

黄河湿地孟津段水体及沉积物中有机氯农药的分布特征

肖春艳, 邵超, 赵同谦*, 武俐, 周天健, 董晶晶

(河南理工大学资源环境学院 焦作 454000)

摘要 采集了黄河湿地孟津段滩区表层水体和沉积物样品, 采用 C18 固相萃取柱和索氏提取分离富集、气相色谱-电子捕获 (GC-ECD) 检测、气相色谱仪-质谱 (GC-MS) 确证的方法对样品中 20 种有机氯农药进行分析和研究. 结果表明, 研究区表层水体中有 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、4 *A*-DDT、七氯和艾氏剂等 7 种有机氯农药被检出, 检出率为 4.2% ~ 62.5%, 总含量为 Nd ~ 12.21 ng/L. 沉积物中只有 4 *A*-DDE 和 4 *A*-DDT 2 种组分被检出, 检出率为 50% ~ 75%, 总含量为 Nd ~ 64.58 ng/g. 表层水体中 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量均未超标, 但表层沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险. 组分分布特征表明, 有机氯农药各组分在湿地水体 ~ 沉积物的迁移过程中, HCHs 在水体中含有较高的比例, 沉积物则是 DDTs 的最终归宿. 表层水体及沉积物中有机氯农药的含量具有明显的季节性, 从高到低依次为: 丰水期 > 平水期 > 枯水期. 源解析的结果表明, 表层水体中 HCHs 可能主要来源于环境中的早期残留, 丰水期可能友林丹的近期输入或附近有林丹的使用; 沉积物中, 枯水期有机氯农药的污染主要源自环境中的早期残留, 而平水期和丰水期则可能有新的污染源输入. 总体研究结果表明该区域有机氯农药的来源具有面源污染特征.

关键词 有机氯农药; 表层水体; 沉积物; 分布特征; 气相色谱

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)06-

Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Surface Water and Sediments from the Mengjin Wetland

XIAO Chun-yan, TAI Chao, ZHAO Tong-qian, WU Li, ZHOU Tian-jian, DONG Jing-jing

(Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract The surface water and sediments from the Mengjin wetland were collected. After separated and concentrated by solid phase extraction and Soxhlet extraction, twenty kinds of organochlorine pesticides (OCPs) in the samples from the Mengjin wetland were analyzed by gas chromatography. In the surface water, 7 kinds of OCPs (including α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, 4 *A*-DDT, heptachlor and aldrin) were detected, with the detected ratio of 4.2%~62.5% and the content range of Nd-12.21 ng/L. In the sediments, 4 *A*-DDE and 4 *A*-DDT were detected, with the detected ratio of 50%-75% and the content range of Nd-64.58 ng/g. HCHs and DDTs in the surface water were both lower than the limited value defined by Environmental Quality Standards for Surface Water in China, while the surface sediments in the Mengjin wetland pose a bit high risk comparing with ERL and ERM value of risk evaluation. Distribution characteristics of OCPs components showed that HCHs usually had higher residue levels in surface water, while sediment was the fate of DDTs in the transfer process of materials from water to sediment. OCPs content in the surface water and sediments both decreased in the order of high water period > level water period > low water period. OCPs in the low water seasons were mainly the early residue, but OCPs in the high seasons had some new input in near term in the surface water and sediments. The results suggested that non-point source was one of the important sources of OCPs entering Mengjin wetland.

Key words organochlorine pesticides (OCPs); surface water; surface sediments; distribution characteristics; gas chromatography

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 属于持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 中的一类. 这类物质可以长期存在于自然环境 (如沉积物、土壤和水体) 中, 并可以通过食物链传递进入人体, 对人类健康造成危害. 有机氯农药在历史上作为农业杀虫剂被广泛大量使用. 虽然我国从 1983 年起已禁止生产和使用一些有机氯农药, 但由于其在环境中的持久性、生物富集趋势、对生态系统和人类健康产生长期的逆向效应而受到持续的关注^[1~3]. 随着土地大规模开发利用, 原有农药残留随雨水冲刷、大气沉降进入水体. 大部分经物理化学作

用进入水体沉积物或富集于生物体中, 而生物体死亡后也进入沉积环境. 有机氯农药不仅在沉积物中降解缓慢, 而且通过水体和底栖生物的摄取和生物富集放大, 进入食物链, 最终影响人类健康^[4,5]. 滨河湿地是河流生态系统与陆地生态系统进行物质、能量、信息交换的一个重要过渡带, 具有调节气候、涵养水源、均化洪水、促淤造陆、净化环境和维护区域

收稿日期: 2008-07-15; 修订日期: 2008-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30570276, 40701160); 河南理工大学研究生学位论文创新基金项目 (07-16)

作者简介: 肖春艳 (1980 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态学. E-mail: xiaochunyan@hpu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhaotq@hpu.edu.cn

生态平衡等重要功能^[6,7].因此,开展湿地水体及沉积物中有机氯农药的污染状况的研究具有重要意义.

