

滇池沉积物中多氯联苯和有机氯农药 的残留特征与风险评估

林田¹, 马传良², 王丽芳^{1,*}, 郭建阳¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要:从滇池不同区域采集到 11 个表层沉积物, 测定 2 类持久性有机污染物即多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)的含量, 同时对沉积物中污染物的污染程度、分布特征、污染来源进行了研究。结果表明, 沉积物中污染残留总体含量为 DDTs > HCHs > PCBs, 含量分别是 0.26~75.20 ng/g, 0.63~26.0 ng/g 和 0.64~17.7 ng/g; 污染物分布受人工大坝阻隔作用明显, 大坝上游沉积物中污染物含量比下游高一到二个数量级。PCBs 组成以三氯和五氯为主, 这与我国历史上多氯联苯产品的生产和使用状况相吻合。 $(p,p\text{-DDE} + p,p\text{-DDD})/\text{DDTs} > 0.84$ 和 $\beta\text{-HCH}/\text{HCHs} > 0.45$, 比值结果显示 OCPs 组成以降解和残留产物为主, 表明周边土壤中残留的农药是滇池沉积物中农药的主要来源。生态风险值采用加拿大环保局提出的生态风险评价框架, 结果表明, 滇池上游(草海)沉积物总体潜在风险较高, 应当引起关注。

关键词:多氯联苯; 有机氯农药; 残留特征; 风险评估; 沉积物; 滇池

中图分类号: X524; X825; X13 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)05-0625-06

滇池是我国第六大淡水湖泊, 是云南昆明的标志, 孕育了古滇文化。目前滇池已成为我国水体富营养化程度和重金属污染最为严重的湖泊之一^[1-3], 不仅制约了昆明市乃至整个云南省经济社会的可持续发展, 而且严重影响了其流域数百万人民的生活质量, 受到国家和云南省政府的高度重视, 属于全国重点治理的三湖三河之一。

滇池藻类的大量繁殖和死亡会大大增加沉积物中有机质的内源输入, 研究结果表明目前滇池沉积物中总有机质含量(TOC)普遍接近 4%; 而草海和大观河下游, 沉积物以黑色粘稠状为主, 总有机质含量超过 15%^[4,5]。沉积物中高有机质含量会提高沉积物对外来污染物的富集能力, 增加区域环境风险, 这其中以持久性有机污染物(POPs)最为典型。持久性有机污染物是指通过各种环境介质(大气、水、生物体等)能够长距离迁移并长期存在于环境, 具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成

的有机化合物^[6,7]。从目前情况分析, 滇池沉积物有可能成为区域持久性有机污染物的主要环境汇, 具有较高的潜在生态风险, 然而对沉积物中的污染情况及其生态风险还缺乏了解。

本研究采集滇池不同区域(包括草海和大观河)表层沉积物样品, 测定其中多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)的含量, 研究污染物的分布和组成特征及来源, 对沉积物中污染物的生态风险进行评估。研究目的是了解滇池沉积物中此类污染物的残留特征及其生态风险, 以期控制该地区环境中持久性有机污染物并进行有效的风险管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

沉积物样品的采样点均匀分布在研究区域内, 样点选择在开阔且水流平缓的区域(如图 1)。采样时间为 2012 年 5 月, 采用柱状采样器采集表层沉积物样品(取表层 0~3 cm), 装入预处理过的铝箔纸,

收稿日期: 2013-09-13; 改回日期: 2014-03-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41103082)。

第一作者简介: 林田(1981-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事环境地球化学研究, E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 王丽芳(1982-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事生物地球化学研究, E-mail: wanglifang@vip.skleg.cn.

