

京杭大运河(徐州铜山段)沉积物表层样品中 有机氯农药残留状况

项 玮¹, 韩宝平^{1,2,3}, 许爱芹⁴

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 徐州师范大学, 江苏 徐州 221116; 3. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221000; 4. 徐州医学院, 江苏 徐州 221002)

摘 要:京杭大运河(徐州铜山段)位于南水北调东线工程路线上,利用 GC-ECD 检测了该段河流 7 个断面上的沉积物样品中的有机氯农药含量,主要检测出六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)、六氯苯等。结果表明,总有机氯农药含量范围是 57.80~236.65 ng·g⁻¹,其中 HCHs、DDTs 的含量较高,分别为 12.19~43.08 ng·g⁻¹ 和 3.29~135.08 ng·g⁻¹,从蔺家坝到解台闸沿程沉积物中有机氯农药的含量呈下降的趋势,显示有机氯农药的残留物可能主要来自于农田土壤的残留,并且近期无新的污染源输入。

关键词:京杭大运河;沉积物;有机氯农药

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)10-2151-04

Residual State of Organochlorine Pesticides in Surface Samples of Sediments from Beijing-Hangzhou Grand Canal (Tongshan Xuzhou Section)

XIANG Wei¹, HAN Bao-ping^{1,2,3}, XU Ai-qin⁴

(1.School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221116, China; 2.Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China; 3.Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221000, China; 4.Xuzhou Medical College, Xuzhou 221002, China)

Abstract: Beijing-Hangzhou Grand Canal is located in the Eastern Route Project for Transferring Water from Southern to Northern China, the water quality of it directly affects the transferring water quality. Organochlorine pesticides (OCPs) in seven sediment samples from Beijing-Hangzhou Grand Canal (Tongshan Xuzhou section) were analyzed by GC-ECD in this paper. The OCPs detected were comprised mainly of HCHs, DDTs, hexachlorobenzene etc. The range of total OCPs concentration was 57.80~236.65 ng·g⁻¹. The concentrations of HCHs and DDTs were much higher than the other compounds and varied from 12.19~43.08 ng·g⁻¹ and 3.29~135.08 ng·g⁻¹, with the average of 24.69 ng·g⁻¹ and 32.25 ng·g⁻¹, respectively. Contamination level of OCPs in sediments decreased from Linjia Dam to Xietai Gateway. Compared with the foreign and national rivers, concentrations of HCHs and DDTs in sediments from Beijing-Hangzhou Grand Canal (Tongshan Xuzhou section) were higher, which illustrated that the contamination of OCPs was serious in Beijing-Hangzhou Grand Canal (Tongshan Xuzhou section). And the results indicated that the residue of OCPs might mainly come from the use of pesticide in agriculture in history and the soil of farmland, and there was no new pollution source into the river recently.

Keywords: Beijing-Hangzhou Grand Canal; sediment; organochlorine pesticides

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, 简称 OCPs) 属于持久性有机污染物, 其具有脂溶性高、水溶性低、半衰期长、累积性和生物毒性等特点^[1-2]。

OCPs 污染问题是一个倍受关注的全球性环境问题。尽管许多国家禁止使用有机氯农药已有多数, 但在各种环境介质中仍然可以检测到它们的存在^[3], 目前国内对于一些重要河流和海域沉积物中的有机氯农药已进行了研究^[4-13], 但有关京杭大运河(徐州铜山段)表层沉积物中有机氯农药的研究尚未见报道。

京杭大运河(徐州铜山段)位于徐州市北郊, 为闸坝式河流, 水流状态受人为因素控制较大, 徐州市两

收稿日期: 2009-03-18

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2008121)