国外已经在湿地环境中有机氯农药的含量与分布、源解析、迁移转化机制和生态风险评价等方面进行了大量研究^[8~11],而国内的相关研究则主要集中在一些重要的河流和海域水体及沉积物中有机氯农药的含量和分布特征^[12~16]以及应用各组间含量的关系分析有机氯农药的来源^[17],对受人类活动强烈影响的湿地中有机氯农药赋存特征的研究尚不多见.国内对于湿地生态系统的研究,目前则主要集中在氮、磷^[18,19]、重金属^[20,21]、有机碳^[22]和多环芳烃^[23]等方面,而针对有机氯农药污染的研究鲜见报道.黄河湿地孟津段近年来大力发展旅游业,滩区开发成万亩荷塘和万亩鲤鱼养殖基地.一方面由于土地的大规模开发利用,使原有的农药残留随雨水冲刷、大气沉降进入荷塘和鱼塘;另一方面,荷塘和鱼塘施加底肥、鱼的病害防治等人为引入了污染源.本研究选择孟津湿地滩区水体及沉积物为对象,对其中有机氯农药的分布特征进行分析,并根据其组分分布特征对其来源进行了探讨.本研究结果对黄河滩区典型持久性有机污染物的污染控制以及河流水质保护具有重要的现实意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况及样品采集

孟津黄河湿地国家级自然保护区,位于河南省洛阳市北部孟津县黄河上.随着小浪底水库的建成,滩区由季节性淹没转变为永久性旱地.近年来,随着大规模的农业开发,滩区以荷塘和鱼塘为主,河岸边和路口有少量农田,主要种植小麦、大豆等.农药及化肥以啶虫脒、阿维菌素及复合肥、磷肥、尿素为主.居民生活污水均集中排放,无工业污染点源.本研究区为河滩湿地开发的荷塘和鱼塘,采样点分布如图1所示.

分别于2007年3月(枯水期)、6月(丰水期)和9月(平水期)采集水样以及沉积物样品.采样点分布见图1(A1~A3鱼塘、B1~B5荷塘).水样为15~30 cm的表层水,用聚乙烯桶采集;沉积物用抓斗式采泥器采集.样品采集后即放入冷藏室保存,以备后处理和分析.

1.2 样品处理

水样:取2 000 mL水样于杯式过滤器中经0.45 μm 滤膜真空过滤待用.先用10 mL丙酮活化SPE小

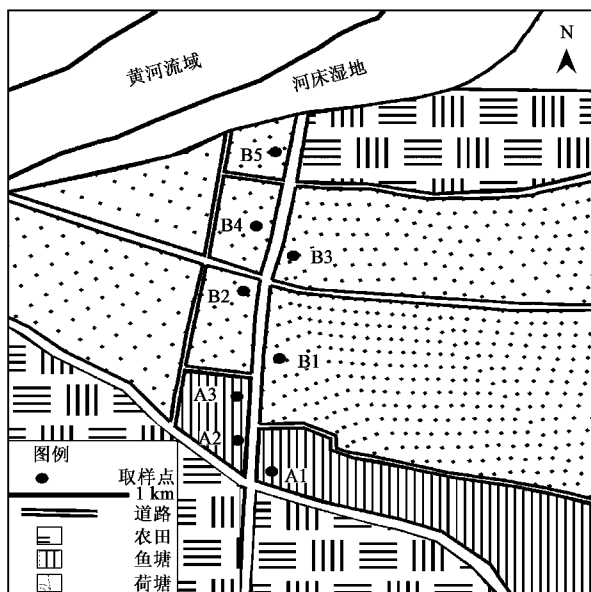


图1 采样点分布示意

Fig.1 Illustration of sampling distribution

柱,再用10 mL纯水平衡.上样2 000 mL,使水样连续通过,调节真空度控制流速为15~20 mL/min左右.水样全部抽完后用5 mL纯水洗涤样品瓶,然后在真空下继续抽气干燥30 min.最后用5 mL正己烷洗脱SPE小柱,收集洗脱液,经无水硫酸钠去水,用高纯氮气吹扫浓缩至近干,用正己烷定容至0.5 mL,加入内标五氯硝基苯,进行GC分析.

