

广东新丰江水库 XFJ-1 孔 DDTs 和 HCHs 的沉积记录*

林田, 李军, 李可昌, 张干**

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要:以²¹⁰Pb 对广东新丰江水库 XFJ-1 孔进行了定年,以 GC-ECD 测定新丰江水库沉积钻孔中 DDTs 和 HCHs 的含量,通过对比其剖面变化特征与该类农药在我国的生产、使用历史,探讨了水库中 DDT、HCH 的历史输入途径。过去 30 年来, XFJ-1 孔平均沉积速率为 1.42cm/a, 沉积物中 HCHs 和 DDTs 的含量分别为 1.26 - 3.90ng/g 和 1.00 - 3.96ng/g。DDTs、HCHs 含量从 20 世纪 80 年代初逐渐下降,总体上与我国 1983 年开始禁止 DDT、HCH 的大规模生产和使用这一历史事件相符。DDTs、HCHs 及其化合物比值的剖面变化特征均表明:流域内后期土壤侵蚀、搬运的再循环污染物质(即二次污染源)对水库 DDT 和 HCH 的贡献不明显;相反,农药历史使用(即一次污染源)是其主要来源,大气沉降是其主要输入途径。此外, γ -HCH、*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 含量的垂直变化表明,大规模禁用以后这些化合物仍有少量新的输入,需引起重视。

关键词:沉积记录; HCHs; DDTs; 来源; 迁移途径; 新丰江水库

Historical trends of DDTs and HCHs in sediment Core XFJ-1 from Xinfengjiang Reservoir, Guangdong Province

LIN Tian, LI Jun, LI Kechang & ZHANG Gan

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: Sediment Core XFJ-1 was collected from the Xinfengjiang Reservoir in Guangdong Province, and the samples after core-slicing were dated by the excess ²¹⁰Pb. Each sediment layer was analyzed for HCH and DDT by equipment of the GC-ECD. The results show a time trend of HCH and DDT in the sediment core so that relationship between the source and transport pathway of these compounds can be discussed. Concentration of HCHs and DDTs in Core XFJ-1 ranges from 1.26 to 3.90ng/g and from 1.00 to 3.96ng/g, respectively. The concentration of HCHs and DDTs declined since the early 1980's, indicating that measures of HCH- and DDT-ban have been effective. Vertical distribution characteristics of HCHs and DDTs show these compounds were not come from the secondary source that was transported by runoff from the basin. The primary source was confirmed as the major source in sediment core, and was input by air dust deposition. Vertical profile of γ -HCH, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT indicate that the compounds still have new input after the ban.

Keyword: Sedimentary record; HCHs; DDTs; source; transport pathway; Xinfengjiang Reservoir

我国历史上累计生产约 4900000t 工业六六六和 450000t 工业滴滴涕,约占全球产量的 33% 和 20%^[1]。虽然我国从 1983 年开始限制有机氯农药的生产和使用,但是由于农药历史用量大,化学性质稳定,致使目前许多农业土壤中仍有大量 HCH 和 DDT 残留^[2]。农药长期禁用以后,滞留在农业土壤中的二次污染源已成为目前我国环境中 HCH 和 DDT 的重要潜在来源。同时,近年来我国各种环境介质中有机氯农药的监测结果显示,含 HCH 和 DDT 类化合物的继续使用(一次污染源)对环境中 HCH 和 DDT 的输入仍不可忽视^[3,4]。因此,我们有必要了解二次污染源和一次污染源的主要输入途径,这可以为 HCH 和 DDT 污染现状评估和治理提

* 中国科学院创新基地重要方向性项目(KZCX2-YW-Q02-01)和国家自然科学基金创新群体科学基金项目(40821003)联合资助。2009-11-09 收稿;2009-12-03 收修改稿。林田,男,1981 年生,博士研究生;E-mail: lintiangeo@163.com.

