei², ZHENG Bing-hui², LI Yuan-yuan¹, GUO Zhi-gang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Estuarine and Coastal Environment, Water Research Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Twenty-four surface sediment samples collected in Dahuofang Reservoir were analyzed for organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyl (PCBs) residues. The results showed that the recent occurrence levels in sediments were 0.70-3.48 ng·g⁻¹ (with a mean of 1.58 ng·g⁻¹ ± 0.71 ng·g⁻¹) for HCHs, 0.85-4.94 ng·g⁻¹ (1.94 ng·g⁻¹ ± 0.82 ng·g⁻¹) for DDTs, 1.46-3.52 ng·g⁻¹ (2.42 ng·g⁻¹ ± 0.64 ng·g⁻¹) for PCBs. The inputs of OCPs and PCBs could be attributed to the recent use of relevant products and the heavy historical application which preserved in agricultural soil in adjacent area. Contamination level of OCPs and PCBs in surface sediments decreased from upstream to downstream, and samples of higher contamination level were located in Hunhe river mouth, both of which indicated distribution of OCPs and PCBs in reservoir was influenced by riverine discharge. The ecological risk assessment suggested that the OCPs in the sediments of the study area might pose a bit high harm to the environment, while PCBs might pose little harm to the environment.

Key words: organochlorine pesticides (OCPs); polychlorinated biphenyl (PCBs); sediment; sources; distribution; risk assessment; Dahuofang Reservoir

有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 是一类广泛存在于水环境中的持久性有机污染物, 由于其具有潜在的“致畸、致癌、致突变”效应而被广泛关注. 尽管对有机氯农药和多氯联苯的生产和使用已受到严格的限制, 但是土壤中仍残留有大量的污染物, 并能通过大气传输和河流搬运等方式向其他环境介质中转移, 而水库水体沉积物成为其重要的归宿地与积蓄库之一^[1,2]. 本研究以辽宁省大伙房水库为例, 通过对水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯进行分析, 了解目前水库中污染物的来源, 同

时结合粒度和有机碳的数据资料, 探讨影响水库沉积物中污染物分布的主要因素.

大伙房水库位于浑河抚顺市区段的上游, 汇集浑河、苏子河、社河水源于一处, 流域面积 5 437 km², 水域面积 110 km². 大伙房水库距抚顺市 18 km, 距沈阳市 68 km, 目前为辽宁省中部 9 个城市饮

收稿日期: 2010-12-26; 修订日期: 2011-01-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07528-002)

作者简介: 林田 (1981 ~), 男, 博士后, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: lintian@fudan.edu.cn

用水源地^[3]. 水库多年平均为抚顺、沈阳等提供工业、城市生活用水 3.5 亿 m³; 农业供水 6.6 亿 m³, 实灌农田 1 000 km². 水库总养鱼水面 67 km², 多年平均产商品鱼 84 万 kg^[3]. 大伙房水库作为国家重点水源地之一, 水资源的保护尤为重要. 水库沉积物中污染物潜在生态风险的评价也是本研究的一项重要内容, 以期为区域性水环境污染的调查和管理工作提供重要的基础数据.

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

样品的采集时间为 2010 年 1 月, 采用抓斗式采样器进行采集. 具体采样点如图 1 所示. 样品采集后, 立即装入干净的聚乙烯袋中, 运回实验室, 在 -20℃ 冰箱中保存至分析.