沉积物:样品冷冻干燥后,研磨过80目筛.准确称取25 g土壤样品,加入内标物五氯硝基苯,置于索氏提取器中,加入120 mL二氯甲烷,萃取48 h.萃取后将提取液置于旋转蒸发器上进行浓缩至1 mL左右,然后过层析柱(无水硫酸钠、氧化铝和硅镁酸盐各10 g,活化)分离净化,用60 mL正己烷淋洗,淋洗液先用旋转蒸发器浓缩,然后用氮气吹至近干,再用正己烷定容至0.5 mL,最后进行GC分析.

1.3 测定方法

GC-ECD分析:安捷伦气相色谱仪(Agilent6890),Ni⁶³电子捕获检测器(GC- μ ECD).色谱柱为HP-5色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 25 μm).程序升温:初始温度为150 $^{\circ}\text{C}$,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至270 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min.进样口为无分流模式,温度为250 $^{\circ}\text{C}$,吹扫流速为15 mL/min,吹扫时间为0.5 min.检测器温度为300 $^{\circ}\text{C}$.进样量为1 μL .每个采样点做3个平行,检验溶剂空白,用完全相同的提取~净化步骤测试程序空白.实验过程中用指示物的回收率来监测和评价实验质量.随机抽取30%样品,

在样品进行处理前加入四氯间二甲苯作为回收率指示物,以 2000 mL 水样计算的方法检出下限范围为 0.01 ~ 0.1 ng/L,回收率为 86% ~ 102% 之间;以 25 g 土壤样品计算的方法检出下限范围为 0.01 ~ 0.3 ng/g,回收率在 73% ~ 97% 之间。

GC-MS 分析:安捷伦气相色谱 ~ 质谱仪 (Agilent6890-5975)。色谱 ~ 质谱接口温度为 250 ℃,离子源温度为 230 ℃,离子化方式:EI;电子能量:70 eV,溶剂延迟时间:3 min,全扫描定性,质量范围 40 ~ 500 u,选择离子定量。利用有机氯农药混合标样 6 次平行分析的平均保留时间结合 GC-MS 确证进行定性分析。

有机氯农药标准溶液含 20 种有机氯农药,包括 HCHs(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH) DDTs(4,4'-DDT、4,4'-DDE、4,4'-DDD) 艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、 α -氯丹、 γ -氯丹、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、七氯、环氧七氯和甲氧滴滴滴,购自美国 Supelco 公司,采用农残级甲苯配制成

40 mg/L 的贮备液,再用丙酮稀释成 0.5、0.2、0.1、0.05 mg/L 系列浓度的工作溶液,贮存在冰箱内保存。实验所用试剂未加说明时均为分析纯。试验用水为 Milipore 超纯水。

2 结果与分析

2.1 表层水体中的有机氯农药含量

对表层水体中 20 种有机氯农药组分进行了分析(结果见表 1)。从检测结果来看,在黄河湿地孟津段水体中能够检测到的有机氯农药为: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、4,4'-DDT、七氯和艾氏剂。有机氯农药的含量范围为 Nd ~ 12.21 ng/L。7 种有机氯农药在水样中的检出率有很大的差异,检出率较高的组分有 β -HCH、 α -HCH、4,4'-DDT,这 3 种组分在水体中的检出率分别为 62.5%、50% 和 37.5%,而 γ -HCH、七氯、 δ -HCH 和艾氏剂分别只有 25%、12.5%、4.2% 和 4.2%。研究区表层水体(鱼塘与荷塘)中,丰水期总有机氯农药的含量范围分别为 5.11 ~ 10.71

表 1 研究区表层水体中有机氯农药含量¹⁾/ng·L⁻¹

Table 1 Concentration of organochlorine pesticides in surface water/ng·L⁻¹

污染物	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5
α -HCH	Nd ~ 2.82	Nd ~ 1.99	Nd ~ 1.28	Nd ~ 1.51	Nd ~ 1.41	Nd ~ 1.88	Nd ~ 3.39	Nd ~ 1.80
β -HCH	Nd ~ 4.46	Nd ~ 2.61	Nd ~ 1.42	Nd ~ 1.30	Nd ~ 1.21	Nd ~ 1.52	Nd ~ 2.38	Nd ~ 1.59
γ -HCH	Nd ~ 2.99	Nd	Nd	Nd ~ 1.68	Nd	Nd ~ 2.16	Nd ~ 2.12	Nd ~ 2.41
δ -HCH	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd ~ 3.68
七氯	Nd	Nd ~ 2.86	Nd	Nd	Nd	Nd ~ 1.85	Nd	Nd ~ 2.92
艾氏剂	Nd	Nd	Nd	Nd ~ 1.57	Nd	Nd	Nd	Nd
4,4'-DDT	Nd ~ 1.94	Nd ~ 3.02	Nd	Nd ~ 1.96	Nd ~ 2.49	Nd ~ 3.00	Nd ~ 1.68	Nd ~ 1.99
$\sum$ OCPs	Nd ~ 12.21	Nd ~ 7.62	Nd ~ 2.7	Nd ~ 8.02	Nd ~ 5.11	Nd ~ 9.83	Nd ~ 6.75	Nd ~ 10.71

