

滇池外海沉积物中滴滴涕类农药的残留特征^①

肖 洋^{1,2}, 张乃明^{1*}

(1 土壤与水环境实验室, 云南农业大学, 昆明 650201;

2 国家酒类及饮料质量监督检验中心, 贵州省产品质量监督检验院, 贵阳 550001)

摘 要: 滴滴涕类农药(DDTs)既是环境内分泌干扰物, 也是持久性有机污染物, 为了解滇池沉积物中 DDTs 的残留水平, 本文采集滇池外海的 18 个表层沉积物样品, 分析其 DDTs 农药的残留量, 结果表明: 滇池沉积物中 DDTs 农药的含量为 0.2 ~ 4.9 ng/g(干重), *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD 是目前滇池外海表层沉积物中 DDTs 农药最主要的赋存组分, 含量检测平均值为 1.14 ng/g(干重)和 0.78 ng/g(干重); 沉积物中的 DDTs 主要来源于历史残留, 未发现新的污染源输入; 多数点位的 $W_{\text{DDD}}/W_{\text{DDE}} < 1$, 表明 DDTs 的降解环境以好氧条件为主; 滇池外海沉积物中 DDTs 的残留水平低于已有报道的国内其他水体, 空间分布呈现北部湖区高于中部和南部湖区的特征。

关键词: 滇池; 沉积物; 滴滴涕; 残留

中图分类号: X524

近年来湖泊水体沉积物污染及其引发的环境和生态风险问题日益受到广泛的关注, 滴滴涕类农药(DDTs)是有机氯农药(organochlorine pesticide, OCPs)的代表性品种之一, 是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中确定的首批优先控制的农药类持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)^[1]; DDTs 具有潜在的内分泌干扰效应^[2-4]。尽管我国已经全面停用该类农药 30 多年, 但至今仍然可在河流、湖库和海洋的水体和沉积物等环境介质中检测到 DDTs 的存在^[5-7]。已有研究证实沉积物是持久性有机污染物的重要储存库, 沉积物的再悬浮可引发污染物的二次释放^[8-9]。

滇池位于云贵高原中部, 地处长江、珠江、红河三大水系的分水岭地带, 属金沙江(长江)水系, 是中国西南地区最大的高原湖泊; 湖面面积 309.5 km², 湖岸线长 163 km, 平均水深 5.3 m^[10]。滇池水域分为草海、外海两部分, 现由人工闸分隔, 外海为滇池的主体, 面积约占全湖的 96.7%^[11]; 由于独特的高原季风气候和水文地质条件, 滇池水体表现出置换周期长、湖流缓慢的特点, 导致湖内物质出入不平衡, 加速了污染物在湖内的累积。目前, 滇池水体依然处于富营养化比较严重的状态, 是中国污染最为严重、治理难

度最大的三大内陆湖泊之一^[12]。

长期以来, 围绕滇池的环境问题开展了众多研究, 涉及重金属污染、水生生物多样性与水质监测应用、氮磷循环与富营养化的关系等^[13-15], 但鲜见针对滇池沉积物中的 DDT 残留研究报道。基于此, 本文采用 GC-ECD 的方法, 测定了滇池外海表层沉积物中 DDTs 农药的含量; 在此基础上, 分析了其残留特征, 以期掌握现阶段滇池 DDTs 农药污染水平, 评价湖区沉积物中可能的生态风险因子, 为滇池沉积物持久性有机污染物污染治理提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

仪器: 气相色谱仪配 ECD 检测器(Agilent7890, 安捷伦科技有限公司); 旋转蒸发仪(RE-2000, 上海亚荣生化仪器厂), 氮吹仪(EFCG-11155, 上海安谱科学仪器有限公司); 电子天平(ML54, 瑞士梅特勒托利多); 超声波发生器(KQ-500VDE, 昆山市超声仪器有限公司)。

试剂: 正己烷中 *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 的标准溶液(单标, 浓度 100 μg/ml, 1 ml, 农业部环境保护研究所); 铜粉、甲醇、正己烷、二

