

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12

第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪稚 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫻, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)	

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价

叶凯¹, 孙玉川^{1,2*}, 贾亚男¹, 朱琳跃¹, 徐昕¹

(1. 西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用气相色谱-微池电子捕获检测器(GC- μ ECD)测定南山老龙洞岩溶地下水水体中有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)残留量,并探究了OCPs和PCBs的浓度、分布和来源等残留特征.结果表明,OCPs总浓度范围为34.8~623.2 ng·L⁻¹,均值为215.6 ng·L⁻¹,其中,HCHs、DDTs和其它类OCPs总浓度范围分别为8.2~23.6、4.5~363.7和22.2~235.9 ng·L⁻¹,均值分别为15.9、104.5和95.3 ng·L⁻¹;PCBs总浓度范围为6.0~40.7 ng·L⁻¹,均值为16.8 ng·L⁻¹.总体而言,OCPs和PCBs污染处于中上水平;多重比较结果显示部分OCPs和PCBs平均浓度具有统计学意义上的显著差异.研究区各采样点水体中污染水平差异较大,但OCPs和PCBs的季节分布相对均匀.源解析表明,HCHs源于周围环境中林丹的输入;DDTs源于近期工业DDT的非法使用;其它类OCPs源于大气沉降和农业活动输入;PCBs来源既有历史残留,又有企业排污活动;Pearson相关分析表明部分有机卤素污染物具有同源性,或有类似的来源和分解机制.结合健康风险评价模型,研究区饮用水不会对人体健康产生明显危害,但儿童对污染物的敏感性高于成人.

关键词: 有机氯农药(OCPs);多氯联苯(PCBs);残留特征;健康风险评价;岩溶地下水水体

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5448-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202005107

Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater

YE Kai¹, SUN Yu-chuan^{1,2*}, JIA Ya-nan¹, ZHU Lin-yue¹, XU Xin¹

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources/Guangxi Zhuang Autonomous Region, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Residual levels of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in karst groundwater in Nanshan Laolongdong were measured using a gas chromatograph equipped with a micro-⁶³Ni electron capture detector to determine the residual characteristics including concentration, distribution, and source of OCPs and PCBs. Results revealed that the total concentration range of OCPs was 34.8–623.2 ng·L⁻¹, and the mean value was 215.6 ng·L⁻¹, among which the total concentration ranges of HCHs, DDTs, and other OCPs were 8.2–23.6, 4.5–363.7, and 22.2–235.9 ng·L⁻¹, respectively, and the mean values were 15.9, 104.5, and 95.3 ng·L⁻¹; the total concentration range of PCBs was 6.0–40.7 ng·L⁻¹, and the mean value was 16.8 ng·L⁻¹. Overall, the pollution of OCPs and PCBs was above average; the results of multiple comparisons revealed that statistically significant differences occurred in the concentration of some OCPs and PCBs. The pollution levels in the water of each sampling point in the study area were quite different; however, the seasonal distribution of OCPs and PCBs was relatively uniform. Source analyses revealed that HCHs' source was the input of lindane in the surrounding environment, DDTs recently originated from illegal use of industrial DDT, other OCPs originated from atmospheric deposition and agricultural input, and PCBs' sources included both historical remains and enterprise production processes. The results of Pearson correlation analyses revealed that some organo-halogen pollutants were homologous or had similar sources and decomposition mechanisms. According to health risk assessment model, drinking water in the study area would not cause obvious harm to human health, but children were more sensitive to pollutants than adults.

Key words: organochlorine pesticides (OCPs); polychlorinated biphenyls (PCBs); residual characteristics; health risk assessment; karst groundwater

20世纪60年代末,滥用农药导致大量鸟类死亡,这给有机化学品的安全使用敲响了警钟.有机污染物中分布最广、种类最多、危害最大的是有机卤素污染物.有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)和多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)作为最具代表性的持久性有机卤素污染物,因具有难降解性、生物积累性和致癌性而备受关

注^[1,2]. OCPs包括六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和多种其它类OCPs,在治虫领域具有成本低、效益

收稿日期: 2020-05-11; 修订日期: 2020-06-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2019B067); 广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题项目(KDL & Guangxi 202012)

作者简介: 叶凯(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为岩溶环境, E-mail: 1303381610@qq.com

* 通信作者, E-mail: sunyc@swu.edu.cn

高、应用广等特点.我国 OCPs 使用始于 20 世纪 50 年代,在 70 年代达到高峰,于 1983 年禁止使用,因其难降解和农业活动的非法使用,至今环境中仍有大量 OCPs 检出^[3,4].PCBs 异构体可达 209 种^[5],因具有化学惰性、抗热性和高介电常数而广泛用于化工、电力和印刷等领域.20 世纪 70 年代起,大多数国家和地区都已禁止生产使用 PCBs,但研究表明 PCBs 仍广泛存在于环境中^[6,7].有毒有害污染物常汇于水中,对人体健康和生态安全造成严重威胁,故研究水体中 OCPs 和 PCBs 残留特征具有重要意义^[8,9].

岩溶含水层赋存的地下水为全球约 25% 的人口提供饮用水^[10].在高度脆弱的水文地质背景下,岩溶系统具有较高的水力传导性和物质能量交换性能,相较于非岩溶区,岩溶地下水存在更高的被污染风险^[11].对于岩溶区的居民,饮用水是很重要的暴露途径,对儿童的伤害尤为明显^[12,13].目前,国内 OCPs 和 PCBs 研究主要集中在非岩溶

区^[14,15].前人对老龙洞地下河流域土壤中 OCPs 污染水平展开过相关研究^[16].因此,本文研究老龙洞地下水水体中 OCPs 和 PCBs 的浓度、分布特征和来源,并进行初步健康风险评价,有助于科学地了解岩溶地下水水体中 OCPs 和 PCBs 的环境污染状况.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南山老龙洞地下河流域(106°37′30″E, 29°32′30″N)位于重庆市南岸区和巴南区(图 1).研究区气候特点为雨热同期,年均温 18.5℃,年降雨量 1082 mm,雨季为 4~10 月;地貌类型为背斜低山,轴部地层为三叠系下统嘉陵江组(T_{1j})碳酸盐岩,两翼为三叠系中统雷口坡组(T_{2l})碳酸盐岩和三叠系上统须家河组(T_{3xj})砂岩地层.由于碳酸盐岩易被溶蚀,故流域内常见岩溶洼地、岩溶裂隙、落水洞和表层岩溶泉.

