

北京城市园林中赤子爱胜蚓体内 有机氯农药污染研究

王喜智^{1,2}, 李兴红², 王伟^{1,2}, 陈雪梅^{1,†}, 蒋湘宁¹

(1. 北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室; 北京 100085)

摘要: 选取北京具有代表性的23个公园及生活小区作为采样区, 研究各采样区中赤子爱胜蚓体内持久性有机氯农药滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)的含量和来源。结果表明, 赤子爱胜蚓体内的DDTs和HCHs总浓度分别为18.97–11 129.75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.65–44.78 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。赤子爱胜蚓体内存在较高浓度DDTs暗示其可能对公园的生态系统和食物链有潜在危害。根据DDTs各异构体含量特征比(p,p' -DDE/ p,p' -DDT 平均值: 5.07; o,p' -DDT/ p,p' -DDT 平均值: 0.76)可以推断出部分园林环境中很可能有新的污染源存在。

关键词: 城市园林; 赤子爱胜蚓; 有机氯农药污染

中图分类号: X172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3563(2009)04-0024-06

DOI: 10.3875/j.issn.1674-3563.2009.04.005 本文的PDF文件可以从 xuebao.wzu.edu.cn 获得

有机氯农药自20世纪初合成以来, 曾大量用于农业生产中各种害虫的防治, 促进了农产品产量的大幅度提高, 但由于其在环境中的强持留性及其在脂肪中的高度累积性, 造成了全球性污染。我国于1983年停止生产并于1986年在农业上全面禁止使用, 但20多年后的今天仍可以从各种环境介质中检出有机氯农药^[1-5]。从生态学上看, 蚯蚓处于陆地食物链的最底层, 对大部分杀虫剂和重金属都具有显著的富集作用。这些被富集的化学物质可能并不对蚯蚓造成严重的伤害, 但由于生物放大作用, 可影响食物链中更高级的生物。公园是城市园林的主要组成部分, 它的环境质量情况不仅影响着整个城市生态系统的安全, 而且与人类及其他生物的安危息息相关。为此, 本文以有机氯农药滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)为研究对象, 通过测定北京市主要公园中赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)体内上述两类有机氯农药的含量, 分析其来源, 为城市园林环境质量及生态风险评价提供科学依据。

1 试验方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890气相色谱仪带Ni⁶³电子捕获检测器(GC- μ ECD, 美国Agilent公司)。DB-5石英

收稿日期: 2008-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(20607026)

作者简介: 王喜智(1983-), 北京人, 硕士研究生, 研究方向: 环境分析化学与分子生物学。† 通讯作者, jiangxn@bjfu.edu.cn

毛细管柱 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm, 美国Hewlett-Packard公司)。

100 mg·L⁻¹的含 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、o,p'-DDT、p,p'-DDT、p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 等 8 个组分的石油醚标准溶液(农业部环境保护科研监测所), 使用前用异辛烷进一步稀释到 10.0 μg·L⁻¹、50.0 μg·L⁻¹、100 μg·L⁻¹、150 μg·L⁻¹和 200 μg·L⁻¹; 2,4,5,6-四氯-间二甲苯(2,4,5,6-TCmX, 美国 Supelco 公司) 作为代用标准, 溶于异辛烷并稀释至一定浓度备用; 无水硫酸钠(分析纯, 北京化学试剂厂, 600℃下活化 6 h); 硅胶(100-200 目, 青岛海洋化工厂, 550℃下活化 6 h); 硫酸(优级纯, 北京化学试剂厂); 丙酮(分析纯, 北京化学试剂厂, 经全玻璃系统精密蒸馏后使用); 正己烷(农残级, 美国 J. T. Baker 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集

本文选取北京市23个代表公园及小区作为采样区, 具体包括八大处公园: BDC; 北京植物园: ZWY; 香山: XS; 望京公园: WJ; 团结湖公园: TJH; 世界公园: SJ; 芳庄小区: FZ; 北海公园: BH; 景山公园: JS; 鹰山森林公园: YS; 百望山森里公园: BWS; 北京动物园: DWY; 紫竹苑: ZZY; 朝阳公园: CY; 兴隆公园: XL; 南苑公园: NY; 玉渊潭公园: YYT; 月坛公园: YT; 万芳亭公园: WFT; 劳动人民文化宫: LD; 中山公园: ZS; 颐和园: SP; 圆明园: YMY. 在每个采样区, 根据公园面积选取14-21点, 收集雨后从土壤中爬出的赤子爱胜蚓, 用干净的铝箔包裹带回实验室, 在常温下置于湿润的滤纸上, 使它吐尽体内的泥土, 用蒸馏水清洗后冷冻干燥、研磨置于冰箱内储存待分析用。

