

# 南四湖底泥中有机氯农药分布特征

王智超, 郭建东, 王广露

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

**摘要:** 采用 GC-ECD 对南四湖底泥中的有机氯农药 HCHs 和 DDTs 含量进行了定性和定量分析。南四湖 8 个采用点均有不同程度的 HCHs 和 DDTs 检出, 其中中部区域含量较高。根据各含量的值推测南四湖部分地区仍然有林丹在使用, 基本没有 HCHs 工业制品在使用, 底泥中的 HCHs 主要为早期残留; 南四湖地区没有新的 DDTs 输入, 大部分的 DDT 在好氧条件下转化成为了 DDE 并赋存在底泥中。

**关键字:** 南四湖; 底泥; 有机氯农药

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)02-0027-03

## DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF ORGANOCHLORINATED PESTICIDES IN SEDIMENTS FROM NANSIHU LAKE

WANG Zhi-chao, GUO Jian-dong, WANG Guang-lu

(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P.R.China)

**Abstract:** HCHs and DDTs in sediments from Nansihu Lake had been quantitatively analyzed by GC-ECD. And they were detected in all 8 samples, respectively, the center of the lake had higher concentrations. According to the content value in some areas of Nansihu Lake, Lindane is still in use, and no HCHs industrial products is in use basically. Main HCHs in sediments is early residual. Without the new input of DDTs in Nansihu Lake region, most of DDT transformed into DDE under aerobic condition and occurred in the sediments.

**Keywords:** Nansihu Lake; sediment; organochlorine pesticides

南四湖是中国北方最大的淡水湖泊, 是南水北调东线工程的重要调蓄区, 由于周边工业、农业、渔业的快速发展, 湖泊的生态环境日益恶化<sup>[1]</sup>。而有机氯农药是公认的环境优先控制污染物, 也是典型的持久性有机污染物, 不易降解, 而且能通过生物链富集, 对人类健康和

生态环境造成危害, 已经引起国内外的广泛关注<sup>[2-3]</sup>。

### 1 实验部分

收稿日期: 2011-10-24

第一作者简介: 王智超(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事水环境和水处理。

#### 1.1 样品采集

利用抓斗式采泥器, 在南四湖采集了 8 个底泥样品, 样品的采样点分布如图 1 所示。每个样品清除其中的碎石、贝壳及动植物等异物后装入聚乙烯密封袋中, 尽快转移至实验室, 在 4℃ 以下保存直至处理、分析。

#### 1.2 样品处理

样品经过冷冻干燥后研磨, 磨细至全部样品通过 100 目筛, 称取底泥粉末样品 20 g, 以 30 ml 石油醚为溶剂, 超声提取 2 次。静置半小时, 将提取液移入分液漏斗, 用浓硫酸净化法净化, 待测。

#### 1.3 气相色谱分析

样品在 Agilent7890A 型色谱上进行检测分

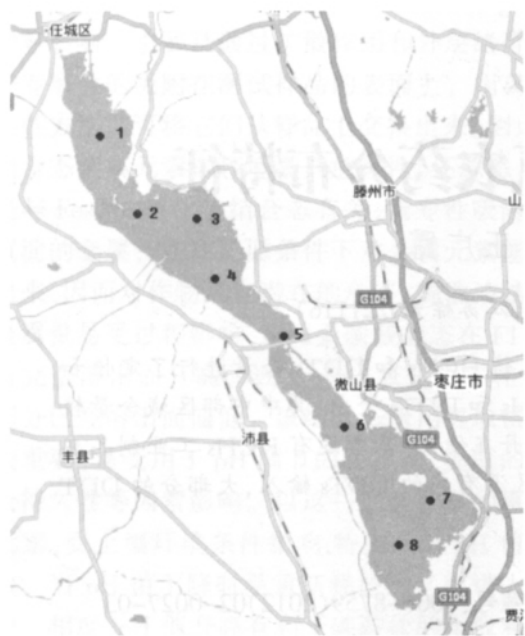


图1 采样点分布图

析,检测器为 $\mu$ -ECD;色谱柱为HP-5石英毛细管柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.2 $\mu$ m);载气为高纯氮气;进样口和检测器温度分别为260 $^{\circ}$ C和300 $^{\circ}$ C;升温程序:120 $^{\circ}$ C保持1min,然后以5 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C,保持10min;进样量为1 $\mu$ L;氮气流量为1.0mL/min,不分流。色谱标准样品( $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT,含量98%~99%,色谱纯)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 底泥中HCHs的含量和分布

HCHs类农药在底泥中的含量如表1所示。各组分的检出率均为100%,其中 $\beta$ -HCH组分所占比例达65.5%~98.1%,是HCHs类农药污染物的主要存在形式。从整体上看,8个采样点的底泥中HCH类农药的含量在1.19~18.36 ng/g之间,平

