

鸭儿湖地区六氯环己烷的残留动态 与长期归宿^{*}

徐 盈 吴文忠 张银华 张甬元

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

Kettrup A

(德国环境与健康研究中心生态化学研究所)

摘要 在 1990—1993 年期间,研究了历史上曾被 HCH 严重污染的鸭儿湖地区的水生态系统和陆生生态系统中 HCH 的残留动态与归宿,获得了 HCH 在各种不同环境条件下的残留动态方程与环境半衰期。结果表明:鸭儿湖底泥是 HCH 长期残留的主要归宿。尽管 HCH 已禁用十几年,目前该地区环境中 HCH 的残留已降至 ng/g 级水平,然而它在淡水食物链中仍然存在很高的生物积累。残留的 HCH 在各种环境中的分布和转移均与该地区有机质含量呈正相关。目前环境中 HCH 残留的主要异构体是 β -HCH。同时各种环境中 HCH 的残留动态可用指数方程来表示,其半衰期在四种不同环境中的顺序为:水 < 土壤 < 稻田泥 < 底泥。

关键词 残留动态, 长期, 归宿, 六氯环己烷

六氯环己烷又称六六六(HCH)作为一种成本低的广谱性杀虫剂,曾在世界各地尤其是在我国广泛地使用。由于其稳定的化学性质,HCH 长期残留于环境中,因此世界各国先后停止使用六六六。有关 HCH 的研究工作过去主要集中在研究其 γ -异构体方面,而对 HCH 各异构体在低浓度水平上在不同环境中长期的残留动态及其归宿研究甚少。因此,欧洲国家针对 HCH 等一系列的氯代烃的长期残留,建立了环境样品库,继续对环境中这类化合物的行为影响进行深入研究。为了评价 HCH 在禁止使用十余年后,自然环境中 HCH 的残留动态及其在低环境浓度时的行为,同时对典型污染地区的未来环境质量进行预测,选择曾被严重污染的鸭儿湖地区为研究对象,对 HCH 在不同环境中的归宿进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂 正己烷、丙酮、乙酸乙酯及苯均为分析纯,经全玻重蒸后使用。无水硫酸钠、海砂使用前在 600°C 马福炉中活化 6h。玻璃毛用丙酮和正己烷回流洗涤。

^{*} 本研究获得德国 VW 科学基金会和淡水生态与生物技术国家重点实验室基金的资助。

- 1.2 土壤、稻田泥及底泥样品制备** 取 30g 新鲜样品,均等分,一份用于物理化学参数的测定,另一份加入 60g 无水硫酸钠和 30g 海砂,在陶瓷研钵中研磨均匀。
- 1.3 谷物、蔬菜及生物样品制备** 取 30g 样品,用液氮冷冻,在高速冷冻粉碎机 (Retsch, DW-5657Haanl, Germany, 并配有 2mm 孔径筛环,转速 4000r/ min)中打碎,取出的粉末与 40g 无水硫酸钠和 20g 海砂混合研匀。
- 1.4 样品的采集** 采样点位于湖北省武汉市东侧的鸭儿湖。采样点参见文献 [4],采样时间为 1990 年 10 月—1993 年 10 月。根据该地区不同环境在历史上被 HCH 污染的情况,采集下列样品: (1) 严家湖底泥, (2) 稻田泥, (3) 土壤样品, (4) 生物样品, (5) 水样。土壤、稻田泥及底泥的物理化学参数见表 1。底泥采样器为 Kajak 底泥采样器 (奥地利湖沼研究所制造),可采集同一采样点的不同深层底泥样品。土壤采样器是由一根长 1m、内径 6.5cm 的不锈钢管,管半边为开口。各采样点的土壤、稻田泥和底泥样品均按不同深层分割,来测定 HCH 在垂直方向上的分布和迁移。

表1 鸭儿湖地区土壤、稻田泥和底泥的物理化学参数
Tab.1 Some physicochemical parameters of soil, mud and sediment in Ya-Er Lake area

样品 Sample	pH	湿度 Humidity	TOC(%)	N(%)	颗粒度 D ₅₀ (mm)
土壤 (Soil)	5.30—5.90	14—37	0.77—1.90	0.057—0.17	0.022—0.037
稻田泥 (Mud)	5.20—5.90	43—50	1.10—1.79	0.11—0.17	0.032
底泥 (Sediment)	7.52—7.85	46—69	1.80—3.20	0.046—0.15	0.013—0.027

