

珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征

杨清书^{1,2}, 麦碧娴¹, 傅家谟¹, 盛国英¹, 王静新²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中山大学河口海岸研究所, 广州 510275, E-mail: ee46@zsu.edu.cn)

摘要:珠江干流河口 6 个水样均检出有 21 种有机氯农药 (OCPs). OCPs 的定量分析结果显示, 洪、枯季珠江干流河口水体中 OCPs 总量 (颗粒相和溶解相) 分别是 $9.7 \sim 26.3 \text{ ng/L}$ 、 $41.7 \sim 122.5 \text{ ng/L}$; 珠江干流河口水体中 Σ 六六六和 Σ 其它 OCPs 的浓度 $\gg \Sigma$ DDTs 的浓度. OCPs 含量的季节变化明显, 枯季水体中 OCPs 的含量明显高于洪季的含量. OCPs 的含量和分布表明, 珠江干流河口沿程存在不同的 OCPs 化合物输入, 特别是东江网河区 OCPs 的输入对狮子洋水体中 OCPs 含量的影响较为突出, 这种非点源污染特性在洪季表现更为突出.

关键词:有机氯农药; 时空分布; 珠江干流河口

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0150-07

Spatial and Temporal Distribution of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Surface Water from the Pearl River Artery Estuary

YANG Qing-shu^{2,1}, MAI Bi-xian¹, FU Jia-mo¹, SHENG Guo-ying¹, WANG Jing-xin²

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Institute of Estuarine and Coastal Research, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Six water samples were collected, and twenty-one compounds of organochlorine pesticides (OCPs) in surface water from the Pearl River Artery estuary were analyzed quantitatively, based on USEPA 8000 series methods and under quality assurance and quality control (QA/QC). The total (particulate plus dissolved phase) concentrations of OCPs in surface water from the Pearl River Artery estuary in both high flow season and low flow season were $9.7 \text{ ng/L} \sim 26.3 \text{ ng/L}$ and $41.7 \text{ ng/L} \sim 122.5 \text{ ng/L}$ respectively. The concentration of total HCHs and total other OCPs was much higher than that of DDTs. The seasonality of the concentration of OCPs was significantly, and the level of OCPs in low flow season was higher than that of OCPs in high flow season. The spatial and temporal distribution of OCPs suggested that there were significant differences of OCPs between the East River (Dongjiang) network and Guangzhou channel and the nonpoint-source pollution of OCPs was found in the Pearl River Artery estuary, particularly in high flow season.

Key words: organochlorine pesticides; spatial and temporal distribution; the Pearl River Artery Estuary

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是一种典型的, 在环境中广泛存在的一种难降解有机污染物 (POPs), 由于具有很强的生物毒性, 对生态系统的破坏非常严重, 因而 OCPs 是各国环保部门制订的优先控制的化合物. 水环境中的 OCPs 可随大洋环流进入全球循环, 有些则向大气扩散, 随大气环流作全球循环, 从而向其它区域迁移; 在遥远的北极和南极环境中也可觅其踪迹^[1~3]. 目前备受科学家关注的是“来自热带南亚地区的 POPs 对全球环境中的贡献及其在全球 POPs 再循环中的作用”^[4].

珠江三角洲位于亚热带地区, 是一种非常独特的网河型三角洲, 区内河道纵横, 交错如织, 水流相通, 由于受河流和海洋 2 大动力的共同制约, 动力条件复杂多变. 珠江是中国第 3 大河流, 其入海径流量居全国第 2 位; 珠江干流在广州市区分为前、后航道, 并在黄埔再次汇流, 接东江三角洲网河径流进入

狮子洋; 东江三角洲网河区各河道流经制造业非常发达的东莞市, 四口分流汇入狮子洋, 最后由虎门流入伶仃洋. 因此珠江干流河口在污染物的排放、净化和循环等方面起着非常重要的作用. 珠江三角洲环境中对表层沉积物及沉积物钻孔柱样中 OCPs 的含量、分布等方面的研究有较多的相关报导^[5~8], 而对河口水环境中 OCPs 的相关研究很少. 表层沉积物中 POPs 的研究表明, 珠江干流广州河段表层沉积物中毒害有机污染物 (OCPs、多环芳烃和多氯联苯) 的含量已远远高于沉积物的风险评价标准^[5,6], 为了进一步探讨河口水环境中有机污染物的污染状

收稿日期: 2003-06-21; 修订日期: 2003-10-24

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目; 中国科学院知识创新工程项目 (ZKX-3-SW-414)

作者简介: 杨清书 (1964~), 男, 广东省平远县人, 中山大学河口海岸研究所副教授, 中国科学院广州地球化学研究所站博士后, 主要从事河口海岸动力、地貌、沉积和环境研究.

