

环境监测

湖北省洪湖沉积物中有机氯农药的垂直分布特征*

1 样品采集及分析

于 2004 年 8 月, 在湖北省洪湖湖心采集高分辨率的柱状沉积物样品. 采样地理位置为 E: 113° 22' 29.2", N: 29° 51' 58.3", 水深 3.1m. 样品采集后, 立即以 1cm 间隔切割分样, 冷冻 (- 20℃) 保存至分析.

以 ²¹⁰Pb 法稳恒初始放射性模式 (CA Model) 测定采集的柱状样品的沉积年龄, 据显示, 0—11cm 的沉积速率不稳定, 而 11cm 以下样品的平均沉积速率为 0.44cm·a⁻¹.

正己烷和二氯甲烷均为色谱纯; 无水硫酸钠为分析纯, 在 450℃ 的马弗炉中焙烧 4h, 干燥备用. 硅胶、氧化铝 (100—200 目) 为层析用, 经抽提后, 硅胶在 180℃、氧化铝在 240℃ 分别活化 12h, 待冷至室温时再加入其重量 3% 的去离子水降活性, 平衡后储于干燥器中备用.

有机氯农药标准物质: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 共 8 种化合物组成的混合标样. 有机氯农药定量分析所用内标化合物为五氯硝基苯 (PCNB); 回收率指示物为四氯间二甲苯 (TCMX) 和十氯联苯 (PCB209).

冷冻的沉积物样品在室温下自然风干, 取 10g 用滤纸包样, 加入回收率指示物, 用 120ml 二氯甲烷溶剂在索氏提取器中抽提 24h, 并用活化的铜片脱硫. 抽提器水浴温度控制在 49℃, 冷却循环水温度控制为 8—11℃, 回流速度控制在每小时 1 次. 提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 2ml, 加入 1ml 正己烷后, 用硅胶 / 氧化铝层析柱 (1cm 内径) 净化. 层析柱干法装柱, 由下至上装入 6cm 硅胶及 3cm 氧化铝. 浓缩液过柱后用 25ml 的二氯甲烷 / 正己烷 (V/V = 2:3) 混合液淋洗柱体. 过柱后的液体再继续浓缩至 0.5ml, 然后转移至 2ml 的细胞瓶中, 用柔和的氮气吹至 0.2ml, 加入 4 μ l 内标物放入冰箱中待测.

有机氯农药定量分析在气相色谱仪 (HP6890 型, Agilent 公司) 上进行, 色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱 (30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m); 载气为高纯氮气, 进样口温度 290℃, 检测器温度 300℃; 升温程序为: 100℃ 保持 1min, 以 4℃ $\cdot$ min⁻¹ 升至 200℃, 2℃ $\cdot$ min⁻¹ 升至 230℃, 再以 8℃ $\cdot$ min⁻¹ 升至 280℃, 保持 15min. 待测样品以不分流进样 2 μ l 内标法定量.

在样品分析过程中, 每批样品增加以下的 QA/QC 控制样品试验: 方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样. 使用本方法的指示物回收率为 TCMX: 62%—80%, PCB209: 56%—85%. 方法的检出限为 0.001—0.005ng $\cdot$ g⁻¹.

2 柱样中有机氯农药的含量

对柱样中有机氯农药的测定结果见表 1. HCHs 的含量在 0.20—27.58ng $\cdot$ g⁻¹ 之间, 平均值为 3.66ng $\cdot$ g⁻¹; DDTs 的含量在 0.07—10.00ng $\cdot$ g⁻¹ 之间, 平均值为 2.11ng $\cdot$ g⁻¹.

3 HCHs 和 DDTs 的垂直分布特征

HCHs 在沉积柱中的垂直分布曲线自 24cm 深度开始, 由下至上呈现明显的增长趋势, 在 10cm 处出现一小高峰, 其最高峰段出现在表层 0—3cm 处. DDTs 的含量也是自 24cm 处开始明显增多, 并在该柱样中出现三个高峰段, 自下而上依次为 16—20cm 处, 10cm 处及 0—3cm 处, 最大值在 19cm 处. 从时间趋势来看, 24cm, 16—20cm, 10cm 和 0—3cm 处, 对应的时间段依次为 1966 年、1975 年—1984 年、1998 年和 2002 年—2004 年.

该柱样从上至下均为粘土层, 粒径变化不大, 因此, 有机氯农药的含量变化与沉积物粒径的关系不大. 比较 HCHs、DDTs 及 TOC 的曲线, 可以发现 HCHs 和 DDTs 的曲线变化及最高峰段与 TOC 明显的不一致, 因此, 该柱样中的有机氯农药含量主要不受 TOC 控制, 而与人污染活动有关. HCHs 和 DDTs 自 1966 年后出现明显的增长趋势, 这与我国从 19 世纪 60 年代开始大量使用有机氯农药有关. DDTs 的最高峰段出现在 1975 年—1984 年, 这与我国有机氯农药的使用高峰期相吻合. 我国自 1983 年开始禁止有机氯农药的生产和使用, 由于这些高残留农药通过大气与河流搬运入湖的滞后效应, DDTs 自 1984 年后呈现出下降趋势, 显示了禁药效果. HCHs 及 DDTs 均在 1998 年出现峰值, 这可能与 1998 年的长江特大洪涝灾害有关, 携带着有机氯农药的大量泥沙随着洪水进入湖中沉积下来.