1) Nd 未检出或低于检出限,下同

ng/L 和 2.7 ~ 12.21 ng/L;平水期总有机氯农药的含量范围分别为 Nd ~ 5.77 ng/L 和 Nd ~ 3.7 ng/L;枯水期总有机氯农药的含量范围分别为 Nd ~ 4.83 ng/L 和 Nd ~ 5.24 ng/L。水体中有机氯农药含量的季节性变化较明显,从高到低依次为:丰水期 > 平水期 > 枯水期。孟津湿地滩区主要为农业区,在径流量较大的丰水期,水流对土壤的侵蚀作用加强,土壤中残留的有机氯农药随农田地表径流进入水体。这可能是丰水期表层水体中有机氯农药含量升高的重要原因,说明孟津湿地表层水体有机氯农药来源具有面源污染特征。

2.2 表层沉积物中的有机氯农药含量

研究区表层沉积物中有机氯农药含量如表 2 所示。在黄河湿地孟津段表层沉积物中只有 4,4'-DDE 和 4,4'-DDT 这 2 种组分被检出,其他组分均未检出,

DDTs 检出率为 50% ~ 75%。有机氯农药的含量范围为 Nd ~ 64.58 ng/g。研究区表层沉积物(鱼塘与荷塘)中,丰水期 $\sum$ DDTs 的含量范围分别为 Nd ~ 64.58 ng/g 和 Nd ~ 30.75 ng/g;平水期 $\sum$ DDTs 的含量范围分别为 7.21 ~ 19.41 ng/g 和 Nd ~ 24.17 ng/g;枯水期 $\sum$ DDTs 的含量范围分别为 Nd ~ 40.43 ng/g 和 Nd ~ 7.29 ng/g。大部分采样点中 $\sum$ DDTs 含量:丰水期 > 平水期 > 枯水期。这表明研究区沉积物中有机氯农药含量具有明显的季节性,与水体分布特征相似。

3 讨论

3.1 表层水体中有机氯农药分布特征

3.1.1 表层水体中有机氯农药含量分布特征

表 2 研究区表层沉积物中有机氯农药含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Concentration of organochlorine pesticides in surface sediments/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

污染物	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5
4'-DDE	Nd ~ 7.29	Nd	Nd	Nd	Nd ~ 26.89	Nd ~ 40.43	Nd	Nd
4'-DDT	Nd	Nd	Nd ~ 30.75	Nd ~ 11.83	Nd ~ 17.19	Nd ~ 64.58	Nd ~ 27.66	Nd ~ 59.43
$\sum$ OCPs	Nd ~ 7.29	Nd	Nd ~ 30.75	Nd ~ 11.83	Nd ~ 26.89	Nd ~ 64.58	Nd ~ 27.66	Nd ~ 59.43

HCHs 和 DDTs 是有机氯农药的典型代表性污染物,美国、日本和中国等国家都将其列入优先监测污染物黑名单^[24],研究区表层水体中,检出物质以 HCHs 和 DDTs 为主,七氯和艾氏剂均为个别点位有检出.表层水体中有机氯农药含量分布特征见图 2 所示.从中可以看出,表层水体中有机氯农药的分布呈非均一性.荷塘表层水体中有机氯农药检出率在各个时期均高于鱼塘,但 A1 采样点(鱼塘)在平水期时有机氯农药含量明显偏高.A1 采样点附近是大片的水稻田,分析认为农田地表径流及土壤流失带来的有机氯农药输入是造成 A1 采样点有机氯农药含量相对较高的重要原因.