封装后放入密实袋,置入冷冻箱带回实验室,放在-20℃冰箱中保存。

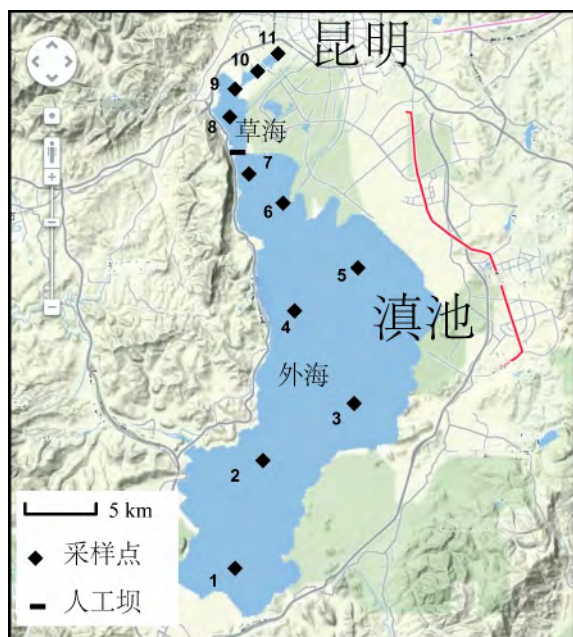


图1 滇池沉积物采样点位置示意图

Fig.1 Map of the sampling sites

1.2 实验方法

沉积物中 PCBs 和 OCPs 的提取方法与 GC-MS 分析测试方法参见文献^[8]。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,分三次加入 10 mL 的正己烷进行溶剂转换,浓缩至 1 mL 后,采用硫酸硅胶/硅胶/氧化铝(2:2:3,体积比)层析柱分离纯化。用正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)冲淋 PCBs 和 OCPs 组分。将冲淋组分浓缩至 0.5 mL,转移至 2 mL 细胞瓶,加入 4 μ L、5 μ g/mL 的 PCB54 作为内标,待分析。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 μ m);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 42 种目标 PCBs(见表 1)和 22 种目标 OCPs(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)。标准样品购置于 AccuStandard, Inc 公司。

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 75%~97%,平行样相对误差在 5% 以内。所有监测结果均满足 PCBs 和 OCPs 分析要求。

表 1 PCBs 标样

Table 1 Standard samples of PCBs

项目	PCBs
三氯代	PCBs 17,18,28,31,33
四氯代	PCBs 44,49,52,70,74
五氯代	PCBs 82,87,95,99,101,105,110,118
六氯代	PCBs 128,132,138,149,151,153,156,158,
七氯代	PCBs 169,170,171,177,178,179,180,183,187
八氯代	PCBs 191,194,195,201,205
九氯代	PCBs 206,208

2 结果和讨论

2.1 滇池沉积物中 PCBs 含量分布和组成

滇池沉积物中共检出 24 种 PCBs,包括三、四、五、六、七氯联苯。从目前 11 个采样点沉积物中 PCBs 含量结果来看,其含量范围在 0.64~17.7 ng/g,平均值为 8.67 \pm 6.24 ng/g,其中七种典型 PCBs,也是目前国内广泛检出的 PCBs(PCB28,52,101,118,153,138,180)占总量的 32%~92%,以 PCB28 含量最高(见表 2、表 3)。不同氯化程度的 PCBs 呈现出不同的分布特征(表 3):低氯取代单体(三氯,四氯和五氯联苯)主要富集在人工坝上游的大观河和草海,坝口外三氯,四氯和五氯联苯含量出现显著的降低(图 2);六氯联苯含量在滇池中相对比较稳定;七氯联苯在整个滇池范围内含量整体偏低。

中国多氯联苯产品的历史生产总产量为 1 \times 10⁴ t,其中三氯联苯 9 \times 10³ t,五氯联苯 1 \times 10³ t;同时,通过进口含多氯联苯的变电设备,带入量大约为 4 \times 10³ ~ 4.5 \times 10³ t,以三氯和五氯取代单体为主^[9]。滇池表层沉积物样品中 PCBs 的组成以三氯取代单体含量最高,占总量的 36 \pm 29%,其次是五氯(22 \pm 3%)和四氯,高氯取代单体基本未检出,与我国多氯联苯的历史使用来源相吻合,表明滇池沉积物中 PCBs 主要来自周围土壤或大气环境中污染物的残留^[10-12]。低氯取代单体较高氯取代单体有较