表1 底泥中HCHs含量(ng/g)

采样点	$\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\delta$ -HCH	HCHs	$\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH
1	0.16	0.17	0.78	0.08	1.19	0.94
2	0.08	0.17	4.67	0.13	5.05	0.47
3	0.11	0.05	16.52	0.16	16.84	2.2
4	0.13	0.16	11.11	0.11	11.51	0.81
5	0.20	0.26	17.58	0.32	18.36	0.77
6	0.19	0.32	3.89	0.07	4.47	0.59
7	0.06	0.03	3.98	0.18	4.25	2
8	0.07	0.18	11.48	0.16	11.89	0.39
平均值	0.125	0.168	8.751	0.151	9.195	1.022

均含量水平为9.195 ng/g。

从表1结果来看, $\alpha$ -HCH的检出率为87.5%,其他的检出率均为100%。底泥中 $\alpha$ -HCH占HCH类农药的0.6%~13%, $\gamma$ -HCH含量比例为0.3%~14.3%, $\beta$ -HCH所占比例为65.5%~98.1%, $\delta$ -HCH占总量的比例为1%~6.7%,可以看得出来底泥中的有机氯主要以 $\beta$ -HCH的形式存在。

在各个采样点底泥中 $\alpha$ -HCH的含量均值为0.125 ng/g,其中最高值为5号点位的0.20 ng/g,最低值为7号点位的0.06 ng/g; $\gamma$ -HCH在各点的最高为6号采样点的0.32 ng/g,而最低浓度0.03 ng/g出现在7号采样点位,平均含量为0.168 ng/g; $\beta$ -HCH的浓度变化非常明显,最高浓度17.58 ng/g在5号点位出现,最低处的浓度只有0.78 ng/g,出现在1号采样点,总体平均含量为8.751 ng/g; $\delta$ -HCH含量的最高值是5号采样点位的0.32 ng/g,最低值是6号采样点位的0.07 ng/g,平均含量为0.151 ng/g。综合4种HCH的同分异构的分布得出HCH农药的分布如图2所示。

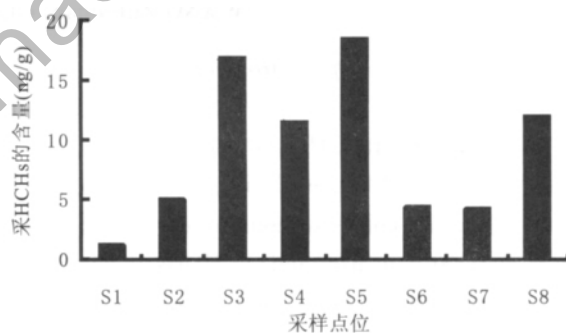


图2 底泥中HCH类农药各采样点的含量

由表1和图2可知南四湖各采样点的HCHs含量大小顺序为S5>S3>S8>S4>S2>S6>S7>S1,最高值在5号点为18.36 ng/g,最低值在1号点为1.19 ng/g,HCHs的平均含量为9.195 ng/g。总体而言,HCHs在3-5号采样点之间独山湖和昭阳湖的底泥中含量较高,而在1号和2号采样点南阳湖的底泥中含量较低。沿着南四湖水流方向,HCHs在底泥中的含量呈现阶段性的增加或降低变化。总体上看,HCHs含量在3-5号点位,也就是南四湖的中间部分湖体的底泥中含量较大。

图3为底泥中 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH比值分布图。根据 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH的比值大小可以用来判断污染物的来源。HCHs工业制品中 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH

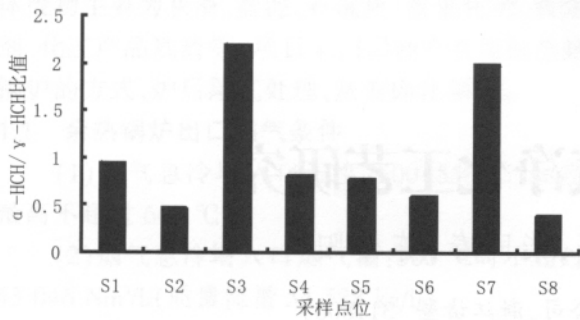


图 3 底泥样品中  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值分布图

比值在 4-15 之间。如果  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值小于 3 则表示有林丹在使用。 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值在 3-7 之间表示有 HCHs 工业制品在使用或经历了大气远程传输<sup>[4]</sup>。因为  $\alpha$ -HCH 在我国已经停用, 并且  $\gamma$ -HCH 可以通过光化学反应转化成  $\alpha$ -HCH, 所以  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值越高, 表明来源的年代比较久远或是更远处的污染源所致。

