

巢湖悬浮物中有机氯农药的分布、来源与风险*

王卿梅, 何玘霜, 王 雁, 何 伟, 秦 宁, 孔祥臻, 刘文秀, 徐福留**

(北京大学城市与环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 利用 GC-MS 测定了 2010 年 5 月至 2011 年 4 月巢湖 4 个采样点悬浮物中有机氯农药 (OCPs) 含量, 分析了悬浮物中 OCPs 残留水平的时空变化及其组成特征, 探讨了悬浮物中主要 OCPs 的可能来源与生态风险. 结果表明: (1) 巢湖悬浮物中共检出 17 种 OCPs, 分别为六六六类 (HCHs) 农药的 4 种异构体 (α -、 β -、 γ -、 δ -HCH)、滴滴涕类 (DDTs) 农药的两种母体 (o,p'-、p,p'-DDT) 和 3 种代谢产物 (o,p'-、p,p'-DDE, p,p'-DDD)、六氯苯、七氯、艾氏剂、异艾氏剂、氯丹的两种异构体 (α -、 γ -chlordane)、硫丹-I 和灭蚁灵. (2) 巢湖悬浮物中 Σ OCPs 含量为 172.7 ± 434.9 ng/g, 其中 Σ HCHs 含量为 15.1 ± 10.3 ng/g, Σ DDTs 含量为 138.8 ± 407.3 ng/g; DDTs 在夏季污染水平达到最高; 空间上, 污染程度为: 东部湖区 > 西部湖区 > 中部湖区. (3) DDTs 在总 OCPs 中占有绝对优势, DDTs 比例夏季最高而秋季最低; HCHs 仅在秋季为主要污染物. (4) HCHs 主要来源于近期林丹的非法使用; 而 DDT 主要来源于工业 DDT 的使用, 在春季可能存在 DDT 的非法使用; 悬浮物中 DDT 的降解环境主要为有氧环境. (5) 巢湖悬浮物中 p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 会对水生生物产生潜在的不利影响.
关键词: 巢湖; 悬浮物; 有机氯农药; 残留水平; 来源; 风险

Distribution, source identification and risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in suspended particulate matter (SPM) from Lake Chaohu

WANG Qingmei, HE Qishuang, WANG Yan, HE Wei, QIN Ning, KONG Xiangzhen, LIU Wenxiu & XU Fuliu

(MOE Laboratory for Earth Surface Process, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The residual levels of organochlorine pesticides (OCPs) in suspended particulate matter (SPM) of four sampling sites collected from Lake Chaohu (May 2010 – April 2011) were measured. The temporal-spatial variation and composition of OCPs were analyzed and potential sources and ecological risks of OCPs were also explored. Results showed that: (1) Seventeen types of OCPs were detected in the SPM samples of Lake Chaohu, including 4 isomers of HCHs (α -, β -, γ -, δ -HCH), two parent DDT compounds (o,p'-, p,p'-DDT) and their three metabolic products (o,p'-, p,p'-DDE, p,p'-DDD), HCB, Heptachlor, Aldrin, Isodrin, 2 isomers of Chlordane (α -, γ -chlordane), Endosulfan I and Mirex. (2) The annual average concentration of Σ OCPs in the SPM of Lake Chaohu was 172.7 ± 434.9 ng/g, and HCHs and DDTs accounted for 15.1 ± 10.3 and 138.8 ± 407.3 ng/g, respectively. The DDT content reached a maximum value in the summer. Regarding the spatial variability in the degree of pollution, the following trend was observed: eastern lake > western lake > central lake. (3) DDTs were the primary constituents of the total OCPs. The proportion of DDTs was the highest in the summer and the lowest in the fall. However, HCHs were the most significant pollutants only in the fall. (4) Considering possible sources, HCHs were derived from the illegal use of lindane, while DDTs likely originated from the industrial use of DDTs and illegal use in the spring. Moreover, DDTs degraded primarily under aerobic conditions. (5) In the SPM of Lake Chaohu, residual p,p'-DDT and o,p'-DDT may have adverse impact on the aquatic organisms.

Keywords: Lake Chaohu; SPM; OCPs; residuals; sources; risk

* 国家自然科学基金项目 (41030529, 41271462)、国家水体污染控制与治理科技重大专项项目 (2012ZX07103-002) 和国家杰出青年基金项目 (40725004) 联合资助. 2013-12-30 收稿; 2014-04-14 收修改稿. 王卿梅 (1987~), 女, 硕士研究生; E-mail: wangqm1015@163.com.

** 通信作者; E-mail: xufli@urban.pku.edu.cn.

有机氯农药(OCPs)作为一类典型的持久性有机污染物^[1],因其高毒性、持久性、半挥发性和生物富集性等特点^[2-5]在国际上引起了广泛关注. 目前,持久性有机污染物(POPs)公约禁止生产的21种POPs中有13种为OCPs. 虽然很多国家已经停止或减少OCPs的使用,但由于其在历史时期的大量使用,至今仍在很多食品和环境介质中被检测出^[6-9].

