

太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究*

赵中华¹, 张路^{2**}, 于鑫¹, 李正魁¹

(1: 南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘要: 采用GC-ECD对太湖表层沉积物中的有机氯农药含量进行了定性定量分析. 太湖20个采样点均有不同程度的有机氯农药检出, 16种有机氯农药总量为4.22–460.99ng/g(dw), 北部湖区、湖心区以及沿岸区等均有高值点出现, 与沉积物有机质含量、氮磷营养盐含量分布并不一致. 检出率最高的有机氯农药组分为DDTs、HCHs. DDTs含量检出顺序为p,p'-DDT > p,p'-DDD > p,p'-DDE, 说明环境中可能仍然具有DDT输入特征; HCHs中 α -HCH, γ -HCH检出相当, β , δ -HCH检出较高, 主要为早期残留. 结合鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶系(Ames)试验研究太湖典型湖区表层沉积物中有机污染物的遗传毒性, 初步确定可能的生态风险因子.

关键词: 有机氯农药; 太湖; 表层沉积物; 遗传毒性

Distribution of organochlorine pesticide residues and potential genotoxicity in surface sediments from Lake Taihu

ZHAO Zhonghua¹, ZHANG Lu², YU Xin¹ & LI Zhengkui¹

(1: *State Key Laboratory of Environmental Pollution and Resources, College of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, P.R.China*)

(2: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

Abstract: The present distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments from Lake Taihu had been quantitatively analyzed by GC-ECD. OCPs were detected in all 20 samples, and total concentrations for 16 kinds of OCPs components ranged from 4.22 to 460.99ng/g(dw). Not only the northern part but also the center and the edge of the lake had higher concentrations, which was inconsistent with the distribution of organic carbons, nitrogen and phosphorus in surface sediments. DDTs, HCHs were the highest in all the detected compounds of OCPs in 20 samples. In DDTs, the residual level of p,p'-DDT was much higher than p,p'-DDE and p,p'-DDD, which showed there maybe new pollution sources recently. In HCHs, the contents of α -HCH and γ -HCH were similar, while β , δ -HCH had much higher residues caused by earlier use of this compound. The genotoxicity of the typical locations were examined by the Ames test, and the genotoxic results were combined with the chemical analysis to determine the most responsible stressors for genotoxicity in the surface sediments of Lake Taihu.

Keywords: Organochlorine pesticide; Lake Taihu; surface sediment; genotoxicity

太湖是我国五大淡水湖泊之一, 湖泊面积 2338km²[1]. 由于流域人口密度较大、工农业发展迅速, 导致流域水环境质量严重下降, N、P 富营养化污染严重, 局部湖区有机污染严重. 以往研究表明, 太湖北部湖区营养盐负荷和富营养化程度较高, 污染较严重, 目前对于 N、P 富营养化以及重金属污染的研究较多. 对太湖有机氯农药污染, 乔敏等^[2]和袁旭音等^[3]已有研究, 但其污染特征与常规的营养盐污染特征是否一

* 国家高技术研究发展计划“863”(2002AA60101), 中国科学院基础研究重大项目前期研究专项(2001CCB00700)和国家自然科学基金(40501064)联合资助. 2007-07-19 收稿; 2007-09-29 收修改稿. 赵中华, 女, 硕士研究生; E-mail: zzhua818@gmail.com.

** 通讯作者; E-mail: luzhang@niglas.ac.cn.

致, 有机氯农药等POPs污染与底泥有机质含量的关系, 以及太湖水环境中不同环境介质遗传毒性大小等仍需进一步深入研究. 另外, 沉积物中有机氯农药能够通过再悬浮、食物链的传递和生物富集等作用进入人类的食物中, 无锡鼋头渚夜鹭卵^[4]中已经检测到一定浓度的有机氯农药残留. 沉积物是有机氯农药等持久性有机污染物的重要贮存库, 沉积物中有机氯农药含量分布及研究是考察有机氯农药生物富集的基础. 同时, 将沉积物有机毒物含量化学分析结果与遗传毒性短期试验结合^[5-7], 初步确定湖区沉积物中可能的生态风险因子, 为太湖持久性有机污染物污染现状评估和治理提供依据.