况,本文选取表层沉积物中受有机污染较为严重的珠江干流河口作为研究靶区,对河口水体中 OCPs 的时空分布特征进行初步探讨。

1 样品采集与分析

1.1 采样

珠江干流(广州前航道-虎门)河口水样的采样站位分布见图 1,共布设有 6 个采样点,其中 1、2 号站位于广州前航道,3~6 号站分布在狮子洋。采样时间为 2001 年,依次在枯季(3 月 7 日)和洪季(8 月 29 日)2 个不同季节进行采样,样品情况见表 1。采用一般潜水泵采集表层(0.5 m)水样,每个水样为 50 L,装于干净棕色玻璃瓶内,运往实验室分析;采样过程中使用 GPS 进行定位,同时对采样期间的盐度、流速、含沙量进行同步观测。

1.2 有机氯农药的分析

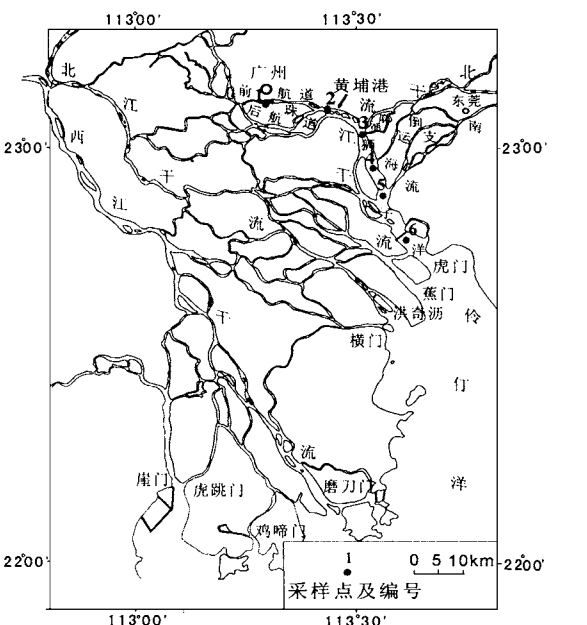


图 1 采样点分布图

Fig.1 Map of sampling location

表 1 采样情况
Table 1 Site description

采样点	经纬度	盐度		流速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		悬浮物含量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	
		枯季	洪季	枯季	洪季	枯季	洪季
1	N 23°06′ 27.3″ / E 113°17′ 39.6″	3.0	0	0.30	0.07	0.0362	0.013
2	N 23°05′ 35.6″ / E 113°26′ 05.2″	5.0	0	0.62	0.28	0.0181	0.022
3	N 23°02′ 03.7″ / E 113°30′ 03.7″	4.5	0	0.10	0.74	0.0154	0.017
4	N 22°57′ 43.8″ / E 113°32′ 40.0″	7.0	0	0.19	0.82	0.0148	0.088
5	N 22°53′ 02.1″ / E 113°34′ 18.5″	9.0	0	0.51	0.67	0.0138	0.051
6	N 22°48′ 11.6″ / E 113°35′ 18.4″	12.0	0	0.45	0.25	0.0150	0.018

采用 GF/F 玻璃滤膜对水样进行过滤、收集悬浮颗粒物(颗粒相),并分离出溶解相。采用 XAD-4 和 XAD-2 树脂(1:1)富集溶解相中的有机氯农药。滤膜颗粒物冷冻干燥后称重,加入一定量的 4,4′-二氯联苯作回收率指示物,用二氯甲烷索氏提取 48 h。富集了有机质的 XAD 树脂,注入一定量的回收率指示物后,先用甲醇洗脱,然后用甲醇:二氯甲烷(1:1)超声或索氏萃取未洗脱的残余有机质,合并洗脱液和萃取液,加入一定量的纯净水,用二氯甲烷液-液萃取 3 次,收集二氯甲烷萃取液,对颗粒物和树脂的萃取液分别浓缩并溶剂替换为正己烷后,过硅胶/氧化铝(2:1)层析柱,用 15 mL 正己烷和 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)分别淋洗出烷烃和芳烃组分,洗脱液浓缩定容后(0.4 mL),再加入一定量的 2,4,5,6-四氯间二甲苯及十氯联苯作内标,分别进行 GC-MSD 和 GC-ECD 分析。

1.3 化合物的定量

化合物的定量采用 5 点校正曲线和内标法进

行。有关标准物质、有机氯农药的气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)分析和方法等,请参考文献[8]。

1.4 质量控制和质量保证(QA/QC)

整个分析过程由以下 USEPA 的 QA/QC 控制样监控:方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响。本研究颗粒相、溶解相样品中指示物(4,4′-二氯联苯)的回收率(mean±stdev)分别为:89%±10.6%和 79%±15.3%,化合物的定量结果经回收率校正。详细的分析方法及质量控制/质量保证参考文献[8]。

1.5 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种常见的分析多个变量之间的一种多元统计方法,其目的是在大量观测数据中选用比较少的有代表性的几个主因子来阐明自大量观测数据所提供的信息,具体计算过程不再赘述,见参考文献[9,10]。

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的含量及污染程度

珠江干流河口洪、枯季水样中 21 种有机氯农药均有检出,其定量分析结果如表 2 所示,表 2 列出了

有机氯农药总量 $\sum$ OCPs (颗粒相及溶解相)、 $\sum$ HCHs、 $\sum$ DDTs 和 $\sum$ 其它 OCPs (艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 I、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、硫丹硫酸盐、硫丹 II、七氯、七氯环氧化物和甲氧滴