OCPs可以通过工业排放、降水、大气的干湿沉降等方式进入水体环境^[5,10]. 悬浮物作为水体环境中一种重要的介质,对OCPs在水体环境中的分配运输影响重大. 一方面,由于OCPs大多具有疏水亲脂性,其主要吸附于悬浮颗粒物中,并可通过沉降作用进入沉积物,沉积物的再悬浮作用也可再次转化为悬浮物存在,因此悬浮物担当着源和迁移载体的重要角色^[11]. 另一方面,悬浮相中的OCPs在一定条件下也会进入水相^[5],不仅对水生生物造成影响,而且还会因饮水或食物链的传递给人体健康带来危害. 但近年来国内外对河流、湖泊等水体中OCPs的研究多集中于水体^[12-14]、沉积物^[15-17],而对悬浮颗粒物的研究较少^[5,11,18].

巢湖(30°25'28"~31°43'28"N,117°16'54"~117°51'46"E)位于安徽省中部,是中国第5大淡水湖泊,水域面积约760 km². 巢湖不仅为当地渔业发展和农业灌溉提供资源,还是周边地区960万居民饮用水的水源地,因此其污染状况不仅会危及水生生态系统的安全,也给周边的居民带来健康风险. 目前,针对巢湖悬浮物OCPs污染状况的研究较少,主要集中在水体、沉积物上. 本文对巢湖湖区悬浮物中OCPs的残留水平、时空变化、组成(主要是DDTs和HCHs)及来源进行研究,分析其潜在的生态风险,以期为巢湖水域的环境保护和生态风险评价提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与富集

2010年5月至2011年4月每月进行现场采样,在巢湖东、中、西部湖区共布设了4个水体采样点(图1),分别位于巢湖水质自动监测站(JC)、中庙南200 m(ZM)、湖心姥山岛东200 m(MS)和西部塘西原自来水厂取水口南部150 m(TX). 每个样点取水20 L,混匀后取1 L水样过0.7 μm玻璃纤维滤膜(450℃高温灼烧4 h后至恒重),过滤装置为Millipore公司型号为80EL005的蠕动泵连接直径为142 mm的过滤盘. 过滤后的滤膜自然晾干后用铝箔纸包好带回实验室恒重后精确称重. 两次重量之差即为相应悬浮物的质量.

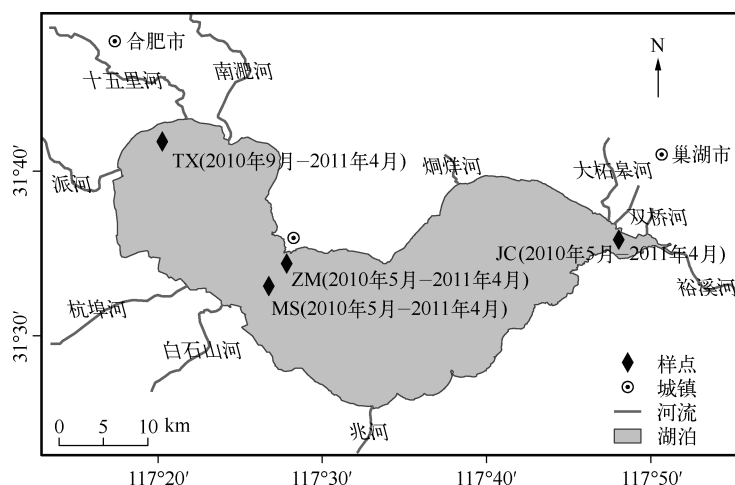


图1 巢湖悬浮物采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Lake Chaohu

1.2 样品提取与净化

悬浮物样品使用微波萃取. 将称重后的滤膜用不锈钢剪刀剪碎,放入微波萃取管. 向萃取管中加入25 ml正己烷与丙酮的混合溶剂(V:V=1:1),再加入50 ng回收率指示物—溴二硝基苯. 用微波消解/萃取系

统于 1200 w 按以下步骤提取:10 min 升温至 100℃,保持 10 min,降温 30 min. 萃取液经压滤后,装入茄形瓶,旋蒸(R-201 旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司)至 1 ml 后加入 10 ml 正己烷替换溶剂,再旋蒸至 1 ml 待净化.

提取液用硅胶—中性氧化铝混合柱净化. 脱脂棉用二氯甲烷索氏提取 20 h 备用;硅胶选用 80~200 目,中性氧化铝选用 100~200 目,均在 450℃下焙烧 6 h,180℃下活化 12 h,使用前 1~2 h 用 3% 的去离子水脱活,摇匀后加入正己烷没过硅胶/氧化铝,静置平衡 12 h 备用;无水硫酸钠在 450℃下焙烧 6 h,放入保干器备用. 采用湿法装柱:柱底端铺一层脱脂棉后,加入正己烷润洗柱子,依次装入 12 cm 中性氧化铝、12 cm 中性硅胶、1 cm 无水硫酸钠. 将浓缩的提取液转移至混合柱中,先加入 20 ml 正己烷洗去正构烷烃,淋洗液弃去;再加入 50 ml 正己烷与二氯甲烷的混合溶剂(V:V=1:1)洗脱目标污染物,收集淋洗液旋蒸浓缩后替换正己烷溶液,浓缩至约 1 ml,加入内标五氯硝基苯,装入 GC 样品瓶待测.