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2009CC0006)资助。

* 通讯作者(zhangnaiming@sina.com)

作者简介: 肖洋(1976—), 男, 贵州水城人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药环境行为。E-mail: guizhouxiaoyang@163.com

氯甲烷、无水硫酸钠均为 AR 级(成都金山化学试剂有限公司);层析用硅胶(100 ~ 200 目,青岛海洋化工厂);中性氧化铝(100 ~ 200 目,上海五四化学试剂厂)。

去活硅胶的制备:装入层析柱,2 倍量甲醇和二氯甲烷分别预淋洗,抽干后转入瓷盘自然风干,180℃ 烘 8 h,按 3% 比例逐滴加水,振荡混匀去活,入干燥器备用。

去活氧化铝的制备:装入层析柱,2 倍量甲醇和二氯甲烷分别预淋洗,抽干后转入瓷盘自然风干,250℃ 马弗炉烘 8 h,按 3% 比例逐滴加水,振荡混匀去活,入干燥器备用。

1.2 沉积物样品采集与处置

样品采集于 2013 年 3 月,采样点见图 1,用抓斗采样器采集,装入聚乙烯密封袋,即运回实验室后冰冻保存;分析前将沉积物解冻后自然风干、除杂、研碎,过 60 目金属筛,混匀后置棕色样品瓶中冷藏保存。

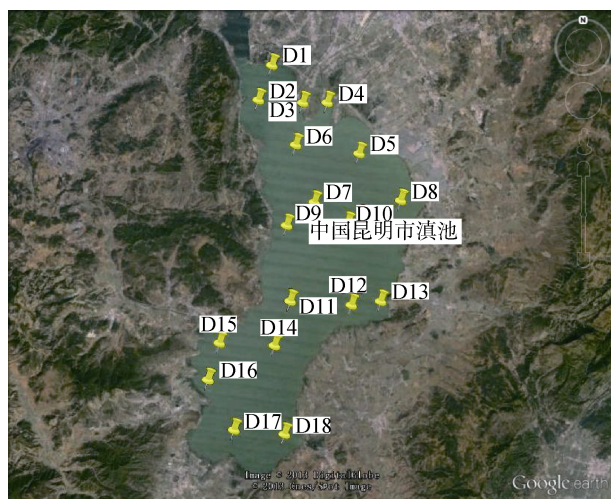


图 1 沉积物点位分布示意图
Fig. 1 Sampling sites in Dianchi Lake

1.3 样品的提取与净化^[16-17]

提取:称取经预处置的样品 10 g 于具塞三角瓶中,加入 1 g 铜粉,50 ml 二氯甲烷和正己烷的混合提取液(体积比 1:1),超声提取 1 h,重复 2 次,合并提取液,经旋转蒸发器(水浴温度 35℃)浓缩至 2~3 ml,加入 10 ml 正己烷置换溶剂,再次浓缩至 2~3 ml,待净化。

净化:浓缩液过硅胶氧化铝柱净化(玻璃层析柱 20 mm×400 mm,自下而上为硅胶 6 cm、氧化铝 3 cm、无水硫酸钠 1 cm,湿法装柱)。上样后用 80 ml 二氯甲烷和正己烷的混合洗脱液(体积比 2:3)洗脱,收集洗脱液并旋转蒸发浓缩至约 2~3 ml,转至氮吹仪柔和氮吹至 0.5 ml,待测。

1.4 仪器分析

色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度 250℃;ECD 检测器温度 300℃;载气为高纯氮;进样量 1 μl,不分流;初始柱温 150℃,保留 1 min,以 10℃/min 的速率升至 280℃,保持 10 min。此条件下 DDTs 的加标回收率为 89%~102%,方法检出限为 0.05~0.5 ng/g。

