

降雪中有机氯农药六六六、DDT 残留量调查

王阶标

胡志芬

(唐山煤矿医学院)

(唐山市卫生防疫站)

摘要

本文报告了1978年12月至1979年3月唐山市降雪中有机氯农药六六六、DDT含量为1.57微克/升,其中六六六占总量的92.5%,而DDT仅占7.5%。并发现有机氯农药在降雪中含量随降雪时间的推移而依次降低,还对有机氯农药在环境中存在状态与形式进行了讨论。

为了解有机氯农药在降雪中的残留量和间接了解有机氯农药在大气中存在状况,并为探索有机氯农药在环境中循环情况,我们于1978年12月—1979年3月对河北东部降的四场雪进行了六六六、DDT残留量的调查。现将调查结果报告如下:

材料与方 法

一、选点

根据唐山市地理位置,选择周围无废弃物污染而干净的露天地面为降雪采样点。在市区、郊区120平方公里内布点15个。详见图1。

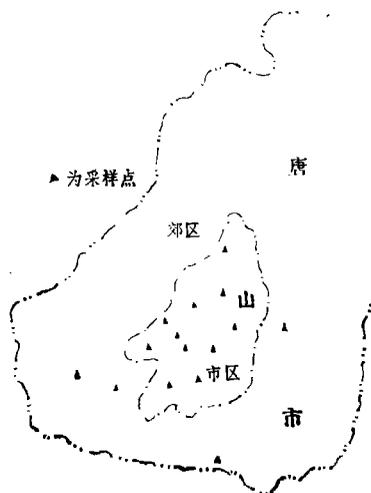


图1 采样试剂图

二、样品采集

降雪后将积雪表层刮去,在离地表层土二厘米以上,取中间洁净部分,装入聚乙烯食品袋或铝质饭盒内,封口备检。

三、试剂与仪器

(一) 试剂

1、石油醚、二级,二次重蒸,收集65~75℃部分。

2、有机氯农药标准溶液:将每毫升含六六六、DDT各异构体及代谢产物100微克的标准贮备液稀释成适当浓度的混合应用液。

(二) 仪器

1、SP~2305E型气相色谱仪,附有电子捕获检测器。

2、K-D浓缩器。

四、样品处理

雪样于当日在沸水浴上溶化,取其混匀液250毫升于500毫升分液漏斗中,加10毫升石油

醚, 猛烈振摇2分钟, 静止分层后将水层放置另一分液漏斗中, 再加10毫升石油醚提取。弃去水层, 合并石油醚萃取液, 加硫酸净化后, 经K—D浓缩器减压浓缩至0.5或1.0毫升^[1]。

五、定量

用微量注射器取浓缩液1~5微升注入色谱仪进行定量。此法的四次平均回收率 α -六六六为85.8%、 β -六六六为86.6%、 γ -六六六为88.1%、 δ -六六六为85.9%, 变异系数分别为6.49%、7.42%、7.06%、9.39%。

调查结果

一、降雪情况

1978年11月~1979年3月底, 唐山市区总降水量为51.9毫米, 其中降雪量46.7毫米, 降雨量5.2毫米, 见表1。

表1 1978年冬~1979年春降雪统计表

降雪序数	降雪时间	降雪量 (毫米)	降雪范围
一	1978. 12. 26~12. 28	9.6	南至江苏、安徽, 东至渤海、黑龙江, 西至北京, 北至内蒙。
二	1979. 1. 28~2. 2	6.8	南至江苏、河南, 东至渤海、黄河, 西至陕西, 北至内蒙。
三	1979. 2. 22~2. 23	23.2	除西北、东北的黑龙江、吉林外, 几乎遍及中国北部诸省。
四	1979. 3. 23~3. 24	7.1	南至江苏北部, 东至大连、渤海, 西至张家口, 北至内蒙东南部。

二、降雪中有机氯农药测定

从表2可见, 在各次降雪中均有有机氯农药检出。平均值是1.57微克/升。降雪可不与地面水规定比较, 与国家规定《地表水中有害物质最高容许浓度》^[2]六六六0.02毫克/升、DDT 0.2毫克/升相比, 检测值未超过规定。

表2 降雪中有机氯农药测定结果 单位: 微克/升

采样序数	样品数	范围	均值	标准误差	P值
一	8	1.27~5.76	2.88	0.69	P<0.01
二	18	0.57~2.88	1.52	0.16	P<0.05
三	18	0.55~1.86	1.07	0.08	P>0.05
四	15	0.27~2.22	0.81	0.12	

注: 第二次与第四次降雪P值<0.01。

微克升中“升”是指雪溶化为水计体积的, 下同。

各次降雪中有机氯农药测定结果经两个样品均值差别的显著性测验证明, 第一次降雪分别与第二、三、四次降雪比较, 它们的P值均小于0.01, 第二次降雪与第四次降雪二者P值也小于0.01, 有极显著性差别; 第二次降雪与第三次降雪二者P值小于0.05, 有显著性差别; 第三次降雪与第四次降雪二者P值大于0.05, 无显著性差别。