1.3 样品分析

使用 Agilent 6890 GC-5976C 气相色谱质谱检测器测定样品,色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm). 气相色谱载气为氦气,流速 1 ml/min,进样口温度 220℃,不分流进样,进样量 1 L. 升温程序为:初始温度 50℃保持 2 min,以 10℃/min 速度升至 150℃,再以 3℃/min 速度继续升至 240℃保持 5 min,最后以 10℃/min 速度升至 300℃保持 5 min. 质谱离子源温度 200℃,传输线温度 250℃,四级杆温度 150℃. 以标准曲线内标法,选择离子模式定量化合物含量.

1.4 质保与质控

样品分析过程中增加质量控制/质量保证(QA/QC)以控制样品分析,包括方法空白、加标空白、基质加标、样品平行样和标准参考物质,并用指示物控制整个操作流程的回收率. 基于 0.1 g 悬浮颗粒物计算的悬浮物中各 OCPs 的回收率和检出限见表 1.

表 1 OCPs 回收率和检出限

Tab. 1 Recoveries and detection limits of OCPs

OCPs	回收率/%	检出限/(ng/g)
α-HCH	87.5	0.5
β-HCH	107.7	0.5
γ-HCH	93.1	0.5
δ-HCH	94.1	0.5
o,p'-DDE	112.0	1
p,p'-DDE	117.7	0.5
o,p'-DDD	114.1	0.5
p,p'-DDD	84.5	5
o,p'-DDT	115.8	5
p,p'-DDT	135.8	0.5
HCB	76.3	<0.05
Heptachlor	110.4	0.5
Aldrin	96.6	0.5
Isodrin	95.5	0.2
α-chlordane	104.2	1
γ-chlordane	98.7	0.5
Endosulfan II	98.1	0.5
Dieldrin	90.5	0.5
Endrin	142.4	5
Endosulfan I	84.7	0.5
Mirex	108.2	1
Methoxychlor	79.5	0.5

2 结果与讨论

2.1 悬浮物中 OCPs 的残留水平

44 个巢湖悬浮物样品中共有 17 种 OCPs 检出,分别为:HCHs 的 4 种异构体(α-、β-、γ-、δ-HCH)、DDTs 类的 2 种母体及其 3 种代谢产物(o,p'-、p,p'-DDT、DDE, p,p'-DDD)、六氯苯(HCB)、七氯(Heptachlor)、艾氏剂(Aldrin)、异艾氏剂(Isodrin)、氯丹

(Chlordane)的 2 种异构体(α-、γ-chlordane)、硫丹-I(Endosulfan I)和灭蚁灵(Mirex). 其中,α-HCH、β-HCH、γ-HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、HCB、Isodrin 的检出率为 100%,Mirex 的检出率低于 50%,其余 OCPs 的检出率在 62.5%~95.8% 之间(表 2).

巢湖悬浮物中 Σ OCPs 年平均含量为 172.7 ± 434.9 ng/g. 残留水平最高的是 DDTs (138.8 ± 407.3 ng/g),其次是 HCHs (15.1 ± 10.3 ng/g) 和 HCB (9.7 ± 15.8 ng/g),分别占 Σ OCPs 的 80.4%、8.7% 和 5.6%. Σ DDTs 中,DDT(o,p'-DDT、p,p'-DDT)含量最高(132.4 ng/g),其次是 DDE(o,p'-DDE 和 p,p'-DDE,5.4 ng/g) 和 DDD(p,p'-DDD,1.0 ng/g). 悬浮物中 DDT 占 Σ DDTs 的比例达 95.4%. HCHs 中,α-HCH 含量相对较高,占 HCHs 的比例达 41.4%;4 种 HCHs 异构体的含量从高到低依次为:α-HCH (6.3 ng/g) > γ-HCH (4.1 ng/g) > β-HCH (2.7 ng/g) > δ-HCH (2.0 ng/g)(表 2).

表2 巢湖悬浮物中 OCPs 含量
Tab. 2 OCPs concentrations in SPM of Lake Chaohu

污染物	均值 ± 标准差/(ng/g)	范围/(ng/g)	检出率/%
α-HCH	6.3 ± 5.1	0.6 ~ 22.5	100
β-HCH	2.7 ± 3.3	0.5 ~ 17.4	100
γ-HCH	4.1 ± 3.1	0.7 ~ 15.8	100
δ-HCH	2.0 ± 1.4	0 ~ 6.3	95.8
Σ HCHs	15.1 ± 10.3	2.6 ~ 50.6	—
o,p'-DDE	1.3 ± 1.4	0 ~ 5.0	87.5
p,p'-DDE	4.1 ± 4.2	0.9 ~ 20.6	100
p,p'-DDD	1.0 ± 1.4	0 ~ 5.6	62.5
o,p'-DDT	12.2 ± 13.5	0.5 ~ 44.2	100
p,p'-DDT	120.2 ± 397.8	0 ~ 1975.1	87.5
Σ DDTs	138.8 ± 407.3	3.1 ~ 2033.8	—
HCB	9.7 ± 15.8	2.3 ~ 80.9	100
Heptachlor	1.9 ± 2.1	0 ~ 9.5	95.8
Aldrin	1.2 ± 1.6	0 ~ 6.4	66.7
Isodrin	2.2 ± 2.1	0.5 ~ 9.5	100
γ-chlordane	1.6 ± 1.5	0 ~ 7.0	95.8
α-chlordane	0.9 ± 1.3	0.0 ~ 5.4	66.7
Endosulfan I	1.4 ± 1.4	0 ~ 5.8	91.7
Mirex	0.1 ± 0.3	0 ~ 1.3	20.8
Σ OCPs	172.7 ± 434.9	18.4 ~ 2193.9	—