1.5 质量控制

所有玻璃器皿均经马弗炉 300℃ 灼烧,正己烷淋洗;样品批量处理前均运行试剂空白、加标空白以监测有机物质污染;采用外标峰面积法定量。

2 结果与分析

2.1 沉积物中 DDTs 的残留水平

尽管已经禁用多年,但水体沉积物中的持久性有机污染物残留现状依然受到广泛关注。在采集的滇池外海 18 个点位中,仅有 1 个点位检测结果低于检出限,其余 17 个点位 DDTs 农药均有检出。滇池外海沉积物中 ΣDDTs 农药的残留量值范围为 0~4.9 ng/g(干重),平均值为 1.14 ng/g(干重)。与国内其他水体中的沉积物相比(表 1),其残留水平与珠江、博斯腾湖相当,高于孔雀河,低于洪湖、鸭儿湖、鄱阳湖、太湖,远低于辽东湾、海河干流,处于相对较低水平。

表 1 不同地区水体表层沉积物中 DDTs 农药残留水平比较(ng/g)

Table 1 Comparison of DDTs concentrations in surface sediments between different areas

研究水体	DDTs 含量	数据来源
云南滇池外海	ND~4.9 (1.14)	本研究
广东珠江	0.03~5.07 (1.59)	[17]
新疆博斯腾湖	0.42~5.14 (2.14)	[18]
新疆孔雀河	0.10~1.54 (0.80)	[19]
湖北洪湖	2.39~25.8 (9.19)	[20]
河北鸭儿湖	2.26~34.6 (8.75)	[21]
江西鄱阳湖	0.75~12.57 (5.3)	[22]
太湖	(3.27)	[23]
辽宁辽东湾	7.7~76.9 (42.8)	[24]
天津海河干流	1.57~221.57 (48.78)	[25]

注:括号内数字为平均值,ND 表示低于检出限。

2.2 沉积物中 DDTs 的组成特征

工业源 DDTs 主要由 *p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 组成,*p,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDE 都是 DDT 的代谢产物。根据前人的研究,在好氧环境下 DDTs 通过微生物作用,主要降解为 *p,p'*-DDE;而在厌氧环境下,则主要降解为 *p,p'*-DDD^[26]。如果存在持续的 DDT 输入,则

DDT 的相对含量就会维持在一个较高的水平；如果没有新的 DDT 输入，则 DDT 的相对含量就会不断降低，而相应的降解产物含量就会不断升高。因此常用 $W_{\text{DDD}}/W_{\text{DDE}}$ 示踪 DDTs 农药的降解环境和降解速度，并用于判定是否有新的 DDTs 农药输入^[27]。

检测结果表明，目前滇池沉积物中 DDTs 农药残留以 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 为主(表 2)。在 18 个点位中， p,p' -DDE 的检出率为 94.4%，含量范围为 ND ~ 3.7 ng/g(干重)，平均值为 0.78 ng/g(干重)； p,p' -DDD 的检出率为 61.1%，含量范围为 ND ~ 1.2 ng/g(干重)，平均值为 0.36 ng/g(干重)； o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 仅有零星检出。 p,p' -DDE 所占的百分含量最高，绝大多数样品都在 50% 以上，其次为 p,p' -DDD，表明沉积物中的 DDT 已基本降解，且主要来源于农田土壤的历史残留，近期没有污染源输入；18 个点位中，仅有 3 个点位的 $W_{\text{DDD}}/W_{\text{DDE}} > 1$ (图 2)，说明滇池外海表层沉积物多发生好氧性生物降解，DDTs 农药的主要降解产物为 p,p' -DDE。

2.3 沉积物中 DDTs 农药的空间分布特征与环湖大棚土壤中 DDTs 农药残留的对应关系分析

滇池水域分为草海、外海两部分，现由人工闸分

表 2 滇池外海沉积物中主要检出 DDTs 农药的含量 (ng/g 干重)