** 通讯作者;E-mail: zhanggan@gig.ac.cn.

供依据。

新丰江水库地处高山峡谷间,处在相对洁净的地区.新丰江水库流域内 HCH 和 DDT 的来源比较简单,一般认为大气中 HCH 和 DDT 通过干湿沉降输入和流域内土壤中 HCH 和 DDT 通过地表水流的冲刷/携带输入是水库沉积物中 HCH 和 DDT 的主要来源.新丰江水库沉积物中 HCH 和 DDT 的二元输入模式为研究污染源和输入途径的关系提供理想的区域.本文利用新丰江水库库区沉积钻孔有机氯农药沉积记录,反演流域内环境有机氯农药的污染历史,分析二次污染源和一次污染源的主要输入途径.

1 样品的采集和分析

1.1 样品采集

新丰江水库位于广东省河源市境内的亚婆山峡谷,东江支流新丰江上,是华南地区最大的人工湖.新丰江水库库区面积 364km²,多年平均水深 28.7m,最大水深 93m^[5].流域内工业产值几乎为零,水产养殖业是当地居民的主要收入来源,种植业规模不大.

XFJ-1 钻孔样品采集于 2006 年 11 月,采样前,利用高比例地形图分析新丰江水库地形.采样点选择水库中心区域,地理坐标为 23°45.75'N,114°34.93'E,水深 60m.使用 Kajak Corer 采样器(内径 8cm)采集柱状沉积物.样品采集后,现场按 1cm 间隔分样,立即装入洁净的聚乙烯袋中,带回实验室后 -20℃ 保存备用.

1.2 样品处理和仪器分析

沉积物样品经冷冻干燥后,研磨过 80 目筛.称取 5g 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.有机氯农药的回收率指示物为 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 2g 铜片脱硫,用 150ml 的二氯甲烷索氏抽提 48h.提取液浓缩至 3-5ml,分三次加入 10ml 的正己烷进行溶剂转换,浓缩至 1ml 后,采用硅胶/氧化铝(3:2,体积比)层析柱分离纯化.用正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)冲淋有机氯农药组分.将冲淋组分浓缩至 0.5ml,转移至 2ml 细胞瓶,加入 4μl、5μg/ml 的 PCNB 作为内标,待分析.有机氯农药的 GC-ECD 分析测定和方法检测限等,参见文献[6].本研究对 8 种有机氯化合物 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 进行测定.

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% 以内.所有监测结果均满足有机氯农药分析实验要求.

1.3 沉积柱测年

本研究以 ²¹⁰Pb 法测定沉积物的年龄和沉积速率,采用稳恒放射性模式(简称 CA 模式)进行计算^[7].通过测定 ²¹⁰Pb 的衰变子体 ²¹⁰Po 的比活度获得 ²¹⁰Pb 的放射性比活度,样品中 ²¹⁰Po 的比活度用已知比活度的 ²¹⁰Po 作示踪剂定量测定,采用 BH-1224D 型四路 α 计算机能谱仪测定 ²¹⁰Po.大气沉降的过剩 ²¹⁰Pb (²¹⁰Pb_{ex}) 比活度为沉积物中某深度获得的 ²¹⁰Pb 比活度减去 ²²⁶Ra 比活度,采用 FJ-367 型 α 能谱探头测 ²²⁶Ra.新丰江水库 XFJ-1 钻孔中 ²¹⁰Pb_{ex} 比活度随深度变化如图 1 所示,计算得到该沉积柱平均沉积速率为 1.42cm/a (R² = 0.88),柱长 0-40cm 内,对应沉积柱年龄时段为 1976-2006 年.