10.8 和 43.1 ± 20.9 ng/g, 与 Liu 等研究得到的同时期水体 OCPs 含量的空间分布趋势(中部湖区 > 西部湖区 > 东部湖区)相反^[22]. 原因可能是水体与悬浮物中 OCPs 的主要来源不同, 水体中 OCPs 可能主要来自城市生活与工业生产废水, 流经合肥的南淝河从巢湖的西北方向不断地向湖泊注入大量污染物; 而悬浮物中的 OCPs 可能还来自于农业生产造成的被 OCPs 污染的颗粒物. 此外, 大气的干湿沉降可能是悬浮物中 OCPs 的另一个重要来源, 特别是大气中颗粒态 OCPs 可能会对巢湖悬浮物中 OCPs 带来一定影响. Ouyang 等^[23]研究表明, 布设于巢湖环境保护局采样点的大气中颗粒态 OCPs 含量高于姥山采样点的大气中颗粒态 OCPs 含量, 这可能与城市生活中生活和工业排放有关, 而本研究中的东部水源区的 JC 样点和西部湖区的 TX 样点分别靠近巢湖和合肥市区, 而中部湖区的 ZM 和 MS 样点位于巢湖湖区的中部, 受到城市的影响相对较小. 此外, OCPs 还可通过沉积物的再悬浮作用重新进入悬浮物中, JC 和 TX 样点分别靠近柘皋河和十五里河河口, 它们所受的水动力强度较湖区中部的 ZM 和 MS 样点更大, 沉积物再悬浮作用更强.

水体与悬浮物中主要 OCPs 均为 HCHs、DDTs 和 HCB. 悬浮物中 HCHs 和 HCB 含量均表现为西部湖区最高、东部湖区次之、中部湖区最低, 而悬浮物中 DDTs 平均含量则表现为东部湖区最高、西部湖区次之、中部湖区次之; 这也与水体中 HCHs 和 DDTs 的空间分布规律一致^[22,24]. 推测巢湖悬浮物中 DDTs 的空间分布特征与渔船分布和船用油漆的使用有关; 巢湖约有 3500 只渔船, 其中约 70% 分布于东部湖区, 特别是双桥河、柘皋河以及巢湖市区的码头区域. 悬浮物中 HCHs 在西部湖区较高的原因可能为: 巢湖流域农田主要分布在湖泊西部并且西部河流入湖水量占全部河流入湖水量的 60%^[24].

由于巢湖西部 TX 监测点的数据不完全, 本文仅以东部的 JC 监测点以及中部的 MS 和 ZM 监测点的数据为基础, 分析巢湖中部和东部悬浮物中 Σ OCPs 和 3 种主要 OCPs (HCHs、DDTs 和 HCB) 含量的时间变化特征(图 2). 中部和东部湖区 Σ OCPs 以及 HCHs、DDTs 和 HCB 的峰值均出现在 8 月, 5—7 月的 Σ OCPs、DDTs 和 HCB 含量高于 9—11 月份, 而 HCHs 的时间分布则相反. 推测, 8 月份 Σ OCPs 以及 HCHs、DDTs 和 HCB 含量的峰值可能与降雨径流造成颗粒物增加以及藻类暴发造成颗粒物有机碳含量增加有关.

巢湖悬浮物中 HCHs 和 DDTs 与其他相关研究结果的比较见表 3. 巢湖悬浮物中 HCHs 与长江南京段^[19]、天津大排污河(2007 年 10 月)^[20]以及长江河口^[11,18]的测定数据相当, 低于齐维晓等^[20]研究的天津北排污河和大沽排污河(2008 年 1 月)悬浮物中 HCH, 最大相差一个数量级. DDTs 污染相对严重, 高于长江南京段^[19]、长江口^[11,18]以及天津北排污河^[20], 最大相差一个数量级; 与天津大沽排污河相当; 但仍低于 Tao 等^[21]研究的天津 6 条河流和天津永定新河^[20], 最大相差一个数量级. 不同采样点之间的含量差异可能与采样季节及采样点设置上的差异有关.

2.2 悬浮物中 OCPs 的时空分布

由于数据缺失, 造成数据不配套, 本研究用 4 个样点共有的 2010 年 9—11 月的监测数据(表 4)分析悬浮物中 OCPs 的空间分布特征.