表 2 珠江干流河口水体中有机氯农药的定量结果/ ng·L⁻¹

Table 2 Concentrations of OCPs in surface water from the Pearl River Artery estuary/ ng·L⁻¹

化合物	1 号站		2 号站		3 号站		4 号站		5 号站		6 号站	
	洪季	枯季	洪季	枯季	洪季	枯季	洪季	枯季	洪季	枯季	洪季	枯季
α-HCH	3.10	41.1	7.53	70.3	5.60	24.4	4.93	14.2	1.84	7.3	1.58	6.1
β-HCH	1.41	12.7	3.08	12.3	2.33	6.5	1.47	5.2	1.02	3.5	1.34	3.2
γ-HCH	0.69	9.6	1.57	5.9	7.11	3.3	4.23	2.0	0.43	2.2	0.66	1.8
σ-HCH	1.79	18.0	3.98	11.2	5.54	5.6	4.84	3.8	2.50	3.7	2.29	2.7
P,p'-DDT	0.11	0.84	0.17	0.68	0.21	1.13	0.19	1.68	0.11	2.25	0.15	1.24
P,p'-DDE	0.15	1.70	0.21	0.96	0.20	1.18	0.18	1.44	0.09	1.02	0.11	0.97
P,p'-DDD	0.28	3.66	0.37	2.43	0.30	3.31	0.22	3.75	0.15	3.63	0.21	1.89
O,p'-DDT	0.07	0.62	0.17	0.60	0.16	1.37	0.14	1.21	0.08	1.26	0.14	0.82
O,p'-DDE	0.04	0.38	0.06	0.31	0.05	0.31	0.11	0.17	0.04	0.40	0.06	0.13
O,p'-DDD	0.11	0.83	0.15	0.35	0.10	1.34	0.07	1.28	0.05	0.94	0.08	0.80
七氯	2.04	4.17	2.47	2.38	2.94	1.28	3.44	3.13	1.16	2.09	3.31	0.64
艾氏剂	0.40	1.39	0.99	0.99	1.03	2.95	1.60	4.04	0.82	8.54	3.65	7.13
七氯环氧化物	0.12	0.51	0.22	1.05	0.28	0.98	0.56	0.43	0.04	0.42	0.35	0.35
硫丹 I	0.08	8.42	0.07	6.17	0.07	4.53	0.17	3.41	0.08	2.48	0.07	1.38
狄氏剂	0.06	0.44	0.05	1.28	0.14	0.99	0.09	1.12	0.08	0.78	0.39	6.88
异狄氏剂	0.05	0.12	0.34	0.46	0.08	0.60	0.11	16.9	0.06	1.39	0.06	0.76
硫丹 II	0.08	2.26	0.11	1.74	0.03	5.58	0.09	25.0	0.06	3.88	0.24	1.45
异狄氏剂醛	0.09	0.03	0.06	0.00	0.08	0.90	0.20	3.09	0.04	1.50	0.35	1.49
硫丹硫酸盐	0.00	1.97	0.00	1.01	0.00	1.15	0.00	2.43	0.00	2.30	0.01	1.42
异狄氏剂酮	0.08	0.17	0.03	0.49	0.01	1.27	0.01	1.53	0.64	1.31	0.00	0.12
甲氧滴滴涕	0.69	0.59	0.06	1.89	0.01	0.78	0.02	0.40	0.41	0.31	0.08	0.39
$\sum$ HCHs	7.0	81.4	16.2	99.7	20.6	39.8	15.5	25.2	5.8	16.7	5.9	13.8
$\sum$ DDTs	0.76	8.03	1.13	5.33	1.02	8.64	0.91	9.53	0.52	9.50	0.75	5.85
$\sum$ 其它农药	3.69	20.1	4.40	17.5	4.67	21.0	6.29	61.5	3.36	25.0	8.51	22.0
$\sum$ OCPs	11.5	109.5	21.7	122.5	26.3	69.4	22.7	96.2	9.7	51.2	15.2	41.7

滴滴涕)的含量。

由表 2 可知,洪季珠江干流河口水样中 OCPs 的含量次序为: $\sum$ HCHs > $\sum$ 其它 OCPs > $\sum$ DDTs (6 号站除外);枯季广州前航道水体中 OCPs 的含量次序为: $\sum$ HCHs > $\sum$ 其它 OCPs > $\sum$ DDTs (含 3 号站),狮子洋 4~6 号站 OCPs 的含量次序为: $\sum$ 其它 OCPs > $\sum$ HCHs > $\sum$ DDTs;表明洪季珠江干流水体中 HCHs 的含量最高,枯季广州河段水体中亦以 HCHs 的含量最高,而狮子洋则以其它 OCPs 的含量较高。珠江干流河口洪、枯季 $\sum$ OCPs 分别为 9.7~26.3 ng/L、41.7~122.5 ng/L (表 2);洪季 OCPs 的含量与厦门港海水中的 OCPs 含量 (6.6~32.6 ng/L)^[11]相当,枯季浓度则高于厦门港 OCPs 的含量,而低于大亚湾海水中的含量 (143.3~5104.8 ng/L)^[12],枯季广州前航道 OCPs 的含量高于枯季澳门内港水域的含量 65 ng/L^[13]。