高的挥发性和水溶性,因此低氯取代单体在环境中的迁移行为更活跃。然而,滇池草海和外海由于人为阻隔,水体交换不畅,限制了低氯取代单体在沉积物和水体之间的交换,大观河和草海沉积物中高含量的低氯取代单体是长期积累和富集的结果。同时,由于细颗粒物对低氯取代单体的吸附能力较弱,在草海水体向外海释放的过程中,低氯取代单体能够迅速从沉积物中释放进入沉积物-水界面,导致沉积物中低氯取代单体含量降低。在整个外海,高值点出现在外海中部和南部(1 和 3),这可能和这一区

域是滇池外海主要物质堆积中心有关。细颗粒物对高氯取代单体的吸附能力较强,因此在沉积物的迁移过程中并未发生显著变化^[13]。

2.2 滇池沉积物中 OCPs 含量分布和组成

滇池表层沉积物 OCPs 含量变化范围为 0.90~101.20 ng/g,均值为 28.91±32.83 ng/g。在 11 个滇池沉积物样品中,共有 11 种 OCPs 化合物有不同程度的检出,检出的化合物主要是滴滴涕类(DDTs)和六六六类(HCHs)农药。 α -HCH、 β -HCH、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD 检出率均为 100%, γ -HCH、 δ -HCH 和 p, p' -DDT 检出率超过 50%,少数检出 o, p' -DDT,氯丹(顺式和反式)和七氯。从含量结果看, p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 含量最高,分别为 11.54±16.27 ng/g 和 6.24±7.33 ng/g,其余依次为 β -HCH、 α -HCH、 p, p' -DDT。从空间分布上看,类似 PCBs,DDTs 和 HCHs 含量同样在坝口内外出现显著变化。这表明污染物分布受人工大坝阻隔作用明显。

一般而言,随着时间的推移,土壤或沉积环境中的 DDTs 主要以降解产物 DDE 和 DDD 为主^[14]。滇池沉积物中滴滴涕类农药的降解物 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 百分含量最高,范围分别在 43%~74% 和 21%~54%, $(p, p'$ -DDE + p, p' -DDD)/DDTs 的比值在 0.84~0.99 之间(图 2),表明沉积物中 DDTs 组成以滴滴涕类农药降解产物为主。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]。限制使用以后,土壤中 DDE 成为我国水体环境中 DDE 重要的来源,同时,由于过去 30 年来湖区周围经历大规模的城市化过程,加剧土壤的侵蚀和搬运,导致原来富集在土壤中的 DDE 被大量迅速转移进入水体环境^[16, 17];加之水体滞留,湖泊富营养化导致沉积物有机质含量普遍较高,有利于降解产物 DDE 在沉积环境中大量富集。同时,湖泊富营养化、沉积物有机质含量较高所引起底层缺氧环境,导致部分 DDT 降解成为 DDD。类似的情况同样发生在 HCHs。 β -HCH 在所有异构体中化学性质最稳定,不易发生降解,并且水溶性和挥发性较低,因此随着时间的推移,土壤和沉积物中 β -HCH 相对含量不断增加^[18]。滇池沉积物中 β -HCH/HCHs 的比值在 0.46~0.81 之间(图 2), β -HCH/HCHs 比值显著高于其工业六六六母体中对应的比值(0.10),表明沉积物中 HCHs 主要以六六六类农药

表 2 滇池表层沉积物中 PCBs 和 OCPs 的含量

Table 2 The concentrations of the selected PCBs and OCPs in the surface sediments ng/g dw