Table 2 Concentrations of DDTs in surface sediments of Dianchi Lake

点位编号	p,p' -DDE	p,p' -DDD	Σ DDTs
D1	3.7	1.2	4.9
D2	1.3	0.61	1.91
D3	1.3	0.71	2.01
D4	0.71	ND	0.71
D5	0.26	ND	0.26
D6	0.95	1.0	1.95
D7	0.73	0.42	1.15
D8	ND	ND	0
D9	0.47	0.24	0.71
D10	0.4	0.38	0.78
D11	0.2	ND	0.2
D12	0.33	0.28	0.61
D13	0.39	ND	0.39
D14	0.35	1.1	1.45
D15	0.98	ND	0.98
D16	0.39	ND	0.39
D17	1.3	0.16	1.46
D18	0.23	0.39	0.62
平均值	0.78	0.36	1.14

注： o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 仅有零星检出，不纳入数据统计；ND 表示低于检出限。

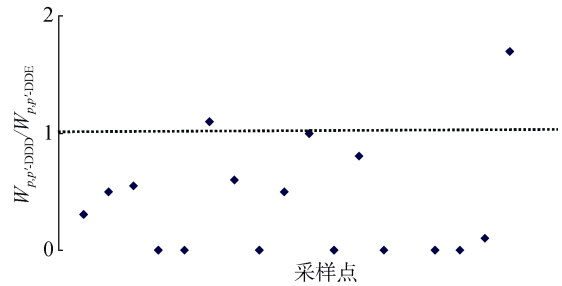


图 2 各采样点位沉积物中 p,p' -DDD 与 p,p' -DDE 的含量比值分布

Fig. 2 Ratios of p,p' -DDD and p,p' -DDE between sampling sites in Dianchi Lake

隔，外海为滇池的主体，面积约占全湖的 96.7%；最新的水下测绘数据表明，滇池底部为平缓地形，污染沉积物主要分布在沿湖近岸带约 2 ~ 3 km 范围内及入湖河道的冲积扇面内，污染沉积物平均厚度为 0.2 m，最厚为 0.94 m^[28]。在此次采集的滇池外海沉积物 18 个点位中，共有北部湖区点位 8 个(D1 ~ D8)，中部湖区点位 5 个(D9 ~ D13)，南部湖区点位 5 个(D14 ~ D18)。检测结果表明 DDTs 在各湖区的残留水平呈现出北部湖区 > 中部湖区 > 南部湖区的特点(图 3)。分析此空间分布特征形成的原因与滇池北岸是滇池污染最为严重的区域(重污染排水区)有一定对应关系；滇池北岸共有 18 条入湖河流，在实施河道截污工程以前(2004 年)，入湖河流水质均为重度污染的

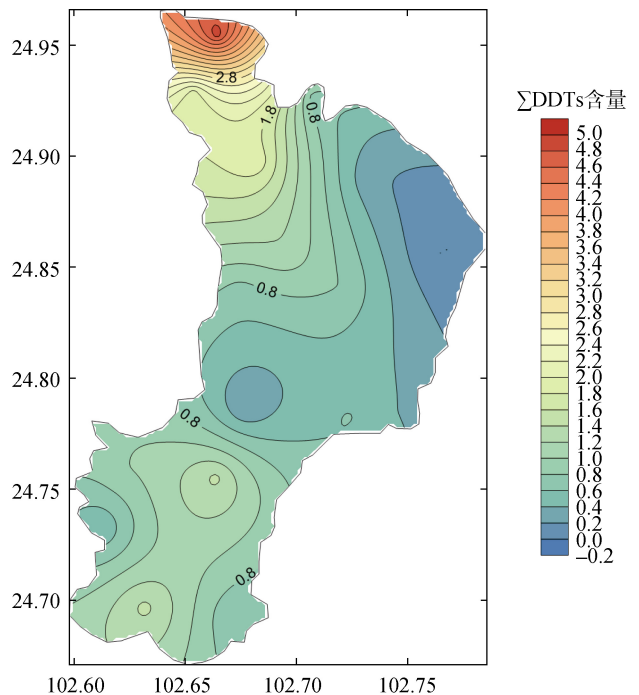


图 3 滇池外海不同湖区表层沉积物中 Σ DDTs 含量空间分布等值线图(ng/g 干重)