洪季珠江干流广州河段水体中 HCHs 的含量由高至低依次为: α-HCH > σ-HCH > β-HCH > γ-HCH,

枯季浓度次序亦类似,只是 σ-HCH、β-HCH 次序略有不同,因此,广州前航道水体中 HCHs 化合物的含量以 α-HCH 的含量最高,γ-HCH 含量最低;由于狮子洋受东江网河汇流的影响,水体中 HCHs 各化合物的含量、分布较复杂。洪、枯季珠江干流 $\sum$ HCHs 的含量分别为 5.8~20.6 ng/L、13.8~99.7 ng/L,低于大亚湾海水中 HCHs 的含量 (35.5~1228.6 ng/L)^[12],而高于加拿大 St. Lawrence (0.06 ng/L)^[14]、西班牙 Jarama 河的含量 (3 ng/L)^[15];珠江干流洪季 $\sum$ HCHs 的含量低于越南河内洪季 HCHs 的含量 (29.3 ng/L)^[16],枯季狮子洋 $\sum$ HCHs 的含量与越南河内枯季的含量 (17.2 ng/L)^[16]相仿,3~4 号站的含量已超过其越南河内枯季的含量,而广州前航道枯季 $\sum$ HCHs 的含量高于其在越南河内枯季含量、澳门枯季的含量 (18.26 ng/L)^[13]和长江水体中的含量 (9.27~10.5 ng/L)^[17]。洪、枯季珠江干流水体中 $\sum$ DDTs 的含量依次是 0.52~1.13 ng/L、5.85~9.53 ng/L,明显低于印度 Jamuna 河 (3420 ng/L)^[18]、孟加拉国 (42~166 ng/L)^[19]、越南河内红

河枯季含量 (43.7 ng/L) 及洪季含量 (56.1 ng/L)^[16]、中国大亚湾 (26.8 ~ 975.9 ng/L)^[12] 和澳门内港的含量 (29.76 ng/L)^[13]; 枯季 $\sum$ DDTs 的含量高于加拿大 St. Lawrence (0.9 ~ 2.2 ng/L)^[14]、西班牙 Ebro 河的含量 (3.1 ng/L)^[20], 而洪季 $\sum$ DDTs 的含量低于加拿大的 St. Lawrence、西班牙的 Ebro 河。

洪、枯季珠江干流河口水体中 $\sum$ 其它 OCPs 的含量分别为: 3.36 ~ 8.51 ng/L、17.5 ~ 61.5 ng/L, 枯季浓度高于澳门内港水域的含量 (7.7 ~ 25.19 ng/L)^[13]。其中洪、枯季异狄氏剂、七氯和艾氏剂的含量均低于越南河内红河洪、枯季异狄氏剂 (18.5 ng/L、25.3 ng/L)、七氯 (19.3 ng/L、17.4 ng/L)、艾氏剂 (12.8 ng/L、11.0 ng/L)^[16] 的含量。

2.2 OCPs 的组成和时空分布

(1) 不同季节 OCPs 的组成 应用 $\sum$ HCHs、 $\sum$ DDTs 和 $\sum$ 其它 OCPs 的三角图探讨珠江干流河口水体中不同季节 OCPs 的组成, 图 2 是珠江干流洪、枯季 $\sum$ HCHs、 $\sum$ DDTs 和 $\sum$ 其它 OCPs 三角分布图。

据图 2 分析, 珠江干流洪、枯季水体 OCPs 组成中, HCHs、其它 OCPs 的相对含量较高, DDTs 的含量较小, 不同季节 OCPs 组成亦有一定的差异。由图 2a 看出, 洪季水样中 DDTs 的沿程变幅小, 而 HCHs 和其它 OCPs 的相对含量发生变化, 其中 6 号站与其余各站明显分离, 说明其组成与各站有较大差异, 6 号站以其它 OCPs 的相对含量高为特征。枯季珠江干流 OCPs 的组成可明显分成 3 类 (图 2b): 首先, 广

州前航道 1、2 号两站的样点较为集中, 其组成较为接近, 均以 HCHs 的含量较高为特征; 其次是狮子洋 4 ~ 6 号站, 3 站的样点也相对集中, OCPs 的组成以其它 OCPs 的含量较高为特征, 其 DDTs 的含量亦比广州前航道的 1、2 号站稍高; 3 号站为过渡类型, 采样位置在广州前航道与狮子洋之间的过渡河段, OCPs 的组成介于前 2 类之间。珠江干流河口不同季节 HCHs (α -HCH, β -HCH, γ -HCH) 和 DDTs (DDT, DDD, DDE) 的组成亦不相同。图 3a 是珠江干流河口水样 α -HCH, β -HCH, γ -HCH 的三角分布图; 枯季样点相对集中, 揭示出枯季 α -HCH, β -HCH, γ -HCH 相对含量的沿程变幅较小 (图 3a); 洪季样点较为分散, 特别是狮子洋的 3、4 号站与其余各站相分隔, HCHs 的组成明显不同, 其 γ -HCH 的相对含量较高, 而靠近口门的 6 号站则以 β -HCH 的相对含量高与其余各站相分别 (图 3a)。珠江干流 DDTs 的组成在洪、枯季的变化幅度不大 (图 3b), 洪、枯季样点略有分开, 是洪季 DDE 的含量略有增加的缘故, 表明 DDE 是 DDT 在洪季的主要降解产物。

