

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

斜学出版社出版



ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期 2017年4月15日

目 次

| 西宁近郊大气氮干湿沉降研究 |
|---|
| 2015 年北京城区大气 PM2.5 中 NH4、NO3、SO4- 及前体气体的污染特征———————————————————————————————————— |
| |
| 一 |
| |
| 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576) |
| 山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 ···································· |
| <u> </u> |
| |
| 迟荪琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654) 不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 … 彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667) 褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 … 刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675) 不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 … 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683) 三峡库区消落带沉积物对鱼体富集汞的影响 … |

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征

丁洋¹,黄焕芳¹,李绘¹,罗杰¹,²,郑煌¹,孙焰¹,杨丹³,张原¹,祁士华¹*

(1.中国地质大学(武汉)环境学院,生物地质与环境地质国家重点实验室,武汉 430074; 2.广东省水文地质大队,广州 510510; 3.中国地质大学(武汉)工程学院,武汉 430074)

摘要:红树林湿地对保护海岸生态环境起着重要作用,为研究有机氯农药(OCPs)在广州南沙红树林湿地水体和沉积物中的残留水平、来源和生态风险,于2015年3月采集该地区10个表层水体样品和7个表层沉积物样品,并采用GC-ECD测定其中OCPs的含量.结果表明,水体中OCPs含量为1.89~90.19 ng·L⁻¹,平均值为30.16 ng·L⁻¹;沉积物中OCPs含量为3.10~16.02 ng·g⁻¹,平均值为8.58 ng·g⁻¹.与其他河口、海湾地区相比,研究区有机氯农药污染处于中等水平.研究区水体和沉积物间HCHs和DDTs的分配系数平均值分别为857和368;在分配系数较高的区域,沉积物成为水体二次污染源的潜力较大.来源分析表明,研究区水体和沉积物中近期仍存在HCHs和DDTs输入,HCHs主要来源于林丹的使用,DDTs来源于三氯杀螨醇与工业DDT的混合输入;与水体相比,沉积物中的OCPs可能包含更多历史残留组分.风险评价结果显示,水体中OCPs的生态风险较小,但沉积物中OCPs存在较高的生态风险,可能危害红树林生态系统.

关键词:南沙;红树林;水体;沉积物;有机氯农药

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1431-11 **DOI**: 10.13227/j. hjkx. 201609019

Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland

DING Yang¹, HUANG Huan-fang¹, LI Hui¹, LUO Jie¹,², ZHENG Huang¹, SUN Yan¹, YANG Dan³, ZHANG Yuan¹, QI Shi-hua¹*

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Guangdong Hydrogeology Battalion, Guangzhou 510510, China; 3. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Mangrove wetland plays an important role in coastal environment. A total of 10 surface water samples and 7 surface sediments samples were collected in March, 2015 from Nansha mangrove wetland, and 8 compounds of organochlorine pesticides (OCPs) were determined by GC-ECD to investigate residues level, source, and ecological risk of these compounds in the study region. The result showed concentrations of OCPs in water ranged from 1.89 to 90.19 ng·L⁻¹ (mean 30.16 ng·L⁻¹), and concentrations of OCPs in sediments varied from 3.10 to 16.02 ng·g⁻¹ (average 8.58 ng·g⁻¹). Compared with other estuaries and harbors around the world, concentrations of OCPs in this study stayed at a median pollution level. The mean values of distribution coefficient of HCHs and DDTs between water and sediments were 857 and 368, respectively. Sediments in some parts of the area, whose distribution coefficient was relatively high, may bring water the secondary pollution. Source analysis indicated that HCHs mainly originated from the application of Lindane, and DDTs originated from mixed sources of dicofol and technical DDT. Compared with OCPs in water, OCPs in sediments might contain more historical residual components. OCPs in water had light ecological risk, but OCPs in sediments posed a potential high risk to mangrove ecosystem.

Key words: Nansha; mangrove; water; sediments; organochlorine pesticides (OCPs)

红树林(mangrove)是生长在热带、亚热带河口及海湾地区的潮间带,受潮水周期性浸淹,以红树植物为主体的常绿灌木或乔木组成的潮滩湿地木本植物群落^[1]. 红树林湿地具有较高的生态价值,如为滨海生物提供食物来源及栖息、繁衍场所^[1]、防风护堤和净化上覆水体^[2]等. 近年来,由于沿海城市工农业发展,大量有机污染物汇集于红树林湿地的水体和沉积物中,除毒害浮游及底栖生物、削弱红

树林的生态功能外,还可以通过食物链的生物放大作用威胁人体健康^[3].有机氯农药(organochlorine pesticides,OCPs),是一类具有难降解性、生物蓄积性、高毒性和半挥发性的持久性有机污染物^[4],包

收稿日期: 2016-09-03; 修订日期: 2016-10-21

基金项目: 中国地质调查局项目(1212011220012)

作者简介: 丁洋(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学,E-mail: cugdingyang@163.com

^{*} 通信作者,E-mail:shihuaqi@ cug. edu. cn

括滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethanes,DDTs)、 六六六(hexachlorocyclohexanes,HCHs)、艾氏剂 (Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、 氯丹(Chlordane)、七氯(Heptachlor)和六氯苯 (hexachlorobenzene,HCB)等^[5]. 其中,HCHs 和 DDTs 是两类使用量较大的 OCPs^[6]. 目前针对红树 林湿地水体和沉积物中污染物的研究以重金属、多 环芳烃和多氯联苯为主,关于有机氯农药的研究鲜 见报道^[7].

南沙区位于广州市最南端、珠江口(虎门)西岸,为珠江三角洲地理几何中心.南沙红树林主要连片分布于滨海公园、蕉门水道(蕉西水闸南侧)、上横沥水道北侧和南沙湿地景区,零星分布于洪奇沥水道等区域,主要树种为海桑和桐花树,部分地区生长有秋茄、老鼠簕和木榄.

相关研究表明^[8,9],近几十年来珠三角地区农业中 OCPs 的使用量为全国最高.与国内其他红树林湿地相比,南沙红树林湿地受到更多来自地表径流、渗滤和大气沉降的 OCPs 影响.因此,本文选取南沙3个红树林分布区作为研究对象,对水体和沉积物中 HCHs 和 DDTs 的残留水平及组成特征进行分析,探讨其分布、来源和生态风险,以期为珠三角地区 OCPs 的控制和红树林湿地的保护提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2015 年 3 月沿珠江口(虎门)至珠江河网内部进行布点采样,选取靠近南沙中心城区的滨海公园、蕉西水闸南侧及上横沥水道北侧 3 个红树林带状分布区,在红树林生长良好地段,设置 A-1~A-4(滨海公园)、B-1~B-2(蕉西水闸南侧)和 C-1~C-4(上横沥水道北侧)共10个采样点. 用聚乙烯桶采集表层水样,并用抓斗式采泥器采集对应表层沉积物样(图1). 3 个红树林分布区共采集10个水样和7个沉积物样(上横沥水道沉积物样品采集困难,该区域仅在 C-2 点采集1 个沉积物样),所有采样点均位于距岸边10 m 内的潮间带,采样时段为涨潮后、落潮前. 样品采集后立即密封并尽快运回实验室,水样4℃避光保存,于一周内测定完毕;沉积物样-20℃条件下保存至分析.