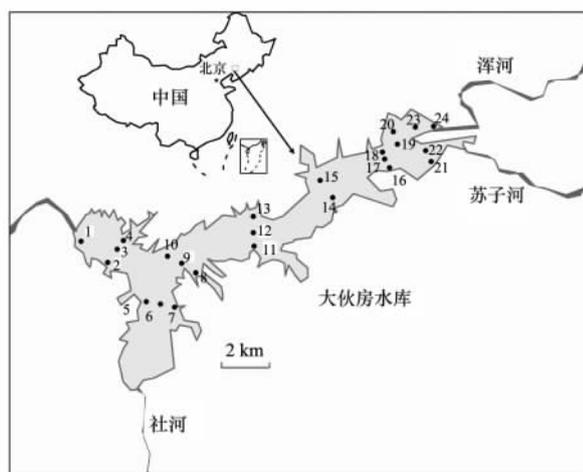


图 1 大伙房水库及采样分布示意

Fig. 1 Map of sampling site

1.2 样品的处理和测定

沉积物样品经冷冻干燥后, 研磨过 80 目筛. 称取 5 g 左右样品, 以预先抽提干净的滤纸包裹并置于索氏抽提器中. 回收率指示物为 2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯 (TcmX) 和十氯联苯 (PCB209). 抽提前在底瓶中加入 2 g 铜片脱硫, 用 150 mL 的二氯甲烷索氏抽提 48 h. 提取液浓缩至 3 ~ 5 mL, 分 3 次加入 10 mL 的正己烷进行溶剂转换, 浓缩至 1 mL 后, 采用硫酸硅胶 (2 g)/硅胶 (2 g)/氧化铝 (3 g) (从上到下) 层析柱分离纯化. 用 30 mL 正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 冲淋有机氯农药组分. 将冲淋组分浓缩至 0.5 mL, 转移至 2 mL 细胞瓶, 加入 4 μL、5 μg/mL 的 PCB54 作为内标, 待分析. 有机氯农药和多氯联

苯的 GC-MS 分析测定方法参见文献[4]. 色谱条件为: DB-5 MS 毛细管色谱柱 (长 50 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm); 高纯氮为载气; 进样口温度 250℃, 初始炉温 80℃. 程序升温: 80℃ 保持 1 min; 80 ~ 160℃ (10℃/min); 160 ~ 190℃ (3℃/min); 190 ~ 290℃ (5℃/min), 保持 5 min. 本研究测定 22 种目标有机氯化物 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、六氯苯、七氯、艾氏剂、七氯环氧化物、顺式氯丹、 α -硫丹、反式氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕共) 和 7 种目标多氯联苯 (PCB-28, -30, -52, -101, -138, -153, -180).

实验过程中监测目标化合物的回收率来对整个实验进行质量控制和质量保证 (QA/QC). 同时每 10 个样品增加 1 个方法空白, 1 个加标空白和 1 个样品平行样. TcmX 和 PCB209 回收率为 85% ~ 105%, 平行样相对误差在 5% ($n=3$) 以内. 方法检测限为 0.04 ~ 0.31 ng·g⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药和多氯联苯的含量和组成

大伙房水库表层沉积物中, 各类有机氯农药中仅检出 HCHs 和 DDTs. 水库沉积物中 HCHs 和 DDTs 的含量分布见表 1, HCHs 的含量为 0.70 ~ 3.48 ng·g⁻¹, 均值为 (1.58 ± 0.71) ng·g⁻¹. DDTs 的含量为 0.85 ~ 4.94 ng·g⁻¹, 均值为 (1.94 ± 0.82) ng·g⁻¹. PCBs 只检出 PCB28、PCB30、PCB52 和 PCB101, 4 种多氯联苯含量在 1.46 ~ 3.52 ng·g⁻¹ 之间, 均值为 (2.42 ± 0.64) ng·g⁻¹ (表 1). 与国内其他湖泊/水库报道结果的比较 (表 2), 大伙房水库表层沉积物中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量处于中等偏低的水平.

大伙房水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的组成特征见图 2.

水库沉积物中 γ -HCH 占 HCHs 的百分含量最高, 平均占 (58 ± 16)%; 其次为 β -HCH, 平均占 (25 ± 10)%. 环境中 γ -HCH 主要来自工业六六六 (含 10% ~ 18% γ -HCH) 和林丹 (含 99% γ -HCH) 的使用^[13]. 其中林丹作为一种高纯度的杀虫剂 (含 99% γ -HCH), 在 20 世纪 80 年代中期工业六六六禁用以后, 作为替代品在短时期内允许进行生产和使用. 水库沉积物中高百分含量 γ -HCH 的结果, 表明来自林丹的重要贡献. β -HCH 主要来自工业六六六 (含 5%

表 1 大伙房表层沉积物样品中有机氯农药和多氯联苯含量分布/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Concentrations of OCPs and PCBs in surface sediments of Dahuofang Reservoir/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