Fig. 3 Contour map of Σ DDTs concentration in Waihai, Dianchi Lake

劣类^[29]，同时滇池北岸的福保湾、斗南镇等地分布现在仍是农业种植区域，农药使用历史较长。

尹可锁等^[30]报道了滇池周边大棚土壤中 DDTs 农药的残留特征，认为土壤中以 *p,p'*-DDE 为主要降解物，与本研究结论一致；但其发现有部分点位有新的 DDT 污染源存在，而本研究未发现此现象，分析与近年来昆明地区处于气候干旱周期，降雨量小，导致地表径流大幅减小有关。（本研究于 2013 年 3 月采集了滇池 19 条主要入湖河流水样，均未监测到 DDTs 农药）。

3 结论

(1) 滇池外海沉积物中 DDTs 农药残留组分主要是 *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD， \sum DDTs 的含量为 0.2~4.9 ng/g（干重）；与国内其他湖泊水体相比，滇池外海沉积物中 DDTs 的含量处于相对较低的水平，污染程度较轻。

(2) 滇池外海沉积物中 DDTs 农药的组成特征表明，DDTs 主要来源于环湖农田土壤的历史残留，未发现新的污染源输入；DDTs 的降解途径以好氧方式为主；湖底沉积物与陆地土壤中 DDTs 农药的降解产物有较好的对应关系。

(3) 滇池外海沉积物中，北部湖区的残留水平高于中部与南部湖区；中部与南部湖区残留水平相当，这与滇池北部湖区农药使用历史较长有关。

参考文献：

- [1] Kellyn B. Tracking POPs across the planet[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(16): 4 814-4 815
- [2] Kelce WR, Stone CR, Laws SC, Gray LE, Kemppainen JA, Wilson EM. Persistent DDT metabolite *p,p'*-DDE is a potent, androgen receptor antagonist[J]. Nature, 1995, 375(15): 581-585
- [3] Snedeker SM. Pesticides and breast cancer risk: A review of DDT, DDE, and Dieldrin[J]. Environ. Health Persp., 2001, 109(Suppl1): 35-47
- [4] 韩志华, 卜元卿, 单正军, 蔡道基. 内分泌干扰类农药生物检测技术的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(5): 449-458
- [5] 乔梦, 安太成, 曾祥英, 张德林, 李桂英, 张国霞, 郭俊. 广东西江流域饮用水源中典型持久性有机污染物的含量与来源[J]. 生态环境学报, 2010, 19(3): 556-561
- [6] 万译文, 康天方, 周忠亮, 秦净, 张雁. 北京官厅水库中有机氯农药的来源与分布[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(1): 53-56, 68
- [7] 施震, 张大文, 黄小平, 汪飞. 有机氯农药在粤西海域沉积物和生物体中的累积研究[J]. 海洋热带学报, 2010, 29(3): 114-119
- [8] 赵中华, 张路, 于鑫, 李正魁. 太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究[J]. 湖泊科学, 2008, 20(5): 579-584
- [9] 戴国华, 刘新会. 影响沉积物-水界面持久性有机污染物迁移行为的因素研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 224-230
- [10] 何佳, 徐晓梅, 陈云波, 张琨玲, 李跃勋, 李志杰. 滇池流域点源污染负荷总量变化趋势及原因分析[J]. 中国工程科学, 2010, 12(6): 75-79
- [11] 张君倩, 谢志才, 王智, 宋立荣, 李林, 甘南琴. 微囊藻毒素在滇池螺蛳各组织中的积累及动态分布[J]. 长江流域资源与环境, 2011, 20(2): 179-184
- [12] 冯宁, 毛锋, 李晓阳, 张安地. 滇池生态安全综合评估研究[J]. 环境科学, 2010, 31(2): 282-286
- [13] 陈云增, 杨浩, 张振克, 秦明周, 金峰. 滇池沉积物金属污染及环境质量评价[J]. 湖泊科学, 2008, 20(4): 492-499
- [14] 文航, 蔡佳亮, 苏玉, 孙金华, 黄芝, 张远. 利用水生生物指标识别滇池流域入湖河流水质污染因子及其空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1): 69-80
- [15] 朱元荣, 张润宇, 吴丰昌. 滇池沉积物生物有效性氮和磷的分布及相互关系[J]. 环境科学研究, 2010, 23(8): 993-998
- [16] 计勇, 陆光华, 秦健, 吴昊. 太湖北部湾沉积物中有机氯农药残留特征及评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 29(3): 551-555
- [17] 田海珍, 王玲, 高丽荣, 张兵, 李成, 刘立丹, 刘芷彤, 张文静. 珠江表层沉积物中有机氯农药含量与分布[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 225-231
- [18] 杨彬, 解启来, 廖天, 王勤锋, 吴攀碧. 博斯腾湖沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评估[J]. 湖泊科学, 2011, 23(1): 29-34
- [19] 陈伟, 宋琪, 刘梦, Ellis BJ, 祁士华. 新疆孔雀河表层沉积物中有机氯农药的分布及风险评估[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 289-292
- [20] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 胡立嵩, 苏秋克. 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
- [21] 刘立丹, 王玲, 高丽荣, 李成, 张兵, 李素梅, 黄文军, 周欣, 李尧. 鸭儿湖表层沉积物中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1 643-1 649
- [22] 龙智勇, 周文斌, 胡春华, 王毛兰. 鄱阳湖流域沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 南昌大学学报(理科版), 2009, 33(6): 576-584
- [23] 袁旭音, 王禹, 陈骏, 孙成, 许乃政. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 121-125
- [24] 路瑞, 秦延文, 郑丙辉, 张雷. 沉积物中有机氯农药超声提取分析方法研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(3): 135-140
- [25] 于爱华, 刘军, 丁辉, 李鑫钢, 沈伟然, 孙贻超, 邵晓龙. 海河干流表层沉积物中的有机氯农药残留[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 232-236
- [26] Hitch RK, Day HP. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, 48(2): 259
- [27] Pereira WE, Hostettler FD, Rapp JB. 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(3): 299-314