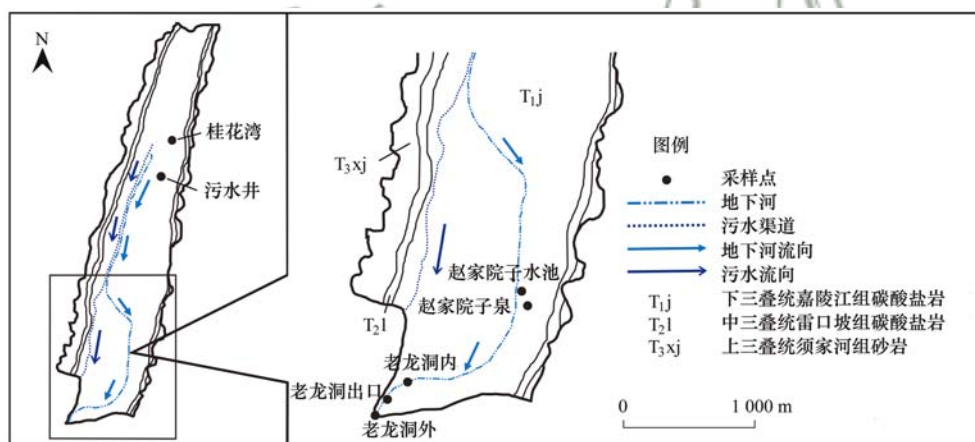


图 1 研究区概况和水样采集位置

Fig. 1 Study area overview and collection location of water samples

1.2 样品采集

水样采集时间为 2012 年 9 月至 2013 年 9 月,采样点依次为桂花湾、污水井、赵家院子水池、赵家院子泉、老龙洞内、老龙洞出口和老龙洞外(图 1).采集水样时用 1 L 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶,期间不能引入气泡,当水样装满至瓶口上有一弯月面时旋紧瓶盖,然后翻转瓶子检查,如有气泡则重新取样.水样置于便携式冰箱中避光冷藏运输,尽快送至实验室,于 4℃ 条件下冷藏直至分析.

1.3 试剂与材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷和甲醇试剂均为农残级.分析纯无水硫酸钠于 550℃ 的马弗炉中灼烧 8 h,并置于干燥器中冷却备用.脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干,密封干燥备用.

24 种 OCPs 混标(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、六氯苯、七氯、艾氏剂、异艾氏剂、氧化氯丹、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂、甲氧 DDT、灭蚊灵、 α -硫丹、 β -硫丹、顺式氯丹和反式氯丹)及 6 种 PCBs 混标(PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153 和 PCB180)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.两种回收率指示物 TCMX(2,4,5,6-四氯间二甲苯)和 PCB209(十氯联苯)均购自美国 Supelco 公司.

1.4 样品前处理

水样处理采用美国环保署(USEPA)的 EPA525.5 方法.用孔径为 0.45 μ m 的玻璃纤维滤膜过滤 1 L 样品并装入棕色玻璃瓶中,加入回收率指示物(TCMX、PCB209)、5 mL 农残级甲醇,利用

全自动固相萃取仪 (SPE-DEX790) 进行萃取, 提取液用 50 mL 鸡心瓶收集; 经无水硫酸钠干燥后, 在旋转蒸发仪上浓缩至 2 mL, 加入 5 mL 正己烷置换后再浓缩至 1 mL, 浓缩后的样品放入 2 mL 细胞瓶中, 用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL, 加入 5 μ L 内标物, 放入冰箱待测.

1.5 气相色谱仪

根据 USEPA 检测 OCPs 和 PCBs 的标准方法, 采用气相色谱仪, 配微池电子捕获检测器 (Agilent 公司, HP-7890 配⁶³Ni- μ ECD 检测器), 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30.0 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m). 载气为高纯氮气, 流速为 1 mL $\cdot$ min⁻¹, 尾吹气为高纯氮气, 流速为 60 mL $\cdot$ min⁻¹. 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度 320 $^{\circ}$ C. 升温程序为初始温度 50 $^{\circ}$ C, 保持 1 min 后以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 200 $^{\circ}$ C, 然后再以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 的速度升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 15 min 无分流进样, 进样量 1 μ L.

1.6 质量控制与保障

所有样品分析测试均实行三级质量保证和质量控制. 用回收率指示物 (TCMX 和 PCB209) 和空白样控制样品预处理过程, 所有数据均经回收率校正. 实验结果显示样品回收率为 75% ~ 115%, 方法检出限为 0.09 ~ 0.25 ng $\cdot$ L⁻¹.

表 1 部分有机卤素污染物的毒理学参数¹⁾

Table 1 Toxicological parameters of some organo-halogen pollutants

项目	SF/kg $\cdot$ d $\cdot$ mg ⁻¹	RfD/mg $\cdot$ (kg $\cdot$ d) ⁻¹	项目	SF/kg $\cdot$ d $\cdot$ mg ⁻¹	RfD/mg $\cdot$ (kg $\cdot$ d) ⁻¹
α -HCH	6.3	8.0 $\times 10^{-3}$	氯丹	0.35	5.0 $\times 10^{-4}$
β -HCH	1.8	2.0 $\times 10^{-4}$	艾氏剂	17.0	3.0 $\times 10^{-5}$
γ -HCH	1.1	3.0 $\times 10^{-4}$	狄氏剂	16.0	5.0 $\times 10^{-5}$
<i>p,p'</i> -DDE	0.34	3.0 $\times 10^{-4}$	异狄氏剂	—	3.0 $\times 10^{-4}$
<i>p,p'</i> -DDD	0.24	3.0 $\times 10^{-5}$	硫丹	—	6.0 $\times 10^{-3}$
<i>p,p'</i> -DDT	0.34	5.0 $\times 10^{-4}$	PCBs	2.0	2.0 $\times 10^{-5}$
六氯苯	1.6	8.0 $\times 10^{-4}$			

1) “—”表示无相应参数值

2 结果与讨论

2.1 OCPs 和 PCBs 的浓度特征

为了便于分析 OCPs 残留特征, 本研究将 24 种 OCPs 分为 3 类: HCHs 包含 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH; DDTs 包含 *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDD; 其它类 OCPs 包含六氯苯、七氯、艾氏剂、异艾氏剂、氧化氯丹、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂、甲氧 DDT、灭蚊灵、 α -硫丹、 β -硫丹、顺式氯丹和反式氯丹. PCBs 包含 PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153 和 PCB180.

研究区水中 $\sum$ OCP 浓度范围为 34.8 ~ 623.2

1.7 健康风险评价

1.7.1 致癌风险

根据文献[17], 致癌风险(R)计算公式如下:

$$R = CDI \times SF$$

式中, CDI 表示长期平均日摄入量, mg $\cdot$ (kg $\cdot$ d)⁻¹; SF 表示致癌强度系数, kg $\cdot$ d $\cdot$ mg⁻¹.

其中, CDI 计算公式如下:

$$CDI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

式中, C 表示污染物浓度, mg $\cdot$ L⁻¹; IR 表示摄入率, L $\cdot$ d⁻¹ (儿童:1; 成人:2); EF 表示暴露频率, 350 d $\cdot$ a⁻¹; ED 表示暴露时间, a (儿童:6; 成人:70); BW 表示体重, kg (儿童:14; 成人:60); AT 表示寿命, d (儿童:2 190; 成人:25 550).

1.7.2 非致癌风险

危害商数(HQ)用来判断非致癌风险, 计算公式如下:

$$HQ = \frac{CDI}{RfD}$$

式中, RfD 表示化学污染物某种暴露途径下的参考剂量, mg $\cdot$ (kg $\cdot$ d)⁻¹.