1.5 样品的分离纯化与测定 采集的各种环境样品严格按照国际环境样品库的标准操作步骤进行提取、浓缩、纯化以及气相色谱双内标法进行定性定量分析,确保数据的准确度和精度^[1]。

2 结果与讨论

2.1 HCH 在水生态系统中的迁移

2.1.1 HCH 在水生食物链中的积累 水、底泥和水生生物是有机污染物在水环境中迁移与转化的三个重要的媒介,其中水体中各种生物或非生物悬浮物也起着很重要的作用。为了得到 HCH 在水和底泥中沉降规律,分别对下列食物链中各环节进行了长期监测: 水→底泥→螺蛳及水蚯蚓→鲤鱼。表 2 列出了从 1990—1993 年期间 HCH 在严家湖水环境中残留的浓度水平,这些数据显示 HCH 浓度随着时间而逐渐降低。严家湖曾被 HCH 严重污染 (1965—1978), HCH 在底泥中的浓度曾高达 5.28μg/ g、鲤 30μg/ g,但现在同一地区底泥 3ng/ g、鲤 40ng/ g, HCH 残留从 μg/ g 级降至 ng/ g 级。HCH 残留量在淡水食物链中仍然沿着营养级方向被不断积累。在水环境中 HCH 的残留浓度依次为: 水 < 底泥 < 水蚯蚓 < 鲤。

HCH 进入水体后,高疏水性 HCH 被水中的悬浮颗粒结合或吸附,形成更大的有机悬浮物,最后沉降并堆积于底泥中,因而底泥中 HCH 浓度高于水体中浓度。底栖水生动物,如螺蛳、水蚯蚓,在水/底泥界面表现“滞留”生活,而它们的生命周期又相当长,因此,这些底栖生物可以从底泥和间隙水中摄取 HCH,形成很高的生物积累。同时,这些底栖动物又

表2 严家湖水环境样品中HCH的残留 (ng/g)
Tab.2 HCH-residues in aquatic environment of Yanjia Lake

样品 Sample	年份	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	Σ-HCH
水 Water	1990	0.15	0.19	0.10	0.12	0.56
	1991	0.08	0.11	0.02	0.03	0.23
	1992	0.01	0.01	0.004	0.01	0.04
	1993	0.003	0.005	0.001	0.003	0.01
底泥 Sediment	1990	4.96	12.37	0.90	2.91	21.15
	1991	2.16	7.61	0.48	1.70	11.96
	1992	1.49	3.21	0.45	1.41	6.56
	1993	1.03	1.42	0.39	1.10	3.94
螺蛳 Snail	1991	2.54	5.58	1.11	1.63	8.86
	1992	1.63	3.41	0.86	0.94	6.83
	1993	0.93	2.14	0.32	0.21	3.91
水蚯蚓 Aquatic worm	1993	11.53	21.42	3.69	2.10	38.73
3龄鲤肌肉 Carp muscle	1991	62.54	74.11	9.68	9.85	156.18
	1992	36.33	42.79	6.37	7.37	92.87
	1993	7.09	28.98	1.56	2.44	40.08

可作为鱼类的食物,形成了HCH在鱼体中更高的生物积累,这样,HCH通过水生食物链被逐步生物放大,最终转移至人体^[2]。表3列出了不同年龄鱼组织中的HCH的生物积累因子。很显然,HCH在鲤肌肉和肝脏中的BCF随着类脂含量的增加而不断增大,同时,类脂含量也与鲤的年龄成正相关。也就是说,HCH是在水相和类脂有机相进行分配,类脂含量的增大导致了HCH被指数级地生物浓缩,在5龄肝脏中BCF可高达10⁴。

同时从表3可看出,72%以上HCH在鱼组织中的残留为β-HCH,α、γ、δ-HCH分别仅为18%、3.4%和5%。这就说明了β-HCH是滞留性最强的异构体。生物浓缩的顺序为β-

