

蓟运河底泥中六六六和DDT的 分布、迁移和转化*

莫汉宏 云兆菁 安凤春 张连仲

孙维相 王克欧 戴广茂

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文调查了六六六和DDT在蓟运河汉沽河段底泥中呈水平和垂直方向的分布,估算了两种农药从不同途径输入该河段的数量及当前尚存在于底泥中的残留总量,并探讨了残留主要是藉水力作用随河水、泥沙进行迁移,以及由微生物降解而在河道中转化。

蓟运河下游曾受到天津化工厂(简称天化厂)排放的有机氯农药废水的严重污染,水质变得很坏。1977年,天化厂建成了排污工程,工业污水不再向蓟运河排放,从而水质有了明显好转。从1979—1980年对蓟运河有机氯农药污染进行的调查表明^[1],河水中六六六和DDT的含量虽然低于地面水质标准,但是在底泥中,两种农药的残留仍大量地存在,其中尤以天化厂附近的河段为甚。为此,我们进一步调查了这一河段底泥中六六六和DDT的污染状况,包括残留呈水平方向和垂直方向的分布,残留总量的估算,并探讨了这些残留在河道中迁移和转化的途径。

实 验 方 法

为了了解六六六和DDT在汉沽河段底泥中的残留分布及其总量,1981年曾两次在以天化排污口为中心,长约25公里的河段,设置了12个采样断面,17个采样点,其中以在排污口附近2公里的河段布点为密,如图1所示。用抓泥器采集表层泥样,深层底泥则用直径为4厘米的不锈钢管采样器采集。深层泥样为长2米的泥柱,横切为若干层,分别测定不同泥层的六六六和DDT含量。此外,在蓟运河入海的防潮闸处,采集开闸时河水中悬浮的泥沙样品(由汉沽区水文站提供),测定其中农药的含量,以估算随泥沙

*天津市汉沽区环境保护监测站梁丽华同志参加部分工作。

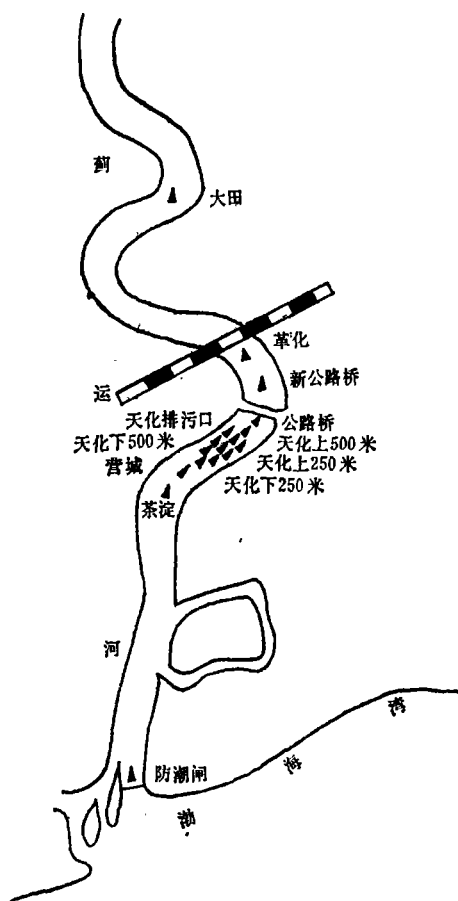


图1 蓟运河汉沽河段采样点布设

排入渤海的数量。

为了了解底泥微生物对六六六和DDT的降解能力,泥样经风干、磨碎、过筛后称重,置于具塞的试管中,加入定量蒸馏水,于通氮气后在25℃的恒温箱中培养,定期测定泥样中两种农药的含量。另用灭菌的泥样作对照试验。

底泥样品的处理及六六六、DDT残留量的测定方法(参照文献[2]),用气相色谱法测定。某些样品中若含有能干扰测定的元素硫,则可采用四丁基铵离子脱硫法予以去除^[3]。

结果与讨论

一、底泥中六六六和DDT的残留分布

1. 底泥中六六六和DDT的水平与垂直分布

六六六和DDT在汉沽河段底泥中按水平方向的分布如图2、图3所示。两种农药主要分布在距天化排污口上、下游各500米的河段内,高峰值在排污口处,而靠排污口一侧的残留,远较另一侧的为多。在这一河段,六六六含量一般在10—20毫克/公斤,DDT约为100毫