作者简介: 项 玮(1983—), 女, 河北武安人, 在读博士, 主要从事环境有机污染方面的研究。E-mail: xiangwei0229@163.com

通讯作者: 韩宝平 E-mail: bphan@cumt.edu.cn

个主要的自来水取水口均位于运河上,并且京杭大运河是南水北调东线工程中的一部分。众所周知,南水北调工程是为解决我国北方地区水资源严重短缺问题而实施的当今世界规模最大的水利工程,该工程总体规划东线、中线和西线三条调水线路,自南向北跨越长江、淮河、黄河、海河四大流域,构成“四横三纵”的总体布局,以利于实现我国水资源南北调配、东西互济的合理配置格局。本研究选取河段正处于东线调水线上,该段水体污染将会直接影响调水质量,所以对该段河流中有机氯农药的残留状况研究十分必要。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集于 2008 年 4 月,采样断面见图 1,采样点包括从蔺家坝到解台闸的 7 个点位。采样工具为抓斗式采泥器,采样位置为河流中心。样品采集后马上放入冷藏室保存,以备后处理和分析。

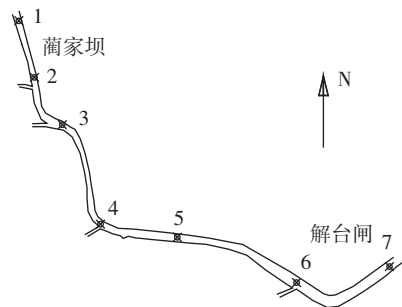


图 1 采样点位置示意图

Figure 1 Sampling sites of sediments

1.2 仪器与试剂

分析仪器为安捷伦 6890 气相色谱仪;主要试剂有正己烷,丙酮。OCPs 标准物质: α -六六六(α -HCH), β -六六六(β -HCH), γ -六六六(γ -HCH), δ -六六六(δ -HCH),4,4'-滴滴滴(p,p'-DDD),4,4'-滴滴伊(p,p'-DDE),4,4'-滴滴涕(p,p'-DDT),2,4'-滴滴涕(o,p'-DDT),六氯苯(HCB),艾氏剂(Aldrin),狄氏剂(Dieldrin),异狄氏剂(Endrin),七氯(Heptachlor) 13 种物质组成的混标(国家标准物质中心)。

1.3 样品预处理

沉积物样品避光风干后,研磨过 80 目筛。称量 10 g 样品、10 g 无水硫酸钠均匀混合,滤纸包好置于索氏萃取器套筒内,加 2 g 铜片于平底烧瓶内用以脱硫,用 100 mL 正己烷和丙酮(体积比为 1:1)的混合液萃取 12 h,抽提器水浴温度控制在 70℃左右,回流速度控制在 5~6 次·h⁻¹。在旋转蒸发仪上将提取液旋蒸

浓缩到约 2 mL,通过安捷伦 AccuBOND[®] SPE C18 小柱净化,浓缩液过柱后用 10 mL 的正己烷淋洗柱体,过柱后的液体再继续浓缩至 1 mL,进行仪器分析。

1.4 气相色谱分析

采用 Agilent6890 型气相色谱仪配 Ni63 微电子捕获检测器,色谱柱为 DB-XLB(30 m×0.32 mm×0.50 μ m),载气为高纯氮气,柱流量为 2.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250℃,检测器温度 320℃,进样量 1 μ L,升温程序:初始温度 75℃,保持 0.5 min,先以 10℃·min⁻¹ 升至 200℃,保持 2 min,再以 5℃·min⁻¹ 升至 250℃,保持 5 min,然后以 2℃·min⁻¹ 升温至 300℃,保持 2 min。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中有机氯农药的残留量

按照上述条件对经处理的沉积物样品提取液进行了分析,结果发现在表层沉积物中能够检测到绝大多数有机氯农药。对沉积物中 13 种有机氯农药组分进行了分析(表 1),总有机氯农药的含量范围为 57.80~236.65 ng·g⁻¹,平均值为 128.71 ng·g⁻¹,从蔺家坝到解台闸沿程沉积物中总有机氯农药的含量呈下降的趋势(图 2),但是在采样点 2,总有机氯农药的含量突然增大,含量较高,可能是附近有偶然的污染源输入,具体原因有待进一步调查。在所有的监测点位均没有检测到环氧七氯和狄氏剂,而六氯苯、七氯、艾氏剂、异狄氏剂只在个别点位没有检测到,在各个点位均检测到灭蚁灵、 Σ HCHs、 Σ DDTs(图 3)。