化合物	最小值	最大值	均值	偏差
α -HCH	n. d.	0.46	0.14	0.10
β -HCH	0.12	0.67	0.35	0.12
γ -HCH	0.31	2.68	1.00	0.67
δ -HCH	n. d.	0.17	0.08	0.03
<i>p,p'</i> -DDE	0.50	1.78	0.93	0.30
<i>p,p'</i> -DDD	0.20	0.67	0.34	0.13
<i>o,p'</i> -DDT	n. d.	1.08	0.20	0.21
<i>p,p'</i> -DDT	0.11	1.57	0.46	0.33
PCB30	1.04	2.61	1.71	0.45
PCB28	0.15	0.97	0.47	0.25
PCB52	n. d.	0.24	0.14	0.05
PCB101	n. d.	0.31	0.11	0.10
HCHs	0.70	3.48	1.58	0.71
DDTs	0.85	4.94	1.94	0.82
PCBs	1.46	3.52	2.42	0.64

~14% β -HCH). 4 种异构体中, β -HCH 结构最为稳定, 水溶性和挥发性最低, 因此在土壤或沉积物环境中存在越久, β -HCH 异构体的百分含量越高^[14]. 水库沉积物中 β -HCH 百分含量相对于母体组成的增加, 表明目前没有工业六六六的输入, 过去使用的工业六六六在土壤和流域沉积物中的残留成为水库沉积物中 β -HCH 的主要来源.

水库沉积物中 DDE 占 DDTs 百分含量最高, 范围在 32% ~ 61%, 均值为 (50 ± 9)%. 环境中 DDE 主要是 DDT 在氧化环境中的降解产物, 特别是在土壤环境中残留的 DDT 降解产物以 DDE 为主^[15]. 土壤中残留的大量 DDE 成为水库沉积物中 DDE 的主要来源. DDT 在沉积物中也具有相当高的百分含量, 范围在 19% ~ 49%, 均值为 (31 ± 10)%. 一般来说, DDT/(DDE + DDD) 的比值 > 0.5 可以指示有新 DDT 的输入^[15]. 本研究中 DDT/(DDE + DDD) 的比

表 2 国内不同地区湖泊/水库沉积物中有机氯农药和多氯联苯含量比较

Table 2 Comparison of HCHs, DDTs and PCBs concentrations in surface sediments from different lake/reservoir in China

采样点	采样时间	HCHs	DDTs	PCBs	文献
巢湖	2008	2.66 ~ 5.20	n. d. ~ 10.1	—	[5]
红枫湖	2007	—	—	n. d. ~ 87.7 ¹⁾	[6]
洪湖	2005	2.05 ~ 19.0	2.39 ~ 25.8	—	[7]
排湖	2006	2.07 ~ 6.03	3.04 ~ 10.76	—	[8]
鄱阳湖	2008	0.15 ~ 3.47	0.19 ~ 1.27	—	[9]
太湖	2005/2007	3.09 ~ 6.63	5.70 ~ 15.36	1.35 ~ 13.8 ²⁾	[10, 11]
天目湖	2006	0.76 ~ 3.83	0.88 ~ 4.32	—	[10]
新丰江水库	2006	1.90	1.00	—	[12]