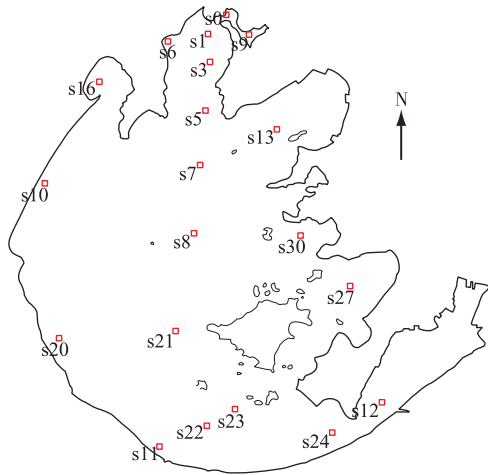


图1 太湖表层沉积物采样点位

Fig.1 Sampling map of surface sediments in Lake Taihu

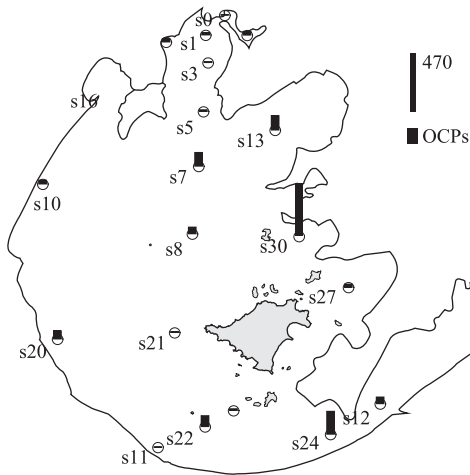


图2 太湖表层沉积物中有机氯农药含量及分布特征(ng/g(dw))

Fig.2 Concentrations and distribution of organochlorine pesticides in surface sediments, Lake Taihu(ng/g(dw))

型诱变剂和碱基置换型诱变剂.

冻干研磨后的沉积物样品用二氯甲烷索式抽提 48h, 旋转蒸发至干, 用适量过滤除菌 DMSO 溶解, 作为沉积物粗提物用于 Ames 试验. 试验结果以每平皿中不同含量的表层沉积物(干重)所引起的遗传突变率(MR)表示.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006 年 5 月, 采用 Peterson 采泥器, 采集太湖不同湖区常规采样点中的 20 个样点表层沉积物. 采样点位如图 1 所示. 采集后尽快放置于 -20°C 保存待分析.

1.2 有机氯农药含量分析

有机氯农药混合标准样品: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 α -氯丹、 γ -氯丹、艾氏剂、狄氏剂、硫丹I、硫丹II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、七氯、七氯环氧化物、甲氧滴滴涕、p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD. 内标化合物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(DCB). 有机氯农药混标和内标化合物均购于Supleco Co.

沉积物样品前处理参照文献^[8]. 有机氯农药的定性定量分析采用 HP6890 气相色谱仪, 配以 ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD)进行. 色谱柱为 DB-5 毛细管色谱柱(60m \times 0.32mm \times 0.25 μm , J&W), 载气为 He, 流量为 1.5ml/min. 组成气为 N_2 , 流量为 60ml/min, 柱前压 13.4Psi. 色谱柱升温程序为: 初温为 60°C , 以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170°C , 保持 2min; 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C , 保持 4min; 以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C , 保持 1min; 最后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C . 汽化室和检测器的温度分别为 250°C 和 320°C . 不分流进样 1 μl .

利用有机氯农药混标平均保留时间定性, 内标峰面积法定量, GC-MS 选择离子法定性确认. 本方法 16 种有机氯农药的回收率为: 63%~115%, 方法检测限为 0.01~1.55ng/g(dw).

1.3 Ames 试验

选取 s0, s3, s8, s10, s11, s12 号点表层沉积物样品进行遗传毒性试验研究. 试验方法参照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[9]上的标准方法进行, 鼠伤寒沙门氏菌 TA98, TA100 分别检测移码