38 卷

1.2 试剂和标准物质

二氯甲烷、正己烷等有机试剂均为 GC 级色谱 纯,购自美国 Tedia 公司. 硅胶和中性氧化铝均为 100~200 目,分别购自青岛海洋化工厂和上海沪试公司. 硅胶和中性氧化铝经二氯甲烷抽提 48 h 后,分别在 180℃、240℃条件下烘 12 h,冷却至室温后分别加入其质量的 3% 去离子水降低活性,平衡后

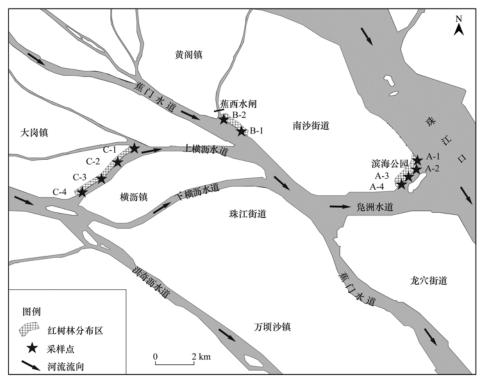


图 1 南沙红树林湿地采样点位示意

Fig. 1 Sampling sites of water and sediments from Nansha mangrove wetland

存储于干燥皿中备用. 无水硫酸钠为分析纯,购自上海沪试公司,在马弗炉中450℃条件下焙烧4h,干燥备用.

有机氯农药混合标样包含 α-HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT 和 p,p'-DDT 等 8 种目标物质,购自美国 Accustandard 公司. 有机氯农药的回收率指示物为四氯间二甲苯 (TCmX)和十氯联苯(PCB209),定量分析的内标化合物为五氯硝基苯(PCNB),均购自美国 ULTRA Scientific 公司.

1.3 样品预处理

水样经砂芯漏斗,使用孔径为 0. 45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后,量取 1 L 于分液漏斗中,加入 25 mL 二氯甲烷及回收率指示物,充分摇匀混合后静置分层,下层有机相经无水硫酸钠脱水后收集至圆底烧瓶中,重复萃取 3 次,合并萃取液. 萃取液在旋转蒸发仪(G3,德国 Heidolph 公司)上(水浴温度 45℃)浓缩至 5 mL 后,加入 5 mL 正己烷,再继续浓缩至 2 mL. 浓缩液通过装有去活化的硅胶和氧化铝(体积比 2: 1)的层析柱净化分离,并用二氯甲烷和正己烷(体积比 2: 3)混合液淋洗. 淋洗液再次经旋转蒸发浓缩至 0.5 mL,转移至 2 mL细胞瓶中,用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL,加入 20 ng 内标物 PCNB, -20℃条件下保存至仪器分析.

沉积物样品经冷冻干燥后,称取 10 g,加入无水硫酸钠均化并用经二氯甲烷抽提的滤纸包裹.加入回收率指示物,用 200 mL二氯甲烷经索氏提取器(水浴温度 45%)抽提 24 h,同时加入活化的铜片脱硫.萃取液在旋转蒸发仪上浓缩至 5 mL,后续处理步骤与水样一致.

1.4 气相色谱仪分析

样品使用配有⁶³ Ni-ECD 检测器的气相色谱仪 (7890A,美国 Agilent 公司) 进行定量分析. 色谱柱 为 DB-5 石英毛细管柱(30.00 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气(≥99.999%),恒流 1.0 mL·min⁻¹;进样口温度为 290℃,不分流进样,进样量 2 μL;柱箱升温程序:初始温度 100℃,保持 1 min,以4 ℃·min⁻¹升温至 200℃,再以2 ℃·min⁻¹升温至 230℃,最后以8 ℃·min⁻¹升温至 280℃,保持 15 min;检测器温度为 300℃.

1.5 质量保证与质量控制

所有样品的分析测试参考美国 EPA 8080A 方法,实行三级质量保证与质量控制,即用回收率指示

物(TCmX 和 PCB209)、空白样品和平行样品控制样品预处理的质量. 8 种 OCPs 的方法检出限为 $0.06 \sim 0.25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率为 $71\% \sim 106\%$,本研究报道数据均经过回收率校正.

数据分析与图表绘制分别采用 SPSS 19.0 及 Origin 8.5 软件.

2 结果与讨论

2.1 南沙红树林湿地有机氯农药的残留水平

研究区水体中 OCPs 含量见表 1. 10 个水体样品中,OCPs 的含量范围为 1. 89~90. 19 ng·L⁻¹,平均值为 30. 16 ng·L⁻¹. 其中,HCHs 的含量范围为 0. 79~30. 11 ng·L⁻¹,平均值为 11. 25 ng·L⁻¹. 与国内外部分河口及海湾地区水体中 OCPs 残留量相比(表 2),南沙红树林湿地水体中 HCHs 含量高于意大利 Sarno 河口、杭州湾、珠江口和海南东寨港,低于闽江口、九龙江口和大亚湾,与大辽河口水体中HCHs 含量相当. DDTs 的含量范围为 1. 10~61. 76 ng·L⁻¹,平均值为 18. 91 ng·L⁻¹. DDTs 含量高于意大利 Sarno 河口、罗马尼亚 Danube 河口、美国Ohuira 湾、印度 Bengal 湾、大辽河口、杭州湾、珠江口和海南东寨港,低于闽江口、九龙江口和大亚湾.

由表 1 可知,7 个沉积物样品中,OCPs 的含量范围为 3.10 ~ 16.02 ng·g⁻¹,平均值为 8.58 ng·g⁻¹.其中,HCHs 的含量范围为 0.67 ~ 7.29 ng·g⁻¹,平均值为 3.35 ng·g⁻¹.与其他河口及海湾地区相比,本研究区沉积物中 HCHs 含量高于意大利 Sarno 河口、巴西 Guanabara 湾、泉州湾、珠江口和海南东寨港,低于印度 Hugli 河口、长江口和闽江口,与大辽河口和大亚湾沉积物中 HCHs 含量相当.DDTs 的含量范围为 2.37 ~ 9.40 ng·g⁻¹,平均值为 5.23 ng·g⁻¹.DDTs 含量高于意大利 Sarno 河口、大辽河口、珠江口和海南东寨港,低于埃及 Alexandria港、印度 Hugli 河口、巴西 Guanabara湾、长江口、闽江口和大亚湾,与泉州湾沉积物中 DDTs 含量相当.

HCHs 的水溶性大于 DDTs, 辛醇-水分配系数 $(\lg K_{ow})$ 小于 DDTs $^{[28]}$, HCHs 比 DDTs 更易从土壤迁移到水体中. 研究区水体和沉积物中 DDTs 含量均高于 HCHs,可能与珠三角地区土壤中 DDTs 残留量高于 HCHs 有关 $^{[29,30]}$. 研究区农田和果园密布,土壤中残留农药随地表径流进入水体和沉积物中,造成其中 DDTs 含量更高.