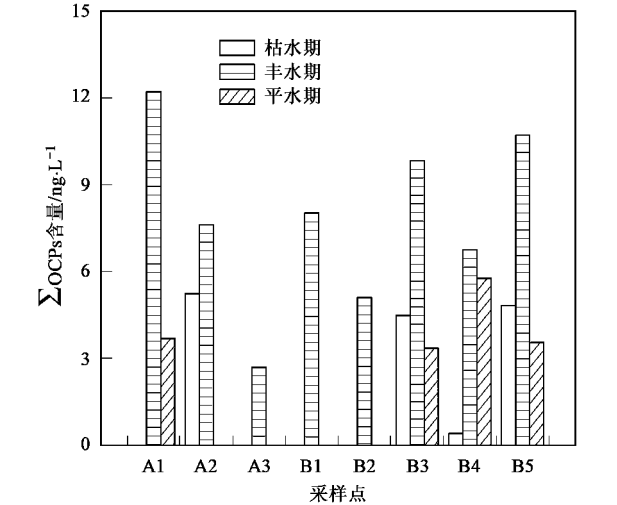


图 2 研究区表层水体中有机氯农药分布特征
Fig.2 Distribution of OCPs in the surface water

研究区表层水体中 HCHs 和 DDTs 的含量分布特征如图 3 所示.从中可知,表层水体中,各采样点水体中 HCHs 浓度均高于 DDTs.这主要是因为 HCHs 在水中的溶解度要远远大于 DDTs,而辛醇-水分配系数(K_{ow})、沉积物-水分配系数(K_{oc})也均高于 DDTs,因此 HCHs 较 DDTs 更易向水体中迁移.国内的相关研究也表明了这一结论^[15].我国历史上 HCHs 的生产和使用量远远大于 DDTs,这也可能是造成 HCHs 的水体污染较 DDTs 严重的原因.研究区表层水体中有机氯农药的残留总量主要来源于

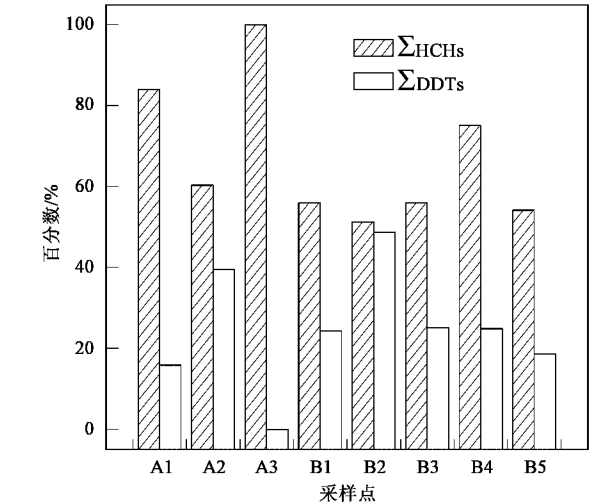


图 3 研究区表层水体中 HCHs 和 DDTs 分布特征
Fig.3 Distribution of $\sum$ HCHs and $\sum$ DDTs in surface water

HCHs, DDTs 及其他有机氯农药的贡献很小.

本研究区域 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量分析结果与国内外其它区域结果的对比如表 3.从中可知,与国内外其它地区水体中相比较,研究区表层水体中 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量相对较低.与地表水环境质量标准限值 $\sum$ DDTs 含量为 0.001 mg/L 、 $\sum$ HCHs 含量为 0.005 mg/L (GHZB1-1999)^[25]相比,研究区表层水体中 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量均未超标.

3.1.2 表层水体中有机氯农药的组成特征

研究区表层水体中 HCHs 的组成特征如图 4 所示.从中可知,HCHs 各同分异构体在 8 个采样点中浓度分布不同,同一采样点 HCHs 各同分异构体的组成季节性变化较大.研究区表层水体中,枯水期以 β -HCH 检出为主;丰水期以 α -HCH 和 β -HCH 为主体成分, γ -HCH 在荷塘中的检出率(80%)高于鱼塘(33%),而平水期只有 α -HCH 和 β -HCH 被检出.

HCHs 农药作为一种残留于环境中的主要有机氯农药,主要来源于工业纯六氯环己烷(HCH)和作为杀虫剂的林丹.工业品 HCH 中 α -HCH、 β -HCH、

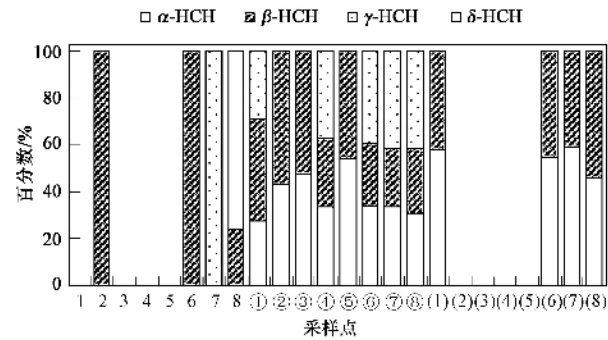
表 3 不同地区表层水体中 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量¹⁾/ng·L⁻¹