化合物	最大值	最小值	均值	检出率(n)
α -HCH	6.95	0.04	2.76 ±2.73	100% (11)
β -HCH	16.73	0.60	5.98 ±5.79	100% (11)
γ -HCH	3.91	nd	0.87 ±1.33	55% (6)
δ -HCH	1.32	nd	0.40 ±0.47	55% (6)
p, p' -DDE	49.73	0.18	11.54 ±16.27	100% (11)
p, p' -DDD	22.06	0.09	6.24 ±7.33	100% (11)
p, p' -DDT	3.40	nd	1.12 ±1.19	72% (8)
PCB 28	11.54	nd	4.11 ±4.36	81% (9)
PCB 52	1.51	nd	0.44 ±0.51	81% (9)
PCB101	1.52	nd	0.61 ±0.65	63% (7)
PCB118	0.83	nd	0.26 ±0.32	55% (6)
PCB138	0.70	nd	0.21 ±0.25	63% (7)
PCB153	1.63	nd	0.73 ±0.67	63% (7)
PCB180	0.87	nd	0.11 ±0.26	27% (3)
HCHs	26.0	0.63	10.0 ±9.7	
DDTs	75.2	0.26	18.9 ±23.9	
PCBs	17.7	0.64	8.7 ±6.2	

nd: 未检出

表 3 滇池表层沉积物中不同氯代原体含量

Table 3 The concentrations of PCBs with three to seven chlorine atoms in the surface sediments of the Dianchi Lake ng/g dw

采样点	三氯	四氯	五氯	六氯	七氯
1	nd	0.84	1.02	2.16	1.27
2	nd	0.16	0.07	0.85	0.11
3	1.35	1.70	2.50	2.73	0.14
4	0.17	0.49	0.38	1.85	0.06
5	0.19	0.06	0.33	0.07	nd
6	2.75	0.27	0.17	0.31	nd
7	4.55	2.80	3.74	1.40	0.87
8	7.36	1.40	4.14	1.07	nd
9	6.59	1.26	2.52	1.56	0.27
10	10.73	1.73	3.08	1.52	nd
11	11.54	0.83	2.87	1.52	nd

nd: 未检测

的残留物为主。

中国历史上曾是有机氯农药生产和消费大国,主要是农药六六六和滴滴涕。从1952年试产到1983年基本停产,中国共生产约 4.9×10^6 t工业六六六和 4.5×10^6 t工业滴滴涕类农药杀虫剂,占到全球产量的33%和20%^[19]。禁用以后,滴滴涕使用的唯一特殊豁免是作为三氯杀螨醇或农药生产中的中间体;此外,林丹(含99% γ -HCH)作为一种高纯度的杀虫剂活性成分,在工业六六六停产以后,做为代替品有过短期生产和使用的历史。 p, p' -DDT, o, p' -DDT和 γ -HCH作为有效杀虫成分,同时也作为识别农药新鲜输入的重要指标化合物。滇池沉积物中没有检出 o, p' -DDT残留, p, p' -DDT和 γ -HCH含量和比重都相对较低。利用同分异构化合物(DDD+DDE)/DDT和 β -HCH/ α -HCH比值可以用于判别是否有新的农药输入,(DDD+DDE)

/DDT的比值大于5,普遍大于10; β -HCH/ α -HCH比值在1.4~4.8之间,表明近期没有新的滴滴涕类和六六六类农药输入,因此,沉积物中残留的高含量的DDTs和HCHs是历史农药使用的遗留问题。

2.3 沉积物中PCBs和OCPs污染风险评估

加拿大环境委员会根据大量实验资料制订了沉积物环境质量标准,为保持水生生态系统的长期稳定健康设立参考值(见表4)。其中ERL表示低毒性效应值,当沉积物中污染物含量小于ERL,则生态风险小于10%;ERM表示毒性效应中值,当沉积物中污染物含量大于ERM,则生态风险大于75%。沉积物中PCBs的ERL值为22.7 ng/g,超过50 ng/g时则被认为受到中度或重度污染。相应的,DDTs的ERL和ERM值分别为1.58 ng/g和46.1 ng/g。从表4可知,11个沉积物样品中PCBs的残留量均低于ERL;大部分样品中DDTs大于ERL,约占总数的90%($n=10$),其中有2个采样点DDTs大于ERM,属于中等生态风险水平;11个样品中 γ -HCH的残留量有6个大于ERL,5个大于ERM,属于高等生态风险水平。