表 1 南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的含量

| Table 1 Concentr | ations of OCPs ir | water and sedimen | ts from Nansha | mangrove wetland |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------|------------------|
|------------------|-------------------|-------------------|----------------|------------------|

| 项目 | 采样点 | α-НСН | β-НСН | у-НСН | δ-ΗСΗ | ∑ HCHs | p, p' -DDE | p, p' -DDD | o,p'-DDT | p,p'-DDT | $\sum \mathrm{DDTs}$ | $\sum OCPs^{1)}$ |
|---------------------|------|---------------------|-------|--------|-------|--------|--------------|--------------|----------|----------|----------------------|------------------|
| - | A-1W | 3.42 | 5. 03 | 3. 5 | 2. 65 | 14. 6 | 0.74 | 0.49 | 5. 73 | 6. 78 | 13. 74 | 28. 34 |
| | A-2W | 3.03 | 2. 79 | 3. 22 | 2.87 | 11. 91 | 1.21 | 1. 35 | 10. 3 | 11.75 | 24. 61 | 36. 52 |
| | A-3W | 3.58 | 2.91 | 2. 53 | 2. 16 | 11. 18 | 0.66 | 0.82 | 5. 62 | 5. 75 | 12. 85 | 24. 03 |
| | A-4W | 6.61 | 8.46 | 10.79 | 4. 25 | 30. 11 | 1.59 | 1.06 | 14. 12 | 14. 11 | 30. 88 | 60. 99 |
| 水体/ng·L-1 | B-1W | 1. 28 | 1.06 | 1. 11 | 1.08 | 4. 53 | 0.83 | 0.77 | 6. 24 | 6.41 | 14. 25 | 18. 78 |
| /八本/ ng·L | B-2W | 0. 93 | 0.78 | 0.81 | 0.79 | 3.31 | 0.61 | 0.56 | 4. 55 | 4. 68 | 10.4 | 13. 71 |
| | C-1W | 0. 1 | 1. 39 | 24. 82 | 2. 12 | 28. 43 | 4. 63 | 9. 84 | 12. 24 | 35. 05 | 61.76 | 90. 19 |
| | C-2W | 0.52 | 0.31 | 0.42 | 0.38 | 1.63 | 0.18 | 0. 15 | 3. 17 | 3.3 | 6.8 | 8. 43 |
| | C-3W | N. D. ²⁾ | 1.54 | 2. 47 | 2.02 | 6.03 | 0.63 | 0.48 | 5. 72 | 5. 87 | 12. 7 | 18. 73 |
| | C-4W | 0. 26 | 0.16 | 0. 2 | 0.17 | 0.79 | 0.05 | 0.04 | 0.5 | 0.51 | 1.1 | 1. 89 |
| | A-1S | 0. 54 | 0. 03 | 0. 82 | 0.48 | 1. 87 | 1.57 | 3. 69 | 1. 09 | 3. 05 | 9. 4 | 11. 27 |
| | A-2S | 0.16 | 0.14 | 0. 2 | 0.17 | 0.67 | 0.4 | 0.52 | 0.43 | 1.08 | 2. 43 | 3. 1 |
| 沉积物(干重) | A-3S | 0.51 | 0.12 | 0.34 | 0.16 | 1. 13 | 1.42 | 1.64 | 0.77 | 2. 35 | 6. 18 | 7. 31 |
| /ng·g ⁻¹ | A-4S | 2.48 | 1.86 | 1.74 | 1.21 | 7. 29 | 1.32 | 1. 21 | 3.07 | 3. 13 | 8.73 | 16. 02 |
| / ng•g | B-1S | 0.66 | 0.21 | 0.34 | 1. 22 | 2. 43 | 0.31 | 0. 25 | 0.63 | 1.18 | 2. 37 | 4. 8 |
| | B-2S | 0.78 | 1.74 | 0.78 | 0.69 | 3.99 | 1.06 | 0.58 | 1. 24 | 1.78 | 4. 66 | 8. 65 |
| | C-2S | 0. 94 | 4. 38 | 0.42 | 0.34 | 6.08 | 0.91 | 0.45 | 0.71 | 0.77 | 2. 84 | 8. 92 |

¹⁾ \sum OCPs = \sum HCHs + \sum DDTs ; 2) N. D. 表示未检出

表 2 国内外部分河口及海湾地区水体和沉积物中 HCHs 和 DDTs 的含量

Table 2 Concentrations of HCHs and DDTs in water and sediments from estuaries and harbors reported around the world

| | 水体/ng·L-1 | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------|--|--|
| 地区 | HCHs | DDTs | 地区 | HCHs | DDTs | | |
| 意大利 Samo 河口 ^[10] | 0.006 ~ 0.85 (0.24) 1) | 0. 23 ~ 1. 18 | 意大利 Sarno 河口 ^[10] | 0.02 ~1.47 (0.61) | 0. 027 ~ 2. 09 | | |
| 罗马尼亚 Danube 河口 ^[11] | N. A. ²⁾ | 0. 001 ~ 0. 02 (0. 01) | 埃及 Alexandria 港 ^[12] | N. A. | N. D. ~885 (87) | | |
| 美国 Ohuira 湾 ^[13] | N. A. | 2. 23 | 印度 Hugli 河口 ^[14] | 3 ~330 (134) | 3 ~ 119 (58) | | |
| 印度 Bengal 湾 ^[15] | N. A. | N. D. $^{3)} \sim 12.55$ | 巴西 Guanabara 湾[16] | 0.64 ~ 2.04 (1.06) | 10.61 ~37.40 (26.81) | | |
| 大辽河口[17] | 3.4~23.8 (10.2) | 0.02 ~ 5.2 (1.7) | 大辽河口[17] | 1.1 ~8.5 (4.2) | 0.3 ~ 12.6 (3.8) | | |
| 杭州湾[18] | 0.96 ~ 19.4 (6.4) | 0. 14 ~ 10. 36 (2. 99) | 长江口[19] | 0.5 ~17.5 (6.0) | 0.9 ~ 33.1 (8.2) | | |
| 闽江口[20] | 52. 09 ~ 515 (205. 5) | 40. 61 ~ 233. 5 (142) | 闽江口[20] | 2. 99 ~ 16. 21 (8. 62) | 1.57 ~13.06 (6.70) | | |
| 九龙江口[21] | 31. 95 ~ 129. 80 (62. 51) | 19. 24 ~ 96. 64 (48. 69) | 泉州湾[22] | 0. 36 ~ 1. 88 (0. 92) | 0. 21 ~ 7. 83 (4. 73) | | |
| 大亚湾[23] | 35. 5 ~ 1228. 6 (285) | 26. 8 ~975. 9 (188. 4) | 大亚湾[24] | 1.79 ~4.64 (2.72) | 8. 69 ~ 34. 34 (19. 05) | | |
| 珠江口[25] | N. D. ~2.57 (1.06) | N. D. ~1.72 (0.81) | 珠江口[25] | 0. 18 ~ 1. 39 (0. 55) | 0. 057 ~ 2. 244 (1. 14) | | |
| 海南东寨港[26] | 0. 54 ~ 8. 19 (2. 78) | 0. 26 ~ 54. 59 (8. 40) | 海南东寨港[27] | 0.07 ~4.56 (0.57) | 0. 04 ~ 2. 30 (0. 53) | | |
| 研究区 | 0.79 ~30.11 (11.25) | 1. 10 ~61. 76 (18. 91) | 研究区 | 0.67 ~7.29 (3.35) | 2. 37 ~ 9. 40 (5. 23) | | |

¹⁾ 括号内为平均值; 2) N. A. 表示无数据; 3) N. D. 表示未检出

2.2 南沙红树林湿地有机氯农药的分布特征

从图 2 可以看出,水体中 OCPs 含量最高值 (90. 19 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-1W 点,最低值 (1. 89 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-4W 点.其中,HCHs 含量最高值 (30. 11 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-4W 点,最低值 (0. 79 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-4W 点;DDTs 含量最高值 (61. 76 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-1W 点,最低值 (1. 1 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$)位于 C-4W 点。滨海公园水体中 OCPs 含量最高 (37. 47 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$),其次为上横沥水道 (29. 81 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$),蕉西水闸最低 (16. 25 $\,\mathrm{ng} \cdot \mathrm{L}^{-1}$).值得注意的是,C-1W 点的 HCHs 与 DDTs 含量均显著高于相邻点位 (C-2W ~C-4W) (P<0.05).孙剑辉等 [31] 研究表明,受污染严重的支流汇入可能是干流 OCPs 污染的主要原

因之一. C-1W 点位于上横沥水道支流和上横沥水道的交汇处,上横沥水道支流沿岸均为农田,表明支流沿岸农田土壤中可能有较高浓度的 HCHs 及DDTs 残留,残留农药随地表径流进入水体中,造成C-1W点 OCPs 含量偏高.