USEPA 给出的估计人类健康风险参数值 SF 和 RfD^[12,17] 如表 1 所示.

ng $\cdot$ L⁻¹, 均值为 215.6 ng $\cdot$ L⁻¹, 其中, $\sum$ HCH、 $\sum$ DDT 和 $\sum_{other}$ OCP 浓度范围分别为 8.2 ~ 23.6、4.5 ~ 363.7 和 22.2 ~ 235.9 ng $\cdot$ L⁻¹, 均值分别为 15.9、104.5 和 95.3 ng $\cdot$ L⁻¹; $\sum$ PCB 浓度范围为 6.0 ~ 40.7 ng $\cdot$ L⁻¹, 均值为 16.8 ng $\cdot$ L⁻¹ (表 2). 与国内外水中 HCHs 和 DDTs 相比^[2,8,18~20], 研究区 HCHs 浓度低于大亚湾和东江源区, 高于 Sarno 河口、大辽河和若尔盖高原; DDTs 浓度低于大亚湾, 高于 Sarno 河口、大辽河、若尔盖高原和东江源区. 与南京固城湖^[3]相比, 研究区七氯偏低, 艾氏剂、环氧七氯、狄氏剂和甲氧 DDT 偏高; 与大连老虎滩^[21]相比, 研究区狄氏剂和 α -硫丹偏低, 六氯苯、七氯、

表 2 水体中 OCPs 和 PCBs 的浓度¹⁾

Table 2 Concentration of OCPs and PCBs in water

项目	范围 /ng·L ⁻¹	均值 /ng·L ⁻¹	均值比例 /%	标准偏差 /ng·L ⁻¹
α-HCH	0.8~3.1	2.3	14.4	1.0
β-HCH	2.9~9.8	5.6	34.9	2.6
γ-HCH	1.6~5.0	3.9	24.5	1.1
δ-HCH	2.9~5.7	4.2	26.2	1.0
o,p'-DDE	N. D. ~1.0	0.2	0.1	0.4
p,p'-DDE	N. D. ~2.6	0.5	0.5	1.0
o,p'-DDD	0.1~8.7	2.4	2.3	2.8
p,p'-DDD	0.5~5.3	2.3	2.2	1.6
o,p'-DDT	0.1~3.2	0.9	0.9	1.1
p,p'-DDT	3.7~342.9	98.1	94.0	153.8
六氯苯	0.8~3.1	2.3	2.4	0.9
七氯	1.6~8.2	4.3	4.6	2.3
艾氏剂	1.7~10.9	6.4	6.7	3.2
异艾氏剂	0.8~5.6	2.8	3.0	1.5
氧化氯丹	0.9~6.8	2.7	2.8	2.0
环氧七氯	0.5~4.1	2.0	2.1	1.3
狄氏剂	0.1~2.0	0.9	0.9	0.8
异狄氏剂	1.7~30.2	13.9	14.6	11.9
甲氧 DDT	9.0~84.1	29.3	30.8	28.0
灭蚁灵	1.6~46.5	17.9	18.8	19.6
α-硫丹	N. D. ~2.1	0.8	0.9	0.8
β-硫丹	1.2~6.1	3.7	3.9	2.0
顺式氯丹	0.2~20.2	3.9	4.0	7.3
反式氯丹	2.1~6.1	4.2	4.4	1.6
∑ HCH	8.2~23.6	15.9	7.4	5.6
∑ DDT	4.5~363.7	104.5	48.5	160.7
∑ _{other} OCP	22.2~235.9	95.3	44.2	83.1
∑ OCP	34.8~623.2	215.6	100.0	249.4
PCB28	0.4~3.3	1.2	7.0	1.1
PCB52	2.9~21.9	8.5	50.7	6.2
PCB101	N. D. ~1.8	0.5	2.7	0.6
PCB138	1.2~5.8	2.5	14.6	1.6
PCB153	N. D. ~2.9	0.8	5.0	1.2
PCB180	1.6~5.4	3.4	20.0	1.4
∑ PCB	6.0~40.7	16.8	100.0	12.1

1) N. D. 表示未检出

表 4 DDTs 平均浓度的多重比较结果¹⁾

Table 4 Multiple comparison results of DDTs' mean concentration							
	均值/ng·L ⁻¹	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
o,p'-DDE	0.2	1					
p,p'-DDE	0.5	-0.4	1				
o,p'-DDD	2.4	-2.3	-1.9	1			
p,p'-DDD	2.3	-2.1	-1.7	0.1	1		
o,p'-DDT	0.9	-0.8	-0.4	1.5	1.4	1	
p,p'-DDT	98.1	-98.0**	-97.6**	-95.7**	-95.9**	-97.2**	1

1) ** 表示平均值差值的显著性水平为 0.01

在其它类 OCPs 中,异狄氏剂平均浓度显著高于六氯苯、异艾氏剂、氧化氯丹、环氧七氯、狄氏剂和 α-硫丹,仅显著低于甲氧 DDT,与其余农药无显著差异;甲氧 DDT 平均浓度显著高于所有农药;而灭蚁灵平均浓度仅与异狄氏剂无显著差异,显著低于甲氧 DDT,显著高于其余所有农药(表 5). 研究区异狄氏剂、甲氧 DDT 和灭蚁灵的浓度显著偏高,推测近

艾氏剂、异艾氏剂、异狄氏剂、甲氧 DDT、灭蚁灵和 β-硫丹偏高. 与国内外水中 PCBs 相比^[2,6,7,15,22],研究区 PCBs 浓度高于 Sarno 河口、喜马拉雅山河网和长江三角洲,低于地中海西北部和密西西比河. 总体而言,研究区水中 OCPs 和 PCBs 污染处于中上水平.

给定显著性水平 $\alpha = 0.05$, 基于最小显著差异法(LSD)的多重比较结果:在 HCHs 中,β-HCH 和 δ-HCH 平均浓度显著高于 α-HCH(表 3),是因为 α-HCH 蒸气压偏高,导致 α-HCH 更易挥发^[23]. β-HCH 浓度最高,因为它是 HCHs 异构体中最不易降解的,且 α-HCH 和 γ-HCH 在一定条件下都可以转化为 β-HCH^[24],在环境中无新的 HCHs 输入时,β-HCH 在 HCHs 异构体中比例应当最大.

表 3 HCHs 平均浓度的多重比较结果¹⁾

Table 3 Multiple comparison results of HCHs' mean concentration					
	均值/ng·L ⁻¹	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH
α-HCH	2.3	1			
β-HCH	5.6	-3.3**	1		
γ-HCH	3.9	-1.6	1.7	1	
δ-HCH	4.2	-1.9*	1.4	-0.3	1

1) * 和 ** 分别表示平均值差值的显著性水平为 0.05 和 0.01

在 DDTs 中, p, p'-DDT 平均浓度显著高于 o, p'-DDT、o, p'-DDE、p, p'-DDE、o, p'-DDD 和 p, p'-DDD(表 4). 由于 DDT 会降解为 DDD 和 DDE^[4,9],当 DDTs 没有新的来源时,环境中 DDT 浓度会逐步降低,而 DDE 和 DDD 浓度逐步升高. 研究区 p, p'-DDT 浓度最高,显示环境中新的 DDTs 来源.