综上 OCPs 的组成分析, 珠江干流不同河段 OCPs 的组成有较大差异, 由此可以推断, 东江网河区存在与广州河段不同的 OCPs 污染源, 东江网河区 OCPs 的输入改变了狮子洋水体中 OCPs 的组成, 表现出非点源污染特性。

(2) 时空分布 珠江干流水体 $\sum$ OCPs、 $\sum$ DDTs、 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ 其它 OCPs 的时空分布如图 4 所示。由图 4 看出, 珠江干流水体中有机氯农药的含量与分布的季节变化显著, 枯季水体中有机

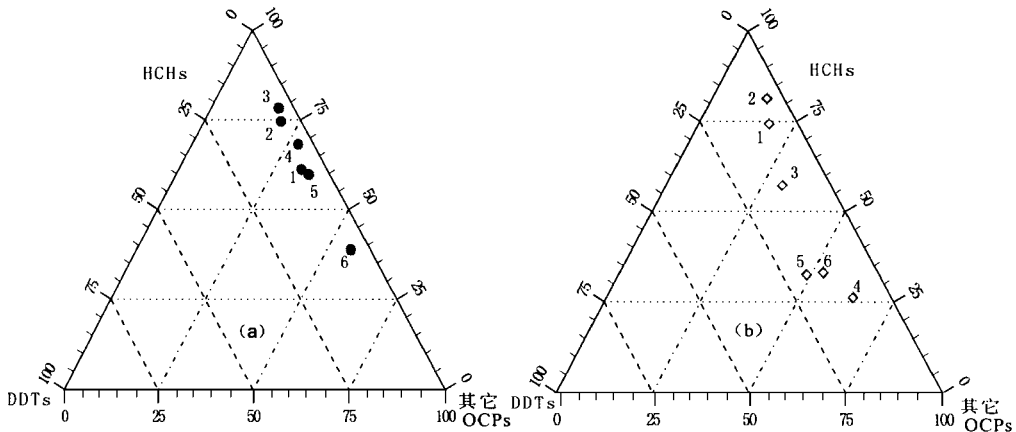


图 2 珠江干流河口水样中 $\sum$ HCHs、 $\sum$ DDTs 和 $\sum$ 其它 OCPs 三角分布 (a. 洪季; b. 枯季)

Fig. 2 The triangle plot of $\sum$ HCHs, $\sum$ DDTs and $\sum$ other OCPs of surface water samples from the Pearl River Artery estuary

氯农药的含量明显高于洪季的含量。

洪季广州前航道水体中 $\sum$ OCPs、 $\sum$ HCHs

和 $\sum$ 其它 OCPs 的含量低于狮子洋 3、4 号站的含量 (图 4), 而 $\sum$ DDTs 在 2 ~ 4 号站之间的含量较

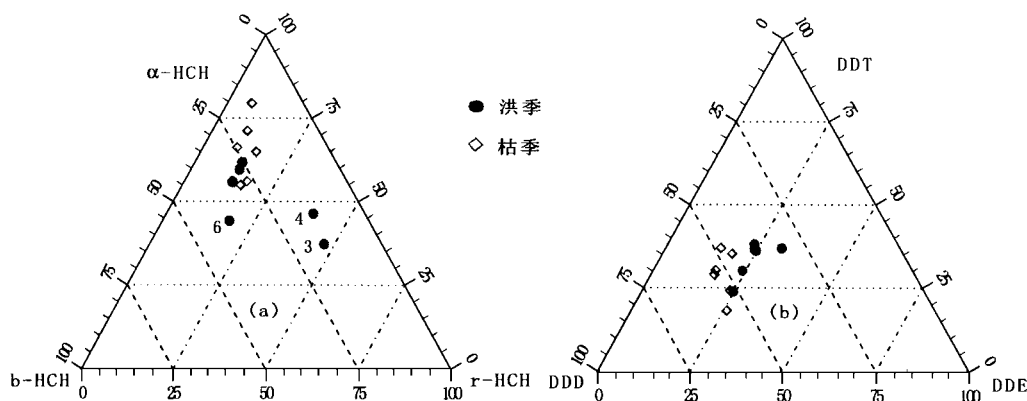


图3 珠江干流河口水样中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(a)和 DDT、DDD、DDE(b)三角分布

Fig.3 The triangle plots of α -HCH, β -HCH, γ -HCH and DDT, DDD, DDE of surface water samples from the Pearl River Artery estuary