表3 不同年龄鲤中HCH生物浓缩因子

Tab.3 Bioaccumulation factors of HCH residues in common carp at different ages

鲤鱼样品 Carp Sample		α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	Total-HCH
1+	肌肉Muscle	486	3433	449	382	1229
	肝脏Liver	794	5592	1047	458	1985
2+	肌肉Muscle	1047	5871	521	408	2102
	肝脏Liver	1192	8632	3452	533	3154
3+	肌肉Muscle	1478	9056	1564	764	3285
	肝脏Liver	1599	14341	4861	824	5005
4+	肌肉Muscle	2936	11631	1800	849	4193
	肝脏Liver	3255	20256	2232	917	9633
5+	肌肉Muscle	9093	47038	7473	1932	17035
	肝脏Liver	14878	61967	27550	3812	23414

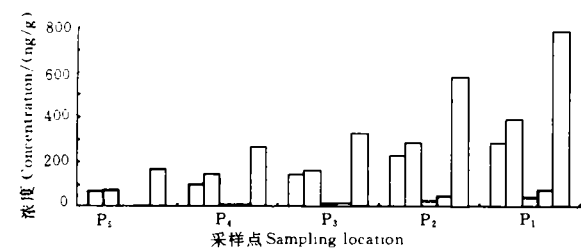


图1 严家湖各塘中鲤(3龄)体内HCH残留(1991)

Fig.1 HCH residues in common carp from different ponds in Yanjia Lake

注: 每个样点的5种浓度分别代表 α , β , γ , δ , Σ -HCH

在这一垂直方向上的分布(图2, 3)。从图上可见, HCH在底泥的垂直方向上呈逐级下降的趋势, 表层(0—10cm)含量最高。尽管图2、3显示的HCH分布趋势基本一致, 但测定中发现, 1992年HCH最大穿透深度为60cm, 1993年最大穿透深度减至50cm, 这也预示了HCH由于不断被降解, 在垂直方向上的穿透随着时间的迁移在逐渐减小。

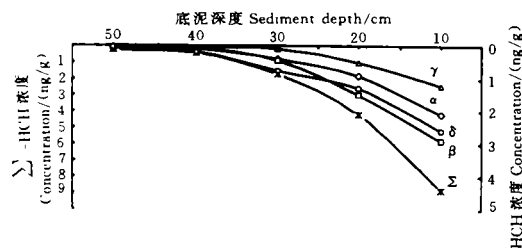


图2 严家湖底泥中HCH的垂直分布(1992)

Fig.2 Vertical distribution of HCH residues in sediment of Yanjia Lake

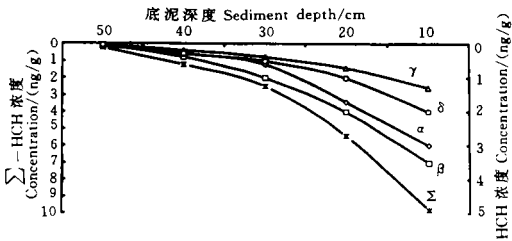


图3 严家湖底泥中HCH的垂直分布(1993)

Fig.3 Vertical distribution of HCH residues in sediment in Yanjia Lake

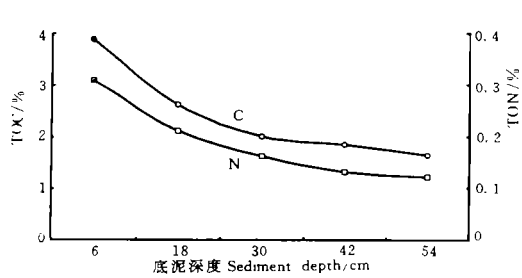


图4 严家湖底泥中总有机碳和总有机氮的垂直分布

Fig.4 Vertical distribution of total organic C and N in sediment in Yanjia Lake

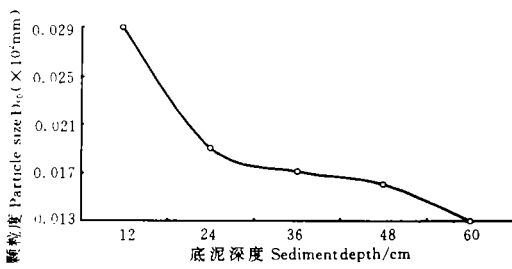


图5 严家湖不同深层底泥的颗粒分析

Fig.5 Composition curve of sediment particles at different depths in Yanjia Lake

严家湖底泥中有机碳和有机氮的含量随着深度的增加而减少(图4), 这种分布趋势正好与HCH的残留分布一致。这一结果表明, 疏水性HCH残留分布受有机C和N的分布的影响。事实上, 有机物(包括有机C和有机N)在底泥中形成有机相, HCH可以不断分配