克/公斤,但也曾测到六六六达285毫克/公斤,DDT达381毫克/公斤的数据。两者的残留量随距离排污口的增加而迅速地减少。

六六六和DDT在底泥中的水平分布,可近似地用下列方程来表示:

对于六六六

$$\text{从排污口往上游的方向} \quad C = 1.80e^{0.074x^2 - 1.18x}$$

$$\text{从排污口往下游的方向} \quad C = 8.83e^{0.17x^2 - 2.44x}$$

对于DDT

$$\text{从排污口往上游的方向} \quad C = 14.76e^{0.11x^2 - 1.78x}$$

$$\text{从排污口往下游的方向} \quad C = 30.88e^{0.17x^2 - 2.40x}$$

式中, C 为距天化厂排污口 x 公里表层底泥中六六六或DDT的含量(毫克/公斤)。从上述方程可见,下游方向的含量分布方程的系数较上游方向的为大,表明残留随水流方向的迁移,沉积在下游底泥中的残留,要较上游的为多。

六六六和DDT在底泥中的垂直分布,一般呈自上而下递减的规律,即随着泥层深度的增加,残留相应地减少。图4示出两种农药在天化厂排污口附近底泥中的垂直分

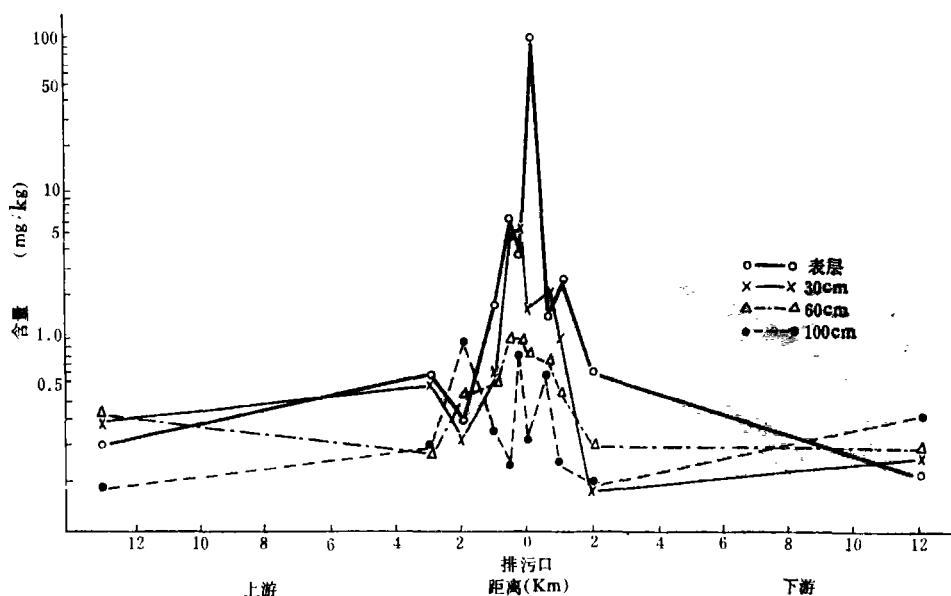


图2 DDT在苕运河汉沽河段不同深度泥层中的水平分布(河中部)

0——0表层; ×——×30cm; △——△60cm; ●——●100cm

(1981)

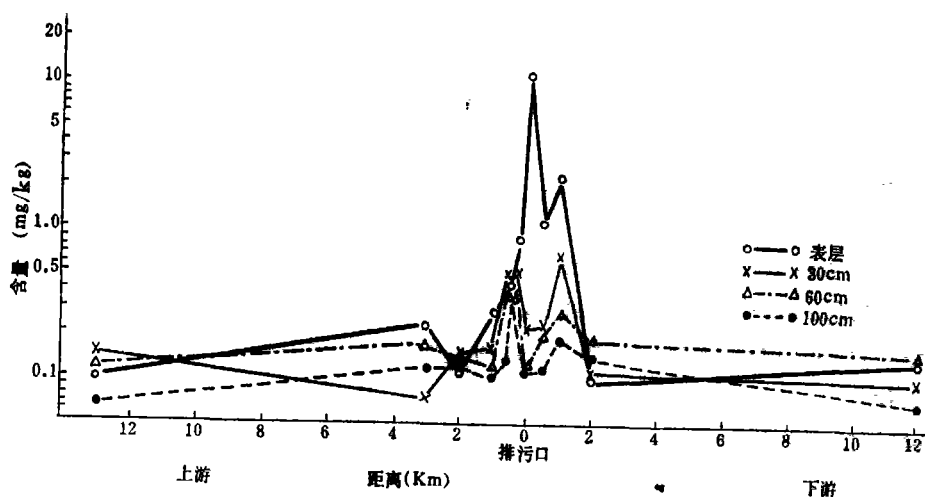


图3 六六六在苕运河汉沽河段不同深度泥层中的水平分布(河中部)