1.2.2 样品萃取与纯化

称取赤子爱胜蚓5g, 与适量Na₂SO₄充分研磨后, 放入250 mL提取装置中, 65℃下连续索式抽提48 h. 萃取溶剂为丙酮与正己烷的混合溶液(1:1, v:v). 在萃取之前, 加入2,4,5,6-TCmX作为代用标准来监测和补偿操作过程中的损失. 萃取液经旋转蒸发仪浓缩, 剩余残留物用正己烷溶解后进行硅胶柱净化. 硅胶柱用干法装柱(25.0 cm×1.5 cm I.D.), 层析柱自下而上分别填适量玻璃棉, 3%的水失活硅胶8g, 30%的浓硫酸10g, 约2g无水Na₂SO₄. 首先, 分别用40 mL二氯甲烷和40 mL正己烷进行淋洗, 把浓缩后的剩余残留物转移入硅胶柱中后, 用100 mL二氯甲烷与正己烷的混合溶液(1:4, v:v)进行洗脱, 收集全部洗脱液, 再经缓慢氮吹后定容至0.1 mL, 进行下一步的定性定量分析。

1.3 DDTs和HCHs含量的测定

Aglient 6890型气相色谱仪, 配Ni⁶³电子捕获检测器, 色谱柱为DB-5, 进样口温度230℃, 检测器温度300℃. 升温程序为: 初温100℃, 保持2 min, 以10 °C·min⁻¹升至160℃, 再以4 °C·min⁻¹升至280℃, 保持10 min. 不分流进样, 进样量为1 μL, 载气为高纯氮气, 流速为0.6 mL·min⁻¹. 为了保证数据的可靠性, 选择典型性样品在Hewlett-Parkard 6890 GC-5973 MSD系统分析, 除了载气为氮气, GC-MS参数和GC-μECD一样, EI电离方式, 离子源EI, 70 eV, 定量分析以选择离子检测(SIM)方式。

2 结果与讨论

2.1 赤子爱胜蚓中DDTs含量及来源分析

表 1 是赤子爱胜蚓中 DDTs 含量的统计结果. 可以看出, 赤子爱胜蚓中 DDTs 的浓度范围在 18.97 - 11 129.75 μg·kg⁻¹ 之间, p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 等 4 种异构体的平均

浓度分别为 $1\,141.58\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $103.14\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $171.50\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $224.88\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，所占百分比平均值分别为 69.57%、5.82%、11.42% 和 13.19%。图 1 是各采样区赤子爱胜蚓体内 DDTs 四种异构体的百分含量分布情况。可以看出，大部分采样区赤子爱胜蚓体内 DDTs 的降解产物以 p,p'-DDE 为主。但在部分采样区中，如世界公园 (SJ)、芳庄小区 (FZ) 和鹰山森林公园 (YS)，母体化合物(o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 之和)含量将近 50%，说明在这些采样区中赤子爱胜蚓体内富集的 DDTs 降解不显著，可能富集了较新使用的 DDTs 所导致。

表 1 北京市代表公园中赤子爱胜蚓体内 DDTs 及各异构体含量统计结果($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

农药	最小值	最大值	平均值	中值	几何平均值	标准偏差
p,p'-DDE	10.97	8 365.94	1 141.58	153.71	210.80	2 264.11
p,p'-DDD	1.48	754.56	103.14	11.69	16.78	212.59
o,p'-DDT	0.07	1 255.33	171.50	22.67	13.03	369.66
p,p'-DDT	0.06	3 193.71	224.88	22.81	17.94	684.88
ΣDDTs	18.97	11 129.75	1 641.11	281.18	319.76	3 108.31