高,由于洪季东江网河区的地表、土壤的侵蚀作用,使残留有机氯农药进入水环境,导致狮子洋有些 OCPs 的浓度高于广州河段水体中的含量。枯季广州前航道水体中 Σ OCPs 的浓度比狮子洋高(图 4a),其中主要是 Σ HCHs 的浓度明显较狮子洋高(图 4c);在狮子洋,虽然水体中 Σ OCPs 的浓度低于广州前航道,但 Σ DDTs 和 Σ 其它 OCPs 的含量则高于广州前航道,表明东江网河区输入的 DDTs 和其它 OCPs 对狮子洋的 OCPs 的含量与分布的影响较为突出,如 3~5 号站 DDTs 的含量,4~6 号站其它 OCPs 的含量均比广州前航道的含量高(图 4b, d)。珠江干流河口洪、枯季 OCPs 的空间分布

特征首先揭示了东江网河区 OCPs 的污染输入对狮子洋的影响较为突出;其次,珠江干流河口水环境中 OCPs 的污染具有明显的面源污染特征。为进一步分析珠江干流 OCPs 污染排放的非点源特征,应用主成分分析方法加以探讨。以珠江干流河口各站水样中所有检测到的 OCPs 污染物的浓度构成原始数据矩阵进行 PCA 分析,结果见图 5。洪季 PCA 的前 3 个主成分(Factor1、Factor2 和 Factor3)的方差贡献依次是 81.4%、9.5%和 5.9%,累积方差贡献高达 96.8%;枯季 3 个主成分的方差贡献依次是 66.1%、14.9%和 14%,累积方差贡献为 95%,因此,洪、枯季 PCA 的 3 个主分量均具较好的代表性。由图 5 可知,洪、枯季珠江干流河口水样的样点均较

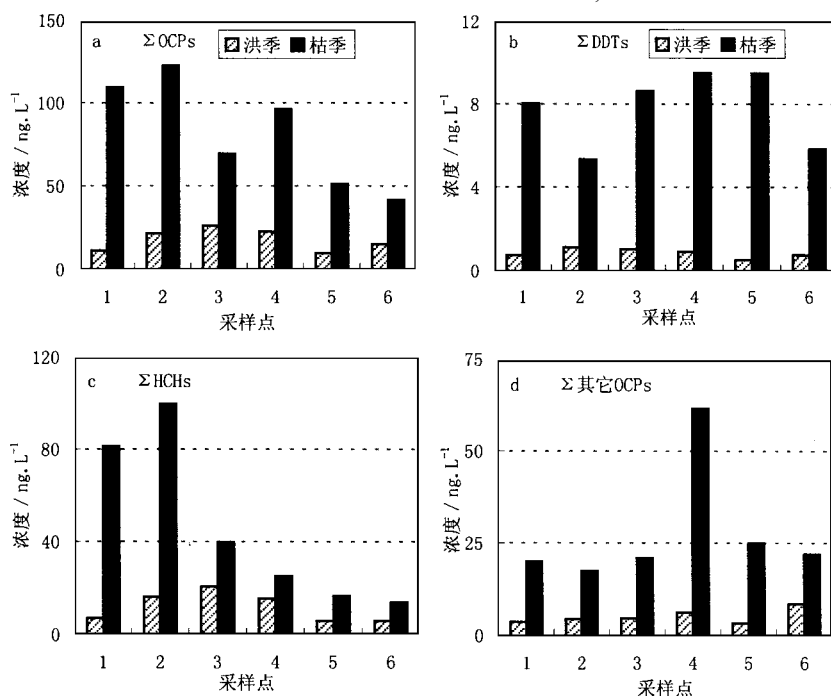


图4 珠江干流河口 Σ OCPs、 Σ DDTs、 Σ HCHs 和 Σ 其它 OCPs 的时空分布

Fig.4 Spatial and temporal distribution of OCPs, DDTs, HCHs and other OCPs of surface water samples from the Pearl River Artery estuary

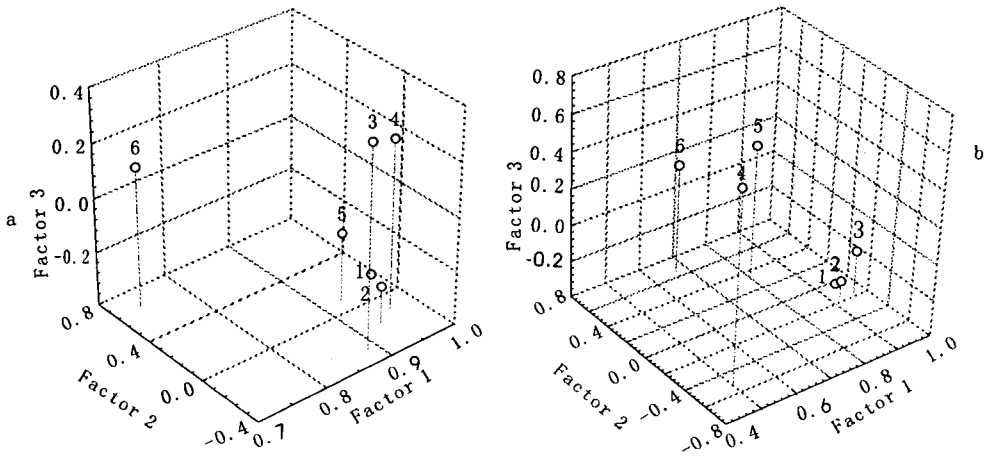


图 5 珠江干流水样 3 维主成分分析图(a. 洪季 b. 枯季)