表4 滇池表层沉积物中PCBs和OCPs生态风险评估^[6]

Table 4 Assessments of potential biological risks of the selected PCBs and OCPs in surface sediments using sediment quality guidelines^[6]

项目	ERL	ERM	>ERL	>ERM
DDE	2.2	27	55% (6)	18% (2)
DDD	2	20	45% (5)	9% (1)
DDT	1	7	45% (5)	0% (0)
DDTs	1.58	46.1	91% (10)	18% (2)
γ -HCH ^a	0.32	0.99	55% (6)	45% (5)
PCBs	22.7	180	0% (0)	0% (0)

a 加拿大环境委员会制订了沉积物环境质量标准^[20]

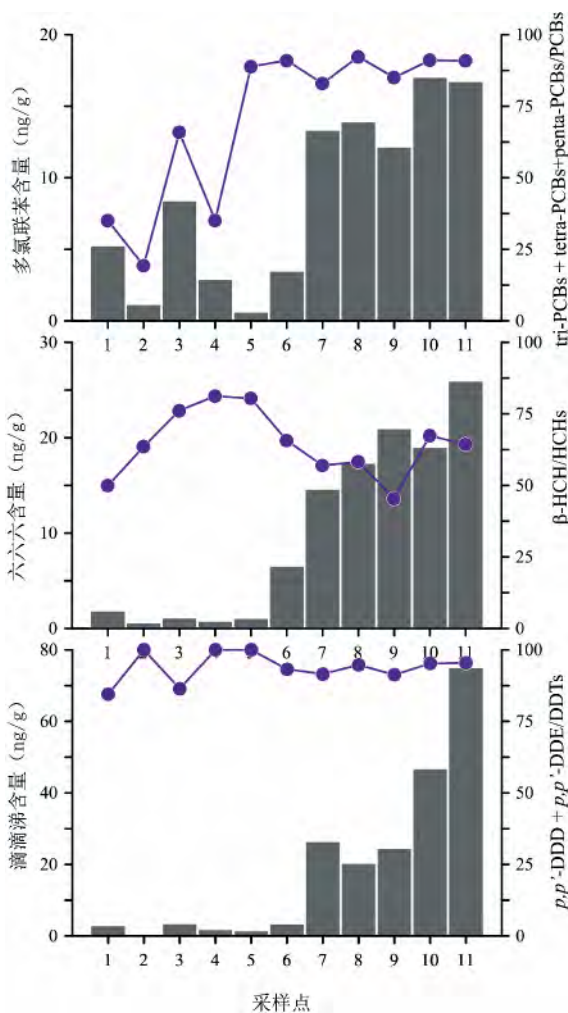


图2 滇池沉积物中PCBs, HCHs和DDTs含量分布和组成

Fig. 2 The distribution and composition of PCBs, HCHs and DDTs in the surface sediments of the Dianchi Lake

生态风险评估结果显示草海和大观河下游整体属于生态高风险区域,草海沉积物中污染物含量较高,与其严重富营养化和人工筑坝有关,水体交换不畅,导致污染物在沉积物中不断富集。尤其是沉积物中DDTs和HCHs含量具有中等或高等的潜在生态风险,应引起有关部门的高度重视。

3 结论

滇池沉积物中PCBs和OCPs被证实主要来自周边地区土壤中的历史残留。目前沉积物(尤其在

草海)中污染物仍处于高污染水平,与滇池严重富营养化和人工筑坝有关,导致污染物在沉积物中不断富集。沉积物中 DDTs 和 HCHs 的含量具有中等或高等的潜在生态风险,应引起有关部门的高度重视。