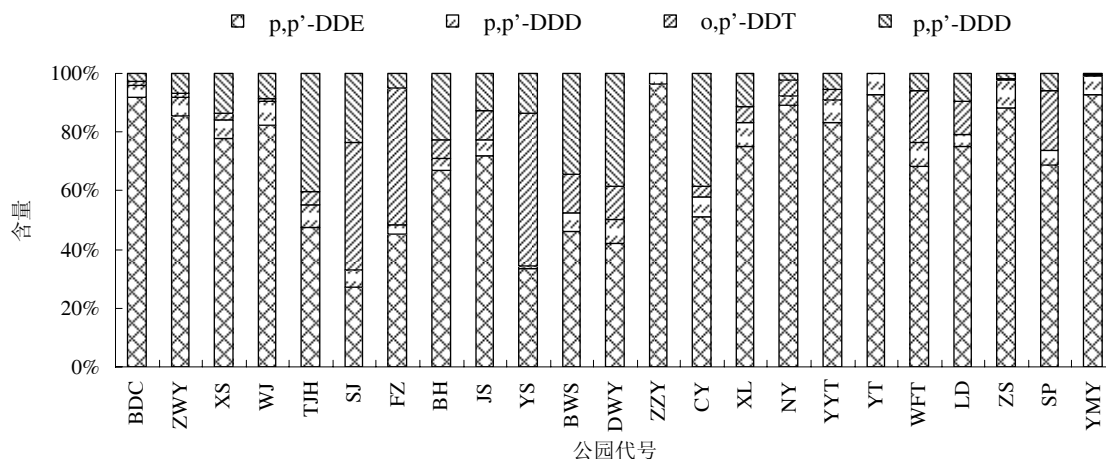


图 1 北京市各代表公园中赤子爱胜蚓体内 DDTs 各异构体的含量

Fig 1 Concentration of DDT Isomers in *Eisenia fetida* of Beijing's Representative Parks

对 DDTs 的异构体来说，p,p'-DDE 与 p,p'-DDT 的比值可以用来判断生物体内 DDTs 的来源^[6]，o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 的比值可以用来判断环境中 DDTs 污染来自工业 DDTs 的使用还是含有 DDTs 不纯物三氯杀螨醇的使用。一般情况下，工业源 DDTs 主要由 p,p'-DDT (占 80% - 85%) 和 o,p'-DDT (占 15% - 20%) 组成，o,p'-DDT/p,p'-DDT 的比值在 0.2 - 0.3 之间。在我国，目前 DDTs 仍旧允许作为三氯杀螨醇的中间体使用。不过，三氯杀螨醇中 o,p'-DDT 含量大于 p,p'-DDT，两者的比值范围为 1.3 - 9.3 或者更高^[7]。如果出现 o,p'-DDT 多而 p,p'-DDT 少的特征，表明 DDTs 可能主要源于三氯杀螨醇。在我们的研究中，p,p'-DDE/p,p'-DDT 的范围为 1.09 - 3 274.48，平均值为 5.07，说明在大部分样品中，DDTs 来源于历史的使用残留；o,p'-DDT/p,p'-DDT 的平均值为 0.76，大于 0.3，说明部分公园蚯蚓中的 DDTs 来自于三氯杀螨醇不纯物的输入。

2.2 赤子爱胜蚓体内 HCHs 含量及来源分析

表 2 是北京市代表公园中赤子爱胜蚓体内 HCHs 含量统计结果。可见，总 HCHs 检出浓度在

0.65 – 44.78 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 四种异构体 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH), 平均浓度分别为 0.10、5.05、0.13 和 0.09 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2), 所占百分比平均值分别为 4.78%、84.97%、6.24% 和 4.01%。图 2 是 HCHs 四种异构体的百分含量分布情况。可以看出, 在所研究的赤子爱胜蚓样品中, HCHs 主要以降解产物 β -HCH 的形式存在 (56.41% – 99.01%), 表明赤子爱胜蚓对 HCHs 降解比较显著, 可能来自于以前使用的残留。对于 HCHs 的不同来源而言, 工业 HCHs 的主要成分为: α -HCH (60% – 70%), β -HCH (5% – 12%), γ -HCH (10% – 15%), δ -HCH (6% – 10%); 在林丹中, 主要成分则为 γ -HCH (>99%)^[8]。因此, 通过检测样品中 HCHs 各异构体的含量就可以判断是否有工业 HCHs 或林丹使用。从北京市各代表公园中赤子爱胜蚓体内 HCHs 的异构体含量来看, α -HCH 和 γ -HCH 的平均浓度和百分比均较低 (分别为 0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.38% – 15.97% 和 0.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.53% – 19.50%)。说明北京市各代表公园没有新的工业 HCHs 和林丹的使用。