1) PCBs 包括 PCB105, PCB126, PCB138, PCB153, PCB169, PCB180; 2) 检测 56 种目标多氯联苯化合物

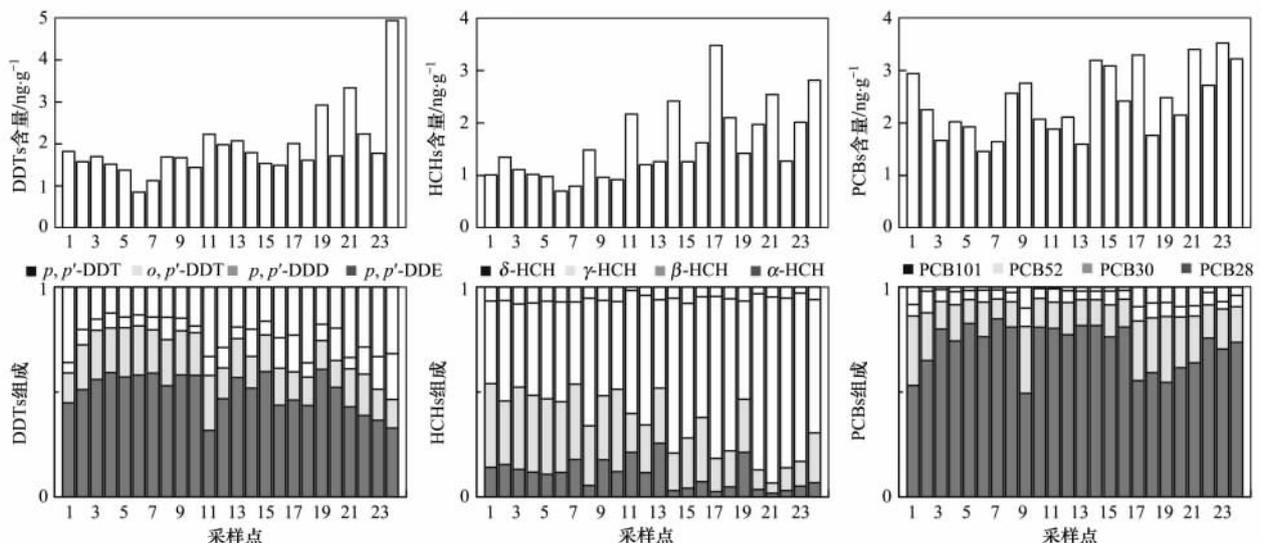


图 2 大伙房水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布和组成

Fig. 2 Distribution and composition of OCPs and PCBs in surface sediments from Dahuofang Reservoir

值在 0.23 ~ 0.95 之间. 新 DDT 的来源主要包括工业滴滴涕和三氯杀螨醇^[16]. 由于工业滴滴涕中 p,p' -DDT 大约是 o,p' -DDT 的 5 倍, 而三氯杀螨醇中 o,p' -DDT 的质量分数大于 p,p' -DDT, 因此利用 p,p' -DDT/ o,p' -DDT 比值可以反映 DDT 来源^[16]. 研究结果显示 p,p' -DDT/ o,p' -DDT 在 4.2 ~ 6.1 之间, 表明水库沉积物中 DDT 主要来自工业滴滴涕的使用.

多氯联苯组成上主要为三氯和五氯取代联苯, 是我国主要生产和使用的多氯联苯类型, 其中三氯联苯主要用于电力电容器的浸渍剂, 五氯联苯主要用于油漆的添加剂, 这与我国多氯联苯历史使用情况吻合^[17]. 各类化合物中 PCB28 平均含量超过 70%, PCB28 和 PCB30 两者之和占 PCBs 的 81% ~ 95%. 低氯取代的多氯联苯较高氯取代的多氯联苯有较高的挥发性和水溶性, 因此低氯化合物取代更容易离开土壤进入环境中再迁移.

2.2 有机氯农药和多氯联苯的空间分布和影响因素

大伙房水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布见图 2. 总体上看, 污染物的最高值都出现在浑河的入口(分别是 17 号和 24 号站), 并且水库

上游含量明显高于下游地区, 表明与河流携带的污染物输入有关.

有机氯农药和多氯联苯属于典型的疏水性有机化合物, 易于存留于沉积物的有机质和生物体中. 进入水体中的有机氯农药和多氯联苯会吸附在水体颗粒物中, 因此颗粒物的性质, 如沉积物的有机质含量、沉积物的矿物组成与颗粒大小等, 将会影响污染物在其中的吸附状况, 并最终影响其在沉积物中的分布. 研究发现^[18]: 在大气沉降为主要输入方式的研究区域, 大气输入来源对整个区域是均等的, 因此水体颗粒物的性质成为影响污染物分布的主要因素, 体现在污染物含量和有机碳含量存在明显的正相关, 以及污染物含量和沉积物粒径具有明显的负相关. 然而本研究中, 无论是有机碳含量还是沉积物粒径, 与有机氯农药和多氯联苯不具有相关性(图 3). 由于沉积物主要接受来自河流搬运的污染物, 导致河流输入来源主要富集在河口, 并通过沉积物和水体迁移不断地向水库下游扩散. 因此, 河流输入在一定程度上决定污染物在水库沉积物中的分布, 体现来源控制的分布特征.