期存在治虫活动,或通过大气沉降输入到水体中. PCBs 污染水平与所在地人口、经济和工业化程度密切相关,经济发达、城市化程度高的区域使用的 PCBs 自然更多^[5]. 研究区 PCBs 污染较严重,是因为距重庆市中心近,家用电器和机动车产生的 PCBs 通过大气传输并沉降于区内;当地汽修店、机械厂、塑胶厂和化工厂产生的 PCBs 在地表径流冲刷下也可

进入地下水. PCB52 作为低氯代 PCBs,其平均浓度显著高于高氯代 PCBs(表 6)的原因可能有:一是中国 PCBs 产品以低氯代 PCBs 为主^[5],且低氯代 PCBs 比高氯代 PCBs 更易挥发和长距离传输,故输入到研究区的低氯代 PCBs 更多;二是相较于高氯代 PCBs, PCB52 水溶性较高,辛醇-水分配系数(K_{ow})和有机碳归一化分配系数(K_{oc})偏低,使得 PCB52 不易被土壤

和沉积物吸附而持续存在于水中^[2];三是沉积物处于厌氧环境时,PCBs 会还原脱氯,使其成为上覆水体中低氯代 PCBs 新的来源^[1]. 结合我国历史上 PCBs 使用情况,水中三氯联苯 PCB28 浓度理论上显著高于四氯联苯 PCB52^[25],但研究发现 PCB52 浓度更高(表 6),可能是目前环境中一次排放或二次搬运的 PCB52 污染源贡献相对更高.

表 5 其它类 OCPs 平均浓度的多重比较结果¹⁾

Table 5 Multiple comparison results of other OCPs' mean concentration															
	均值 /ng·L ⁻¹	六氯苯	七氯	艾氏剂	异艾氏剂	氧化氯丹	环氧七氯	狄氏剂	异狄氏剂	甲氧DDT	灭蚊灵	α -硫丹	β -硫丹	顺式氯丹	反式氯丹
六氯苯	2.3	1													
七氯	4.3	-2.0	1												
艾氏剂	6.4	-4.1	-2.1	1											
异艾氏剂	2.8	-0.5	1.5	3.6	1										
氧化氯丹	2.7	-0.4	1.6	3.7	0.1	1									
环氧七氯	2.0	0.3	2.4	4.4	0.8	0.7	1								
狄氏剂	0.9	1.4	3.4	5.5	1.9	1.8	1.1	1							
异狄氏剂	13.9	-11.6 *	-9.6	-7.5	-11.1 *	-11.2 *	-11.9 *	-13.0 *	1						
甲氧 DDT	29.3	-27.0 **	-25.0 **	-22.9 **	-26.5 **	-26.6 **	-27.3 **	-28.4 **	-15.4 **	1					
灭蚊灵	17.9	-15.6 **	-13.6 *	-11.5 *	-15.1 **	-15.2 **	-16.0 **	-17.0 **	-4.0	11.4 *	1				
α -硫丹	0.8	1.5	3.5	5.6	2.0	1.9	1.2	0.1	13.1 *	28.5 **	17.1 **	1			
β -硫丹	3.7	-1.4	0.6	2.7	-0.9	-1.0	-1.8	-2.8	10.2	25.6 **	14.2 **	-2.9	1		
顺式氯丹	3.9	-1.5	0.5	2.6	-1.0	-1.2	-1.9	-3.0	10.1	25.5 **	14.1 **	-3.0	-0.1	1	
反式氯丹	4.2	-1.9	0.2	2.2	-1.4	-1.5	-2.2	-3.3	9.7	25.2 **	13.8 *	-3.4	-0.4	-0.3	1

1) * 和 ** 分别表示平均值差值的显著性水平为 0.05 和 0.01

表 6 PCBs 平均浓度的多重比较结果¹⁾

Table 6 Multiple comparison results of PCBs' mean concentration							
	均值/ng·L ⁻¹	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180
PCB28	1.2	1					
PCB52	8.5	-7.4 **	1				
PCB101	0.5	0.7	8.1 **	1			
PCB138	2.5	-1.3	6.1 **	-2.0	1		
PCB153	0.8	0.3	7.7 **	-0.4	1.6	1	
PCB180	3.4	-2.2	5.2 **	-2.9	-0.9	-2.5	1

1) ** 表示平均值差值的显著性水平为 0.01

2.2 OCPs 和 PCBs 的分布特征

2.2.1 空间分布

桂花湾、污水井、赵家院子水池和赵家院子泉位于地下河补给区,老龙洞内、老龙洞出口和老龙洞外位于地下河干流区,其中,老龙洞内位于溶洞内部,老龙洞出口位于地下河出口处,老龙洞外位于地下河出露地表后约 100 m 处. HCHs 平均浓度在各点差异不大; DDTs 平均浓度在老龙洞内和老龙洞出口偏高,桂花湾和污水井次之,其余各点偏低; 其它类 OCPs 平均浓度在桂花湾和老龙洞出口偏高,污水井和老龙洞内次之,其余各点偏低; PCBs 平均浓度在污水井最高,其余各点偏低(图 2). 总体而言,研究区各采样点污染水平差异较大,其中,桂花湾、污水井、老龙洞内和老龙洞出口的污染水平相对较高. 桂花湾和污水井污染较严重,可能是土壤中残留的 OCPs 和 PCBs 经地表径流携带进入地下水,而赵

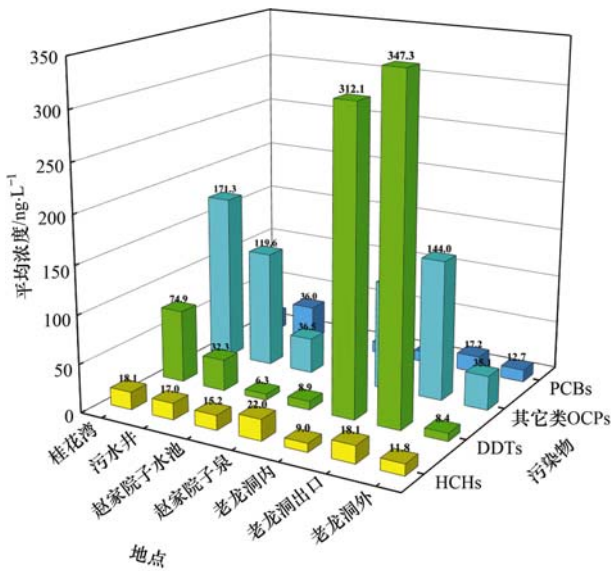


图 2 水体中 OCPs 和 PCBs 的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of OCPs and PCBs in water

家院子水池和赵家院子泉受的影响较小;老龙洞内和老龙洞出口相较于老龙洞外污染更为严重,可能是老龙洞外的水体在出露地表后受气温和光照等外部环境的影响更大,使得 OCPs 和 PCBs 出现不同程度的挥发和降解。