表 2 北京市代表公园中赤子爱胜蚓体内 HCHs 及各异构体含量统计结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

农药	最小值	最大值	平均值	中值	几何平均值	标准偏差
α -HCH	0.02	0.32	0.10	0.01	0.08	0.07
β -HCH	0.37	44.33	5.05	1.87	2.23	9.65
γ -HCH	0.03	0.36	0.13	0.11	0.10	0.09
δ -HCH	0.02	0.33	0.09	0.06	0.07	0.07
Σ HCHs	0.65	44.78	5.37	2.18	2.65	9.72

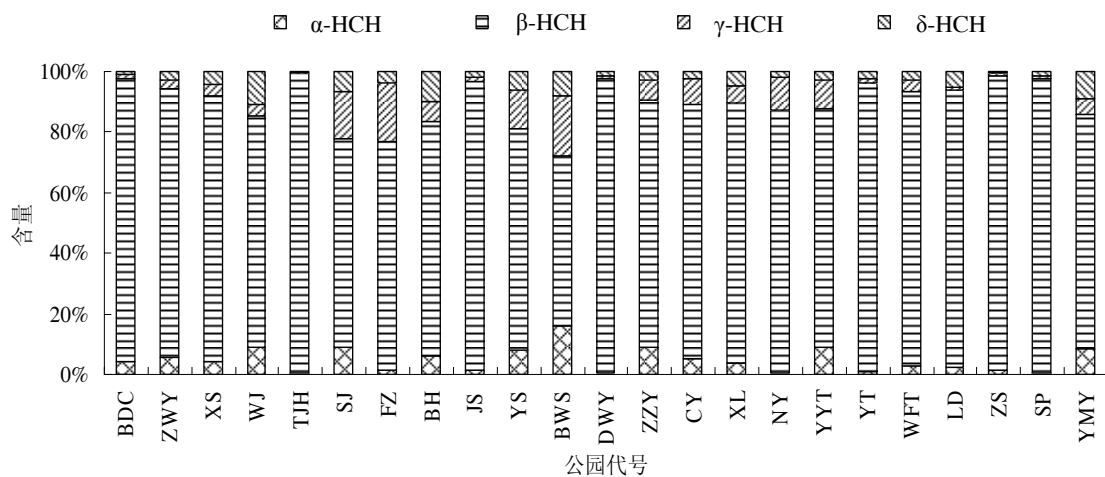


图 2 北京市代表公园中赤子爱胜蚓体内 HCHs 各异构体含量

Fig 2 Concentration of HCHs Isomers in *Eisenia fetida* of Beijing's Representative Parks

2.3 公园生态风险评价

蚯蚓处于陆地食物链的底部^[9], 是污染物从土壤到食物链高营养级的重要环节^[10], 通过对蚯蚓体内污染物含量的研究, 便可以对其所在食物链乃至整个生态系统的安全性进行初步评价。上世纪 50 – 70 年代, 曾有蚯蚓体内高含量的 DDTs 导致大量知更鸟死亡的报道^[11-14], 死亡的鸟类体内能够检测到 81 – 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 DDTs 残留^[14]。1980 年, Beyer 和 Gish^[15]提出: 蚯蚓体内的 DDTs 浓度达到 32 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 便会对一些鸟类的繁殖产生影响。在我们的研究中, 总 DDTs 的浓度能高达 11 129.75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 虽然低于 Beyer 和 Gish 所提出的浓度最低线, 但是参照印度前首都德里食

物链中蚯蚓及各生物体内 DDTs 的富集情况^[16], 我们所检测样品中的 DDTs 通过其食物链的生物放大作用后, 很可能对食物链中更高营养级的生物, 甚至人类, 产生毒害作用。