沉积物中(图 3) OCPs 最高值(16.02 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 A-4S 点,最低值(3.1 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 A-2S 点. 其中,HCHs 含量最高值(7.29 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 A-4S 点,最低值(0.67 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 A-2S; DDTs 含量最高值(9.4 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 A-1S 点,最低值(2.37 $ng \cdot g^{-1}$) 位于 B-1S 点. 滨海公园沉积物中的 OCPs 残留量最高(9.43 $ng \cdot g^{-1}$),上横沥水道次之(8.92 $ng \cdot g^{-1}$),蕉西水闸最低(6.73 $ng \cdot g^{-1}$). 各点位沉

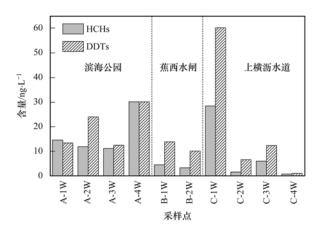


图 2 南沙红树林湿地水体中 HCHs 和 DDTs 的分布

Fig. 2 Distribution of HCHs and DDTs in water from Nansha mangrove wetland

积物中 HCHs 和 DDTs 的变化趋势不同于水体,可能与两类污染物的亲脂憎水性不同等因素有关.

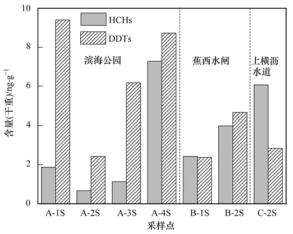


图 3 南沙红树林湿地沉积物中 HCHs 和 DDTs 的分布

Fig. 3 Distribution of HCHs and DDTs in sediments $from \ Nansha \ mangrove \ wetland$

有机氯农药在水体和沉积物间的分配,可以用分配系数 $K_a^{[32]}$ 来表示:

$$K_{\rm d} = \frac{C_{\rm s}}{C_{\rm w}}$$

式中, C_s 为沉积物中 HCHs 和 DDTs 的质量分数(干重, $ng \cdot g^{-1}$), C_w 为水体中 HCHs 和 DDTs 的质量浓度($\mu g \cdot L^{-1}$), K_d 为无量纲常数.

计算可得南沙红树林湿地沉积物相对于水体的分配系数(表3). 其中, HCHs 的分配系数为56~3730, 平均值857; DDTs 的分配系数为99~684, 平均值为368. 与南京市小河流^[33](HCHs:157~408; DDTs:100~341)、苏州河^[34](OCPs:197)和巢湖湖口^[35](HCHs:254; DDTs:278)等研究区相比,南沙红树林湿地 HCHs 和 DDTs 的分配系数平均水平高

于上述研究区域. 4 种 HCH 异构体的辛醇-水分配 系数($\lg K_{os}$)相近,其中 β-HCH 的水溶性和饱和蒸 汽压最低^[28, 36]. 在水体-沉积物体系中,β-HCH 比 其他异构体更易富集在沉积物中. B-2 点和 C-2 点 β-HCH 的分配系数显著高于其他异构体 (P < 0.01),除受水体-沉积物间分配影响外,还可能与沉 积物中较高的 β-HCH 残留量有关. p,p'-DDT 的水 溶解度(0.0055 mg·L⁻¹)小于 p, p'-DDE(0.04 $mg \cdot L^{-1}$)和 p, p'-DDD(0.05 $mg \cdot L^{-1}$),辛醇-水分配 系数($\lg K_{ow}$)(6.19)大于p,p'-DDE(5.7)和p,p'-DDD(5.5)^[28], p, p'-DDT 比 p, p'-DDE 和 p, p'-DDD 更易富集在沉积物中. 滨海公园、蕉西水闸和上横 沥水道这3个红树林分布区p,p'-DDE和p,p'-DDD 的分配系数均显著高于p,p'-DDT(P < 0.05),可能 与p,p'-DDE 和p,p'-DDD 在沉积物中的残留量较高 有关. 滨海公园的 DDTs 分配系数高于 HCHs,而蕉 西水闸和上横沥水道的 HCHs 分配系数高于 DDTs, 表明 DDTs 和 HCHs 在不同区域的残留状况有较大 差异. 由于沉积物中携带的 OCPs 会受温度、盐度 等影响释放进入水体,或受水流的扰动随颗粒物再 次进入水体中,造成水体的二次污染[37]. 因此,研 究区部分区域较高的分配系数表明沉积物成为水体 二次污染源的潜力较大.

对研究区水体中 HCHs 和 DDTs 含量做相关性 分析,结果显示两者间有显著相关性(P < 0.05),表 明研究区水体中 HCHs 与 DDTs 具有同源性. 沉积 物中 HCHs 与 DDTs 含量无显著相关性(P>0.05). Sun 等[38] 对淮河沉积物的研究表明, TOC 与 DDTs 有显著相关性(P < 0.01),与 HCHs 无相关性(P >0.05). 由于 HCHs 和 DDTs 的水溶性和辛醇-水分 配系数有较大差异[28],沉积物中有机质含量等因素 会影响 HCHs 和 DDTs 在水体-沉积物间的分配. 因 此,研究区沉积物中有机质含量差异可能导致各点 位沉积物吸附的污染物种类及比例有较大不同,从 而减弱了 HCHs 与 DDTs 含量的相关性. 此外,水体 HCHs 与沉积物 HCHs 含量以及水体 DDTs 与沉积 物 DDTs 含量均不相关(P > 0.05). 可能由于红树 林湿地位于潮间带,周期性淹水-曝气环境使沉积物 能够直接接触陆源污染,减弱了水体与沉积物中 OCPs 含量的相关性.

2.3 南沙红树林湿地有机氯农药的组成特征

2.3.1 HCHs 的组成特征

我国环境中 HCHs 的来源主要有两种:工业 HCH 和林丹. 典型的工业 HCH 包含 60% ~ 70% 的

表 3 南沙红树林湿地水体与沉积物间有机氯农药的分配系数

| Table 3 Distribution coefficient of OCPs between water and sediments from Nansha mangrove wetla | Table 3 | Distribution | coefficient of | OCPs between | water and | sediments from | n Nansha mangrove wetlar |
|---|---------|--------------|----------------|--------------|-----------|----------------|--------------------------|
|---|---------|--------------|----------------|--------------|-----------|----------------|--------------------------|

| 运进 Ma | | 滨泊 | 每公园 | | 蕉西 | 5水闸 | 上横沥水道 |
|----------------------|-------|-----|-------------|-------|-------|-------|--------|
| 污染物 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | B-1 | B-2 | C-2 |
| α-НСН | 158 | 53 | 142 | 375 | 516 | 839 | 1 808 |
| β-НСН | 6 | 50 | 41 | 220 | 198 | 2231 | 14 129 |
| γ-НСН | 234 | 62 | 134 | 161 | 306 | 963 | 1 000 |
| δ-ΗСΗ | 181 | 59 | 74 | 285 | 1 130 | 873 | 895 |
| \sum HCHs | 128 | 56 | 101 | 242 | 536 | 1 205 | 3 730 |
| p,p'-DDE | 2 122 | 331 | 2 152 | 830 | 373 | 1 738 | 5 056 |
| p,p'-DDD | 7 531 | 385 | 2 000 | 1 142 | 325 | 1 036 | 3 000 |
| o, p'-DDT | 190 | 42 | 137 | 217 | 101 | 273 | 224 |
| p,p'-DDT | 450 | 92 | 409 | 222 | 184 | 380 | 233 |
| $\sum \mathrm{DDTs}$ | 684 | 99 | 481 | 283 | 166 | 448 | 418 |