对 HCHs 类农药而言, 工业 HCHs 中四种异构体的相对含量一般为 α -HCH (65%—70%) > γ -HCH (12%—14%)

2006 年 11 月 10 日收稿.

* 国家地质调查协作项目 (200414200009-2-3)

$> \delta\text{-HCH} (6\%) > \beta\text{-HCH} (5\% - 6\%)$ ，而林丹中 $\alpha\text{-HCH}$ 的含量大于 99%。另外， $\gamma\text{-HCH}$ 相对 $\alpha\text{-HCH}$ 更容易降解，且在一定的条件下， $\gamma\text{-HCH}$ 可向 $\alpha\text{-HCH}$ 发生异构转化，因此，在降解过程中， $\alpha\text{-HCH} / \gamma\text{-HCH}$ 的比值会愈来愈高。一般而言，当水体和沉积物中 $\alpha\text{-HCH} / \gamma\text{-HCH}$ 的比值小于 3 时，表示周围环境中林丹代替了工业六六六在使用；当比值介于 3—7 之间时，表示来源于工业六六六，并可能经过大气长距离运输。该沉积物柱样表层 1—3cm 中的 $\alpha\text{-HCH} / \gamma\text{-HCH}$ 的比值在 0.4—0.8 之间，远远小于 3，说明近期附近有较强的林丹输入。

DDT 在厌氧条件下可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。从本研究所得的数据来看，表层 (p,p' -DDD + p,p' -DDE) / p,p' -DDTs 的比值均在 50% 以上，说明表层 DDT 来源的年代已比较久远。但是如果它来源于以前施用过农药的风化土壤，则 DDE/DDD 的比值应该大于 1。而由洪湖采集的该沉积物柱样表层 DDD 明显大于 DDE，故来源于风化土壤的可能性不大。据研究，吸附于沉积物上的有机氯农药在水动力作用及生物扰动等条件下，可以再悬浮及释放到水体中，从而呈现出向上迁移的趋势。因此洪湖沉积物表层的 DDT 农药可能来源于下层沉积物中 DDT 的再悬浮和释放。

表 1 洪湖沉积物柱样中有机氯农药含量 (ng•g⁻¹)

深度 /cm	$\alpha\text{-HCH}$	$\beta\text{-HCH}$	$\delta\text{-HCH}$	$\gamma\text{-HCH}$	HCHs	p,p' -DDE	a,p' -DDT	p,p' -DDD	p,p' -DDT	DDTs	TOC/%
1—3	3.53	0.54	4.39	5.42	17.00	0.02	2.19	1.57	0.16	4.08	4.54
	9.37	1.94	7.51	13.38	27.58	0.04	3.00	2.32	0.35	5.68	6.93
4—9	0.32	0.18	1.16	0.09	2.24	nd	0.83	0.06	0.11	1.26	3.19
	1.97	0.44	2.67	2.63	6.24	0.06	1.45	0.49	0.22	2.76	5.31
10	3.46	0.45	2.57	3.87	10.35	0.02	2.73	2.45	0.34	5.54	2.89
11—15	0.43	0.27	0.92	0.12	2.90	nd	0.57	0.02	0.08	0.69	7.02
	1.28	0.68	3.54	1.16	5.18	0.01	6.08	0.42	0.13	6.22	10.26
16—20	0.45	0.36	0.27	0.21	1.52	nd	3.74	0.02	0.03	3.81	3.54
	0.90	0.94	0.64	0.38	2.74	0.02	9.93	0.05	0.08	10.00	5.48
21—24	0.20	0.20	0.18	0.08	0.67	nd	0.45	0.01	0.01	0.5	2.26
	0.58	0.50	0.38	0.20	1.46		1.71	0.04	0.04	1.75	3.38
25—40	0.04	0.03	0.01	0.01	0.20	nd	0.03	0.01	0.01	0.07	0.81
	0.15	0.12	0.25	0.20	0.54	0.04	0.22	0.05	0.03	0.29	1.54

4 结语

通过对湖北省洪湖沉积物柱样中有机氯农药的测定分析及高精度的定年，恢复了该区域有机氯农药的污染历史，结果表明，在沉积柱表层以下有机氯农药的含量与我国生产使用的历史有较好的相关性，但在表层却出现明显的富集现象，其来源可能为： HCHs 类农药中 $\gamma\text{-HCH}$ 的含量较高，说明近期洪湖附近有较强的林丹输入；而 DDTs 类农药的降解率较高，可能来自下层沉积物的向上迁移。

龚香宜 祁士华 吕春玲 胡立嵩 苏秋克 王伟 李敏 供稿
(中国地质大学环境学院，武汉，430074)