2 结果与讨论

2.1 太湖表层沉积物中有机氯农药含量及分布

太湖表层沉积物中有机氯农药含量及分布如图 2 所示. 有机氯农药总量(表 1)检出为 4.22–460.99ng/g(dw), HCHs、DDTs、七氯、环氧七氯、 γ -氯丹几乎在所有的采样点均有检出, 分别占有有机氯农药总量的 51%、3.3%、20%、16%、4.8%, 其它几类有机氯农药仅占 5.3%. 各种有机氯农药含量检出顺序大致为: HCHs > 七氯 > 氯丹 > DDTs > Drin 类 > 甲氧滴滴涕 > 硫丹, 其中硫丹 II 检出含量最低. HCHs、DDTs 检出含量范围为 0.25–374.92ng/g(dw)、0.07–5.75ng/g(dw), 平均值分别为 53.94ng/g(dw) 和 1.67ng/g(dw). HCHs 中 α -HCH 和 γ -HCH 检出相当, β 、 δ -HCH 检出最高. β 、 δ -HCH 最高值点均出现在 30 号点, 其中 δ -HCH 含量达到 309.57ng/g(dw). DDTs 中 p,p'-DDT 检出最高, 最高值出现在 24 号点, 含量顺序依次为 p,p'-DDT > p,p'-DDD > p,p'-DDE. 七氯及其代谢产物环氧七氯在整个太湖表层沉积物中的检出仅次于 HCHs, 七氯最高值点出现在 30 号点, 而且湖区表层沉积物中七氯及其降解产物环氧七氯的变异系数相对其他化合物较低, 这与七氯的使用和化合物本身的性质有关. 七氯有较高的挥发性, 因而各个湖区采样点七氯的变异系数相对较小. 除艾氏剂(0.4)和环氧七氯(0.38)外, 其余各种有机氯农药的变异系数均大于 0.5, 说明太湖不同样点表层沉积物中有机氯农药含量和种类差异较大^[2].

表 1 太湖表层沉积物中有机氯农药含量
Tab.1 Concentrations of organochlorine pesticides in surface sediments of Lake Taihu

化合物	最小值 (ng/g(dw))	最大值 (ng/g(dw))	平均值 (ng/g(dw))	变异系数	检出率(%)
α -HCH	0.01	0.53	0.15	1.05	75
β -HCH	0.06	64.15	15.93	0.88	95
γ -HCH	0.02	1.16	0.22	0.74	65
δ -HCH	0.12	309.57	42.84	0.56	80
七氯	1.55	72.61	8.95	0.56	95
艾氏剂	0.08	18.72	2.14	0.4	60
环氧七氯	0.03	22.24	1.95	0.38	95
γ -氯丹	0.03	21.79	4.98	0.79	95
硫丹 I, α -氯丹	0.04	0.33	0.15	1.57	45
狄氏剂, p, p'-DDE	0.01	0.57	0.14	0.98	95
异狄氏剂	0.01	0.4	0.1	0.95	60
硫丹 II	0.01	0.04	0.02	0.78	30
p, p'-DDD	0.02	1.62	0.36	0.81	95
异狄氏剂醛	0.01	0.12	0.05	1.37	25
硫丹硫酸盐	0.02	4.96	0.73	0.53	70
p, p'-DDT	0.03	4.53	1.26	0.93	95
异狄氏剂酮	0.01	0.07	0.09	1.22	70
甲氧滴滴涕	0.27	1.20	0.45	1.25	70

所有采样点均有一定量的有机氯农药检出, 其中北部湖区、湖心区以及沿岸区等都有高值点出现. 梅梁湾和五里湖湖区中有机氯农药的含量与其他湖区采样点相比较低, 可能和湖湾区的微生物降解作用较强有关. 由于大气沉降及水体的搬运作用, 细砂颗粒迁移距离较长, 表面所吸附的有机氯农药等物质在湖心区等沉降下来, 导致湖心区 s7、s8 号采样点有机氯农药含量较沿岸区、湖湾区等较高. 入湖口处

除 s11 号点小梅口外, s10、s20 号点均有较高浓度检出, 小梅口靠近浙江湖州地区, 而该区主要是以农业为主, 因此该点有机氯农药的低检出可能预示着农田输入带来的有机氯农药污染已经很少. s22、s23、s24 位于湖泊水流的交汇处, 且为水草区, 由上游带来的沉积物颗粒更易于沉积导致有机氯农药总量检出较高. 另外也有可能是受洞庭西山的影响, 洞庭西山以种植茶叶、密桔等经济林木为主, 20 世纪 50 年代 HCHs、DDTs 曾在我国茶园中广泛使用, 可能导致了附近区域湖泊沉积物中有机氯农药的高残留.