0——0表层; ×——×30cm; △——△60cm; ●——●100cm

(1981)

布。残留主要分布在0—60厘米的泥层中,并以0—30厘米一层的含量为高。在60厘米以下的泥层中,两种农药含量一般均小于1毫克/公斤。即使在超过150厘米,甚至接近200厘米的泥层中,仍可检测到约0.1毫克/公斤。

DDT残留在底泥中垂直分布自上而下的递减规律较六六六明显,这显然是由于其水溶性较小,不易随水渗透到下层土壤的结果。

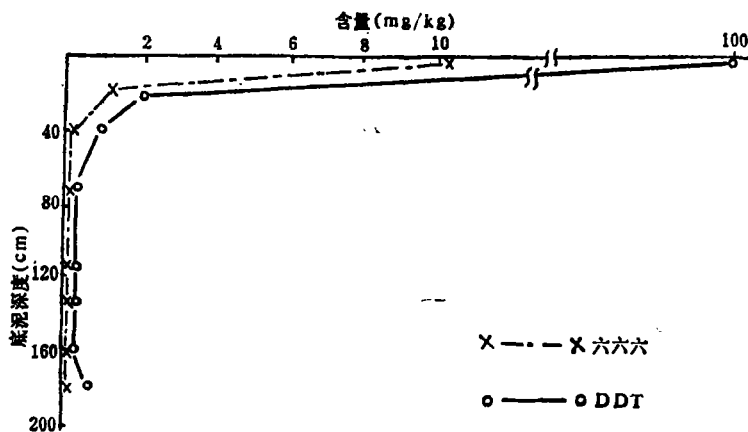


图4 六六六和DDT在排污口附近底泥中的垂直分布

六六六和 DDT 在底泥中的垂直分布,也可用上述方程来描述。在排污口处的河道中部,

$$\text{对于六六六, } C = 5.63e^{3.86x^2 - 7.70x}$$

$$\text{对于DDT, } C = 38.93e^{4.84x^2 - 9.80x}$$

C 为 x 米深处泥层中的农药含量(毫克/公斤)。对于其它各点位,也可用与之相类似的方程来表示。

2. 底泥中六六六和DDT残留总量的估算

根据下列公式,分别估算某一河段底泥中的残留量,以求得两种农药在整个采样河段底泥中的残留总量:

$$W = \sum_{i=1}^{n-1} W_i = \sum_{i=1}^{n-1} f \bar{C}_i L_1 L_2 h$$

式中 W 为整个采样河段底泥中的残留总量(克); W_i 为某段底泥中的残留量(克); $\bar{C}_i$ 为农药在某段底泥中的平均含量(毫克/公斤); f 为底泥的干容重(吨/米³),实验测得 $f \approx 1$ 吨/米³; n 为采样段面数; L_1 为河床宽度(米); L_2 为某段河道长度(米); h 为底泥深度(米)

按采样断面,把25公里长的河床分为12个界面,依照农药含量垂直分布曲线,用积分法计算每个采样点农药的平均含量,进而计算每个界面农药的平均含量。取两个界面平均含量的平均值,作为该段河床底泥中农药的平均含量,即式中的 $\bar{C}_i$ 值。计算结果列于表1。

结果表明,在25公里长的汉沽河段中,六六六残留总量约1.3吨,DDT约3.4吨,其中25%的六六六和42%的DDT分布在排污口上、下游各1公里的河段内。此外,该河段两种农药的残留,均约有三分之一分布在表层下30厘米的泥层中。

表 1 蓟运河下游汉沽河段底泥中六六六和DDT的残留总量

河 段	L_1 (m)	L_2 (m)	h (m)	六 六 六		DDT	
				$\bar{C}_i$ (mg/kg)	W_i (t)	$\bar{C}_i$ (mg/kg)	W_i (t)
大田—革化	120	10000	2	0.11	0.264	0.3	0.792
革化—新公路桥	120	1000	2	0.14	0.034	0.45	0.108
新公路桥—公路桥	120	1000	2	0.18	0.043	0.65	0.156
公路桥—天化上游500米	120	500	2	0.35	0.042	0.90	0.108
天化上游500—250米	120	250	2	0.43	0.026	3.18	0.191
天化上游250米—天化口	120	250	2	3.61	0.217	10.82	0.649
天化口—天化下游250米	120	50	2	3.91	0.235	8.81	0.527
天化下游250米—500米	120	250	2	0.62	0.037	1.46	0.088
天化下游500米—营城	120	500	2	0.39	0.047	1.17	0.140
营城—茶淀	120	1000	2	0.31	0.074	0.65	0.156
茶淀—大闸	120	10000	2	0.12	0.288	0.22	0.528
总量(T)				1.307		3.443	