Σ OCPs 在东部湖区(JC 样点)、中部湖区(ZM 和 MS 样点)和西部湖区(TX 样点)悬浮物中的平均含量分别为 46.1 ± 21.0、31.0 ±

表3 巢湖与国内其它水体悬浮物中的 HCHs 和 DDTs 含量的比较

Tab.3 Concentrations of HCHs and DDTs in SPM from lakes, rivers and estuaries in China

水体	采样时间	Σ HCH/(ng/g)	Σ DDTs/(ng/g)
巢湖(本研究)	2010 年 5 月—2011 年 4 月	15.1 ± 10.3	138.8 ± 407.3
天津水体 ^[21]	2002 年夏季	—	2700 ± 1900
长江口 ^[11]	2002 年 8 月	6.2 ~ 14.8	3.4 ~ 25.7
长江口南岸 ^[18]	2003 年 8 月	6.2 ~ 14.8	3.4 ~ 25.7
长江南京段 ^[19]	1998 年 5 月	11.3 ± 3.0	17.7 ± 3.6
		12.3 ± 4.3	20.7 ± 5.5
		17.4 ± 3.2	15.3 ± 0.9
		21.9 ± 10.7	14.6 ± 1.6
天津 ^[20]	2007 年 10 月	13.8 ~ 53.8	9.3 ~ 3565.0
		25.1 ± 12.1	539.4 ± 1041.4
		25.6 ~ 42.1	25.1 ~ 79.2
		33.8 ± 11.6	48.2 ± 22.0
	2008 年 1 月	5.0 ~ 38.1	12.2 ~ 241.0
		20.9 ± 16.5	92.2 ± 86.2
		2.1 ~ 68.4	10.4 ~ 2476.6
		39.2 ± 25.2	706 ± 995.4
		152.5	52.8 ~ 59.2
		—	55.6 ± 3.2
		67.6 ~ 191.8	15.4 ~ 394.4
		113.0 ± 68.6	187.0 ± 143.5

表4 2010 年 9—11 月巢湖 4 个样点的主要 OCPs 残留水平(ng/g)

Tab.4 Residual levels of major OCPs in SPM at four sampling sites of Lake Chaohu from September to November of 2010

污染物	JC	MS	ZM	TX
HCHs	18.0 ± 8.8	12.9 ± 3.6	14.5 ± 3.4	20.4 ± 14.8
DDTs	18.3 ± 9.8	9.7 ± 8.4	11.1 ± 7.6	12.0 ± 5.9
HCB	4.4 ± 2.6	2.9 ± 1.3	3.0 ± 0.9	5.1 ± 2.8
Heptachlor	1.8 ± 1.2	0.7 ± 1.4	1.1 ± 0.9	0.6 ± 0.9
Aldrin	0.2 ± 0.3	—	0.3 ± 0.3	0.1 ± 0.3
Isodrin	1.3 ± 0.4	0.8 ± 0.7	1.1 ± 0.4	3.0 ± 2.5
Chlordane	1.3 ± 0.5	1.3 ± 1.1	1.0 ± 0.7	1.2 ± 0.7
Endosulfan I	0.8 ± 0.2	0.4 ± 0.4	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.4
Mirex	—	—	—	0.1 ± 0.1
Σ OCPs	46.1 ± 21.0	28.7 ± 12.6	32.8 ± 9.9	43.1 ± 20.9

2.3 悬浮物中 OCPs 的组成与来源解析

2.3.1 悬浮物中 OCPs 的组成 从巢湖悬浮物中各 OCPs 污染物在不同季节占 Σ OCPs 的比例可以看出, Σ DDTs 在 Σ OCPs 中占有绝对优势,其比例夏季最高,为 87.9%,而秋季最低,为 33.3%;HCHs 仅在秋季为主要污染物,占 43.9%,春、夏季分别占 9.0% 和 4.1%;HCB 在秋季相对含量也有一定增长,达到 10.5%;其余各污染物在各季节的比例均低于 10% (图 3)。

3 个季节中,DDTs 和 HCHs 在 Σ OCPs 中均占绝对优势,因而针对 HCHs 和 DDTs 的异构体在悬浮物中的比例做进一步分析。HCHs 方面,除了秋季 α -HCH 占有绝对优势(56.6%)、 β -HCH 相对含量偏低