 α -HCH、5% ~ 12% 的 β -HCH、10% ~ 15% 的 γ -HCH 和其他次要组分,而林丹由纯度 > 99% 的 γ-HCH 组成^[39]. 研究区水体及沉积物中 HCHs 的组 成特征如图 4 所示. 水体中 HCH 各异构体含量比 例为 γ -HCH(33.8%) > β -HCH(22.9%) > α -HCH (22.4%) > δ -HCH(20.9%);沉积物中顺序有所不 同,为 α-HCH(27.7%) > β-HCH(26.1%) > γ-HCH (24.0%) > δ-HCH(22.1%). β-HCH 的水溶性和 蒸气压较低,在 HCHs 各异构体中最不易降解,并且 环境中的 α -HCH 和 γ -HCH 可以在一定条件下转化 为β-HCH^[28, 36, 40]. 因此,如果没有新的 HCH 类农 药输入, β -HCH 所占比例应该最大. 研究区仅有 1 个水样点和 2 个沉积物样点中 β -HCH 占比最大,表 明研究区有新的 HCH 类农药输入. C-1W 点水体中 y-HCH 占比(87.3%)显著高于其他点位(22.6%~ 41.0%)(P<0.01),表明上横沥水道支流经过区域 可能存在林丹的新近输入. B-1S 点沉积物中 δ-HCH 含量比例(50.2%)显著高于其他点位(5.6% ~25.7%)(P<0.05),各异构体含量比例为 δ-HCH $(50.2\%) > \gamma$ -HCH $(27.2\%) > \alpha$ -HCH (14.0%) >β-HCH(8.6%),不同于水体和沉积物中 δ-HCH 含 量比例最低的总体规律. Yang 等[22] 对泉州湾表层 沉积物的研究也表明, δ -HCH 在 HCHs 中占比最高, β-HCH 占比最低. 在 B-1S 点与泉州湾^[22]的沉积物 中,污染物的赋存环境可能更利于 α-HCH 和 γ-HCH 转化为 δ -HCH 而不是 β -HCH, 此现象有待进 一步研究.

工业 HCH 中 α -HCH/ γ -HCH 值约为 $3 \sim 7$,林丹中 α -HCH/ γ -HCH 值小于 $1^{[39]}$. HCH 类农药进入环境后, γ -HCH 的降解速率比 α -HCH 更快 $^{[39]}$,且 γ -HCH 在迁移的过程中会转化为 α -HCH $^{[25]}$,导致 α -

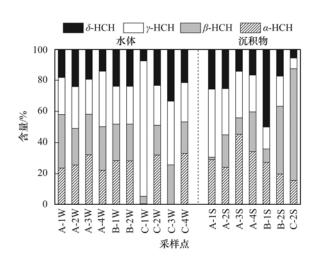


图 4 南沙红树林湿地水体和沉积物中 HCHs 的组成

Fig. 4 Composition of HCHs in water and sediments from Nansha mangrove wetland

HCH/ γ -HCH 值升高. 因此,若 α -HCH/ γ -HCH 值小于3,则表明近期有林丹输入. 研究区水体中的 α -HCH/ γ -HCH 值范围为 0.004 ~ 1.42, 平均值为 0.98;沉积物中的范围为 0.66 ~ 2.24, 平均值为 1.37. 水体与沉积物中的 α -HCH/ γ -HCH 值均小于 3,指示研究区水体和沉积物中 HCHs 可能来源于林丹输入. 沉积物中 α -HCH/ γ -HCH 值略高于水体,但两者之间差异不显著(P > 0.05). 由于 α -HCH 的水溶解度(1 mg·L^{-1})小于 γ -HCH(7.3 mg·L^{-1}),辛醇-水分配系数($1 \text{ lg } K_{ow}$)(3.81) 略高于 γ -HCH(3.7)[281], γ -HCH 比 α -HCH 更易进入水体中导致水体中 α -HCH/ γ -HCH 值偏低. 因此,该结果可能反映了 α -HCH 和 γ -HCH 在水体-沉积物间的分配差异,但不排除部分样点的沉积物中可能含有更多早期输入的农药残留组分.

对研究区水体和沉积物中 HCH 各异构体作相

关性分析. 结果显示 (表 4), 水体中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 与 δ -HCH 两两之间有显著相关性 (P <0.01), 表明水体中各异构体有相同的来源. 沉积 物中除 β -HCH 外, α -HCH、 γ -HCH 与 δ -HCH 间有显

著相关性(P < 0.05),表明沉积物中这 3 种异构体有相同来源. β-HCH 与其他 3 种异构体相关性较差,可能是由于部分样点的沉积物中包含历史残留农药转化形成的β-HCH,从而减弱了相关性.

表 4 南沙红树林湿地水体和沉积物中 HCH 各异构体间的相关性分析¹⁾

| 参数 | 7. | k体(n=9,不包 | 含 C-1W 点) ²⁾ | | 沉积物(n=6,不包含 B-1S 点) ²⁾ | | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|-------|--|--|
| 多奴 | α-НСН | $oldsymbol{eta}$ -HCH | γ-НСН | δ-ΗСΗ | α-НСН | $oldsymbol{eta}$ -HCH | γ-НСН | δ-ΗСΗ | | |
| α-НСН | 1. 000 | | | | 1.000 | | | _ | | |
| $oldsymbol{eta}$ -HCH | 0. 970 ** | 1.000 | | | 0. 395 | 1.000 | | | | |
| γ-НСН | 0. 948 ** | 0. 956 ** | 1.000 | | 0. 916 * | 0. 127 | 1.000 | | | |
| δ-ΗСΗ | 0. 971 ** | 0. 925 ** | 0. 905 ** | 1.000 | 0. 909 * | 0. 236 | 0. 975 ** | 1.000 | | |

1)*表示置信水平 P<0.05(双侧检验),**表示置信水平 P<0.01(双侧检验); 2)C-1W 点 γ-HCH 占比及 B-1S 点 δ-HCH 占比显著高于其他点位(P<0.05),由于样本量较少,为避免对相关性分析结果造成较大干扰,未加入分析

2.3.2 DDTs 的组成特征

我国环境中 DDTs 的来源主要有两种:工业 DDT 和三氯杀螨醇. 工业 DDT 包含 80% ~85%的 p,p'-DDT 和 15% ~20%的 o,p'-DDT $^{[41]}$,而三氯杀螨醇包含 1.7%的 p,p'-DDT 和 11.4%的 o,p'-DDT $^{[42]}$. 研究区水体及沉积物中 DDTs 的组成特征如图 5 所示. 水体中 DDT 各化合物含量占比顺序为 p,p'-DDT (47.5%) > o,p'-DDT (41.7%) > p,p'-DDD (5.5%) > p,p'-DDE (5.2%);沉积物为 p,p'-DDT (38.0%) > o,p'-DDT (22.2%) > p,p'-DDD (20.0%) > p,p'-DDE (19.9%),与水体中顺序相同. 其中, C-1W点水体中p,p'-DDT 含量比例 (56.8%)显著高于其他点 (44.7% ~49.3%) (P < 0.01),同时该点 \sum DDTs 的含量也较高,反映了 DDT 类农药的新近输入.