- [28] 资敏. 滇池全面完成水下地形测绘[EB/OL]. http://www.cenews.com.cn/xwzx/zhxw/qt/201101/t20110119_691933.html 2011, 1, 20
- [29] 王泉, 李跃勋, 何佳, 徐晓梅, 吴献花. 滇池北岸入湖河流水质变化趋势分析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(2): 191–194
- [30] 尹可锁, 吴文伟, 张雪燕, 郭志祥, 代雪芳, 何成兴, 徐汉虹. 滇池流域农田土壤有机氯农药残留特征[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 674–679

Residue Characteristics of DDTs in Surface Sediments of Waihai, Dianchi Lake

XIAO Yang^{1,2}, ZHANG Nai-ming^{1*}

(1 *Laboratory of Soil & Water, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China*; 2 *Institute of Products Detection and Supervision of Guizhou Province, National Alcohol & Drink Quality Supervision and Inspection Centre, Guiyang 550001, China*)

Abstract: DDT pesticides (DDTs) carry typical characteristics of both environment endocrine disruptors (EEDs) and persistent organic pollutants (POPs). In order to investigate the current pollution of DDTs in Dianchi Lake, 18 surface sediments samples of Waihai, Dianchi Lake were collected and analyzed by GC-ECD. The results showed that: 1) the concentration range of DDTs was 0.2 – 4.9 ng/g (dry weight), *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD were the main components founded in the surface sediments, the average value were 1.14 ng/g (dry weight) and 0.78 ng/g (dry weight); 2) the DDTs in the sediments might be derived from the DDT-treated soils in aged agriculture, and no new pollution sources was found; 3) The ratio of W_{DDD} to W_{DDE} were lower than 1 in most sites, which indicated that aerobic conditions was the primary degradation; 4) Compared with other domestic water body reported, the pollution of \sum DDTs in the surface sediments of Waihai, Dianchi Lake was relatively lower and the residual level of \sum DDTs showed that the northern region was higher than the middle and the southern region in this study area.

Key words: Dianchi Lake, Sediments, DDTs, Residue