二、河道中六六六和DDT的输入、迁移和转化

1. 河道中六六六和DDT的来源

河道中六六六和 DDT 主要来源于(1)天化厂向蓟运河排放的农药废水;(2)由于径流和泥沙流失,从农田带入河道的农药;(3)从降雨中带入河道的六六六和DDT。而蓟运河受六六六和DDT污染,主要是天化厂向河道排入大量农药废水所致,地面径流和大气降水所造成的影响是轻微的,仅占总输入量的0.1%左右。可以认为,在1969年修建防潮闸之前,进入河道的农药大部份已随水迁移入海;从1977年该厂建成排污工程开始,农药废水不再向河道排放。因此,目前汉沽河段的残留,主要是1969—1976年间排入的农药废水所致,估计排入六六六100余吨,DDT约20吨。至1981年,尚残留在底泥中的六六六和DDT约为1.3吨和3.4吨,分别占两种农药在此期间进入蓟运河总量的百分之几和百分之十几。

2. 六六六和DDT在河道中的迁移和转化

进入蓟运河的六六六和 DDT,不论存在于水体或底泥中,主要是通过径流输出和微生物降解两个途径在河道中迁移,以至转化的。

(1)径流输出 从1977年天化厂建成排污工程后,水中农药含量已迅速下降,并趋向于平衡,1979—1980年间,曾测得丰水期防潮闸附近河水中六六六的浓度为1.7微克/升,DDT为0.04微克/升^[1]。若以此作为排入渤海河水中农药的浓度计算,1977—1981年排入渤海的57亿米³水中含六六六约9.7吨,DDT约0.23吨,分别占两种农药进入河道总量的6%和1%。表2所列为1977—1981年间两种农药随泥沙迁移入海的估算数量,六六六占该农药进入河道总量的0.4%,DDT为20%。而随灌溉用水进入农田的数量,六六六占该农药进入河道总量的2%,DDT占1%左右(表3)。

在蓟运河停止接纳农药废水后的五年间,约有14吨六六六和5吨DDT随水迁移而在河道中消失,分别约占两种农药进入河道总量的8%和22%;其中70%的六六六与90%的DDT进入渤海;而95%的六六六随河水迁移,92%的DDT随泥沙迁移。尽管上述迁移量是估算的,与实际迁移量会有一定的差距,但可以表明,蓟运河虽然是一种水

库式的河道,但由于每年汛期开闸排水和农灌用水,仍有相当数量的有机氯农药进入渤海或农田,而从河道中消失。

表2 六六六和DDT随河水悬浮的泥沙迁移入渤海的数量

日 期	排水量* ($\times 10^8 \text{ m}^3$ /a)	输沙量*		样 品 数	六六六				DDT			
		($\times 10^4 \text{ t/m}$)	($\times 10^4 \text{ t/a}$)		含量 (mg/kg)	平均含量 (mg/kg)	总量 (t/m)	总量 (t/a)	含量 (mg/kg)	平均含量 (mg/kg)	总量 (t/m)	总量 (t/a)
1977年	20.1		12.5			(1.58)**		(0.198)		(11.06)		(1.382)
1978年	20.6		25.94			1.58		0.335		11.06		2.686
7月		2.54		5	2.499		0.026		11.948		0.303	
8月		12.2		16	1.267		0.154		8.766		1.069	
9月		10.5		5	1.203		0.126		10.604		1.113	
10月		0.651		5	4.077		0.026		26.321		0.171	
11月		0.049		2	6.610		0.003		61.788		0.030	
1979年	15.9		11.06			1.305		0.152		6.680		0.772
6月		2.08		5	1.134		0.024		6.591		0.137	
7月		3.71		6	0.812		0.030		4.040		0.150	
8月		5.27		12	1.858		0.098		9.202		0.485	
1980年	0.59		0									
1981年	0		0									
总量	$57.2 \times 10^8 \text{ m}^3$		$49.5 \times 10^4 \text{ t}$	56			0.685t				4.84t	