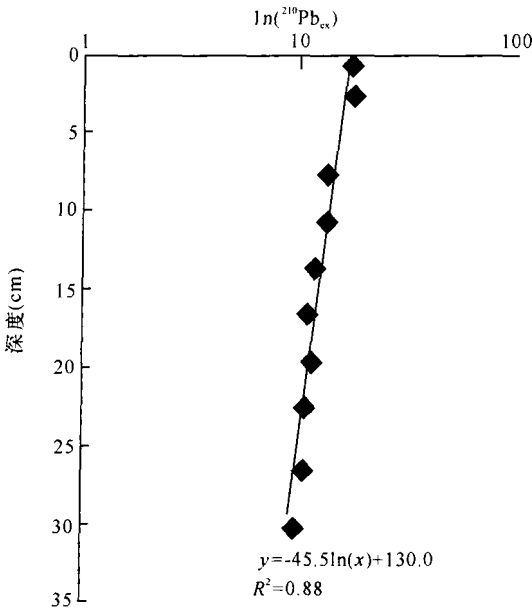


图 1 新丰江水库沉积柱中过剩²¹⁰Pb 比活度随深度变化

Fig. 1 Vertical distribution of ²¹⁰Pb_{ex} changed with depth in the sediment core of Xinfengjiang Reservoir

2 结果和讨论

2.1 表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 含量

表层沉积物中污染物的含量一定程度上可反映当前的污染状况. 新丰江水库沉积钻孔表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 含量分别是 1.90ng/g 和 1.00ng/g. 新丰江水库表层沉积物中有机氯的残留水平与我国其他湖泊和水库的对比(表 1)表明, 新丰江水库表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 处于低含量水平. 从组成上看, HCHs 中 γ -HCH 含量最高, 含量为 0.94ng/g, 其次是 α -HCH 0.82ng/g, 两者之和占 HCHs 的 92%. DDT 类农药以 p, p' -DDE 和 p, p' -DDT 为主, 含量分别是 0.51ng/g 和 0.40ng/g.

2.2 HCHs 和 DDTs 含量垂直分布

沉积钻孔 XFJ-1 中 HCHs 和 DDTs 含量范围分别是 1.26 - 3.90ng/g 和 1.00 - 3.96ng/g. 沉积钻孔中 HCHs 和 DDTs 含量均随着深度的增加而增加(图 2), 污染峰值对应的年代分别是 1980 年和 1983 年. 沉积柱中 TOC 范围在 0.8% - 3.6%, 沉积柱中 TOC 与 HCHs 和 DDTs 含量并没有显示较好的相关性.

沉积钻孔中 α -HCH 含量垂直变化范围 0.66 - 2.37ng/g, 在 HCH 异构体中为最高. α -HCH 与 HCHs 具有类似的垂直变化曲线, 在整个沉积柱中最高值对应的年代是 1980 年, 此后含量呈下降趋势. β -HCH 含量范围在 0.10 - 0.86ng/g, 最高值对应的年代是 1980 年, 此后直线下降. 在 HCH 异构体中, 只有 γ -HCH 含量在农药禁用以后出现增加(图 2). 沉积钻孔中 γ -HCH 含量在 1983 年出现第一个峰值后, 从 80 年代到 90 年代中期含量降低, 1993 年后, 含量迅速增加. 沉积钻孔中 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE 含量范围为 0.60 - 1.96ng/g 和 0.53 - 1.49ng/g, 两者都表现出类似 DDTs 含量垂直变化特征. p, p' -DDT 和 o, p' -DDT 在沉积钻孔中则呈现出不同于 DDTs 含量垂直变化特征: p, p' -DDT 含量最高值出现在 1980 年, 在经历 80 年代初短暂迅速的下降以后, 从 1985 年开始一直保持着增加的趋势. o, p' -DDT 含量 70 年代中期开始持续增加, 最高值出现在 1995 年, 其后含量略有下降.

2.3 HCHs 和 DDTs 污染历史分析

我国从 1983 年开始限制生产和使用有机氯农药. 20 世纪 80 年代初期, 沉积钻孔中 HCHs 和 DDTs 含量均出现下降(图 2), 大体反映了 1983 年我国大范围内禁用有机氯农药的政策效力. 但是从 γ -HCH、 o, p' -DDT 和 p, p' -DDT 含量垂直变化上看, 农药禁用以后这类化合物仍有少量新的污染输入.