2.2 不同河流沉积物中 Σ HCHs 和 Σ DDTs 的对比

表 2 对比了国内外部分河流表层沉积物中 Σ HCHs 和 Σ DDTs 的残留量。与国外河流相比较,本研究中 Σ HCHs 和 Σ DDTs 的含量相对较高,仅低于 Matankko River(所罗门群岛);但是与国内河流相比, Σ HCHs 和 Σ DDTs 的含量都处于中间位置,虽然不

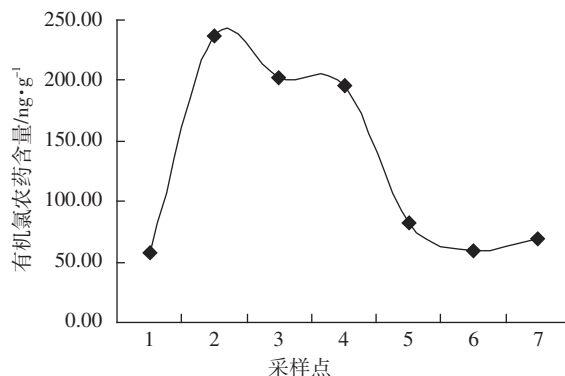


图 2 表层沉积物中有机氯农药总量分布特征

Figure 2 Distribution of Σ OCPs in surface sediments

表 1 京杭大运河(徐州铜山段)表层沉积物中有机氯农药含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of OCPs in surface sediments from Beijing–Hangzhou Grand Canal(Tongshan Xuzhou section)

采样点	1	2	3	4	5	6	7	平均值	最小值	最大值
六氯苯	4.52	14.46	14.56	n.d.	n.d.	3.31	7.64	6.36	n.d.	14.56
七氯	n.d.	n.d.	7.47	3.67	n.d.	4.47	n.d.	2.23	n.d.	7.47
艾氏剂	3.49	n.d.	7.98	8.79	5.76	nd	5.75	4.54	n.d.	8.79
环氧七氯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
狄氏剂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
异狄氏剂	n.d.	34.28	69.15	72.36	16.77	n.d.	14.59	29.59	n.d.	72.36
灭蚊灵	12.66	14.31	48.58	43.32	33.77	31.60	19.54	29.11	12.66	48.58
ΣHCHs	19.70	38.52	27.03	43.08	16.20	16.14	12.19	24.69	12.19	43.08
ΣDDTs	17.43	135.08	26.80	24.75	9.45	3.29	8.96	32.25	3.29	135.08
ΣOCPs	57.80	236.65	201.56	195.98	81.48	58.81	68.68	128.71	57.80	236.65