Table 3 Comparison of the concentration of $\sum$ HCHs and $\sum$ DDTs in surface water from different area/ng·L⁻¹

水体来源	$\sum$ HCHs	$\sum$ DDTs	文献
Mumbai 海, 印度	0.16 ~ 15.9(5.42)	3.01 ~ 33.2(12.45)	[26]
Selangor 河, 马来群岛	10.1 ~ 90.3	29.3 ~ 147.0	[11]
Kucuk Menderes 河, 土耳其	187 ~ 337	72 ~ 120	[27]
黄浦江	42.13 ~ 75.4(55.37)	3.83 ~ 20.9(11.97)	[28]
苏州河	17 ~ 9(43)	17 ~ 9(75)	[13]
珠江干流	5.83 ~ 99.7	0.523 ~ 9.53	[17]
九龙江口	0.58 ~ 35(71.8)	0.16 ~ 63.2(12.8)	[12]
闽江口	52 ~ 51(206)	46.1 ~ 23(142)	[29]
海河	300 ~ 1 07(660)	9 ~ 15(76)	[16]
淮河	1.11 ~ 7.55	4.45 ~ 78.87	[30]
本研究区	Nd ~ 10.27	Nd ~ 3.02	本研究

1) 括号内数字为平均值

γ -HCH、 δ -HCH 等异构体分别占总量的 65% ~ 70%、5% ~ 6%、12% ~ 14% 和 6%^[31-32];而林丹中 γ -HCH 含量达 99% 以上.对于新的工业品 HCH, α/γ 比值在 4.6 ~ 5.8 之间;对于林丹, α/γ 比值约为 0. HCHs 各同分异构体在水体中的稳定性不同.已有研究表明, β -HCH 是环境中最稳定和最难降解的 HCH 异构体,其他异构体在环境中长期存在地情况下会转型成 β -HCH^[33-34].本研究中,除枯水期 B4 采样点 (7) 只检出 γ -HCH 外,其余采样点 β -HCH/ $\sum$ HCHs 比值范围在 0.24 ~ 1 之间,说明研究区水体中 HCHs 主要源于有机氯农药长期降解后的蓄积残留.而丰水期大部分采样点 α/γ 比值接近 1,表明这一时期可能有林丹的近期输入或附近有林丹的使用,输入途径可能是地表径流的带入.



(1 ~ 8 为枯水期 A1 ~ B5 点; ① ~ ⑧ 为丰水期 A1 ~ B5 点;
(1) ~ (8) 为平水期 A1 ~ B5 点)

图 4 研究区表层水体中 HCHs 的组成特征

Fig.4 Composition of the HCHs in surface water

研究区表层水体中,DDTs 只检出 4,4-DDT.已有的研究表明,DDT 在厌氧条件下通过微生物降解还原脱氯转化为 DDD,在好氧条件下则转化为

DDE^[24].因而,如持续存在 DDT 输入,DDT 在 DDTs 中的相对含量就会保持在较高水平;反之,则根据条件的不同,DDT 的相对含量就会不断降低,而其相应的降解产物含量就会不断升高.依此可以推断研究区有明显的 DDT 输入,可能存在使用三氯杀螨醇带入 DDTs 的情况.

3.2 表层沉积物中有机氯农药分布特征

研究区表层沉积物中有机氯农药分布特征如图 5 所示.从中可知,表层沉积物中,在枯水期仅检出 4,4-DDE;在平水期和丰水期仅检出 4,4-DDT.此外,在沉积物中没有检出 HCHs 及其他有机氯农药. HCHs 未检出可能与其物化性质有关,与 DDTs 相比, HCHs 具有更好的水溶性和更高的蒸气压,从而导致 HCHs 更多地分散到大气和水体中,使得沉积物中的浓度低^[35].研究区表层沉积物中 DDTs 组分分布特征表明,在枯水期 DDTs 的污染主要源于残留在土壤中的农药及其风化土壤通过地表径流等进入水体所致,且 DDT 以好氧降解为主;而平水期和丰水期则可能存在使用三氯杀螨醇带入 DDTs 的情况.由此说明沉积物中有机氯农药的来源具有面源污染特征,与水体相似.