2.2.2 季节分布

有机污染物残留特征与季节密切相关。夏季气温高时 OCPs 易挥发^[26];雨季作为农作物生长期,人工施肥可增加水中农药的来源^[27],降雨也可将大气和植被残留的 OCPs 带入水中^[28],导致雨季 OCPs 浓度高于旱季,但雨水稀释效应又会降低水中 OCPs 浓度^[14]。研究区 HCHs、DDTs、其它类 OCPs 和 PCBs 在雨季和旱季平均浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)分别为 15.5 和 16.5、102.5 和 108.4、87.4 和 110.8、16.9 和

16.0(图 3)。给定显著性水平 $\alpha = 0.05$,单因素方差分析(ANOVA)结果显示研究区 HCHs、DDTs、其它类 OCPs 和 PCBs 在雨季和旱季无显著差异 [$F_{\text{HCHs}}(1, 39) = 0.035, P = 0.852$; $F_{\text{DDTs}}(1, 39) = 0.002, P = 0.962$; $F_{\text{others}}(1, 39) = 0.202, P = 0.655$; $F_{\text{PCBs}}(1, 39) = 0.024, P = 0.878$],原因可能有:一是不同季节污染物来源都相对均匀;二是岩溶介质的多孔结构易储存污染物,使得污染物在进入水体的时间上具有滞后性;三是多种因素综合作用的结果,比如雨季正值作物灌溉期,雨水冲刷及漫灌易引起水土流失,土壤中的 OCPs 和 PCBs 随之进入地下水,导致水中污染物浓度增加,受雨水稀释和高温挥发的影响,又使水中污染物浓度下降,而旱季正好相反。

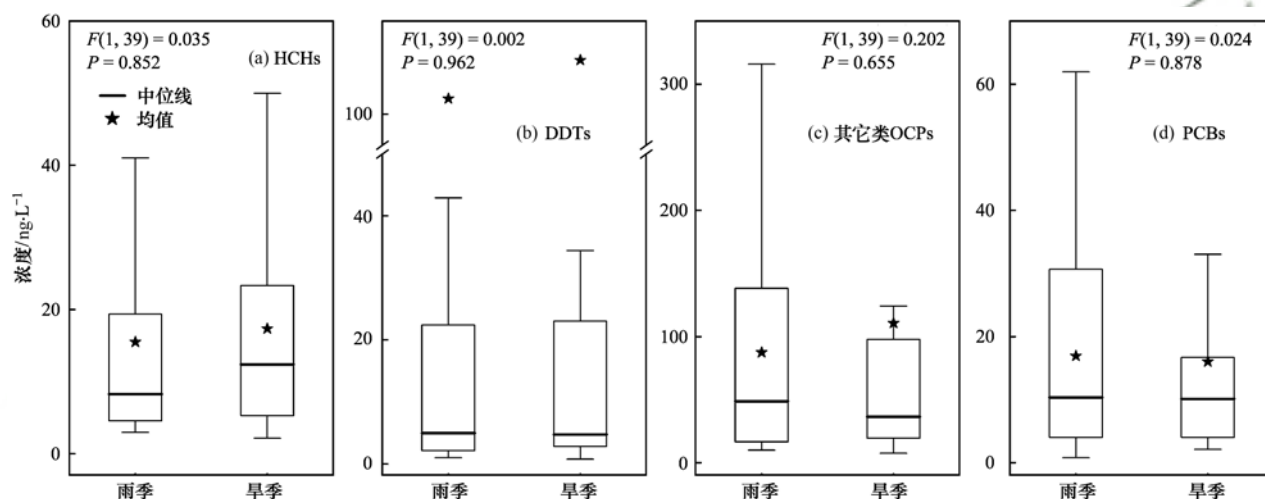


图 3 水体中 OCPs 和 PCBs 的季节分布

Fig. 3 Seasonal distribution of OCPs and PCBs in water

2.3 OCPs 和 PCBs 的源解析

2.3.1 HCHs

环境中 HCHs 主要来源有工业 HCHs 和林丹,而 α/γ -HCH 比值可判断 HCHs 来源,比值为 3~7 表示 HCHs 源于未经转化的混合六六六,由于林丹几乎为纯的 γ -HCH,故 α/γ -HCH 比值小于 3^[16, 27]。研究区 α/γ -HCH 比值为 0.59,表明环境中有林丹输入。 β -HCH 理化性质比其它 HCH 异构体更稳定^[23],故 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值可鉴别水中 HCHs 是否为历史污染,比值大于 0.5 表明 HCHs 为历史污染,反之则表明 HCHs 源于近期农药使用或大气沉降。研究区 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值为 0.90,故 HCHs 属于历史污染。Pearson 相关分析表明[图 4 (a)], α -HCH 和 γ -HCH 呈显著正相关 [$r = 0.89, P = 0.008$],故 α -HCH 和 γ -HCH 具有同源性。