注:n.d.表示未检测出或低于检测限; ΣHCHs 表示 HCH 总量; ΣDDTs 表示 DDT 总量; ΣOCPs 表示有机氯农药总量。

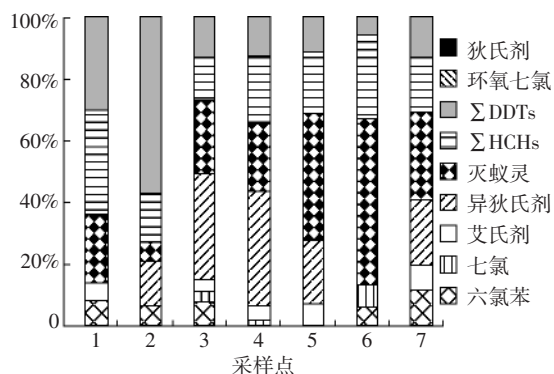


图 3 沉积物中有机氯农药组分

Figure 3 OCPs components in surface sediments

是污染最严重的河流,但是也存在污染的现象,不能忽视该段河流有机氯农药的污染问题。

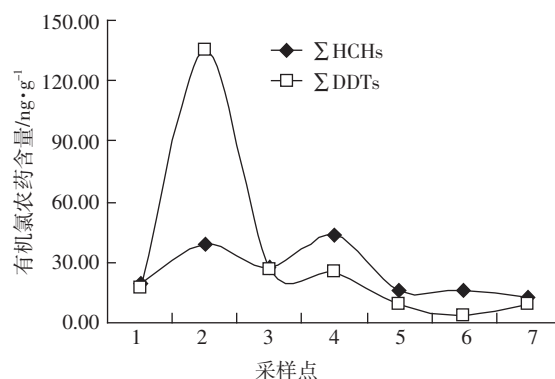
2.3 沉积物中 ΣHCHs 和 ΣDDTs 的含量分析

沉积物中 ΣHCHs 的含量范围为 $12.19\sim 43.08\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $24.69\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; ΣDDTs 的含量范围为 $3.29\sim 135.08\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $32.25\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从蔺家坝到解台闸沿程沉积物中 ΣHCHs 和 ΣDDTs 的含量都呈下降的趋势(图 4),但是 HCHs 含量变化较小,DDTs 含量变化较大,尤其是在采样点 2 上,DDTs 浓度突然增大,很可能是偶然源的输入引起的。

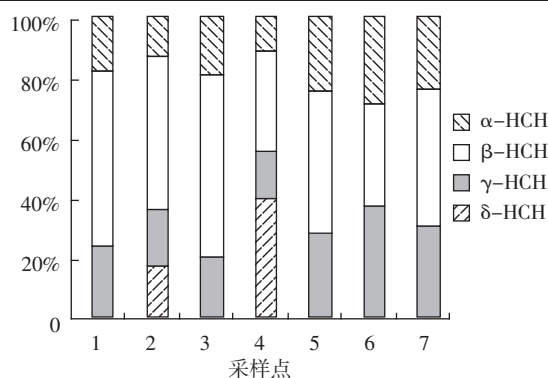
HCHs 主要有 4 种同分异构体: $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\beta\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 、 $\delta\text{-HCH}$ 。京杭大运河(徐州铜山段)表层沉积物中检测出了 $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\beta\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 、 $\delta\text{-HCH}$,并且由图 5 可以发现 $\alpha\text{-HCH}$ 和 $\beta\text{-HCH}$ 两种异构体的含量较高,因为 $\beta\text{-HCH}$ 是环境中最稳定和最难降解的 HCHs 异构体,其他异构体在环境中长期存在的情况下会转成 $\beta\text{-HCH}$ 以达最稳定状态。由此可得出 HCHs 污染物可能主要来自农田土壤的残留,近期基本无新的污染源输入。

表 2 不同河流表层沉积物中 ΣHCHs 和 ΣDDTs 含量比较Table 2 Comparisons of ΣHCHs and ΣDDTs in surface sediments from different rivers

河流	国家	$\Sigma\text{HCHs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{DDTs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
Swan River	澳大利亚	1.2	2.1	[3]
Matankko River	所罗门群岛	140	750	[3]
Ehro River	西班牙	0.038	51.8	[9]
Danube River	乌克兰	0.03~6.40	0.04~41	[9]
Kaveri River	印度	4.35~158.4	0.69~4.85	[10]
黄浦江	中国	0.14~0.77	0.68~4.43	[5]
大沽排污河	中国	2.30~124.61	11.28~137.30	[9]
海河干流	中国	3.30~75.96	1.57~221.57	[11]
长江南京段	中国	0.18~1.67	0.21~4.50	[12]
珠江三角洲地区	中国	0.14~17.04	2.6~1 628.81	[13]
京杭大运河徐州铜山段	中国	12.19~43.08	3.29~135.08	本研究

图 4 表层沉积物中 ΣHCHs 和 ΣDDTs 的分布特征Figure 4 Distribution of ΣHCHs and ΣDDTs in surface sediments

DDT 及其生物降解产物 DDE 和 DDD 的含量比例可以用来推测 DDT 的来源。DDT 在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE,当 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDT}$ 比值大于 0.5 时,

图5 沉积物中 Σ HCHs的异构体组分Figure 5 Σ HCHs components in surface sediments

污染物可能主要来自长期风化作用造成的环境中的残留^[4]。本研究计算发现,京杭大运河(徐州铜山段)中(DDD+DDE)/DDT的比值在大部分的采样点都大于0.5,说明DDT主要来自于早期残留或是施用农药长期风化后的土壤。