*数据引自天津市水文总站《蓟运河水文特征值调查资料》(1979.11)

**括号内数据为估计量

表3 有机氯农药随灌溉用水进入农田的数量

年 份		1977*	1978*	1979	1980	合 计***
水 量 ($\times 10^8 \text{ m}^3$)		0.587	0.474	6.70	4.45	12.211
六六六	含量($\mu\text{g/l}$)	6.19	11.9	2.4**	2.4	3.603
	总量 (t)	0.363	0.564	1.608	1.068	
DDT	含量($\mu\text{g/l}$)	0.32	0.4	0.15	0.15	0.205
	总量 (t)	0.019	0.019	0.101	0.067	

*引用中国科学院地理研究所数据;

**引用汉沽区环境监测站的数据;

***1981年数据不全,未列入。

(2)微生物降解作用 六六六和DDT在旱地土壤中的残留期虽然很长,但在浸水的土壤中,都能被厌氧微生物迅速地降解⁽⁴⁻⁸⁾。在室内模拟的浸水条件下,对蓟运河底泥残留的六六六和DDT进行微生物降解实验,结果如图5、6所示。结果表明,在浸水条件下,厌氧微生物对六六六和DDT的降解作用十分显著。在25℃培养四周,六六六的含量下降为原有的50%左右,DDT为18%左右, α -六六六的降解速度在前期与 β -六六六大致相等,后期则较快,表明 β -六六六较 α -六六六难于为微生物所降解。DDT浸水培养四周, p,p' -DDT、 o,p' -DDT和 p,p' -DDE的含量约为原有的7%、10%和11%。

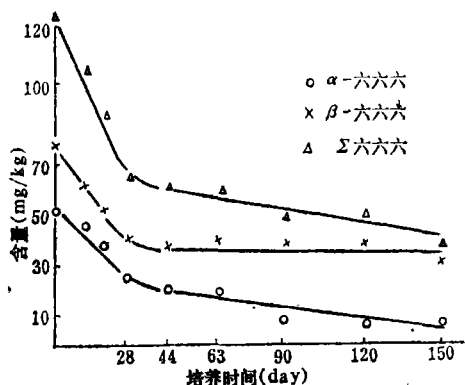


图5 六六六在浸水土壤中的降解(25℃)

而 p,p' -DDD 的变化则较为复杂,在初期缓慢下降,然后又逐渐上升,两月后达到原来的106%左右。 p,p' -DDD 这种含量变化,应是其本身降解及DDT转化为DDD两种过程的综合效果所致。

尽管六六六和DDT在环境中实际的微生物降解速率与室内的实验数据相比,会有较大的不同,但是,通过微生物作用而降解,仍是其在河道中转化的一个重要途径。曾测得蓆运河底泥的pH、Eh值及有机质含量,发现有机质含量以排污口附近为最高,为2—3%,Eh在-100mV左右,这些都是有利于六六六和DDT通过微生物降解而转化的条件。

小 结

1. 蓆运河有机氯农药污染主要来源于天化厂。由这一途径排入的量约占总输入量的99.9%,农田径流和降水的影响是轻微的,仅占0.1%左右。

2. 据估算,目前汉沽河段残留的六六六和DDT总量均只有几吨,分别占该农药总输入量的百分之几和百分之十几,主要分布于排污口上、下游各500米,深约60厘米的底泥中。

3. 六六六和DDT在蓆运河中能较快地消失或转化。在1969—1981的十三年中,主要由于后期停止接纳农药废水,以及藉水力作用随河水及悬浮泥沙迁移入海和微生物降解,河道中绝大部分的六六六和DDT已经消失。当前残留在底泥中为量不多的这两种农药,仍可继续通过这两种途径而逐渐消失或转化。