2.3.2 DDTs

环境中 DDTs 主要来源有工业 DDT 和三氯杀螨

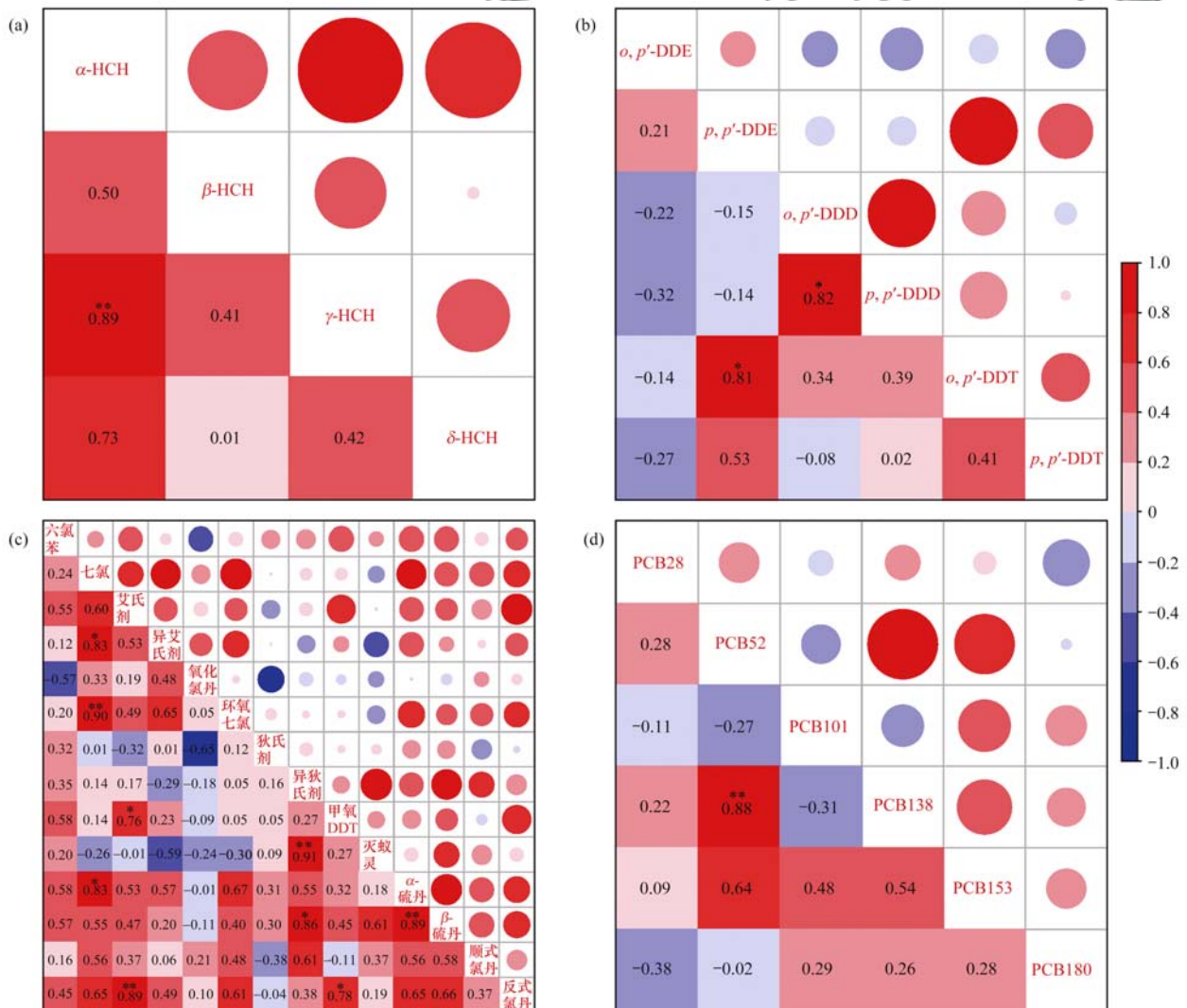
醇,而 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值可判断 DDTs 来源,由于三氯杀螨醇中 o,p' -DDT 浓度高于 p,p' -DDT,故比值大于 1.3 表明 DDTs 源于三氯杀螨醇,反之则表明 DDTs 源于工业 DDT^[27]。研究区 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值为 0.09,推测 DDTs 源于工业 DDT。DDE 和 DDD 是 DDT 脱氯的产物^[4, 9],因此 $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/ p,p' -DDT 比值可判断环境中 DDTs 历史来源,比值大于 1 表明 DDTs 施用时间较长,大部分已降解为 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD,属于历史污染;比值小于 1 表明 DDTs 施用时间较短,大部分未降解,说明存在新的 DDTs 污染源^[29, 30]。研究区 $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD)/ p,p' -DDT 比值为 0.03,说明存在新的 DDTs 污染源。DDT 在好氧条件和厌氧条件下分别降解为 DDE 和 DDD^[18],故 p,p' -DDD/ p,p' -DDE 比值可作为示踪降解环境和降解程度的指标,比值小于 1 指示好氧环境,比值大于 1 指示厌氧环境。研究区 p,p' -DDD/ p,p' -DDE 比值为 4.18,

指示水体为厌氧环境,可能跟岩溶区水体的富钙环境有关,水中盐度越高,氧气溶解度就越低. Pearson 相关分析表明[图 4(b)], p,p' -DDE 和 o,p' -DDT 呈显著正相关 [$r = 0.81, P = 0.026$], o,p' -DDD 和 p,p' -DDD 呈显著正相关 [$r = 0.82, P = 0.024$], 故 p,p' -DDE 和 o,p' -DDT、 o,p' -DDD 和 p,p' -DDD 两组 DDT 化合物具有同源性.

2.3.3 其它类 OCPs

六氯苯挥发性和持久性较强,可与大气充分合并传输^[16],故研究区六氯苯可能源于大气传输. 工业氯丹中七氯、顺式氯丹和反式氯丹能稳定存在于环境中,并在全球范围内迁移,除了用氯丹治理害虫,迁移扩散的氯丹通过大气-水的交换作用也是研究区水污染的重要来源. 反式氯丹比顺式氯丹更易光解,故 CC/TC 比值可判断环境中氯丹的历史来源,近期输入的 CC/TC 比值接近 1,历史残留的比值则更大^[27]. 研究区 CC/TC 比值为 0.92,故氯丹多

为近期输入,可能是用来防治白蚁. 研究区检测出的艾氏剂类化合物、甲氧 DDT 和灭蚁灵,可能是用于防治白蚁和杀虫. 工业硫丹由 α -硫丹和 β -硫丹组成,二者比例约为 70% 和 30%^[29]. 由于 α -硫丹比 β -硫丹降解得更快,一定条件下 β -硫丹又可以转化为 α -硫丹,若样品中 α -硫丹/(α -硫丹 + β -硫丹) 比值接近工业硫丹组成(0.7)时,则认为近期有硫丹输入,若有明显差别,则认为没有新的硫丹输入^[11]. 研究区 α -硫丹/(α -硫丹 + β -硫丹) 比值为 0.24,说明近期可能没有硫丹输入. Pearson 相关分析表明[图 4(c)],七氯与异艾氏剂 [$r = 0.83, P = 0.022$]、环氧七氯 [$r = 0.90, P = 0.006$] 和 α -硫丹 [$r = 0.83, P = 0.022$] 呈显著正相关,艾氏剂与甲氧 DDT [$r = 0.76, P = 0.046$] 和反式氯丹 [$r = 0.89, P = 0.007$] 呈显著正相关,异狄氏剂与灭蚁灵 [$r = 0.91, P = 0.004$] 和 β -硫丹 [$r = 0.86, P = 0.014$] 呈显著正相关,甲氧 DDT 与反式硫丹 [$r = 0.78, P = 0.039$] 呈显



(a) HCHs, (b) DDTs, (c) 其它类 OCPs, (d) PCBs; * 和 ** 分别表示在 0.05 和 0.01 级别(双尾)相关性显著

图 4 水体中 OCPs 和 PCBs 的 Pearson 相关分析

Fig. 4 Pearson correlation analysis of OCPs and PCBs in water

著正相关, α -硫丹和 β -硫丹[$r = 0.89, P = 0.008$]呈显著正相关,指示相应污染物具有类似的来源和分解机制^[1].

2.3.4 PCBs

国外 PCBs 产品以高氯代 PCBs 组分为主,而我国 PCBs 产品以低氯代 PCBs 组分为主,所以环境中低氯代 PCBs 占主导地位,但随着城市化的发展,PCBs 污染源包括进口 PCBs 产品,故低氯代 PCBs 比例有所降低,而高氯代 PCBs 比例有所增高^[5].高氯代 PCBs 迁移能力差,常就近沉积,故 PCBs 分馏使得近源区和远离源区环境中 PCBs 组分会存在差异^[25].研究区低氯代 PCBs 浓度高于高氯代 PCBs,这与我国历史生产和使用的 PCBs 产品组成相似,因此判断水中 PCBs 来源主要为历史使用,比如报废的 PCBs 电气设备因处置和回收不当而泄漏,通过径流和大气沉降进入水体;高氯代 PCBs 可能源于当地企业直接排污活动. Pearson 相关分析表明[图 4(d)],PCB52 和 PCB138 呈显著正相关[$r = 0.88, P = 0.008$],故 PCB52 和 PCB138 具有同源性.