我国历史上使用的 HCH 类农药主要是工业六六六. 工业六六六是一类多种异构体的混合物, 主要包括 55% - 80% α -HCH, 5% - 14% β -HCH, 8% - 15% γ -HCH, 2% - 16% δ -HCH 和少量其他异构体和杂质^[12]. α -HCH 不仅作为沉积钻孔中 HCHs 的主要组成(α -HCH/HCHs 为 34% - 72%), 而且在农药禁用以后含量呈下降趋势, 反映出沉积物中 α -HCH 主要来自工业六六六的使用. 另一方面, 灵丹(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, 作为代替品于 1991 年开始生产和使用. 沉积钻孔中 γ -HCH 含量从 1993 年开始逐渐增加, 反映出这一时期灵丹的使用. α -HCH/ γ -HCH 比值可以用来反映物源的变化^[12]. α -HCH/ γ -HCH 比值在 1995 年后出现大幅度的下降, 从大于 3 降至接近 1, 表明从这一时期开始, 沉积物中 HCHs 来源从工业六六六到灵丹的转变(图 2).

我国历史上使用的 DDT 类农药主要是工业滴滴涕. 工业滴滴涕主要由 77% 的 p, p' -DDT 和 15% - 20% 的 o, p' -DDT 组成, 另外还含有少量的 p, p' -DDE 和其它杂质^[12]. 在沉积钻孔中 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 与 DDTs 含量垂直变化特征类似, 可能暗示 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 与 DDTs 具有相同的来源. 然而, p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 在整个沉积钻孔中组成(54% - 92%) 远高于已知的工业滴滴涕的组成, 表明来源于工业滴滴涕中的大部分 p, p' -DDT 在迁移和沉积过程中发生重要降解. p, p' -DDT 和 o, p' -DDT 是 DDT 有效杀虫成分和 DDT 母体化合物, 两者含量的垂直变化能比较直观的反映出 DDT 类农药的使用情况. 沉积柱中的 o, p' -DDT 和

表 1 表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 含量比较*

Tab. 1 Comparison of HCHs and DDTs concentrations in surface sediments in different lakes

采样点	HCHs (ng/g)	DDTs (ng/g)
太湖梅梁湾 ^[8]	0.23 - 1.81	1.78 - 63.08
南四湖 ^[9]	0.66 - 5.36	0.35 - 3.75
西藏羊卓雍错 ^[10]	4.56	5.37
河北主要水库 ^[11]		1.014 - 9.02
新丰江水库	1.90	1.00

* HCHs = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH;
DDTs = p, p' -DDE + p, p' -DDD + o, p' -DDT + p, p' -DDT.

p,p' -DDT 在农药禁用以后都出现增加,表明农药禁用以后这些化合物仍有少量新的污染输入. o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值可以指示物源信息^[12]. o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值在农药禁用以后逐渐增加,90 年代中期该比值接近或超过 1(图 2),这可能反映了该时期 DDTs 来源于三氯杀螨醇的输入. 因为工业 DDT 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^[4]. o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值随后出现下降趋势,主要是由于 p,p' -DDT 的输入增加,以及 1990 年代中期以来三氯杀螨醇为 o,p' -DDT 输入减少造成的. 从目前的研究结果来看,含 DDT 防锈漆的使用和城镇公共卫生用途,可能是近年来我国环境 p,p' -DDT 的重要来源^[13].