有机氯农药在底泥中的赋存受多种因素的影响, 如农药的输入状况、底泥有机质的含量、有机质的类型和组成、沉积环境以及有机氯农药在底泥中的转化降解能力等. 本研究中, 太湖表层沉积物中有机氯农药的时空分布特征为下游水草富集区域含量较高, 与沉积物中有机质 ($R^2=-0.127$, $P=0.301$), TN ($R^2=-0.254$, $P=0.258$), TP ($R^2=-0.222$, $P=0.352$) 含量相关性较差, 因此, 富营养化研究的同时开展湖泊有机氯农药等持久性有机污染物的调查同样重要.

2.2 HCHs、DDTs 的来源分析

HCHs、DDTs 这两类有机氯农药在所有的采样点均有检出, 两者占有机氯农药总量检出的 54%. 与国内其他地区水体沉积物^[10-13]中有机氯农药 HCHs、DDTs 的含量相比, HCHs 检出要高出一个数量级, DDTs 含量相比则普遍较低, 说明太湖地区在农药使用的种类和数量上同其他地区存在一定的差异, 其中以 HCHs 的输入特征更为显著. HCHs 的四种异构体都有一定程度的检出, 其中 β 、 δ -HCH 含量最高, α 、 γ -HCH 在环境中易发生降解, 因此其残留量较少. β -HCH 的抗生物降解能力最强, 是最稳定的一种异构体, HCHs 在环境中残留越久, 该化合物的比例就越高, 研究中发现较高的 β -HCH 含量说明太湖沉积物中的 HCHs 主要来自早期残留. δ -HCH 的水溶性为 $21300\mu\text{g/L}$, 大于其他三种化合物, 然而在 30 号采样点检出含量远远超出其他异构体, 原因待进一步分析.

我国虽然从 1983 年就禁止 DDTs 的生产和使用, 但是仍有高残留检出. DDTs 是一类广泛使用的杀虫剂, 该化合物在厌氧条件下通过土壤微生物的作用降解转化为 DDD, 在好氧条件下转化为 DDE. 因此我们根据 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDT}$ 和 DDE/DDD 来判断 DDT 的输入、降解产物及降解过程中的氧化还原条件^[14]. 对于大部分采样点, $(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDT}<1$, 说明 DDT 的含量始终维持在一个较高的水平, 仍然具有一定的输入特征. 另外绝大部分采样点中 DDE/DDD 都小于 1, 说明厌氧性降解产物 DDD 占据多数, 因此沉积物中 DDT 主要发生了厌氧降解, 该推论与太湖底泥的氧化还原条件为中度还原到强还原特征一致.

2.3 Ames 试验结果分析

沉积物有机粗提物用 DMSO 分别稀释成 1, 0.5, 0.25, 0.125g/p (平皿) 四个浓度梯度, 每个浓度设 3 个平行样, 同时设溶剂对照和空白对照. 实验结果 (图 3) 表明 (s11 号点 TA98+S9 数据缺失), TA98 菌株在不添加代谢活化系统的情况下, s3, s8, s11, s12 样点均有 $\text{MR}>2$, 说明这些样点表层沉积物的有机粗提物中可能存在直接移码突变物质; s0, s10 号样点的突变系数 MR 虽未超过 2, 但是有明显的剂量—效应关系存在; 当添加 S9 后, s0, s10 号点突变率显著增加, 而且 s10 点随着沉积物剂量的增加, MR 逐渐降低, 可能已经产生了细胞毒性. 相同剂量下 TA100 试验发现, 加和不加 S9 的情况下, 除 s0 号点外, 其余各点均未检出直接和间接碱基置换突变物, 但是添加 S9 后, 突变有明显增加, 可能有间接碱基置换突变物的存在, 需加大沉积物剂量进一步试验验证.

本实验剂量下, 除东太湖的 s12 号点突变发生率较低外, 其余各点均有较强的直接或间接突变物, 尤以五里湖的 s0 号点突变最为显著, 与 Kong 等^[15], Shen 等^[16-17]采用 *Vicia faba* 根尖微核测试和外周血淋巴细胞彗星试验, Ames 试验以及 Ara 试验研究太湖水体遗传毒性得出的结论基本一致. 将 Ames 试验结果与表层沉积物中的有机氯农药含量进行相关性分析发现, 有机氯农药对湖区沉积物遗传毒性具有一定的贡献, 但不是主要的生态风险因子; 另外添加 S9 后, TA98、TA100 两个菌株表现出的遗传突变性与有机氯农药含量之间的相关性增强, 说明有机氯农药可能是一类需经代谢活化后的间接致突变物. 不同湖区采样点表层沉积物遗传毒性与其中有机氯农药含量之间关系差异较大, 主要是各采样点间有机污染物含量和分布上的差异以及有机污染物种类繁多, 相互作用复杂所致.