2.4 OCPs 和 PCBs 的健康风险评价

2.4.1 致癌风险

儿童通过饮用水导致的致癌风险: α -HCH(9.9×10^{-7})、 β -HCH(6.8×10^{-7})、 γ -HCH(2.9×10^{-7})、 p, p' -DDE(1.3×10^{-8})、 p, p' -DDD(3.7×10^{-8})、 p, p' -DDT(2.3×10^{-6})、六氯苯(2.6×10^{-7})、氯丹(4.1×10^{-7})、艾氏剂(7.5×10^{-6})、狄氏剂(9.9×10^{-7})和 PCBs(2.3×10^{-6});成人通过饮用水导致的致癌风险: α -HCH(4.6×10^{-7})、 β -HCH(3.2×10^{-7})、 γ -HCH(1.4×10^{-7})、 p, p' -DDE(5.9×10^{-9})、 p, p' -DDD(1.7×10^{-8})、 p, p' -DDT(1.1×10^{-6})、六氯苯(1.2×10^{-7})、氯丹(1.9×10^{-7})、艾氏剂(3.5×10^{-6})、狄氏剂(4.6×10^{-7})和 PCBs(1.1×10^{-6}) [图 5(a)]. 引起儿童和成人致癌

风险值由高到低依次是:艾氏剂、PCBs、 p, p' -DDT、狄氏剂、 α -HCH、 β -HCH、氯丹、 γ -HCH、六氯苯、 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE. 儿童的致癌风险比成人的两倍还多,这与相关研究结果一致,都认为儿童对污染物的敏感性更高,较高的摄入率和较低的体重是导致单位体重危险物质剂量增加的原因^[12]. USEPA 指出,人体致癌风险水平上限为 1×10^{-4} ,一般可接受水平为 1×10^{-6} ^[17]. 研究区饮用水中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、六氯苯、氯丹和狄氏剂引起的致癌风险低于一般可接受风险水平,表明水中这些污染物对人体无明显致癌风险;而 p, p' -DDT、艾氏剂和 PCBs 引起的致癌风险高于一般可接受风险水平,但低于人体致癌风险水平上限,表明 p, p' -DDT、艾氏剂和 PCBs 对人体健康有轻微影响.

2.4.2 非致癌风险

儿童通过饮用水导致的非致癌风险: α -HCH(2.0×10^{-5})、 β -HCH(1.9×10^{-3})、 γ -HCH(8.9×10^{-4})、 p, p' -DDE(1.2×10^{-4})、 p, p' -DDD(5.2×10^{-3})、 p, p' -DDT(1.3×10^{-2})、六氯苯(2.0×10^{-4})、氯丹(2.3×10^{-3})、艾氏剂(1.5×10^{-2})、狄氏剂(1.2×10^{-3})、异狄氏剂(3.2×10^{-3})、硫丹(5.2×10^{-5})和 PCBs(5.8×10^{-2});成人通过饮用水导致的非致癌风险: α -HCH(9.2×10^{-6})、 β -HCH(8.9×10^{-4})、 γ -HCH(4.1×10^{-4})、 p, p' -DDE(5.8×10^{-5})、 p, p' -DDD(2.4×10^{-3})、 p, p' -DDT(6.3×10^{-3})、六氯苯(9.3×10^{-5})、氯丹(1.1×10^{-3})、艾氏剂(6.8×10^{-3})、狄氏剂(5.8×10^{-4})、异狄氏剂(1.5×10^{-3})、硫丹(2.4×10^{-5})和 PCBs(2.7×10^{-2}) [图 5(b)]. 引起儿童和成人非致癌风险值由高到低依次是:PCBs、艾氏剂、 p, p' -DDT、 p, p' -DDD、异艾氏剂、氯丹、 β -HCH、狄氏剂、 γ -HCH、六氯苯、 p, p' -DDE、硫丹和 α -HCH,表明 PCBs 是饮用水中最优先的污染物. USEPA 指出,非致癌危害指数大于 1

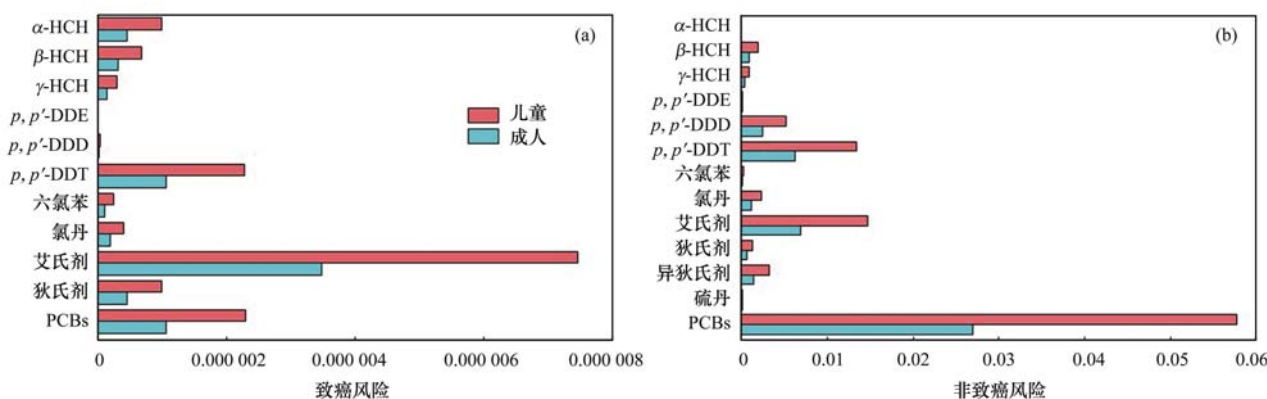


图 5 儿童和成人饮用水的健康风险评价

Fig. 5 Health risk assessments of drinking water for children and adults

时,就会对人体健康产生危害^[17]. 本研究中,儿童和成人的非致癌风险值都小于 1,表明水中 OCPs 和 PCBs 污染物不会对人体产生危害. 但儿童的非致癌风险水平高于成人,说明儿童更易受到污染物伤害,这与 Shi 等^[13]的研究结果一致.

3 结论

(1)研究区地下水水体中 OCPs 总浓度范围为 34.8 ~ 623.2 ng·L⁻¹,均值为 215.6 ng·L⁻¹,其中, HCHs、DDTs 和其它类 OCPs 总浓度范围分别为 8.2 ~ 23.6、4.5 ~ 363.7 和 22.2 ~ 235.9 ng·L⁻¹,均值分别为 15.9、104.5 和 95.3 ng·L⁻¹; PCBs 总浓度范围为 6.0 ~ 40.7 ng·L⁻¹,均值为 16.8 ng·L⁻¹. 总体而言,研究区 OCPs 和 PCBs 污染处于中上水平. 给定显著性水平 $\alpha = 0.05$,多重比较的结果显示部分 OCPs 和 PCBs 平均浓度具有统计学意义上的显著差异.