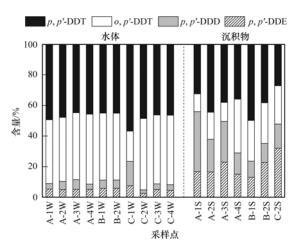


图 5 南沙红树林湿地水体和沉积物中 DDTs 的组成 Fig. 5 Composition of DDTs in water and sediments from Nansha mangrove wetland

DDT 通常在厌氧条件下降解为 DDD,在好氧条件下降解为 DDE^[43]. 若无新的 DDT 类农药的输

人,环境中残留的 p,p'-DDT 含量将逐渐降低,一定 时期内其降解产物 p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的含量将 逐渐升高^[44]. 因此,p,p'-DDE/p,p'-DDD 值可用来 指示 DDT 的降解环境(大于1时代表氧化环境,小 于1 时指示还原环境)^[43], (p, p'-DDE + p, p'-DDD)/p,p'-DDT 值可用来判断环境中是否有新的 DDT 输入(大于1时表明来源于历史残留,小于1 时指示来源于新近输入)^[44]. 由于p,p'-DDE、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 的水溶性及辛醇-水分配系数的差 异[28],在水体和沉积物介质中利用其比值判定来源 的时候,还需要考虑污染物的理化性质对其在水体-沉积物间分配的影响. p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的水 溶性和辛醇-水分配系数均相近[28], p,p'-DDE/ p,p'-DDD值受水体-沉积物分配的单一影响较小. 研究区水体和沉积物中的p,p'-DDE/p,p'-DDD 值 分别为 0.47~1.51(平均值 1.11)和 0.43~2.02 (平均值1.18),指示其可能既受氧化环境也受还原 环境的影响,而研究区样点所在潮间带经周期性的 淹水-曝气,即提供了氧化和还原环境交替出现的天 然条件. 总体而言,研究区降解环境以氧化环境为 主. p, p'-DDT 的水溶性小于 p, p'-DDE 和 p, p'-DDD, 辛醇-水分配系数大于p,p'-DDE和p,p'-DDD^[28],p,p'-DDT 更易吸附在沉积物中从而导致水 体中的(p,p'-DDE + p,p'-DDD)/p,p'-DDT值偏高. 研究区水体中的(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT值范围为 0.10~0.41(平均值 0.22), 沉积物中的 (p,p'-DDE + p,p'-DDD)/p,p'-DDT 值范围为 0.47 ~1.77(平均值1.12). 在考虑不同化合物在水体-沉积物间分配差异的情况下,表明水体中的 DDTs 主要源于新近输入,而沉积物中除存在新近输入的 DDTs 外,还可能包含输入时间更早的 DDTs. 工业 环 境 科 学

DDT 和三氯杀螨醇的组成不同,两类农药有着截然不同的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 值. 该比值可用来区分DDTs 的来源,o,p'-DDT/p,p'-DDT 值范围为 $0.2 \sim 0.3$ 时代表工业 DDT, $1.3 \sim 9.3$ 或更高代表三氯杀螨醇 $^{[42]}$. 由于环境中的 o,p'-DDT 比p,p'-DDT 更不稳定 $^{[45]}$,随着降解的进行,o,p'-DDT/p,p'-DDT 值会逐渐降低. 此外,o,p'-DDT 的水溶解度(0.026 mg·L $^{-1}$) 大于 p,p'-DDT(0.005 5 mg·L $^{-1}$) 气^[28],导致水体中的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 值偏低. 研究区水体中的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 值范围为 $0.35 \sim 1.00$,平均值为 0.89;沉积物中的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 值范围为 $0.35 \sim 1.00$,平均值为 $0.33 \sim 0.98$,平均值为 0.60. 水体和沉积物的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 值均介于 0.3 和 1.3 之间,可能表征源于三氯杀螨醇与工业 DDT 的混合输入 $^{[46]}$.

对水体和沉积物中的(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT 值做单因素方差分析,结果显示沉积物中的(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT 值显著高于水体中的(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT 值 (P < 0.05),表明沉积物中 DDTs 降解产物的占比更大. 在考虑水体-沉积物间分配影响的情况下,该结果可

能反映了部分样点沉积物中包含较早时期输入的DDTs. 此外,沉积物中的o,p'-DDT/p,p'-DDT 值显著低于水体中的o,p'-DDT/p,p'-DDT 值(P < 0.05),显示出沉积物中包含更多p,p'-DDT 组分.由于o,p'-DDT 的水溶性大于p,p'-DDT 组分.由于o,p'-DDT更易进入水体中,该结果可能反映了 2 种化合物在水体-沉积物间的分配差异.但由于o,p'-DDT 的稳定性比p,p'-DDT 差[45],沉积物中较低的o,p'-DDT/p,p'-DDT 值也可能与 DDTs 发生了进一步的降解有关.

相关性分析结果显示(表 5),水体中p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT 和p,p'-DDT 两两之间有显著相关性(P < 0.01),反映 DDT 各化合物具有同源性. 沉积物中p,p'-DDE、p,p'-DDD 与p,p'-DDT 间有显著相关性(P < 0.05),指示其有相同来源. 3 种p,p'-化合物与o,p'-DDT 无显著相关性(P > 0.05). 由于三氯杀螨醇和工业 DDT 的o,p'-DDT/p,p'-DDT 值不同[42],不同时期三氯杀螨醇和工业 DDT 混合输入比例的差异,会减弱沉积物中o,p'-DDT 与p,p'-化合物的相关性. 因此,该结果可能反映了沉积物中包含早期输入的农药残留,与前述推断相符.

表 5 南沙红树林湿地水体和沉积物中 DDT 各化合物间的相关性分析¹⁾

| Table 5 | Correlation analysis among | g DDT congeners in water and | d sediments from Nansha mangrove wetland |
|---------|-------------------------------|------------------------------|---|
| i and o | don't didn't didn't sis dinon | a DD1 congeners in water an | a scannents from riansna mangrove wettana |

| 参数 | | 水体(n=9,不包 | 已含 C-1W 点) ²⁾ | 1 | 沉积物(n=7) | | | | | |
|---------------------------|-----------|------------------|--------------------------|----------|----------|------------------|-----------|----------|--|--|
| 多奴 | p,p'-DDE | $p,p'	ext{-DDD}$ | o, p' -DDT | p,p'-DDT | p,p'-DDE | $p,p'	ext{-DDD}$ | o, p'-DDT | p,p'-DDT | | |
| p, p' -DDE | 1.000 | | | | 1.000 | | | | | |
| $p,p'	ext{-DDD}$ | 0. 896 ** | 1.000 | | | 0.760 * | 1.000 | | | | |
| o, p' -DDT | 0. 982 ** | 0. 862 ** | 1.000 | | 0. 475 | 0. 148 | 1.000 | | | |
| $p,p'	ext{-}\mathrm{DDT}$ | 0. 981 ** | 0. 886 ** | 0. 993 ** | 1.000 | 0. 820 * | 0. 756 * | 0. 693 | 1.000 | | |

1) *表示置信水平 P < 0.05(双侧检验), * *表示置信水平 P < 0.01(双侧检验); 2) C-1W 点 p,p'-DDT 占比显著高于其他点位(P < 0.01), 由于样本量较少,为避免对相关性分析结果造成较大干扰,未加入分析