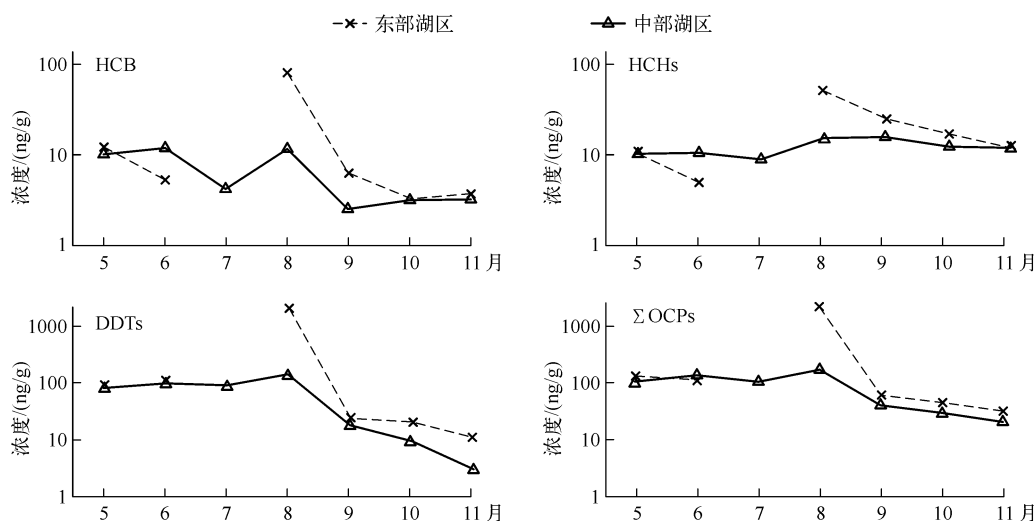


图2 2010年5—11月巢湖东部与中部湖区悬浮物中 Σ OCPs及3种主要污染物(HCHs、DDTs和HCB)含量的时间变化趋势

Fig. 2 Temporal trends of the total OCPs and the three major components (HCHs, DDTs and HCB) of SPM in the eastern and central areas of Lake Chaohu from May to November of 2010

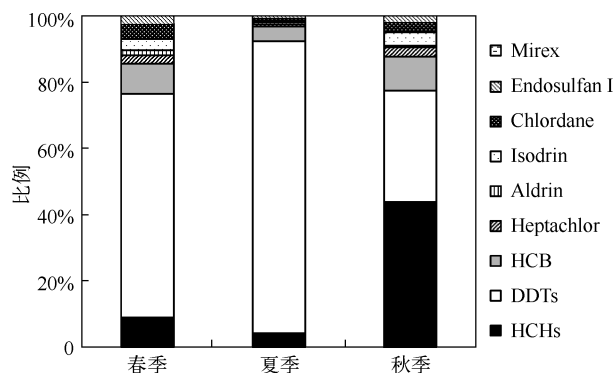


图3 巢湖悬浮物中OCPs各组成占比

Fig. 3 Percentage composition of OCPs in SPM of Lake Chaohu

(12.2%)之外, α -HCH、 β -HCH和 γ -HCH在其它季节所占比例相近,3种异构体所占比例均在20%~35%之间; δ -HCH相对含量在3个季节中均最低,占HCHs比例在11.5%~16.3%之间(图4a)。DDTs方面,除 o,p' -DDD外的其余DDTs异构体均在悬浮物样品中检出。其中,DDT在各季节均为主要污染物,并以 p,p' -DDT为主, p,p' -DDT占比在44.6%~91.4%之间, o,p' -DDT在春、秋两季占比也分别达到35.4%和29.4%;其余各单体除 p,p' -DDE在秋季占比略高(17.1%)之外,在其它季节比例均未超过10%(图4b)。

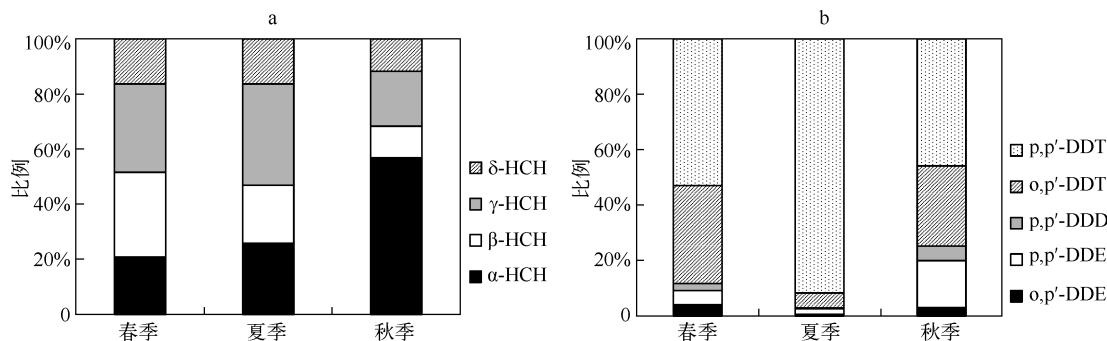


图4 巢湖悬浮物中HCHs(a)和DDTs(b)组成的季节变化

Fig. 4 Seasonal changes in the composition of HCHs (a) and DDTs (b) in SPM of Lake Chaohu

2.3.2 悬浮物中 OCPs 的来源解析 HCHs: 环境中残留的 HCHs 可能来源于工业 HCHs 或林丹(Lindane)的早期使用或最近的输入,可根据其组成的比例关系进行识别^[2,22-23,25-30]. 如果 α/γ -HCH 比值大于 7, HCHs 可能来源于大气输入^[25-26]; 如果 α/γ -HCH 比值在 4~7 之间, HCHs 可能来源于工业产品; 如果 α/γ -HCH 比值小于 4, 则 Lindane 为其主要来源^[27]. 较高的 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值表示来源于历史上使用的工业 HCHs 或 Lindane^[2]. 然而, 还没有公认的 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值阈值来说明是历史使用或近期输入; 但 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH < 0.5, 则认为有新的 Lindane 使用或有大气源输入^[23,28-30]. 根据以上分析, 可以构建 α/γ -HCH 与 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 坐标图进行 HCH 源解析^[22-23,29-30].