至该有机相中,因此,有机 C、N 的含量越高,HCH 在底泥中的残留也就越增加,这如同疏水性农药 HCH 被有机溶剂不断地从水相中萃取一样。图 5 还给出不同深层底泥的颗粒度分析结果。颗粒度利用试管逐级沉降分析,颗粒度大小以中径粒径(D50)来表示,单位 μm 。从图 5 可以看出,中径颗粒随着深度的增加而减小,反映出表层底泥是由较大的有机碎屑组成的,有机碎屑经逐步降解,矿化形成较小的颗粒,由此表层底泥中有机 C、N 含量很高,从而 HCH 在表层中的分布也较高。

图 4 表明了 HCH 在严家湖出水口中的垂直分布(1993 年 10 月)。在出水口,HCH 的竖直分布趋势与严家湖底泥一致,但出水口处的浓度却明显高于严家湖底泥中 HCH 的残留水平。这是由于疏水性 HCH 被水中悬浮性颗粒吸附沉降在底泥表面,但当气候条件发生变化,如风力扰动或由于鱼类活动底泥被搅动,这些颗粒会再次悬浮并被水流带走,沉降于河湾较狭窄的水流拐弯处。因此,从这一现象可以看出,水体中的悬浮颗粒在非离子化疏水性有机污染物迁移转化过程中起着非常重要的作用^[3]。

图 6、7 是严家湖不同采样点在水和底泥表层(0—12cm)的残留水平分布(1991)。可以看出,HCH 在底泥和水中的残留在水平分布上与离污染源的距离有关,随着水流的方向,HCH 的残留逐渐降低,在 1992、1993 年的分析结果中,HCH 在水体分布上呈同一规律。

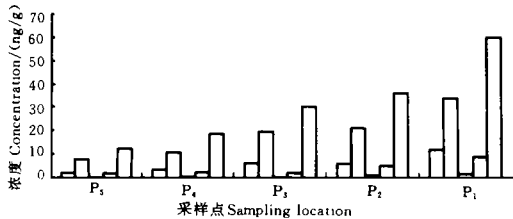


图6 严家湖不同采样点的底泥中HCH残留
Fig.6 HCH residues in sediments from different sampling locations in Yanjia Lake

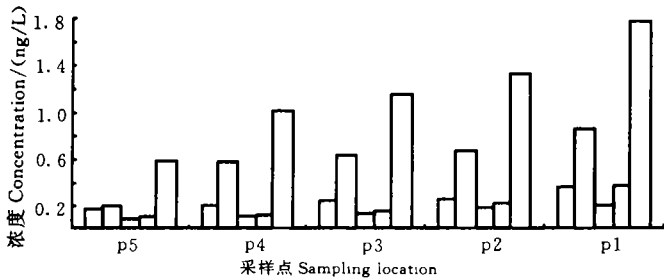


图7 严家湖中不同采样点的水中HCH残留
Fig.7 HCH residues in water from different sampling locations in Yanjia Lake
采样点5种浓度同图1注

2.2 HCH 在土壤 / 植物系统中的转移与持留

2.2.1 HCH 在不同深度土壤中的分布 在 1990—1993 年期间,对选择的蔬菜田、棉田及稻田不同深层土壤进行了测定,结果见表 4。在我国中部地区,每年春季和夏季都对土地进行翻耕,因此在土壤垂直方向上每隔 10cm 作为一层来分析比较 HCH 在不同深层上的分布。分析结果发现在土壤第二层(10—20cm)HCH 残留最高,这种规律同样存在于蔬菜田、棉田和稻田中。总的说来,在竖直方向,除表层以外,HCH 随着深度的增加浓度逐渐降低。每年的翻耕,微生物生长活跃及光降解作用是导致表层土壤中 HCH 残留浓度低的原因。

表4 严家湖地区不同深层土壤和稻田泥中HCH的残留(ng/g)