Fig.5 Three-dimensional plot of the factor loadings of PCA for sampling locations of the Pearl River Artery

为分散,由此可认为珠江干流河口水体的 OCPs 污染主要为非点源污染,广州前航道与狮子洋的样点明显分开,表现出不同河段存在明显不同的 OCPs 污染源.广州前航道 1、2 号站在洪、枯两季均聚集在一起,表明广州河段水体中的 OCPs 污染源较为接近.狮子洋的样点在洪、枯两季均较为散乱,表明狮子洋的 OCPs 污染源较为复杂,东江网河区具有不同污染源的各汊道以四口分流汇入狮子洋,而且挨近口门的河段又受海洋动力的影响,因此 OCPs 污染输入较为复杂;洪季 3、4 号站样点相对集中(图

5a),揭示出洪季东江北干流、倒运海水道有相同的 OCPs 污染物输入到狮子洋.

2.3 OCPs 在颗粒相和溶解相中的分配系数

OCPs 在颗粒相和溶解相中的分配系数 ($\log K_p$) 能较好地反映 OCPs 在两相中的分配特征.图 6 是珠江干流河口水体 DDTs 和 HCHs 的 $\log K_p$ 值的沿程变化及季节变化图.由图 6 看出,DDTs 的 $\log K_p$ 值相对比 HCHs 的 $\log K_p$ 值大,表明 DDTs 与 HCHs 在两相中的分配有一定的差异,DDTs 比 HCHs 趋向于颗粒相形式搬运.

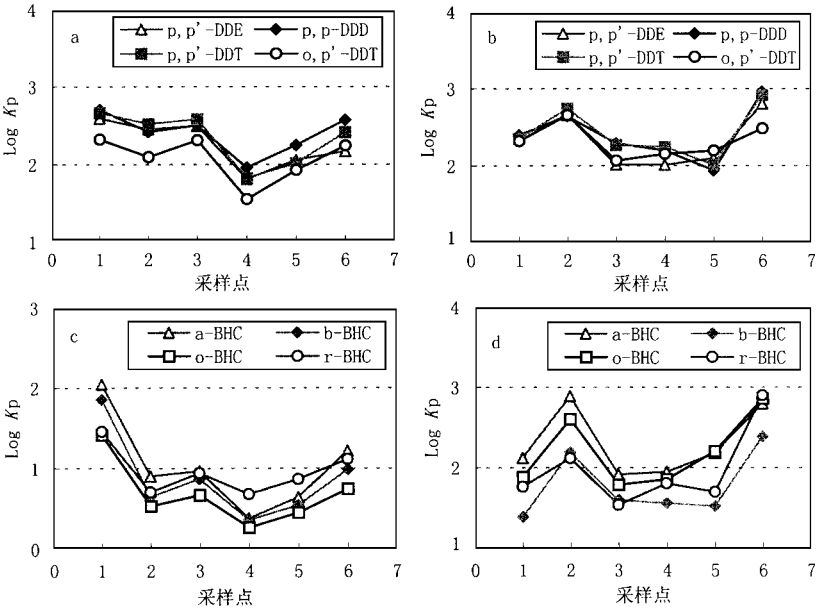


图 6 珠江干流水体 OCPs 的 $\log K_p$ 值的沿程分布及季节变化(a,c 洪季 b,d 枯季)

Fig.6 Distributions of $\log K_p$ of the selected OCPs in high flow (a,c) and low flow season (b,d)

洪季 DDTs 和 HCHs 的 $\log K_p$ 值沿程变化趋势基本相同(图 6a,c).洪季以 1 号、6 号站的 $\log K_p$ 值较高,1 号站靠近广州市中心,可能与洪季径流对街

道粉尘的冲刷直接进入水体有关,而 6 号站 $\log K_p$ 值较高的原因可能与洪季伶仃洋的最大混浊带上移有关.枯季 DDTs、HCHs 的 $\log K_p$ 值的沿程变化趋

势更趋一致,2号、6号站的 $\log K_p$ 值明显高于其它各站(图 6b,d)。 $\log K_p$ 值越大,表明水体中颗粒物对 OCPs 的富集能力越强;在狮子洋, $\log K_p$ 值沿程递增,其原因较为复杂;主要是由于枯季珠江干流河口的潮汐作用较强,表现为部分混合河口,水体的盐度向口门方向递增(表 1),从而引起 $\log K_p$ 值的沿程递增,6号站的 $\log K_p$ 值最大,其盐度也最高(表 1)。2号站 $\log K_p$ 值的局部增大可能是表层沉积物的再悬浮作用所致,由表 1 可知,2号站的实测流速最大,悬浮物的浓度亦较高,因此存在再悬浮作用的可能性;这种潜在的再悬浮作用对其周边的河口水环境将产生二次污染,有必要作进一步探讨。