巢湖水体悬浮物中 α/γ -HCH 与 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 关系如图 5 所示. α/γ -HCH 比值在 0.38~3.30 之间, 除 5 月的 JC、MS 样品, 7 月的 ZM 样品, 8 月的 JC 样品外, 大部分悬浮物样品 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH < 0.5. 这些特征表明, 巢湖悬浮物中的 HCHs 主要来源于近期 Lindane 的使用.

DDTs: 分析环境中 DDTs 的组成可判断其来源^[31-35]. 环境中高比值的 o, p'-p, p'-DDT 一般认为是受到三氯杀螨醇(Dicofol)的污染, 而比值在 0.2 左右则主要是工业 DDT 的使用^[32]. $DDT/(DDE + DDD) \geq 1$ 表示有新的 DDT 输入, $DDT/(DDE + DDD) < 1$ 表示历史输入^[34]. $DDD/DDE > 1$, 表示代谢环境主要为厌氧条件, $DDD/DDE < 1$, 表示代谢环境主要为好氧条件^[31,33]. 根据上述分析, 可以构建 o, p'-p, p'-DDT 与 $DDT/(DDE + DDD)$ 的坐标图解析 DDTs 来源与施用历史^[22-23,31], 也可以利用 DDTs 组成三角图来分析 DDTs 的施用历史及其代谢环境^[35].

对悬浮物中 DDTs 来源进行解析(图 6)发现, 除 10 月的 MS 样点、11 月的 ZM 和 TX 3 个样品中未检出 p, p'-DDT 之外, 其余各样点 o, p'-p, p'-DDT 比值在 0.02~0.98 之间, 均小于 1, 表明悬浮物中监测到的 DDTs 主要是残留在环境中的工业 DDTs. 各样点各月份样品中 $DDT/(DDD + DDE)$ 的比值范围在 1.86~98.72 之间, 比值均大于 1, 比值最高的样品为 8 月的 JC 样品. 这说明悬浮物中可能存在新的 DDTs 输入. 但考虑到对巢湖水体^[22]和大气^[23]的研究中均未发现这一情况, 故推测 DDTs 不是来源于污染物向水体的直接排放, 而可能是周边土壤中肥料的施用或含有 DDTs 的生活、工业垃圾废渣等颗粒物随地表径流进入湖体. 从降解环境的角度, 绝大多数样品中都以 DDE 为主要代谢产物, 说明 DDTs 在悬浮颗粒物上的降解以有氧条件为主.

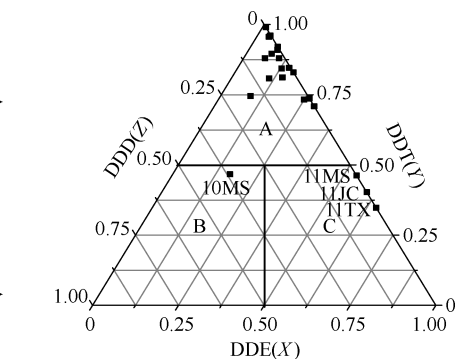
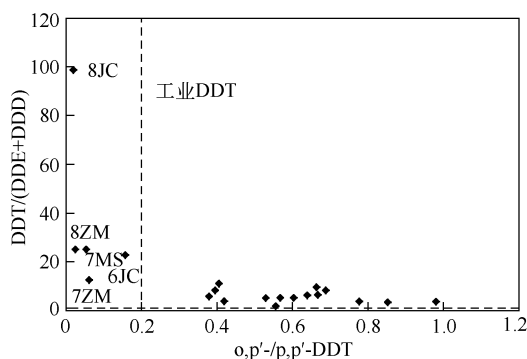


图 6 2010 年 5—11 月巢湖悬浮物中 DDTs 来源解析

Fig. 6 Source apportionment of DDTs in the SPM of Lake Chaohu from May to November of 2010

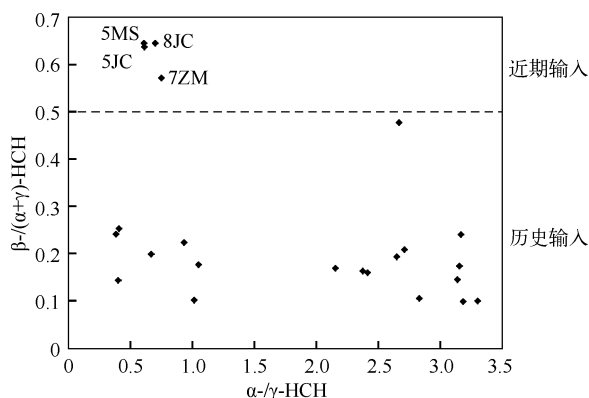


图 5 2010 年 5—11 月巢湖悬浮物中 HCHs 来源解析
(样点号前的数字代表采样月份, 下同)

Fig. 5 Source apportionment of HCHs in the SPM of Lake Chaohu from May to November of 2010

Chlordane: Chlordane 有反式与顺式两种同分异构体, 在环境中反式氯丹(γ -Chlordane)要比顺式氯丹(α -Chlordane)易于降解^[36]; 所以, α -/ γ -Chlordane 的比值可以应用于判断是否有近期污染引入. 工业氯丹中 α -/ γ -Chlordane 的比值约为 0.77^[37], 当 α -/ γ -Chlordane < 0.77 时, 表明有新的工业 Chlordane 输入. 如果在环境介质中, α -/ γ -Chlordane 的比值大于 1, 表明环境中无新的 Chlordane 输入^[38]. 本研究中大多数样品的 α -/ γ -Chlordane < 0.77 (图 7), 可以推断出巢湖区域存在新的工业 Chlordane 的输入. 这与大气 Chlordane 源解析结果一致^[23].