从图 3 可以看出,  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值范围在 0.39~2.2 之间, 且大部分比值在 1 以内, 均小于 3, 说明南四湖部分地区仍然有林丹在使用, 基本没有 HCHs 工业制品在使用, 底泥样品中的 HCHs 部分主要是来源于林丹的输入<sup>[5]</sup>。另外,  $\beta$ -HCH 的百分含量非常高, 说明 HCHs 农药多是以前使用的, 现在已经降解和转化, 这是因为  $\beta$ -HCH 的化学性质稳定, 不易降解, 所以残留量也就高。

### 2.2 底泥中 DDTs 的含量和分布

DDTs 类农药在底泥中的含量如表 2 所示。p, p'-DDE 和 o, p'-DDT 组分的检出率均为 100%, 而 p, p'-DDD 和 p, p'-DDT 组分均未有检出。DDTs 含量中 p, p'-DDE 所占比例在 79.8%~96.5% 之间, o, p'-DDT 所占比例在 3.4%~20.2% 之间, 可见 p, p'-DDE 是 DDT 类农药在底泥中存在的主要形式。

从表 2 可以看出, 采样点底泥中 DDT 类农药含量在 4.19~10.81ng/g 范围之内, 其平均含量为

表 2 底泥中 DDTs 含量(ng/g)

采样点	p, p'-DDE	o, p'-DDT	p, p'-DDD	p, p'-DDT	DDTs
1	3.89	0.43	ND	ND	4.32
2	6.18	0.22	ND	ND	6.40
3	7.75	0.65	ND	ND	8.40
4	5.62	0.49	ND	ND	6.11
5	9.54	1.27	ND	ND	10.81
6	3.81	0.38	ND	ND	4.19
7	6.04	0.21	ND	ND	6.25
8	6.12	0.24	ND	ND	6.36
平均值	6.075	0.560	ND	ND	6.635

注: ND 表示未检出

6.635ng/g。纵向来看, p, p'-DDE 最高含量是 5 号点位的 9.54 ng/g, 最低含量是 6 号点位的 3.81 ng/g, 各点的平均含量为 6.075 ng/g; o, p'-DDT 的最高含量为 5 号点位的 1.27 ng/g, 最低含量为 7 号点位的 0.21ng/g, o, p'-DDT 在各个点的平均含量是 0.560 ng/g。p, p'-DDD 和 p, p'-DDT 两种同分异构体在底泥中均未有检出。

由表 2 和图 4 可知南四湖各采样点的 HCH 类农药含量大小顺序为 S5>S3>S2>S8>S7>S4>S1>

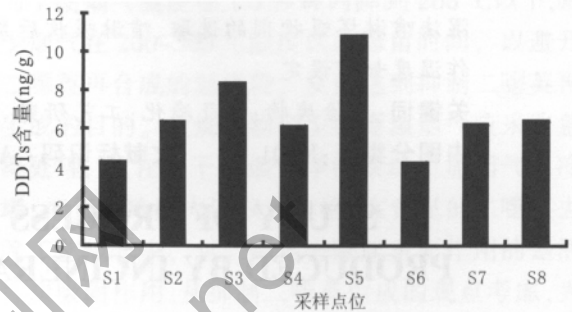


图 4 底泥中 DDT 类农药含量

S6。总体而言, DDTs 在 5 号采样点二级坝附近的底泥中含量较高, 而在 1 号和 6 号采样点的底泥中含量相对较低。从图 4 看出 1-3 号采样点的 DDT 类农药含量有逐渐升高的趋势, 此时 3 号点位的 DDTs 含量为 8.40 ng/g, 到了 4 号点位突然降到 6.11 ng/g 的水平, 然而到了 5 号点 DDTs 含量又突然增加到 10.81 ng/g 的水平, 到了 6 号采样点 DDTs 的含量又骤然下降到更低的 4.19 ng/g 的水平, 6-8 号采样点含量有少量增加。

DDTs 在自然环境中随环境的不同而生成不同降解产物。在厌氧条件下 DDT 发生脱氯转化成 DDD, 在好氧条件下 DDT 脱氯代氢作用转化为 DDE<sup>[6]</sup>。因此, 由 (DDD+DDE)/DDTs 和 DDD/DDE 这两个比值能用以示踪 DDT 类农药的降解环境和降解程度, 并可用于判定是否有新的 DDT 类农药的输入<sup>[7]</sup>。

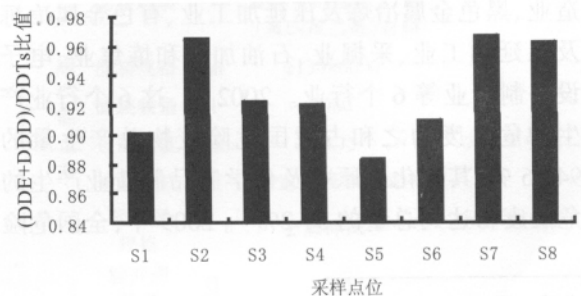


图 5 底泥中 (DDE+DDD)/DDTs 比值分布图

(下转第 8 页)