2.4 南沙红树林湿地有机氯农药的风险评价

与我国地表水环境质量标准(GB 3838-2002)[47](γ -HCH <2 000 ng·L⁻¹, \sum DDTs <1 000 ng·L⁻¹)相比较,南沙红树林湿地表层水体中 HCHs 与 DDTs 均未超过标准限值. 欧盟对地表水中 HCHs 和 DDTs 的标准限值(2000/60/EC)分别是 20 ng·L⁻¹和 25 ng·L^{-1[22]},研究区所有样点水体中 HCHs 与 DDTs 含量均未超过该限值. 在美国环保署(US EPA)制定的标准^[48]中, γ -HCH 的最大浓度基准值(criteria maximum concentration, CMC)为 950 ng·L⁻¹, p, p'-DDT 的持续浓度基准值(criteria continuous concentration, CCC)为 1 ng·L⁻¹. 所有点位水体中 γ -HCH 浓度低于该限值,表明 γ -HCH 浓度处于安全水平;除 C-4W 点外,其余 9 个点位水体

中的 p,p'-DDT 大于 1 $ng \cdot L^{-1}$,表明 p,p'-DDT 可能 对红树林生态系统和人体健康造成危害. 总体上 看,南沙红树林湿地水体中有机氯农药的生态风险 较小.

目前尚未建立沉积物中有机污染物风险评价的统一标准^[27],被广泛使用的沉积物生态风险评价指标是 Long 等^[49,50]提出的 ERL 值、ERM 值与加拿大环保部(CCME)推荐的 TEL 值、PEL 值^[51]. ERL为生态风险效应区间低值(effects range low,生物效应几率<10%),污染物浓度低于 ERL 值时毒性风险小于 25%; ERM 为生态风险效应区间中值(effects range median,生物效应几率>50%),污染物浓度高于 ERM 值时毒性风险大于 75%. TEL 为临界效应浓度(threshold effects level),污染物浓度

低于 TEL 值时生物毒性效应较少发生;PEL 为可能效应浓度(probable effects level),污染物浓度高于PEL 值时生物毒性效应频繁发生. 采用这两个标准对南沙红树林湿地表层沉积物进行生态风险评价(表6). 结果表明,沉积物中6个点位γ-HCH 超过TEL 值,其中 A-4S 点超过 PEL 值,说明沉积物中γ-HCH 有潜在的生态风险. A-1S 点 DDD 超过 ERL值,A-1S 点和 A-3S 点 DDD 超过 TEL 值;所有点位

DDT(o,p'-DDT 及 p,p'-DDT) 超过 ERL 值和 TEL 值,其中 A-4S 点超过 PEL 值;所有点位 \sum DDTs 超过 ERL 值,其中 4 个点位超过 TEL 值,表明沉积物中 DDTs 存在较高的生态风险,可能威胁生态安全.总体上看,南沙红树林湿地沉积物中有机氯农药存在较高的生态风险,可能对红树林生态系统造成危害.

表 6 南沙红树林湿地沉积物中有机氯农药的生态风险评价

| Table 6 | Ecological | risk of | OCPs | in | sediments | from | Nansha | mangrove | wetland |
|---------|------------|---------|------|----|-----------|------|--------|----------|---------|
| | | | | | | | | | |

| 化合物 | 含量 | 含量 ERL | | | ERM 比例/% (n = 7) T | | | | 比例/% (n=7) | | |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|----------------------------------|------------|---------|-------|
| 化百物 | $/\mathrm{ng} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ | $/ng \cdot g^{-1}$ | $/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ | < ERL | ERL-ERM | > ERM | $/ng \cdot g^{-1}$ | $/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ | < TEL | TEL-PEL | > PEL |
| у-НСН | 0. 2 ~ 1. 74 | _ | _ | _ | _ | _ | 0.32 | 0. 99 | 14 | 72 | 14 |
| p,p'-DDE | 0.31 ~ 1.57 | 2. 2 | 27 | 100 | 0 | 0 | 2.07 | 374 | 100 | 0 | 0 |
| p,p'-DDD | 0. 25 ~ 3. 69 | 2 | 20 | 86 | 14 | 0 | 1. 22 | 7.81 | 71 | 29 | 0 |
| o, p'-DDT 及 p, p' -DDT | 1.48 ~6.20 | 1 | 7 | 0 | 100 | 0 | 1. 19 | 4. 77 | 0 | 86 | 14 |
| \sum DDTs | 2. 37 ~ 9. 4 | 1.58 | 46. 1 | 0 | 100 | 0 | 3.89 | 51.7 | 43 | 57 | 0 |

3 结论

- (1)广州南沙红树林湿地水体和沉积物中HCHs和DDTs检出率达100%,研究区普遍存在OCPs残留.水体中HCHs和DDTs含量分别为0.79~30.11 ng·L⁻¹和1.10~61.76 ng·L⁻¹,沉积物中HCHs和DDTs含量分别为0.67~7.29 ng·g⁻¹和2.37~9.40 ng·g⁻¹.与国内外其他研究区相比,南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药污染均处于中等水平.3个红树林分布区的水体和沉积物中,OCPs残留量均为滨海公园>上横沥水道>蕉西水闸.
- (2)来源分析表明,研究区水体和沉积物中HCHs源于林丹输入;DDTs来源于三氯杀螨醇与工业 DDT 的混合输入,DDTs 的降解环境以氧化环境为主.结合相关性分析和单因素方差分析发现,水体中 HCHs 和 DDTs 主要为新近输入;沉积物中HCHs 和 DDTs除来源于新近输入外,还可能包含历史残留组分.
- (3)南沙红树林湿地水体中有机氯农药的生态 风险较小;沉积物中有机氯农药存在较高的生态风 险,可能对生态环境造成危害.

致谢:感谢广东省水文地质大队以及江晓宇、 兰婷玉、向鸿燕等在野外采样中提供的帮助. 参考文献:

[1] 林鹏. 中国红树林生态系[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 1-

Lin P. Mangrove ecosystem in China [M]. Beijing; Science Press, 1997. 1-10.

- [2] 朱颖, 吴纯德. 红树林对水体净化作用研究进展[J]. 生态科学, 2008, **27**(1): 55-60.
 - Zhu Y, Wu C D. Research advance of purification effects of mangroves on water column [J]. Ecological Science, 2008, 27 (1): 55-60.
- [3] 李柳强, 丁振华, 刘金铃, 等. 中国主要红树林表层沉积物中重金属的分布特征及其影响因素[J]. 海洋学报, 2008, **30**(5): 159-164.
 - Li L Q, Ding Z H, Liu J L, et al. Distribution of heavy metals in surficial sediments from main mangrove wetlands of China and their influence factors [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2008, 30 (5): 159-164.
- [4] Wania F, MacKay D. Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(9): 390A-396A.
- [5] Wang H S, Chen Z J, Wei W, et al. Concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) in human blood plasma from Hong Kong: markers of exposure and sources from fish [J]. Environment International, 2013, 54: 18-25.
- [6] Qiu X H, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(5): 1368-1374.
- [7] Zhang Z W, Xu X R, Sun Y X, et al. Heavy metal and organic contaminants in mangrove ecosystems of China; a review [J].

 Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(20);
 11938-11950
- [8] Zhang G, Parker A, House A, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (17): 3671-3677.
- [9] Li J, Zhang G, Qi S H, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 372(1): 215-224.
- [10] Montuori P, Cirillo T, Fasano E, et al. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine

- pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, southern Italy [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(7): 5023-5035.
- [11] Maldonado C, Bayona J M. Organochlorine compounds in the north-western Black Sea water: distribution and water column process[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2002, 54(3): 527-540.
- [12] Barakat A O, Kim M, Qian Y, et al. Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44(12): 1426-1434.
- [13] Galindo-Reyes J G, Fossato V U, Villagrana-Lizarraga C, et al. Pesticides in water, sediments, and shrimp from a coastal lagoon off the Gulf of California [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(9): 837-841.
- [14] Bhattacharya B, Sarkar S K, Mukherjee N. Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India: implications for monitoring [J]. Environment International, 2003, 29(5): 587-592.
- [15] Rajendran R B, Imagawa T, Tao H, et al. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India[J]. Environment International, 2005, 31(4): 503-512.
- [16] Souza A S D, Torres J P M, Meire R O, et al. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (Chasmagnathus granulata, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil [J]. Chemosphere, 2008, 73(1S): S186-S192.
- [17] Tan L, He M C, Men B, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2009, 84(1): 119-127.
- [18] Li W D, Yang H Y, Jiang X, et al. Residues and distribution of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Hangzhou Bay, East China Sea [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 96 (3): 295-302.
- [19] Liu M, Cheng S B, Ou D N, et al. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 156 (1): 168-173.
- [20] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China [J]. Chemosphere, 2003, 52 (9): 1423-1430.
- [21] Zhang Z L, Hong H S, Wang X H, et al. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1-12): 397-402.
- [22] Yang D, Qi S H, Zhang J Q, et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 89: 59-65.
- [23] Zhou J L, Maskaoui K, Qiu Y W, et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. Environmental Pollution, 2001, 113(3): 373-384.
- [24] Wang Z Y, Yan W, Chi J S, et al. Spatial and vertical

distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **56**(9): 1578, 1585

38 卷

- [25] Yu M, Luo X J, Chen S J, et al. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments of the Pearl River Estuary, South China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27 (1): 10-17.
- - Liu H F, Qi S H, Li M, et al. Composition and distribution of organochlorine pesticides in water from Dongzhai Harbor, Hainan Island[J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(4): 70-74.
- [27] 刘华峰,祁士华,苏秋克,等. 海南东寨港表层沉积物中有机氯农药的组成特征[J]. 中国环境科学,2007,27(1):97-101
 - Liu H F, Qi S H, Su Q K, et al. Compositive characteristics of organochlorine pesticides in surface sediments of Dongzhai Harbor, Hainan Island [J]. China Environmental Science, 2007, 27(1): 97-101.
- [28] MacKay D, Shiu W Y, Ma K C, et al. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals [M]. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. 3774-3991.
- [29] 吴志昇,谢光炎,杨国义,等.广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J].生态环境学报,2009, 18(4):1256-1260.

 Wu Z S, Xie G Y, Yang G Y, et al. Residual characteristics of HCHs and DDTs in agricultural soils from Guangzhou [J]. Ecology and Environment Sciences, 2009, 18 (4): 1256-1260.
- [30] 马骁轩, 冉勇. 珠江三角洲土壤中的有机氯农药的分布特征 [J]. 生态环境学报, 2009, **18**(1): 134-137.

 Ma X X, Ran Y. The research for organochlorine pesticides in soils of the Pearl River Delta [J]. Ecology and Environment Sciences, 2009, **18**(1): 134-137.
- [31] 孙剑辉, 柴艳, 张干, 等. 黄河中下游水体中有机氯农药含量与分布[J]. 人民黄河, 2009, **31**(1): 43-45. Sun J H, Chai Y, Zhang G, *et al.* Content and distribution of organic chlorine pesticide in the middle and lower Yellow River [J]. Yellow River, 2009, **31**(1): 43-45.
- [32] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 96-103. Wang X R. Environmental chemistry [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1993. 96-103.
- [33] 安琼,董元华,葛成军,等. 南京市小河流表层沉积物中的有机氯农药残留及其分布现状[J]. 环境科学,2006,27(4):737-741.
 - An Q, Dong Y H, Ge C J, et al. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in stream sediments in southwestern suburb of Nanjing [J]. Environmental Science, 2006, 27(4): 737-741.
- [34] 胡雄星, 夏德祥, 韩中豪, 等. 苏州河水及沉积物中有机氯 农药的分布与归宿[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(1): 124-
 - Hu X X, Xia D X, Han Z H, et al. Distribution characteristics

- and fate of organochlorine pesticide in water-sediment of Suzhou River[J]. China Environmental Science, 2005, **25**(1): 124-128.
- [35] 姜珊, 孙丙华, 徐彪, 等. 巢湖主要湖口水体和表层沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1228-1236.

 Jiang S, Sun B H, Xu B, et al. Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in water and surface sediment from main estuaries of Chaohu Lake[J]. Environmental
- [36] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (15): 2197-2207.

Chemistry, 2016, 35(6): 1228-1236.

- [37] 龚香宜. 有机氯农药在湖泊水体和沉积物中的污染特征及动力学研究[D]. 武汉:中国地质大学,2007.
 Gong X Y. Contamination and kinetics of organochlorine pesticides in water and sediments in a lake: a case study in Honghu Lake[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2007.
- [38] Sun J H, Feng J L, Liu Q, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River, East China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1-3): 141-146.
- [39] Yuan L X, Qi S H, Wu X G, et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 132: 181-187.
- [40] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(24): 4373-4378.
- [41] Metcalf R L. A century of DDT[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1973, 21(4): 511-519.

- [42] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4385-4390.
- [43] Doong R A, Sun Y C, Liao P L, et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan [J]. Chemosphere, 2002, 48(2): 237-246.
- [44] Mahmood A, Malik R N, Li J, et al. Levels, distribution pattern and ecological risk assessment of organochlorines pesticides (OCPs) in water and sediments from two tributaries of the Chenab River, Pakistan [J]. Ecotoxicology, 2014, 23 (9): 1713-1721.
- [45] Martijn A, Bakker H, Schreuder R H. Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1993, 51 (2): 178-184.
- [46] Feng J L, Zhai M X, Liu Q, et al. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74 (8): 2252-2259.
- [47] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S]. 2002.
- [48] US EPA (United States Environmental Protection Agency).

 Current national recommended water quality criteria [S]. 2002.
- [49] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [50] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17 (4): 714-727
- [51] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment).

 Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life [S].

 Winnipeg, MB, 2002.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 4 Apr. 15, 2017

CONTENTS

| CONTENTS | |
|---|---|
| Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City | |
| Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou | |
| Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan | |
| Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2,5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing | |
| Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator i | |
| Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles(PM _{2.5}) of Beijing and Baoding | |
| Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data | |
| Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals | |
| Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project | |
| Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir | |
| Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | |
| Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summe | |
| Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factor | |
| Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohe River Through High-throughput Sequencing | |
| Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay | |
| Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface | 9. |
| Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland | |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake | |
| Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China | |
| Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water | |
| Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate | |
| Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₃ ² - | |
| Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride | |
| Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water | |
| Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes | |
| Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes | |
| Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater | |
| Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment | |
| Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process | |
| Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor | |
| Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor | |
| Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills | |
| Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(■) Reduction in Aged Refuse | |
| Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure | |
| Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong | • |
| | |
| Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jianghan Plain | WANG lian wai 7HANG Cai niong DAN 7han shop at al. (1507) |
| Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil | |
| Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil | |
| Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil | |
| N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism | |
| Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes | |
| Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil | |
| Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels | |
| Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism | • |
| Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedings | |
| Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize | |
| Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir | |
| Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing | |
| Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing | |
| Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Dopped Graphene Anode | |
| Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States | |
| DEAL IMPORTAGE OF LOURISH SHOP REPRESENTED AND ASSESSMENT AND ITS LOURS MAKING III CHIRCU STATES | Nono rue (1/20) |