与其它地区相比,研究区荷塘沉积物中 $\sum$ DDTs 的污染水平同 Singapore Coast^[36]相当;明显高于黄河下游^[37];但低于 Kolleru Lake Wetland^[38]和珠江三角洲地区^[39]的污染水平.目前我国还没有关于沉积物中有机污染物质的环境质量标准. Long 等^[40]提出利用 ERI(生物效应几率 < 10%)和 ERM(生物效应几率 > 50%)来表征沉积物中有机污染物的潜在生物效应.应用此标准对孟津湿地表层沉积物中有机氯农药进行风险评价,结果如表 4 所示.从

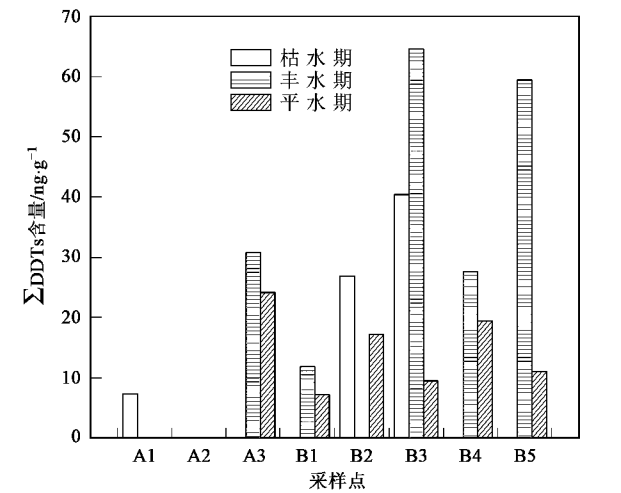


图 5 研究区表层沉积物中 DDTs 分布特征
Fig.5 Distribution of DDTs in surface sediments

中可知,样品中 DDE、DDD 含量基本上都低于 ERL 值,但所有检出的 DDT 含量均大于 ERM 值, $\sum$ DDTs 大部分处于 ERL 和 ERM 之间.因此,从总体上看,研究区表层沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险.

4 结论

(1) 研究区表层水体中 $\sum$ HCHs 和 $\sum$ DDTs 含量均未超过地表水环境质量标准,但表层沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险.

(2) 研究区表层水体中,有机氯农药残留总量主要来源于 HCHs,而表层沉积物中有机氯农药残留为 DDTs.可以认为,有机氯农药各组分在湿地水体-沉积物的迁移过程中,HCHs 在水体中含有较高的比

表 4 研究区表层沉积物中有机氯农药的生态风险评价
Table 4 Ecological risk of OCPs in surface sediments

化合物	ERL/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	ERM/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	本研究/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	< ERL/%	ERL ~ ERM/%	> ERM/%
DDE	2.2	27	Nd ~ 40.43	88	4	8
DDD	2	20	Nd	100	0	0
DDT	1	7	Nd ~ 64.58	21	0	79
$\sum$ DDTs	3	46.1	Nd ~ 64.58	42	54	4

例,沉积物则是 DDTs 的最终归宿.

(3) 研究区表层水体及沉积物中有机氯农药含量及分布特征季节性变化明显,从高到低依次为:丰水期>平水期>枯水期,研究结果总体表明研究区水体及沉积物中有机氯农药的来源具有面源污染特征.

(4) 有机氯农药组分分布特征表明,研究区表层水体中 HCH 各异构体主要转化为 β -HCH、DDT 未发生降解,表层沉积物中,平水期和丰水期 DDT 未发生降解,而枯水期则以 DDT 好氧降解为主.

参考文献:

[1] Helaleh M I H , Al-Omair A , Ahmed H , *et al.* Quantitative determination of organo chlorine pesticides in sewage sludges using soxtec , soxhlet and pressurized liquid extractions and ion trap mass-mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2005 , **382** : 1127-1134 .
[2] Gustin J L . Safety of chlorine production and chlorination processes [J]. *Chemical Health and Safety* , 2005 , **12** :5-16 .
[3] Cheng D X , Yang Z Z , Wang X T , *et al.* Organochlorine Pesticides in Tissues of Catfish (*Silurus asotus*) from Guanting Reservoir , People 's Republic of China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol* , 2006 , **76** :766-773 .

[4] Hendy E , Peake B M . Organochlorine pesticides in a dated sedimentcore from Mapua , Waimea Inlet , New Zealand [J]. *Mar Pollut Bull* , 1996 , **32** :751-754 .
[5] Smith A G , Gangolli S D . Organochlorine chemicals in sea food occurrence and health concern [J]. *Food Chem Toxicol* , 2002 , **40** (6) :767-769 .
[6] Robertson A I , Bacon P , Heagney G . The responses of floodplain primary production to flood frequency and timing [J]. *Appl Ecol* , 2001 , **38** :126-136 .
[7] Ward J V , Maland F , Tockner K . Landscape ecology integrates pattern and process in river corridors [A]. In : Jon A W , Michael M R , eds . *Issues in Landscape Ecology* [C]. International Association for Landscape Ecology Fifth World Congress , Snowmass Village , Colorado , USA , 1999 . 97-102 .
[8] Andrea B , Santosh K S , Mousumi C , *et al.* Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment cores of Sundarban mangrove wetland , northeastern part of Bay of Bengal (India) [J]. *Mar Pollut Bull* , 2007 , **54** (8) :1220-1229 .
[9] Adrian C , Adriana G , Orieta H , *et al.* Levels and distribution of organochlorine pesticides , polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta , Romania [J]. *Environ Pollut* , 2006 , **140** (1) :136-149 .
[10] Mafalda S , António J A , Nogueira *et al.* The use of *Chironomus riparius* larvae to assess effects of pesticides from rice fields in