## 参考文献

- [1] Madoni P. The acute toxicity of nickel to freshwater ciliates[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(1): 53~58.
- [2] 许秀琴, 朱勇, 杨挺, 等. 水体重金属的污染危害及其修复技术[J]. *污染防治技术*, 2007, 20(4): 67~69.
- [3] 徐盛明, 张清, 陈松哲, 等. 矿物环境材料的去污机理、改性及合成方法与应用[C]. 北京: 中国材料研究学会, 2004.
- [4] Gibson A S, Lafemina J P. Structure of mineral surfaces[A]. Brady P V. *Physics and chemistry of mineral surfaces*[C]. Boca Raton, Fla. CRC press, 1996, 1~61.
- [5] 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 245~251.
- [6] 任子平, 杨赞中. 矿物的环保功能及其应用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2001, (3): 44~48.
- [7] 卢龙, 雷良城, 林锦富, 等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用[J]. *桂林工学院学报*, 2002, 22(3): 354~358.
- [8] 姚亚东, 王树根. 矿物的表面结构和表面性质[J]. *矿产综合利用*, 1998, (4): 35~39.
- [9] 魏林. 滑石粉对重金属离子的吸附性研究[D]. 长安大学, 2008, 6~24.
- [10] 朱利中, 陈宝梁. 有机膨润土在废水处理中的应用及进展[J]. *环境科学进展*, 1998, 6(3): 53~61.
- [11] 黄瑾晖, 王继徽. 海泡石在环境保护中的应用[J]. *污染防治技术*, 1998, 11(2): 122~123.
- [12] 许树成. 硅藻土开发应用与特性研究[J]. *阜阳师范学院学报(自然科学版)*, 2000, 17(3): 29~31.
- [13] 叶力佳. 硅藻土对废水中重金属离子的吸附性能研究[D]. 北京工业大学, 2003, 11~26.
- [14] 何杰, 刘玉林, 谢同凤. 天然沸石对含酚废水的处理[J]. *矿产综合利用*, 1999, (1): 39~42.
- [15] Sturchio N C, Chiarello R P, Likwan C, et al. Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 251~263.
- [16] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 301~308.
- [17] 石俊仙, 鲁安怀. 黄铁矿处理含 Cr( ) 废水体系的研究[J]. *内蒙古工业大学学报* 2001.1(20): 7~9.
- [18] 吕义. 磁黄铁矿处理模拟有色金属浮选废水中铅铬离子试验研究[D]. 武汉理工大学, 2008, 7~21.
- [19] 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性. *岩石矿物学杂志. 环境矿物学专集*(2), 2002, 20(4): 477~484.
- [20] 郑德圣. 天然锰钾矿处理含 Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 废水试验研究[D]. 中国地质大学, 2002, 1~51.

(上接第 29 页)

南四湖底泥样品中 (DDE+DDD)/DDTs 的比值如图 5 所示, 其值为 0.88~0.97, 平均值为 0.93, 远大于 0.5, 说明该地区没有新的 DDT 输入<sup>[8]</sup>, DDT 大部分降解转化为 DDD 和 DDE。而 DDD 未检出, 则 DDD/DDE 比值会很小, 说明大部分的 DDT 在好氧条件下转化成为了 DDE 并赋存在底泥中。

### 3 结论

通过对南四湖 8 个采用点底泥中机氯农药含量的分析, 结果表明: 目前, 南四湖部分地区仍然有林丹在使用, 基本没有 HCHs 工业制品在使用, 底泥中的 HCHs 主要为早期残留; 南四湖地区没有新的 DDTs 输入, 大部分的 DDT 在好氧条件下转化成为了 DDE 并赋存在底泥中。

## 参考文献

- [1] 张祖陆, 孙庆义, 彭利民, 等. 南四湖地区水环境问题探析. 湖

泊科学, 1999, 11 (1): 86~90.

- [2] 石碧清, 李桂玲. 持久性有机氯污染物 (POPs) 及其危害[J]. *中国环境管理干部学院学报*. 2005, 15(1).
- [3] Adrian Covaci, Carmen Hura, Paul Schepens. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280: 143~152.
- [4] 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.
- [5] 刘华林, 刘敏, 程书波, 等. 长江口南岸水体 SPM 和表层沉积物中 OCPs 的赋存[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(5): 622~626.
- [6] 张玉铭. 华北太行山前平原冬小麦-夏玉米轮作农田氮素循环与平衡研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [7] PEREIRA W E, HOSTETTLER F D, RAPP J B. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California [J]. *Marine Environmental Research*, 1996, 41: 299~314.
- [8] 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.