(2)研究区各采样点污染水平差异较大,桂花湾、污水井、老龙洞内和老龙洞出口的污染水平相对较高. 给定显著性水平 $\alpha = 0.05$,单因素方差分析结果显示 OCPs 和 PCBs 季节分布相对均匀.

(3)水中污染物源解析结果显示:HCHs 源于周围环境中林丹的输入; DDTs 源于近期工业 DDT 的非法使用; 其它类 OCPs 源于大气沉降和农业活动输入; PCBs 来源既有历史残留,也有企业排污活动. Pearson 相关分析表明研究区水中部分有机卤素污染物具有同源性,或有类似的来源和分解机制.

(4)结合健康风险评价模型计算结果,研究区地下水作为居民饮用水是可行的,不会对人体健康有明显危害,但儿童对污染物的敏感性高于成人.

参考文献:

- [1] Qiu Y W, Qiu H L, Zhang G, *et al.* Bioaccumulation and cycling of Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in three mangrove reserves of south China [J]. *Chemosphere*, 2019, **217**: 195-203.
- [2] 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.
- [3] 阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 等. 固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1346-1356.
Kan K C, Gu X H, Li H M, *et al.* Distribution and risk assessment of OCPs in surface water, sediments, and fish from Lake Gucheng and inflow and outflow rivers[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1346-1356.
- [4] Qu C K, Albanese S, Li J J, *et al.* Organochlorine pesticides in the soils from Benevento provincial territory, southern Italy: spatial distribution, air-soil exchange, and implications for environmental health [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **674**: 159-170.
- [5] 张志. 中国大气和土壤中多氯联苯空间分布特征及规律研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Zhang Z. Polychlorinated biphenyls in Chinese air and surface soil: spatial distribution characteristics and their inherent causes [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [6] García-Flor N, Guitart C, Bodineau L, *et al.* Comparison of sampling devices for the determination of polychlorinated biphenyls in the sea surface microlayer [J]. *Marine Environmental Research*, 2005, **59**(3): 255-275.
- [7] Zhang S Y, Zhang Q, Darisaw S, *et al.* Simultaneous quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(6): 1057-1069.
- [8] Zhou J L, Maskouki K, Qiu Y W. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **113**(3): 373-384.
- [9] 高秋生, 焦立新, 杨柳, 等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1616-1627.
Gao Q S, Jiao L X, Yang L, *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1616-1627.
- [10] Ford D C, Williams P. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. Chichester: Wiley & Sons, 2007.
- [11] 孙玉川. 有机氯农药和多环芳烃在表层岩溶系统中的迁移、转化特征研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2012.
Sun Y C. Study on migration and transformation characteristics of OCPs and PAHs in epikarst system [D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [12] 刘佳, 丁洋, 祁士华, 等. 韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5127-5134.
Liu J, Ding Y, Qi S H, *et al.* Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in soil samples of Hanjiang River Basin, Southeast China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5127-5134.
- [13] Shi W, Zhang F X, Zhang X W, *et al.* Identification of trace organic pollutants in freshwater sources in Eastern China and estimation of their associated human health risks [J]. *Ecotoxicology*, 2011, **20**(5): 1099-1106.
- [14] 王乙震, 张世禄, 孔凡青, 等. 滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4194-4211.
Wang Y Z, Zhang S L, Kong F Q, *et al.* Seasonal distribution, composition, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in the main stream of the Luanhe River [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4194-4211.
- [15] Ullah R, Asghar R, Baqar M, *et al.* Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Himalayan riverine network of Azad Jammu and Kashmir [J]. *Chemosphere*, 2020, **240**: 124762.
- [16] 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 等. 岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 900-909.
Xie Z L, Sun Y C, Zhang M, *et al.* Distribution characteristics and source identification of organochlorine pesticides in surface

- soil in karst underground river basin[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 900-909.
- [17] USEPA. Exposure factors handbook 2011 edition (final report) [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2011.
- [18] 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.
- [19] 盖楠, 潘静, 陈大舟, 等. 若尔盖高原湿地地表水与大气湿沉降中有机氯农药和多氯联苯研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(4): 996-1003.
- Gai N, Pan J, Chen D Z, *et al.* Research of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmospheric precipitation and surface water in Zoige alpine wetland [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(4): 996-1003.
- [20] 陈奕涵. “河流—水库”系统水环境典型污染物赋存特征的研究—以东江源区为例[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- Chen Y H. Occurrence characteristics of typical pollutants in the aquatic environment of river-reservoir system: a case study in the headwater region of Dongjiang River [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2018.
- [21] 罗慧, 王新红, 汤丽, 等. 中国部分沿海海域水体中溶解态有机氯农药和多氯联苯的残留分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2010, **29**(1): 115-120.
- Luo H, Wang X H, Tang L, *et al.* Distributions of dissolved organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in China coastal waters [J]. *Marine Environmental Science*, 2010, **29**(1): 115-120.
- [22] Zhang L F, Shi S X, Dong L, *et al.* Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(3): 399-405.
- [23] Sánchez-Palencia Y, Ortiz J E, Torres T, *et al.* Organochlorine pesticides in protected areas; El Hito Lake (Cuenca, Central Spain) [J]. *Journal of Iberian Geology*, 2017, **43**(4): 539-557.
- [24] 刘翠翠, 何洁妮, 仇雁翎, 等. 黄浦江水相中有机氯农药的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2017, **36**(4): 849-857.
- Liu C C, He J N, Qiu Y L, *et al.* Pollution status analysis of organochlorine pesticides in Huangpu River water [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(4): 849-857.
- [25] 李敏桥, 林田, 李圆圆, 等. 中国东海水体中多氯联苯的浓度及其组成特征[J]. *海洋环境科学*, 2019, **38**(4): 589-593, 601.
- Li M Q, Lin T, Li Y Y, *et al.* Concentration and composition of polychlorinated biphenyls in the water of the East China Sea [J]. *Marine Environmental Science*, 2019, **38**(4): 589-593, 601.
- [26] 高梓闻, 徐月, 亦如瀚. 典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1628-1636.
- Gao Z W, Xu Y, Yi R H. Simulating the fate of typical organochlorine pesticides in the multimedia environment of the Pearl River Delta [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1628-1636.
- [27] Baqar M, Sadeq Y, Ahmad S R, *et al.* Organochlorine pesticides across the tributaries of River Ravi, Pakistan: human health risk assessment through dermal exposure, ecological risks, source fingerprints and spatio-temporal distribution [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **618**: 291-305.
- [28] Zhang W, Ye Y B, Tong Y D, *et al.* Contribution and loading estimation of organochlorine pesticides from rain and canopy throughfall to runoff in an urban environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 801-806.
- [29] Ali S N, Baqar M, Mumtaz M, *et al.* Organochlorine pesticides in the surrounding soils of POPs destruction facility: source fingerprinting, human health, and ecological risks assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(7): 7328-7340.
- [30] Zhang C, Liu L, Ma Y, *et al.* Using isomeric and metabolic ratios of DDT to identify the sources and fate of DDT in Chinese agricultural topsoil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 1990-1996.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)