Tab.4 HCH-residues in mud and soil of Ya-er Lake area

样品 Sample	深度 Depth	湿度 Humidity	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	Σ-HCH
稻田泥	0—30cm	31.65%	0.36	0.41	0.22	0.28	1.26
Mud	30—42cm	17.35%	0.60	0.38	2.21	3.07	6.27
	0—15cm	6.75%	0.19	0.35	0.19	0.14	0.87
土壤	15—34cm	7.10%	0.29	0.26	0.20	0.25	1.00
Soil	34—43cm	7.14%	0.17	0.10	0.12	0.09	0.48

表 5 给出了土壤中有有机碳和有机氮的含量,同底泥一样,有机碳和有机氮随着深度的增加而减少,这种趋势与 HCH在垂直方向上的分布呈同一规律。图 8、图 9 是土壤和稻田泥表层(0—10cm)中 HCH的降解曲线。这个结果也显示了 HCH在禁用后,HCH的残留在陆生环境中已降至很低水平。

表5 严家湖地区土壤中总有机碳和有机氮含量

Tab.5 Total organic C and N in soil of Yanjia Lake area

底泥深度Sediment depth(cm)	TOC(%)	TON(%)
0—15	0.021	0.558
15—30	0.014	0.496
30—45	0.006	0.458

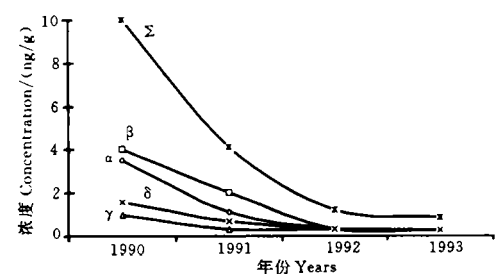


图8 棉田表层土壤中HCH的消解(1990-1993)

Fig.8 HCH disappearance in the surface soil of cotton field

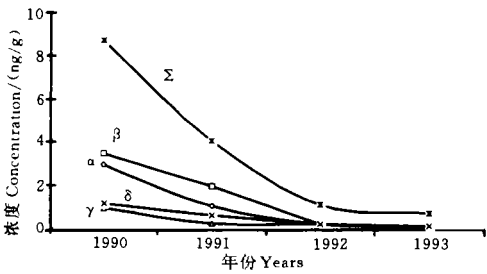


图9 稻田表层泥中HCH的消解(1990-1993)

Fig.9 HCH disappearance in the surface mud of paddy field

HCH在土壤和稻田泥中的水平分布曲线见图 10、图 11。研究中选用表层(0—10cm)土壤来测定,选定 5 个村庄附近的蔬菜田,这 5 个村庄蔬菜田分别代表离污染源水平距离上的五个点。可以看出,HCH 残留的指纹图基本一致,即 $\beta > \alpha > \delta > \gamma$ 。HCH 的残留水平与距离并无相关性,这可能与这些农田施用农药的种类和施用方式有关,这也说明了 HCH 在农田中的应用和工厂废水一样是造成 HCH 污染的一个重要因素。

2.2.2 谷物从土壤中摄取 HCH 1991 年 6 月,分别从选定的采样点采集稻谷、麦粒、竹叶菜(蕹菜)、莴苣和该地区的土壤样品。如表 6 所示,总 HCH 在谷物中的生物浓缩因子(BCF)大约为 0.2-0.3($BCF = \text{总 HCH 在植物中浓度} / \text{总 HCH 在土壤中浓度}$)。虽然植物

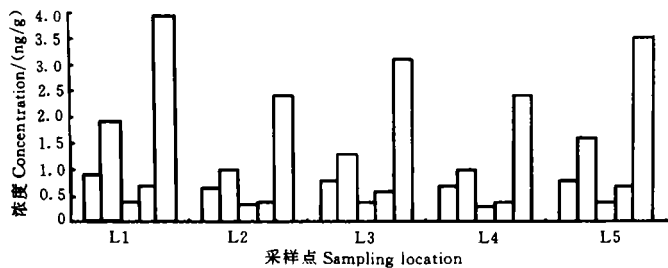


图10 鸭儿湖地区HCH在土壤中的水平分布
Fig.10 Horizontal distribution of HCH residue in the soil in Ya-Er Lake area
采样点5种浓度同图1注