本工作曾得到我所林玉环、康德梦同志的支持与帮助,特此致谢。

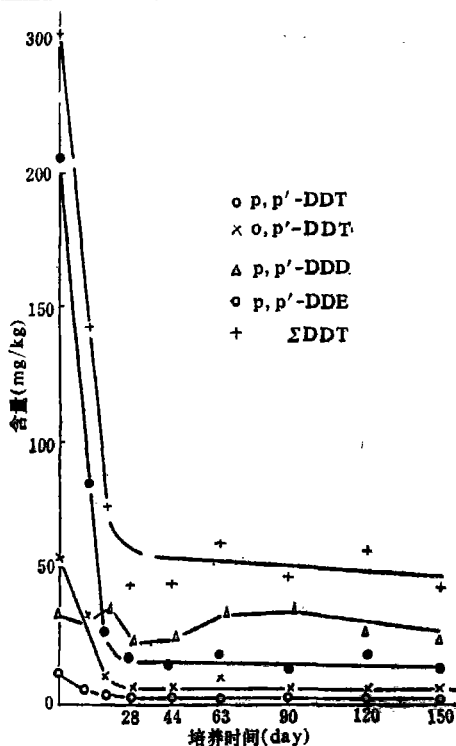


图6 DDT在浸水土壤中的降解(25℃)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院环境化学研究所农药组, 环境科学, 4(1), 12(1983).
- [2] 《环境污染分析方法》编辑组, 环境污染分析方法, 313页, 科学出版社, 北京, 1980.
- [3] Jensen, S. et al., *Anal. Chem.*, 49, 316(1977).
- [4] Yoshida, T. et al., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34, 440 (1970).
- [5] W.H.KO and Lockwood, J.L., *Can. J. Microbiol.*, 14, 1069(1968).
- [6] Yoshida, T. et al., *J. Agr. Food Chem.*, 19(6), 1169(1971).
- [7] Castro, T.F. et al., *Soil Science and Plant Nutrition*, 20(4), 363(1974).
- [8] Guenzi, W.D. and Beard, W.E., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 522(1968).

1983年9月12日收到。

有机氯生物指示剂的选择

有机氯在土壤和水体中的残留浓度大约为ppt—ppb范围。在样品的痕量分析中, 不仅工作量大, 而且由于采样方法、分析技术等方面的原因, 往往给分析结果造成很大的误差。为了避免上述缺点, 人们利用有机氯化物在生物体内积累因数高的特点, 选择适宜的生物做为监测环境中有机氯残留量的生物指示剂。不同种类的生物对有机氯的积累因数有很大的差别, 做为生物指示剂应具备的条件是: (1) 对有机氯的积累因数高。(2) 样品容易得到。(3) 处于食物链的上部份, 更能说明对人类的潜在危害。

1. 分析方法 将生物样品用液氮冷冻后, 在高速研磨机内粉碎, 并通过2毫米直径的筛孔。从中取10克样品与30克海砂、60克无水硫酸钠研磨、混合均匀。装入内径2厘米的玻璃柱内, 以正己烷和丙酮(2:1)混合溶剂250毫升进行萃取。用K-D浓缩器将萃取液浓缩至1毫升。浓缩液经凝胶色谱分离(SX-8, 200—400目, 长40厘米, 内径1.5厘米玻璃柱), 以苯为淋洗液, 收集30毫升。再用K-D浓缩器浓缩至1毫升后, 经高压液相色谱(Silicagel-60, 5微米, 长25厘米, 内径0.8厘米不锈钢柱), 以正己烷为淋洗液。经过凝胶色谱和高压液相色谱分离和净化后的样品, 用气相色谱— Ni^{63} 电子捕获鉴定器进行定量测定(石英毛细管柱, 长25米, 内径0.3毫米, 固定液OV-101。进样温度280℃, 检测室温度280℃, 柱程序升温 $120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{分}} 260^{\circ}\text{C}$, 载气 $\text{N}_2 = 2$ 毫升, 检测室清洗气 $\text{N}_2 = 60$ 毫升/分)。以五氯苯和十氯联苯为内标物, 峰高法定量。可将五氯苯、六氯苯、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、七氯、七氯环氧、艾氏剂、狄氏剂、DDE、多氯联苯等十多种有机氯化物很好地分离测定, 检测极限为0.5—4 ppb。

2. 分析结果 采集的生物有青蛙、蟾蜍、山鸟蛋、蜗牛、田鼠、蚯蚓、蚂蚁、蚱蜢、蜜蜂等十多种。在西德巴伐利亚州有机氯的残留量以多氯联苯为最多, 其次为DDE, 其他有机氯残留量已经逐渐消失, 有些已在检测极限以下。其中以山鸟蛋对有机氯的积累因数最高, 其体内有机氯残留量比其他生物样品高10倍到几百倍, 比该地区土壤和水样品中的有机氯高万倍以上, 山鸟类似于我国的麻雀, 形体比麻雀略大, 广泛存在于各地。山鸟有一定的活动范围, 可代表其活动地区的污染程度, 而且鸟蛋易于得到。为了监测和评价环境中有机氯的污染程度及变化趋势, 鸟蛋是一种适宜的有机氯生物指示剂

(孙维相)