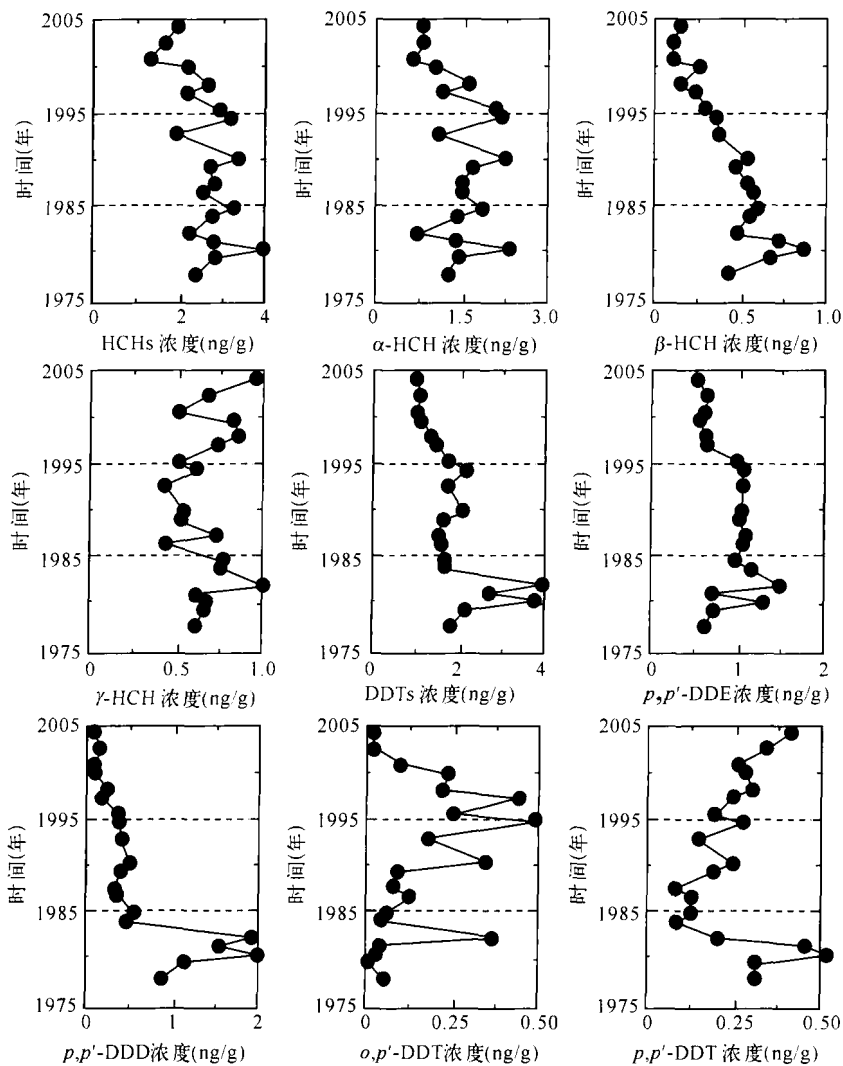


图 2 沉积柱中 HCHs, DDTs 以及相关化合物含量垂直变化曲线

Fig. 2 Down-core variations of sediment concentrations of HCHs, DDTs and its compounds

2.4 输入途径研究

新丰江水库沉积柱 XFJ-1 中 HCHs 和 DDTs 含量的垂直变化曲线与该类农药在我国的生产、使用历史记录吻合. 从国外的相关研究结果可以发现:一旦沉积物中污染物以大气沉降输入来源为主,其沉积记录变化曲线能很好地与区域环境有机氯的使用历史记录吻合^[14-16]. 新丰江水库沉积钻孔中 HCHs 和 DDTs 含量变化曲线反映出该沉积钻孔中污染物主要来源于大气沉降输入. 换言之,流域内土壤侵蚀、搬运的再循环污染物(即二次污染源)对水库 HCH 和 DDT 的贡献不明显. 沉积柱中 HCHs 和 DDTs 组成上的变化也可以指