三、降雪中有机氯农药构成

从表3可见, 降雪中有机氯农药绝大部分是六六六, 占92.5%, 而DDT仅占7.5%。在

表 3 各次降雪中六六六、DDT之异构体、代谢产物百分构成

类 别	第一次	第二次	第三次	第四次	均 值
α -六六六	48.0	50.2	38.8	47.3	46.1
β -六六六	12.8	16.6	17.5	14.8	15.2
γ -六六六	17.8	19.8	32.7	22.1	23.1
δ -六六六	8.0	7.4	8.8	8.3	8.1
小 计	86.6	93.0	97.8	92.5	92.5
p, p'-DDE	0.9	0	0	0.3	0.3
P, P'-DDD与 O, P'-DDT	1.1	0	0	3.6	1.2
p, p'-DDT	11.4	7.0	2.2	3.6	6.0
小 计	13.4	7.0	2.2	7.5	7.5
合 计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

六六六中又以 α -六六六为最多, 占六六六总量的49.8%; 以 δ -六六六为最少, 只占其总量的8.8%; 而 γ -六六六、 β -六六六分别占25.0%、16.4%。详见图2。在降雪样品中,

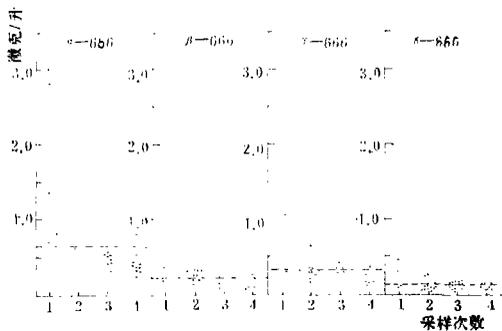


图 2 降雪中六六六各异构体值分布
(虚线指测定平均值)

DDT及代谢产物阳性检出率只有25.4%, 而P, P'-DDT占DDT总量的80.0%, O, P'-DDT和P, P'-DDD占其总量的16.0%, P, P'-DDE占4.0%。

降雪中六六六各异构体百分构成与其工业原粉(α -六六六55~70%、 β -六六六5~14%、 γ -六六六12~15%、 δ -六六六6~8%)基本一致(3)。只是 γ -六六六含量稍高, α -六六六含量稍偏低, 可能因在应用中使用高含量的 γ -六六六剂型所致。降雪中DDT百分构成与其工业原粉含P, P'-DDT 70~80%大体一致(3)。

讨 论

降雪中有机氯农药调查结果之所以依次递减, 除与有机氯农药的性质、使用量、使用季节、气象因素等有关外, 可能与大气中尘埃量和有机氯农药在大气中存在状况有关。

在唐山采集的雪, 绝不只是来自唐山、河北省上空的水蒸汽, 而是来源于更大范围。作者在降雪过程中, 曾作过降雪中雪中的密度试验为0.031克/立方厘米, 溶化成一升水所需的膨体雪为32.26升。雪花在从几千米高空飘降到地面的过程中, 将会沾附大量的尘埃, 因此, 雪的形成乃至降到地面是属于地球宏观运动范畴的极为复杂的过程(4)。有机氯农药在大气中可能主要以固体微粒的状态存在, 且多附着在尘埃表面, 随气流弥散。我们认为在降雪季节里, 最初降雪距有机氯农药的使用季节近, 此时, 借助于挥发而进入大气的有机氯农药微粒相对的多, 因此导致了在最初降雪中的有机氯农药含量要高些, 而在以后的各次降雪

中,因尘埃表面所沾附的有机氯农药微粒相对的少,所以其含量依次递减,分别为2.88、1.52、1.07、0.81微克/升。调查结果亦完全支持以上看法。

此次调查除了说明降雪中有机氯农药残留量和存在形式外,尚可间接反映大气中有机氯农药存在形式和状态,为探索有机氯农药在环境中的循环情况提供了资料。

初步结论

本文在1978年冬~1979年春对河北东部的四次降雪进行了有机氯农药残留量调查,调查结果表明:

一、诸次降雪中均有有机氯农药的残留。其残留量从初次至末次降雪,依时间的先后而递减,从2.88减到0.81微克/升,平均值为1.57微克/升。

二、降雪中有机氯农药大部分是六六六,占92.5%;而DDT仅占7.5%。在六六六中又主要是 α -六六六和 γ -六六六,分别占六六六总量的49.8%和25.0%。在DDT中P,P'-DDT占其总量的80.0%。其存在形式与六六六、DDT工业原粉的构成基本一致。

(1982年9月1日收到)

参 考 文 献

- (1)日本水道协会,上水试验方法,1970年版,336~338页,日本水道协会,东京,1970.
- (2)中国医学科学院卫生研究所,水质分析法,第四版,363页,人民卫生出版社,北京,1972.
- (3)四川省农业科学院农药研究所,农药分析,修订本,燃料化学工业出版社,北京,1974.
- (4)中国科学院大气物理研究所译,云物理学,第一版,科学出版社,北京,1978.