3 结论

(1) 洪季珠江干流河口水样中 OCPs 的含量次序为: $\sum \text{HCHs} > \sum \text{其它 OCPs} > \sum \text{DDTs}$; 枯季广州河段 OCPs 的含量次序为: $\sum \text{HCHs} > \sum \text{其它 OCPs} > \sum \text{DDTs}$, 狮子洋 4~6 号站的次序为: $\sum \text{其它 OCPs} > \sum \text{HCHs} > \sum \text{DDTs}$ 。

(2) 珠江干流水体中有机氯农药的季节变化显著,枯季水体中有机氯农药的含量明显高于洪季的含量。

(3) 珠江干流洪、枯季水样 OCPs 的组成分析表明,珠江干流水体中 HCHs 和其它 OCPs 的相对含量较高,DDTs 的相对含量较小。广州前航道 OCPs 的组成以 HCHs 的含量较高为特征,狮子洋的 4~6 号站则以其它 OCPs 的含量较高为特征。OCPs 的组成分析还表明,珠江干流不同河段 OCPs 的污染源有一定的差异,东江网河区 OCPs 的输入改变了狮子洋水体中 OCPs 的组成,使珠江干流河口表现出 OCPs 的非点源污染特性。东江网河区的 OCPs 污染对珠江干流河口水环境的影响是显著的。

致谢:对广东省水文局三水水文站站长钱海强先生和有关工作人员对本研究的采样工作所给予的帮助以及中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室环境研究课题组全体成员对样品处理和测试分析的支持谨表谢意。

参考文献:

[1] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, Nishiura A, Tatsukawa R. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes[J]. *Environmental Pollution*, 1994, **85**: 15~33.

[2] Glynn P W, Rumbold DG, Snedaker S C. Organochlorine pesticide residues in marine sediment and biota from the Northern Florida Reef Tract[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **30**:

397~402.

[3] Bard S M. Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic marine ecosystems[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **38**: 356~379.

[4] Allsopp M, Johnston P. Unseen poisons in Asia: A review of persistent organic pollutant levels in South and Southeast Asia and Oceania. 2000, 90:61~64.

[5] Mai B X, Fu J M, Zhang G, Lin Z, Min Y S, Sheng G Y, Wang X M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**: 1429~1445.

[6] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, Kang Y H, Lin Z, Zhang G, Min Y S, Zeng E Y. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 457~474.

[7] 林峰,麦碧娴,张干. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药分析的质量控制[J]. *环境化学*, 1999, **18**(2): 115~121.

[8] 麦碧娴,王锡莉,祁士华,傅家谟,盛国英,彭平安,王志石,邓宇华. 澳门水域沉积物中难降解有机物的污染现状及来源初探[A]. 见:王志石. 第三届澳门环境与城市发展研讨会科学论文集[C]. 澳门大学出版社,2001,62~84.

[9] Yu T Y, Chang L F W. Selection of the scenarios of ozone pollution at southern Taiwan area utilizing principal component analysis[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 4499~4509.

[10] Duffy C J, Brandes D. Dimension reduction and source identification for multispecies groundwater contamination[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, **48**: 151~165.

[11] Zhou J L, Hong H, Zhang Z, Maskaoui K, Chen W. Multi-phase Distribution of Organic Micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2132~2150.

[12] Zhou J L, Maskaoui K, Qiu Y W, Hong H S, Wang Z D. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China[J]. *Environmental Pollution*, 2001, **113**: 373~384.

[13] 麦碧娴,杨清书,傅家谟,盛国英,彭平安,王志石,邓宇华. 澳门水域水柱剖面中有机污染物初步研究[A]. 见:王志石,陈吉宁,杜鹏飞. 澳门环境与城市发展科学研究[C]. 澳门大学出版社,2002,125~134.

[14] Que merais B, Le mieux C, Lum K R. Concentrations and sources of PCBs and organochlorine pesticides in the St. Lawrence River (Canada) and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 1994, **29**: 591~910.

[15] Fernandez M, Cuesta S, Jimenez O, Garcia M A, Hernandez L M, Marina M L, Gonzalez M J. Organochlorine and heavy metal residues in the water/sediment system of the Southeast Regional Park in Madrid, Spain[J]. *Chemosphere*, 2000, **41**: 801~812.

[16] Hung D Q, Thiemann W. Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2002, **47**: 357~367.

[17] Jiang X, Martens D, Schramm K W, Kettrup A, Xu S F, Wang L S. Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in waters, suspended solids and sediments of the Yangtze River[J]. *Chemosphere*, 2000, **41**: 901~905.

[18] Agarwal H C, Mittal P K, Menon K B, Pillai M K K. DDT residues in the River Jamuna in Delhi, India[J]. *Wat. Air Soil Pollut.*, 1986, **28**: 89.

[19] Matin M A, Malek M A, Amin M R, Rahman S, Khatoon J, Rahman M, Aminuddin M, Mian A J. Organochlorine insecticide residues in surface and underground water from different regions of Bangladesh[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 1998, **69**: 11~15.

[20] Fernandez M A, Alonso C, Gonzalez M J, Hernandez L M. Occurrence of Organochlorine Insecticides, PCBs and PCB Congeners in waters and Sediments of the Ebro River (Spain)[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**: 33~43.