参 考 文 献

- [1] 倪兆奎,王圣瑞,金相灿,等. 云贵高原典型湖泊富营养化演变过程及特征研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31: 2681—2689.
- [2] 李梁,胡小贞,刘婷婷,等. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及风险评价 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(Suppl.): 46—51.
- [3] 焦伟,卢少勇,李光德,等. 滇池内湖滨带重金属污染及其生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 740—745.
- [4] 彭丹,金峰,吕俊杰,等. 滇池底泥中有机质的分布状况研究[J]. 土壤, 2004, 36(5): 568—572.
- [5] 卢少勇,金相灿,张焯,等. 滇池内湖滨带底泥的有机质分布规律[J]. 湿地科学, 2009, 7(2): 136—141.
- [6] 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.
- [7] Perera F P. Environment and cancer: Who are susceptible [J]? Science, 1997, 278(5340): 1068—1073.
- [8] 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: 8218—8223.
- [9] 国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划[R]. 2007.
- [10] 黄宏,尹方,吴莹,等. 长江口表层沉积物中多氯联苯残留和风险评价[J]. 同济大学学报, 2011, 39(10): 1500—1505.
- [11] 李秀丽,赖子尼,穆三妞,等. 珠江入海口表层沉积物中多氯联苯残留与风险评价[J]. 生态环境学报, 2012, 21(12): 135—140.
- [12] Zhang H, Zhao X, Ni Y, *et al.* PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: Levels, distribution, and possible sources [J]. Chemosphere, 2010, 79(7): 754—762.
- [13] 段晓勇,李先国,李艳霞,等. 闽浙沿岸泥质区表层 PCBs 分布规律及异构体分馏研究[J]. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2012, 1575—1580.
- [14] Li J, Zhang G, Qi S, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. Science of The Total Environment, 2006, 372: 215—224.
- [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: 259—264.
- [16] Zhang G, Parker A, House A, *et al.* Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 3671—3677.
- [17] Guo J, Wu F, Liao H, *et al.* Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons and DDTs in Dianchi Lake, an urban lake in southwest China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(8): 5471—5480.
- [18] Li Y F. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: From 1948 to 1997 [J]. The Science of the Total Environment, 1999, 232: 121—158.
- [19] Wang T Y, Lu Y L, Zhang H, *et al.* Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China [J]. Environment International, 2005, 31: 813—821.
- [20] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life [R]. 2002.

Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyl in Surface Sediments of the Dianchi Lake: The Distribution and Risk Assessment

LIN Tian¹, MA Chuan-liang², WANG Li-fang^{1,*}, GUO Jian-yang¹

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The Dianchi Lake is the largest lake in Yunnan Province and the sixth largest freshwater lake in China, with a reputation of a Pearl Imbedded on the Plateau. It plays a very important role in agriculture and the water supply of Kunming City. However, comprehensive studies on the environmental pollution of persistent organic pollutants in the Dianchi Lake have not been carried out in recent years. In this study, we collected eleven sediment samples from the Dianchi Lake to evaluate the contamination and ecological risks caused by OCPs and PCBs. The contamination pattern was DDTs > HCHs > PCBs. DDTs were the most abundant pollutants, their concentrations ranging from 0.26 to 75.20 ng/g dry weight, followed by HCHs from 0.63 to 26.0 ng/g and PCBs from 0.64 to 17.07 ng/g. The concentrations of DDTs, HCHs and PCBs decreased sharply, by 1 or 2 orders of magnitude, from the upper section to the lower section because of being obstructed by the dam. The PCB homologue profiles were dominated by less chlorinated compounds with tri-PCBs and penta-PCBs, which are related to the historical production and use of PCBs in China. The isomer ratios of (*p,p'*-DDE + *p,p'*-DDD)/DDTs (>0.84) and β -HCH/HCHs (>0.45) suggested that the input of OCPs could be attributed to the heavy historical application which was preserved in agricultural soil in adjacent areas. Some sediment samples had higher concentrations of DDT compounds and γ -HCH than the standards from the Canadian Environmental Quality Guideline, suggesting the OCPs in the sediments of the upper Dianchi Lake might have posed a bit high harm to the aquatic environment.

Key words: PCBs; OCPs; distribution; risk assessment; sediment; Dianchi Lake