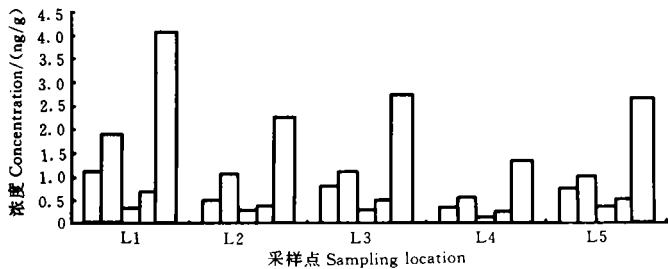


图11 鸭儿湖地区HCH在稻田泥中的水平分布
Fig.11 Horizontal distribution of HCH residue in the mud of paddy field in Ya-Er Lake area
采样点5种浓度同图1注

可食部分的 BCF 并不低,但由于土壤中的 HCH 已处于很低的水平,因此也不会对人类造成很大危害。

表6 可食植物中HCH的生物积累因子

Tab.6 Bioaccumulation factors of HCH-residues in edible plants

植物 Plant	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ -HCH
稻谷Paddy	0.243	0.195	0.175	0.201	0.200
麦子Wheat	0.356	0.195	0.456	0.236	0.225
蕹菜Water spinach	0.538	0.247	0.161	0.169	0.324
莴苣Lettuce	0.0750	0.056	0.044	0.032	0.055

2.3 不同环境条件下 HCH 的残留动力学比较 我国市场上出售的 HCH 是一种混合粉剂,其中 γ -HCH占 6%,其它非杀虫活性的 HCH 与杀虫活性 γ -HCH的比例分别为: α / γ

表7 不同环境样品中各HCH异构体对 γ -HCH的比例
Tab.7 Ratio of HCH-residues to γ -HCH in serious environmental samples

样品Sample	年份	α / γ	β / γ	δ / γ	性质Property
6%HCH粉剂	1962—1978	4.50	0.67	0.53	商品Commodity
土壤Soil	1990—1993	2.16	3.24	1.54	好氧Aerobic
稻田泥Mud	1990—1993	2.32	3.17	1.55	兼性Semi-aerobic
底泥Sediment	1990—1993	3.96	9.90	3.09	厌氧anaerobic

4.50, β/γ 0.67, δ/γ 0.53。土壤、底泥和稻田分别被认为是好氧、厌氧和兼性好氧环境。

表8 不同环境条件下HCH的残留动态方程

Tab.8 HCH-residues dynamics in different environmental conditions

环境条件Condition	模型方程Model	回归系数(r^2)	$t_{1/2}$ (年)
水 Water	$C=\exp(11.596-1.333t)$	-0.9918	0.520
土壤 Soil	$C=\exp(8.918-0.965t)$	-0.9866	0.727
稻田泥 Mud	$C=\exp(7.8251-0.845t)$	-0.9896	0.820
底泥 Sediment	$C=\exp(5.379-0.564t)$	-0.9995	1.229

表 7 列出在 HCH 禁用后三种不同环境中 α 、 β 、 δ -HCH与 γ -HCH的比例。 α/γ 低于商品中的比例,而 β/γ 、 δ/γ 却远远高于商品中该比例。很显然, α -HCH的消解速度在这三种环境中远远快于 β -、 γ -HCH,特别在好氧环境中 α -HCH较其它三种环境更快,这主要是因为,在好氧环境中,土壤中降解 α -HCH的微生物的大量繁殖和 α -HCH的生物转换成其它异构体所引起的,室内实验结果也证实了这一解释。 β -、 δ -HCH对 γ -HCH的高比例显示了 β -、 δ -HCH是相当稳定的化合物,同时也说明 γ -HCH可快速地被生物降解,尤其是在厌氧条件下, γ -HCH发生厌氧脱氯和微生物降解。

根据以上的结果,HCH 在严家湖地区不同环境中的残留动力学可用表 8 中模型方程来表示。可以看出,在水、底泥、稻田和土壤中,它们的相关系数均为 $r^2\geq 0.99$ 。利用该模型方程,分别计算出各种环境下的 HCH 的半衰期。结果表明,HCH 在水中消解最快,在稻田和土壤中差别不大。底泥是 HCH 积累的首要场所,因为 HCH 在底泥中的半衰期最长。