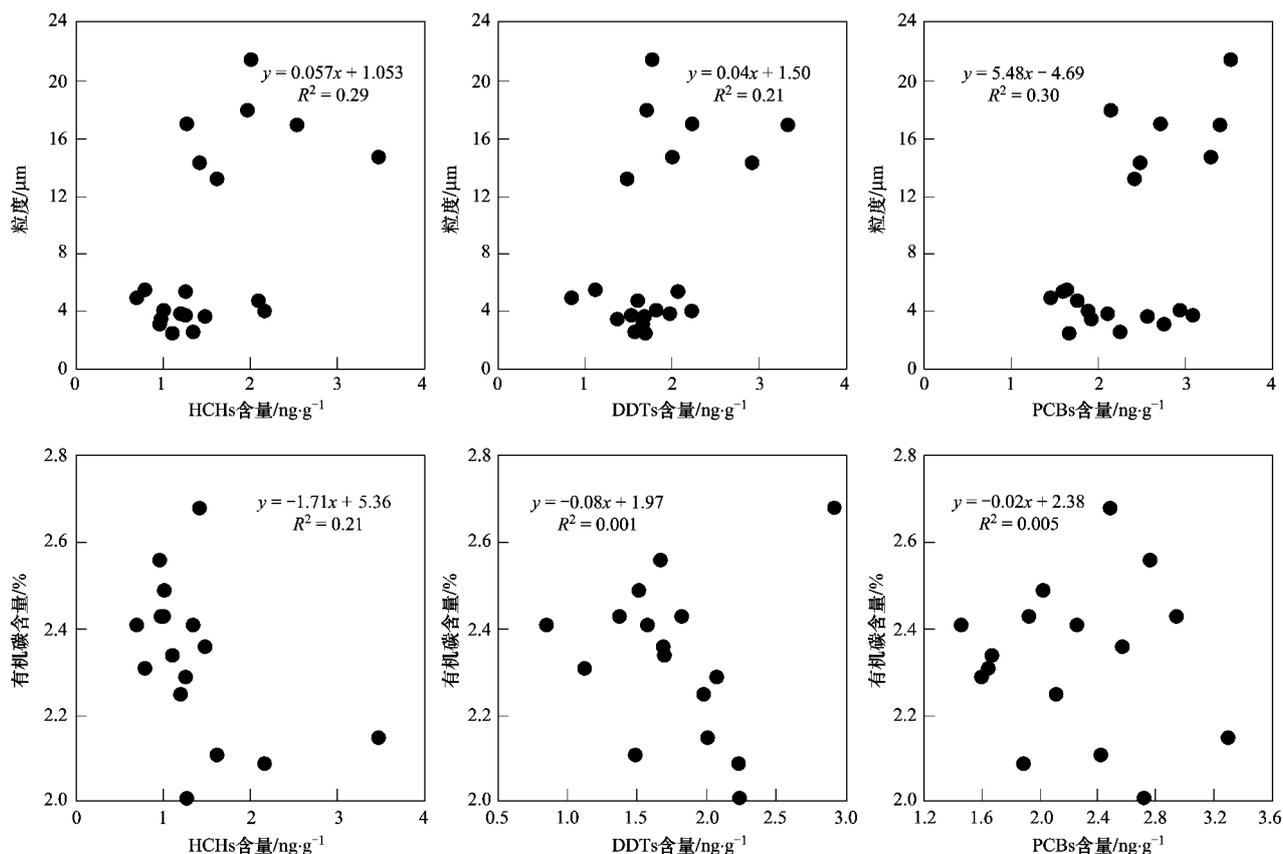


图 3 大伙房表层沉积物中粒径、有机碳含量和 HCHs、DDTs、PCBs 的相关性

Fig. 3 Correlations between particle size and HCHs, DDTs, PCBs and between TOC and HCHs, DDTs, PCBs in surface sediments of Dahuofang Reservoir

2.3 表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的生态风险评价

水体沉积物中污染物重新释放进入上覆水体形成二次污染,对环境具有潜在和持久的危害,其残留量水平决定了对水生生物的危害程度.本研究采用 Long 等^[19]提出的环境质量标准风险评价价值进行生态风险评价,详见表 3. 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 < 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 > 75%. 从表 3 可知,24 个水库沉积物样品中 DDTs 的残留量均低于 ERM,但是大部分样品($n = 17$)大于 ERL,约占总数的 70%,属于中等生态风险水平;24 个样品中 γ -HCH 的残留量有 23 个大于 ERL,9 个大于 ERM,属于高等生态风险水平.有机氯农药对该区生物造成的生态风险必须引起足够的重视.