沉积物中有机污染物组成含量差异较大, 各类物质间相互作用复杂, 并不是所有的物质都会产生遗传毒性和生态毒性, 而且 Ames 试验假阳性率较高^[18], 采取另外一种或多种遗传毒性短期测试方法作为

Ames 试验的补充^[19-21]，综合评定有机氯农药等 POPs 的生态风险是下一步研究的重点。

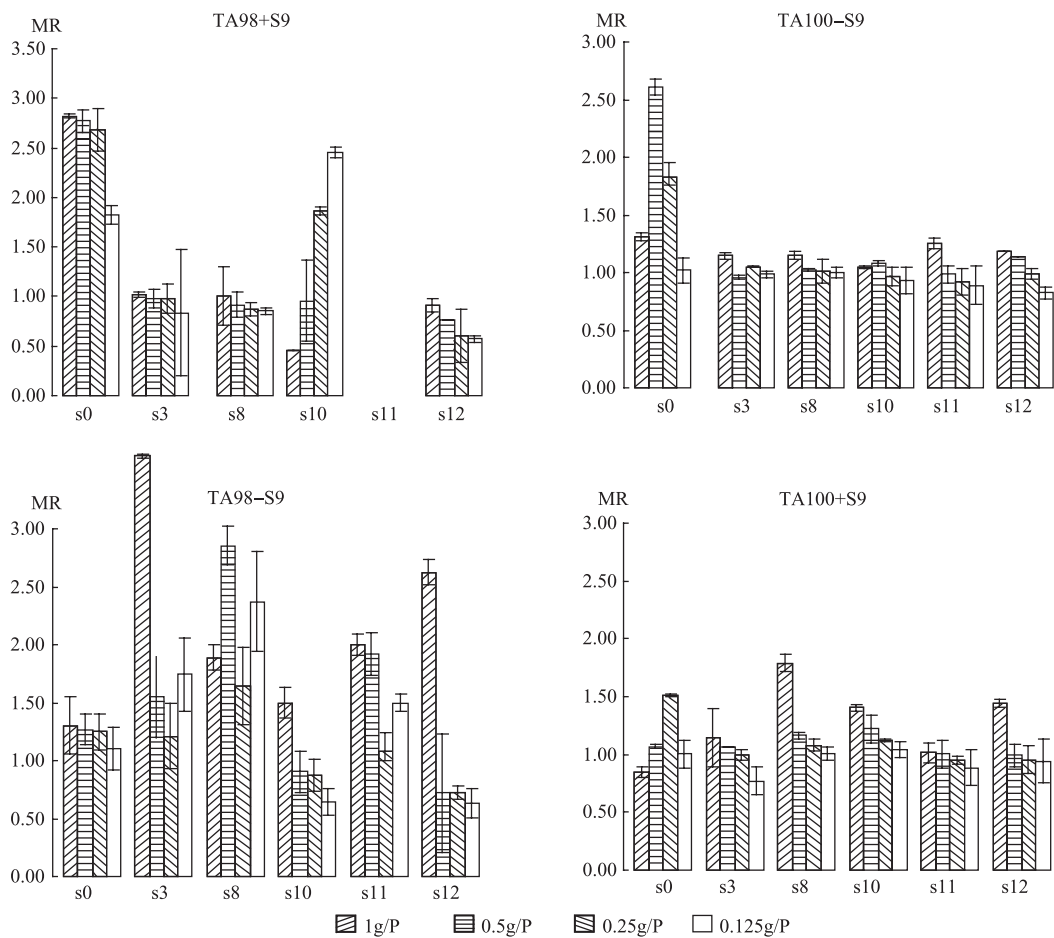


图 3 表层沉积物 Ames 试验结果
Fig.3 Results of the Ames test for surface sediments

3 结论

太湖不同湖区的 20 个采样点的表层沉积物中均有一定量有机氯农药检出，总量检出范围为 4.22–460.99ng/g(dw)，湖心区、沿岸区以及北部湖区均有高值点出现，与营养盐及有机质的分布规律并不一致；HCHs、DDTs、七氯、环氧七氯、 γ -氯丹几乎在所有的采样点均有检出，各种有机氯农药组分含量大小大致为：HCHs > 七氯 > 氯丹 > DDTs > Drin 类 > 甲氧滴滴涕 > 硫丹，其中硫丹 II 检出含量最低；HCHs 中主要检出为 β 、 δ -HCH， α 、 γ -HCH 含量较低，主要为早期残留；DDTs 检出顺序大致为 p,p' -DDT > p,p' -DDD > p,p' -DDE，环境中可能有新的 DDT 输入，而且 DDT 主要发生了厌氧降解。Ames 试验结果发现，太湖典型湖区均不同程度地检测到致突变物的存在，主要以间接突变物为主，其中五里湖的 s0 号点表层沉积物遗传毒性较大。与化学分析得出的有机氯农药含量比较，有机氯农药在太湖表层沉积物遗传毒性中占有一定比例，但生态风险大小，尚需结合生物毒性试验进一步验证。

4 参考文献

[1] 黄漪平. 太湖水环境及其污染控制. 北京: 科学出版社, 2001: 1-15.

- [2] 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.
- [3] 袁旭音, 王 禹, 陈 骏等. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估. 环境科学, 2003, **24**(1): 121-125.
- [4] 龚钟明, 董元华, 安 琼等. 无锡鼋头渚夜鹭卵中有机氯农药残留及其环境意义. 环境科学, 2001, **22**(2): 110-113.
- [5] Vera MV, Sayonara BM, Andrea C de Melo *et al.* Genotoxicity assessment in aquatic environments under the influence of heavy metals and organic contaminants. *Mutation Research*, 2001, **490**: 141-158.
- [6] Eom IC, Rast C, Veber AM *et al.* Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH)-contaminated soil. *Ecotoxicity and Environmental Safety*, 2007, **67**: 190-205.
- [7] 乔 敏, 王春霞, 黄圣彪等. 太湖梅梁湾水体和沉积物中有机污染物的遗传毒性. 中国环境科学, 2006, **26**: 224-227.
- [8] 康跃惠. 珠江三角洲一些水体沉积物中毒害有机污染物分析及分布特征研究[博士论文]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2000.
- [9] 魏复胜. 水和废水检测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 744-752.
- [10] Hong H, Xu L, Zhang L *et al.* Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Mar Pollut Bull*, 1995, **31**: 229-236.