3 结 论

本研究对北京部分公园有机氯污染物 DDTs 和 HCHs 对土壤低等生物蚯蚓的污染状况进行了初步研究。结果表明, 蚯蚓体内富集了较高浓度的有机氯农药, 高浓度的 DDTs 的存在可能对公园生态系统尤其是食物链构成潜在威胁。而在我们所研究公园的蚯蚓中, HCHs 各异构体的含量均较低, 少量的 HCHs 来自历史使用的残留, 经过了较长时间的降解, 说明我们所研究的公园不存在新的 HCHs 污染源。

参考文献

- [1] Fabrizio K P, Morón A, García F O. Soil carbon and nitrogen organic fractions in degraded vs. non-degraded mollisols in Argentina [J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67: 35-42.
- [2] Zhou R B, Zhu L Z, Chen Y Y, et al. Concentration and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China [J]. Environmental Pollution, 2008, 151: 190-199.
- [3] Li X H, Wang W, Wang J, et al. Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2008, 70: 1660-1668.
- [4] Harris M L, Wilson L K, Elliott J E, et al. Transfer of DDT and metabolites from fruit orchard soils to American robins (*Turdus migratorius*) twenty years after agricultural use of DDT in Canada [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 39: 205-220.
- [5] Bidleman T F, Leone T F. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States [J]. Environmental Pollution, 2004, 128: 49-57.
- [6] Chao H R, Wang S L, Lin T C, et al. Levels of organochlorine pesticides in human milk from central Taiwan [J]. Chemosphere, 2006, 62: 1774-1785.
- [7] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4385-4390.
- [8] Ramesh A, Tanabe S, Murase H, et al. Distribution and behaviour of persistence organochlorine insecticides in paddy soil and sediments in the tropical environment: a case study in South India [J]. Environmental Pollution, 1991, 74: 293-307.
- [9] 谢文明, 韩大永, 孟凡贵, 等. 蚯蚓对土壤中有机氯农药的生物富集作用研究[J]. 吉林农业大学学报, 2005, 27(4): 420-428.
- [10] 郜红建, 蒋新, 魏俊岭, 等. 蚯蚓对污染物的生物富集与环境指示作用[J]. 中国农学通报, 2006, 22(11): 360-363.
- [11] Barker R J. Notes on some ecological effects of DDT sprayed on elms [J]. The Journal of Wildlife Management, 1958, 22: 269-274.
- [12] Wurster D H, Wurster J C F, Strickland W N. Bird mortality following DDT spray for Dutch elm disease [J]. Ecological Society of America, 1965, 46: 488-499.
- [13] Beaver D L. Recovery of an American robin population after earlier DDT use [J]. Association of Field Ornithologists,

1980, 51: 220-228.

- [14] Stickel W H, Stickel L F, Dyrland R A, et al. DDE in birds: lethal residues and loss rates [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1984, 13: 1-6.
- [15] Beyer W N, Gish C D. Persistence in earthworms and potential hazards to birds of soil applied DDT, dieldrin and heptachlor [J]. Journal of Applied Ecology, 1980, 17: 295-307.
- [16] Nair A, Pillai M K K. Trends in ambient levels of DDT and HCH residues in humans and the environment of Delhi, India [J]. Science of the Total Environment, 1992, 121: 145-157.

Research on Contamination of Organochlorine Pesticide in *Eisenia fetida* in Beijing Urban Plantations

WANG Xizhi^{1,2}, LI Xinghong², WANG Wei^{1,2}, CHEN Xuemei^{1,†}, JIANG Xiangning¹

(1. College of Biological Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing, China 100083; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center of Eco-environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China 100085)

Abstract: The contents and sources of dichloro-diphenyl-trichloroethanes (DDTs) and hexachlorocyclohexanes (HCHs) in *Eisenia fetida* were studied in 23 urban parks and biotopes in Beijing. Concentration of total DDTs and HCHs were found in the range of 18.97 – 11 129.75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.65 – 44.78 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Higher concentration level of DDTs presents a potential risk to the ecosystem and food chain in the parks. The DDTs' isomers concentration characteristic ratios could be obtained from the study: average value of p,p'-DDE/p,p'-DDT was 5.07 and that of o,p'-DDT/p,p'-DDT was 0.76. Based on these figures, a conclusion could be drawn that there is probably recent usage of DDTs in some sites. But the issue of confirmation of new pollution source needs further investigating.

Key words: Urban Plantation; *Eisenia fetida*; Organochlorine Pesticide Contamination

(编辑: 封毅)