表 3 大伙房水库表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯生态风险评价

Table 3 Assessments of potential biological risks of selected OCPs and PCBs in surface sediments using sediment quality guidelines

项目	ERL	ERM	> ERL	> ERM
DDE	2.2	27	0	0
DDD	2	20	0	0
DDT	1	7	2	0
DDTs	1.58	46.1	17	0
γ -HCH ¹⁾	0.32	0.99	23	9
PCBs	22.7	180	0	0

1) 加拿大环境委员会制订了沉积物环境质量标准^[20]

从表 3 上看,多氯联苯风险评价价值 ERL 为 $22.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,远远高于大伙房水库表层沉积物中 PCBs 含量,因此认为大伙房水库表层沉积物中 PCBs 残留水平不具有生态风险.

3 结论

大伙房水库上游河流(浑河)输入是沉积物中有机氯农药和多氯联苯的重要来源,单一源的输入影响污染物在沉积物中的分布,是造成水库上游含量明显高于下游地区的主要原因.水库沉积物中粒度和有机碳含量与污染物的浓度没有显著性相关关系.尽管从全国范围内含量水平比较结果显示,大伙房水库表层沉积物中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量处于中等偏低的水平,但是沉积物中残留的 DDTs 和 γ -HCH 属于中-高生态风险水平,必须引起足够的重视.

参考文献:

- [1] Hu G C, Luo X J, Li F C, *et al.* Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China: Concentrations, sources profiles and potential risk[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(2): 176-183.
- [2] 邢颖,吕永龙,刘文彬,等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析[J]. *环境科学*, 2006, **27**(2): 228-234.
- [3] 赵娜. 大伙房水库对河流生态系统服务功能影响评价研究[D]. 沈阳:辽宁师范大学,2009.
- [4] Zhang G, Chakraborty P, Li J, *et al.* Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the Coastal Length of India [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(22): 8218-8223.
- [5] 周婷婷,李学德,张明,等. 巢湖东半湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(11): 2374-2378.
- [6] 彭全材,胡继伟,杨占南,等. 长江源头典型湖泊表层沉积物中多氯联苯残留状况[J]. *江西师范大学学报*, 2008, **32**(1): 98-101.
- [7] 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.
- [8] 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): 370-375.
- [9] 黄云,钟恢明,刘志刚. 鄱阳湖沉积物中主要有有机氯农药的残留特征[J]. *江西科学*, 2010, **28**(3): 336-340.
- [10] 舒卫先,李世杰. 长江三角洲地区典型湖泊表层沉积物中有机氯农药 DDT、HCH 的残留特征与风险评估[J]. *土壤通报*, 2009, **40**(5): 1171-1175.
- [11] 陈燕燕,尹颖,王晓蓉,等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(2): 118-124.
- [12] 林田,李军,李可昌,等. 广东新丰江水库 XFI-1 孔 DDT 和 HCH 的沉积记录[J]. *湖泊科学*, 2010, **22**(2): 215-220.
- [13] Li Y F, Cai D J, Singh A. Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, **35**(4): 688-697.
- [14] Li Y F. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **232**(3): 121-158.
- [15] 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.
- [16] Qiu X, 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.

-
- [17] 陈来国. 广州市大气环境中多溴联苯醚和多氯联苯的初步研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2006.
- [18] Hu L M, Lin T, Shi X F, *et al.* The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China Seas [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**: doi: 10.1029/2010GL045723.
- [19] Long E, Macdonald D, Smith S, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, **19**(1): 81-97.
- [20] CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life [S]. Ottawa, Ontario, Canada, 2002.