3 结论

3.1 HCH 通过界面吸附或被悬浮颗粒吸附沉降,最终进入底泥是 HCH 在水环境中迁移的重要途径。HCH 在水体中的浓度远远低于底泥中的残留浓度,这说明底泥是 HCH 长期残留的主要场所。同时水体中的悬浮颗粒是 HCH 进一步迁移的主要媒介,研究结果所发现的严家湖出水口存在高残留 HCH 正是这个原因。

3.2 尽管 HCH 已禁用十余年,其残留已降到 ng/ g 级以下水平,但在淡水食物链中依然存在着很高的生物积累规律。通过食物链,HCH 的浓度逐级生物放大,在水生生物体内 BCF 可达到 10^4 。

3.3 与其它疏水性有机污染物一样,有机物对 HCH 在底泥和土壤中的移动起着重要作用,HCH 在环境中的分布与有机质含量成正相关。

3.4 土壤是典型的好气系统, α -HCH在土壤中可以很快消解。其消解的机理除了光解和生物降解以外,还有一重要的因素就是通过微生物活动转化为 β -HCH。从室内、外实验结果来看, β -HCH是环境中残留最高的异构体,除了它的分子稳定性以外,另一个重要的原因就是 α -HCH要大量地生物转化为 β -HCH。

3.5 严家湖地区四种不同环境中 HCH 的残留动态可以用指数方程来表示,其半衰期在四种不同环境中的顺序为:水 < 土壤 < 稻田泥 < 底泥。HCH 在自然环境中可以被生物所降解,对曾被 HCH 严重污染严家湖地区(1965—1978),HCH 浓度曾达底泥 5.28 μ g/ g、鲤 30 μ g/ g,但在禁用后的 10 余年同一地区底泥 3ng/g、鲤 40ng/g,HCH 残留已处于很低的浓

度水平。本研究发现在我国 HCH 禁用后, 利用 HCH 作为原料生产其它卤代烃化学品的过程中产生的大量副产物, 也随着工业废水或随着这些产品的使用而进入环境, 这些副产物比 HCH 具有更大的环境危险性。因此很有必要开展对我国这类典型污染地区环境中的二噁英等化合物的环境行为及其生态效应的深入研究。

参 考 文 献

- [1] Oxynos K, et al. Specimen Banking, Berlin: Springer Verlag 1992, 127
- [2] Xu Y, et al., Mobility and transfer of hexachlorocyclohexane (HCH) in aquatic environment, *Fresenius Envir. Bull.*, 1994, 3: 557—562
- [3] Wu W Z, et al. PCDD/Fs, HCHs and HCB in sediment and soils of Ya-Erlake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and particle size, *Chemosphere*, 1997, 34:191—202.
- [4] Xu Y, Zhang Y, et al., Hexachlorocyclohexane (HCH) residues in Ya-Er lake area, China, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1994, 57:53—61

DYNAMICS AND LONG-TERM FATE OF RESIDUAL HEXACHLOROCYCLOHEXANE (HCH) IN VARIOUS TYPES OF ENVIRONMENT IN YA-ER LAKE AREA, CHINA

Xu Ying, Wu Wenzhong, Zhang Yinhua, Zhang Yongyuan

(Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

A. Kettrup

(Institute of Ecological Chemistry / GSF, Neuherberg D-85764, Germany)

Abstract A study on dynamics and long-term fate of residual hexachlorocyclohexane (HCH) in aquatic and terrestrial environments in Ya-Er Lake Area, heavily polluted by HCH historically, was carried out during the period from 1990—1993. The concentration kinetics and half-lived time of HCH-residues in four different environments were obtained. The results show that sediment is the primary accumulation site for the long-term fate of HCH-residues. Despite HCH was banned for more than ten years in Ya-Er Lake Area, the bioaccumulation of HCH-residue in freshwater food chain was still high ($BCF = 10^4$ in fish liver). The distribution and mobility of HCH-residues are correlated with the organic matter positively. The HCH-residue in the current environment in that area is mainly β -HCH. Meanwhile, a series of model exponential equations are used for describing dynamics of HCH-residues. From these equations, the half-lived time calculated and the order in four different environments are: water < soil < mud of paddy field < sediment.

Key words Dynamics, Long-term, Fate, Hexachlorocyclohexane