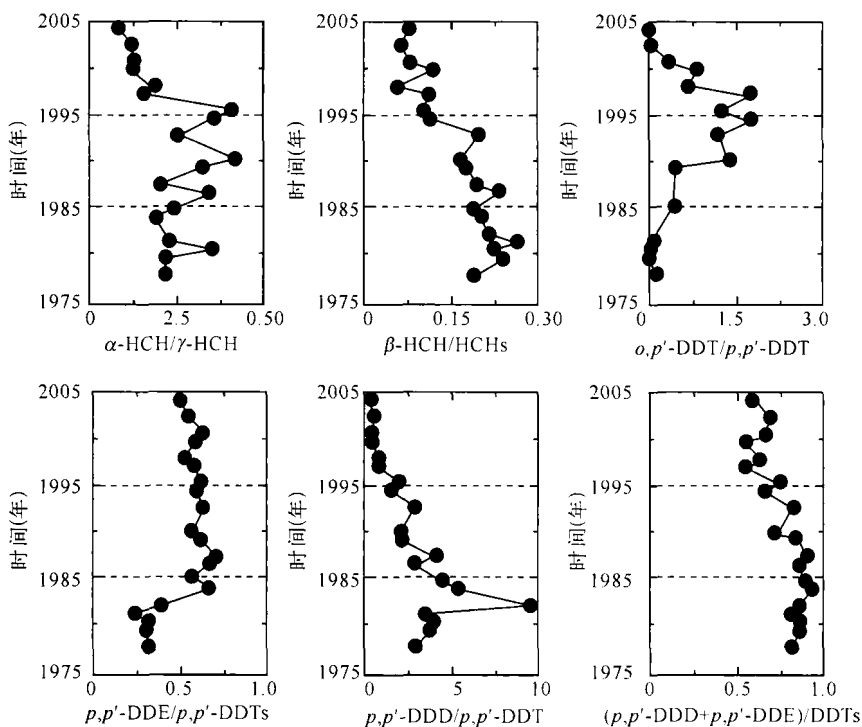


图 3 沉积柱中 α -HCH/ γ -HCH, β -HCH/HCHs, o,p' -DDT/ p,p' -DDT, p,p' -DDE/ p,p' -DDTs, p,p' -DDD/ p,p' -DDT 和 $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/DDTs 的比值垂直变化曲线
 Fig. 3 Ratios of α -HCH/ γ -HCH, β -HCH/HCHs, o,p' -DDT/ p,p' -DDT, p,p' -DDE/ p,p' -DDTs, p,p' -DDD/ p,p' -DDT and $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/DDTs in sediment core

示输入途径. 由于 HCH 和 DDT 不同化合物物理化学性质的差异, 在农药禁用的前提下, 随着时间的推移, 二次污染源 HCH 和 DDT 的组成中 β -HCH 和 p,p' -DDE, p,p' -DDD 的比重会不断增加. 二次污染源的这一特征也会在物质迁移的过程中转移到水体沉积物中, 来自二次污染源的 HCHs 和 DDTs 含量越高, β -HCH 和 p,p' -DDE, p,p' -DDD 的比重越大, 这种现象在河口和近海沉积柱中广泛的存在^[17-18], 特别是在流域内出现大规模农业耕地转换为城市用地和大范围的洪灾期间, 这一特征尤为明显, 表明流域内二次污染源对水体沉积物中 HCH 和 DDT 的贡献. 新丰江水库沉积柱中 β -HCH/HCHs 和 $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/DDTs 并没有出现异常增加的现象, 同样表明新丰江水库流域内二次污染源对水库 HCH 和 DDT 的贡献不明显. 新丰江水库流域内水土保持良好, 没有发生大规模的水土流失事件, 这可能是水库流域内二次污染源对水库 HCH 和 DDT 的贡献不明显的重要原因.