3 结论

京杭大运河(徐州铜山段)沉积物中存在多种有机氯农药残留物,在所采集的沉积物样品中检测到了除环氧七氯和狄氏剂之外的11种有机氯农药组分。表层沉积物中有机氯农药含量范围为57.80~236.65 ng·g⁻¹,平均值为128.71 ng·g⁻¹。与国内外部分河流表层沉积物中 Σ HCHs和 Σ DDTs含量相比,京杭大运河(徐州铜山段)沉积物中的含量相对较高,该段河流受污染相对比较严重。对沉积物中 Σ HCHs和 Σ DDTs的成分分析结果表明,表层沉积物中大部分HCHs和DDTs残留物可能主要来自农田土壤的残留,近期基本无新的污染源输入。

考虑到该段河流位于南水北调东线工程上,一旦水体受到污染将会直接影响调水质量,因此在该段调水沿线各相关部门应密切配合、协调行动,加大治污和环保力度,采取强有力的措施防止水体污染,做到合理规划,促进沿线区域经济协调发展和可持续发展,最终达到调水工程实施的目的。

参考文献:

- [1] Smith A G, Gangolli S D. Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2002, 40(6):767-779.
- [2] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2004:792-830.
WANG Lian-sheng. Chemistry of organic pollution[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004:792-830.
- [3] Iwata H, Tanabe S, Aramoto M, et al. Persistent organochlorine residues in sediments from the Chukchi Sea, Bering Sea and Gulf of Alaska[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1994, 28(12):746-753.
- [4] 孙剑辉, 王国良, 张 干, 等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布[J]. *环境科学*, 2007, 28(6):1332-1337.
SUN Jian-hui, WANG Guo-liang, ZHANG Gan, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6):1332-1337.
- [5] 胡雄星, 韩中豪, 周亚康, 等. 黄浦江表层沉积物中有机氯农药的分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2005, 26(3):44-48.
HU Xiong-xing, HAN Zhong-hao, ZHOU Ya-kang, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from Huangpu River and its risk evaluation[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3):44-48.
- [6] Bakan G, Ariman S. Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of Mid-Black Sea Region of Turkey[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(11/12):1031-1039.
- [7] Yuan D X, Yang D N, Chen M, et al. Concentrations and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and organo-chlorides in surface sediments of Xiamen Western Harbour and Mingjiang estuary[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(1):7-12.
- [8] 刘贵春, 黄清辉, 李建华, 等. 长江口南支表层沉积物中有机氯农药的研究[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(4):503-507.
LIU Gui-chun, HUANG Qing-hui, LI Jian-hua, et al. Studies on organochlorine pesticides in surface sediments of the south branch of Yangtze Estuary[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(4):503-507.
- [9] 刘 军, 干爱华, 丁 辉, 等. 大沽排污河表层沉积物中有机氯农药残留状况[J]. *化学工业与工程*, 2006, 23(4):365-368.
LIU Jun, GAN Ai-hua, DI Hui, et al. Residual state of organochlorine pesticides in surficial sediments of the Dagou Drainage River[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2006, 23(4):365-368.
- [10] Rajendran R B, Surbramanian A N. Chlorinated pesticide residues in surface sediments from the River Kaveri, South India[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B—Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 1999, 34(2):269-288.
- [11] Wu Ying, Zhang Jing, Zhou Qing. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese River/Estuary Systems[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105:143-150.
- [12] 许士奋, 蒋 新, 冯建方, 等. 气相色谱法测定长江水体悬浮物和沉积物中有机氯农药的残留量[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(4):494-498.
XU Shi-fen, JIANG Xin, FENG Jian-fang, et al. Gas chromatographic method for the determination of organochlorine pesticides in suspended solids and sediments of the Yangtze River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(4):494-498.
- [13] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. *环境科学*, 2001, 22(1):81-85.
KANG Yue-hui, SHENG Guo-ying, FU Jia-mo, et al. Vertical distribution characteristics of organochlorinated pesticides in sediment core from Macao Estuary, Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(1):81-85.
- [14] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48:255-264.