- [11] 张玲平, 陈伟琪, 林良牧等. 厦门西港表层沉积物中 DDTs、HCHs 和 PCBs 的含量与分布. 热带海洋, 1996, (1): 91-95.
- [12] 刘季昂, 王文华, 王子健. 第二松花江水体沉积物中难降解污染物的种类和含量. 中国环境科学, 1998, **18**(6): 518-520.
- [13] Lin Minji, Lin Zhifeng, Zheng Wenqing *et al.* Proceedings of international symposium on sedimentation on the continental shelf, with special reference to the East China Sea. Beijing: China Ocean Press, 1983: 868-878.
- [14] Hitch RK, Day HP. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1992, **48**: 255-264.
- [15] Kong ZM, Zang Y, Wu QL. Monitoring the genotoxicity of Lake Taihu, using two kinds of micronucleus tests. *Environ Pollut*, 1998, **99**(2): 279-283.
- [16] Shen L, Lin GF, Tan JW *et al.* Genotoxicity of surface water amples from Meiliang Bay, Lake Taihu, Eastern China. *Chemosphere*, 2000, **41**(1-2): 129-132.
- [17] Shen JH, Gutendorf B, Vahl HH *et al.* Toxicological profile of ollutants in surface water from an area in Lake Taihu, Yangtze elta. *Toxicology*, 2001, **166**(1): 71-78.
- [18] Greim H, Goggelmann W, Summer KH *et al.* Mutagenicity testing with *Salmonella* Microsome Test. *Arch Toxicol*, 1980, **46**: 31-40.
- [19] Christoph H, Volker MS, Virginias H *et al.* Comparative evaluation of four bacterial assays for the detection of genotoxic effects in the dissolved water phases of aqueous matrices. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 897-907.
- [20] Hans HV, Ludwig KB, Johannes W. Genotoxicity assessment of suspended particulate matter in the Elbe river: comparison of *Salmonella* microsome test, arabinose resistance test, and *umu*-test. *Mutation Research*, 1997, **394**: 81-93.
- [21] Herbert S, Volker MS, Gilles K. SOS chromotest and mutagenicity in *Salmonella*: evidence for mechanistic differences. *Mutation Research*, 1999, **431**: 31-38.