一般认为, 一次污染源通过直接排放进入大气和二次污染源通过风化/挥发进入大气都有可能成为大气沉降输入的 HCH 和 DDT 来源. $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/DDTs 比值的范围在 0.54 - 0.92 之间, 表明 DDT 组成已发生很大变化, 有可能指示二次污染源通过风化/挥发对大气沉降输入的 HCH 和 DDT 有重要贡献. 事实上并非如此. DDT 好氧条件下转化为 DDE, 厌氧条件下微生物降解为 DDD. 在大气迁移的过程中, 一定比例的 DDT 会转化为 DDE, 一旦在沉积物中的缺氧条件下, DDE 在 DDT 中的比值保持稳定; 剩余的 DDT 则在沉积物中缺氧的条件下微生物降解为 DDD, 在稳定的缺氧条件下, p,p' -DDD/ p,p' -DDT 的比值会随着深度逐渐增加, 两者呈现正相关性. 新丰江水库沉积柱中 p,p' -DDE/ p,p' -DDTs 和 p,p' -DDD/ p,p' -DDT 两者比值完全符合这一变化规律, 表明其沉积柱中的 DDD 和 DDE 很少受到来自二次污染源的干扰, 一次污染源是大气沉降输入来源的主要贡献. 事实上, 这一结论很早就有人提出, Oekenden 等^[19]对全球背景土壤中 PCBs 的研究表明: 与全球 PCBs 的使用历史与排放清单的对比, 从 PCBs 于 70 年前最早使用以来, 仅有极少一部分 PCBs 经过地面-大气交换, 再通过长距离迁移而最终“离开”其主要源区, 大气迁移对二次污染源的搬运

能力是极为有限的。

由于表明一次污染源是大气沉积输入来源的主要贡献,仅从这一点认识上,我们可以认为:新丰江水库沉积柱中 p,p' -DDT、 o,p' -DDT 和 γ -HCH 含量出现的反弹主要来自于一次污染源的贡献,并非来自二次污染源的贡献。其中 p,p' -DDT 含量在近年来的“反弹”,需引起重视。

3 参考文献

- [1] Wei D, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: Past, present and future. *Environment International*, 2007, **33**(7): 894-902.
- [2] Wang T, Lu Y, Zhang H *et al.* Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environment International*, 2005, **31**(6): 813-821.
- [3] Li J, Zhang G, Guo L *et al.* Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(18): 3889-3903.
- [4] Qiu X, Zhu T, Li J *et al.* Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environment Science & Technology*, 2004, **38**(5): 1368-1374.
- [5] 李芳柏, 万洪富, 李定强等. 新丰江水库富营养化现状及其综合防治对策. *土壤与环境*, 1999, **8**(1): 26-30.
- [6] 林 峥, 麦碧娴, 张 干等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制. *环境化学*, 1992, **2**: 115-121.
- [7] 林瑞芬, 闵育顺, 卫克勤等. 珠江口沉积柱样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境化学意义. *地球化学*, 1998, **27**(5): 401-411.
- [8] 乔 敏, 王春霞, 黄圣彪等. 太湖梅梁湾沉积物中有机氯农药的残留现状. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 592-595.
- [9] 李红莉, 李国刚, 高 虹等. 南四湖表层沉积物中有机氯农药的含量及分布特征. *中国环境监测*, 2005, **21**(6): 11-14.
- [10] 张伟玲, 张 干, 祁士华等. 西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体及沉积物中有机氯农药的初步研究. *地球化学*, 2003, **32**(4): 363-367.
- [11] 张 颖, 摆亚军, 徐福留等. 河北水库及湖泊沉积物中 DDT 农药的残留特征与风险评估. *环境科学学报*, 2006, **26**(4): 626-631.
- [12] 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. *Science of the Total Environment*, 2006, **372**(1): 215-224.
- [13] Lin T, Hu ZH, Zhang G *et al.* Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: The importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8033-8038.
- [14] Barra R, Cisternas M, Urrutia R *et al.* First report on chlorinated pesticide deposition in a sediment core from a small lake in central Chile. *Chemosphere*, 2001, **45**(6-7): 749-757.
- [15] Wong CS, Sanders G, Engstrom DR *et al.* Accumulation, inventory, and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in Lake Ontario sediments. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(10): 2661-2672.
- [16] van Metre PC, Mahler BJ. Trends in hydrophobic organic contaminants in urban and reference lake sediments across the United States, 1970-2001. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(15): 5567-5574.
- [17] Zhang G, Parker A, House A *et al.* Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(17): 3671-3677.
- [18] Wang Z, Yan W, Chi J *et al.* Spatial and vertical distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **56**(9): 1578-1585.
- [19] Ockenden WA, Breivik K, Meijer SN *et al.* The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, 2003, **121**(1): 75-80.