adjacent freshwater ecosystems[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2006, **67** (2): 218-226.

[11] Leong K H, Benjamin Tan L L, Mustafa A M. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**: 1153-1159.

[12] 张祖麟,陈伟琪,哈里德,等. 九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归因[J]. *环境科学*, 2001, **22**(3): 88-92.

[13] 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和归因[J]. *中国环境科学*, 2005, **25**(1): 124-128.

[14] 黄宏,肖乾芬,王连生. 淮河沉积物中有机氯农药的残留与风险评价[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(1): 41-45.

[15] 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.

[16] 王泰,张祖麟,黄俊,等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 730-735.

[17] 杨清书,麦碧娴,傅家谟,等. 珠江干流河口水体有机氯农药的研究[J]. *中国环境科学*, 2005, **25**(6): 47-51.

[18] 彭佩钦,张文菊,童成立,等. 洞庭湖湿地土壤碳、氮、磷及其与土壤物理性状的关系[J]. *应用生态学报*, 2005, **16**(10): 1872-1878.

[19] 郭跃东,何岩,邓伟,等. 扎龙河滨湿地对地表径流氮磷污染物的净化作用[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 49-55.

[20] 弓晓峰,黄志中,张静,等. 鄱阳湖湿地土壤中 Cu Zn Pb Cd 的形态研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(2): 388-392.

[21] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G. Heavy metals in an impacted wetland system: A typical case from southwestern China[J]. *Sci Total Environ*, 2007, **387**: 257-268.

[22] 张文菊,彭佩钦,童成立,等. 洞庭湖湿地有机碳垂直分布与组成特征[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 56-60.

[23] 刘建华,祁士华,张干,等. 拉萨市拉鲁湿地多环芳烃污染及其来源[J]. *物探与化探*, 2003, **27**(6): 490-492.

[24] 孙剑辉,王国良,张干,等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1332-1337.

[25] GHZBI-1999, 中华人民共和国国家标准地表水环境质量标准[S].

[26] Pandit G G, Sahu S K, Sadasivan S. Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India[J]. *J Environ Monit*, 2002, **4**: 431-434.

[27] Turgut C. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Kucuk Menders River in Turkey, 2000-2003[J]. *Environ Intem*, 2003, **29**: 29-32.

[28] 夏凡,胡雄星,韩中豪,等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(2): 11-15.

[29] 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.

[30] 郁亚娟,黄宏,王斌,等. 淮河(江苏段)水体有机氯农药的污染水平[J]. *环境化学*, 2004, **23**(5): 568-572.

[31] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea[J]. *Environnental Pollution*, 2001, **114**: 207-213.

[32] 吕建霞,王亚韩,张庆华,等. 天津大沽排污河口沉积物多溴联苯醚、有机氯农药和重金属的污染趋势[J]. *科学通报*, 2007, **52**(3): 277-282.

[33] Rekha P N, Ambujam N K, Krishnani K K, et al. Groundwater quality in paper mill effluent irrigated area with special reference to organochlorine residues and heavy metals[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2004, **72**: 312-318.

[34] 赵炳梓,张佳宝,朱安宁,等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六和滴滴涕的残留量研究Ⅱ. 空间分布及垂直分布特征[J]. *土壤学报*, 2005, **42**(6): 916-922.

[35] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Fates influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(24): 4373-4378.

[36] Wurl O, Obbard J P. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**: 925-933.

[37] 孙剑辉,王国良,张干,等. 黄河表层沉积物中有机氯农药的相关性分析与风险评价[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(2): 342-348.

[38] Amaraneni S R. Distribution of pesticides, PAHs and heavy metals in prawn ponds near Kolleru lake wetland, India[J]. *Environ Int*, 2006, **32**: 294-302.

[39] 康跃惠,盛国英,傅家谟,等. 珠江澳门河口沉积物柱样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 81-85.

[40] Long E R, MacDonald D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems[J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 1998, **4**(5): 1019-1039.