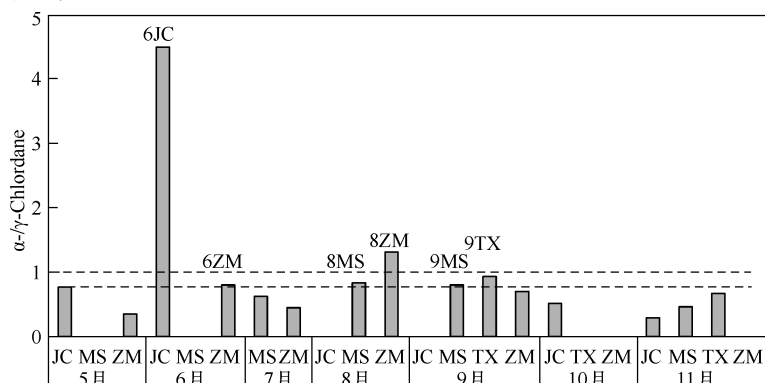


图 7 2010 年 5—11 月巢湖悬浮物中氯丹来源解析

Fig. 7 Source apportionment of chlordane in the SPM of Lake Chaohu from May to November of 2010

HCB: HCB 主要作为生产五氯酚 (PCP) 和五氯酚钠 (PCP-Na) 的中间体. PCP 可用于木材防腐和除草杀虫剂; 而 PCP-Na 在我国一些地区用于防治血吸虫, 曾经在血吸虫病流行地区被广泛用来杀灭钉螺. 1980s 起 PCP 已被禁止生产和使用, 但 PCP-Na 因为价格便宜、使用方便、灭血吸虫病的作用无法取代使得其仍在我国有一定的使用. 此外, HCB 不仅作为

一种污染物存在于这些产品中, 还可来自于一些含氯化学工业或含氯废物的焚烧.

巢湖流域是湖沼型为主的血吸虫病流行区, 历史累计有螺面积 $1.2 \times 10^8 \text{ m}^2$, 曾有 4 万余名血吸虫病患者^[23]. 推测巢湖悬浮物中含有较高的 HCB 与本地区使用 PCP-Na 防治血吸虫病以及工 (含氯化学工业)、农 (作为杀虫剂使用) 业生产等的排放有关.

2.4 潜在生态风险评价

由于对水体悬浮物中污染物进行生态风险评价的文献较少, 目前, 尚没有统一的方法与标准进行悬浮物中微量有机污染物的生态风险评价. 有研究表明, 沉积物生态风险评价的方法与标准可以用于悬浮物生态风险评价^[10, 39]. 目前, 已经有很多学者进行了 OCPs 沉积物质量标准 (sediment quality guidelines, SQGs) 的研究^[40-42]. 本文利用 MacDonald 等于 2000 年提出的淡水环境中的共识沉积物质量基准 (consensus-based sediment quality guidelines, CB-SQGs)^[42], 对巢湖悬浮物中 OCPs 的潜在生态风险进行了评价. 该基准选用阈值效应含量 (consensus-based concentration, TECs) 和可能效应含量 (consensus-based probable effect concentration, PECs) 来评估污染物的生态风险. 污染物含量低于 TECs 指示不会对水生生物产生负面影响; 污染物含量高于 PECs 指示通常会对水生生物产生负面影响; 介于两者之间则指示可能会对水生生物产生负面影响^[42].

运用此基准对巢湖悬浮物中 OCPs 的生态风险进行评价, 结果见表 5. 巢湖悬浮物中 Chlordane、DDD、Heptachlor 含量低于 TECs, 不会对水生生物产生不利影响; 然而 DDT (p, p'-DDT 和 o, p'-DDT) 含量高于 PECs, 会对水生生物产生潜在的不利影响. 研究中污染物含量高于 PECs 的情况, 从季节上看主要发生在夏季, 而从空间分布角度看主要发生在 ZM 和 MS 样点. 总之, 巢湖悬浮物中 Lindane、DDTs 的残留可能对巢湖水生态环境造成一定危害, 应加以关注.

3 结论

1) 巢湖悬浮物中的 Σ OCPs 年平均浓度为 $172.7 \pm 434.9 \text{ ng/g}$, Σ HCHs 年均浓度为 $15.1 \pm 10.3 \text{ ng/g}$, Σ DDTs 年均浓度为 $138.8 \pm 407.3 \text{ ng/g}$. DDTs 在夏季污染水平达到最高. 空间污染程度由重到轻依次为东部湖区及水源区 > 西部湖区 > 中部湖区.

表5 巢湖悬浮物中 OCPs 含量水平与 OCPs 沉积物质量标准的比较
Tab.5 Comparison between OCPs levels in this study and CB-SQGs values

OCPs	巢湖悬浮物中 OCPs 含量/(ng/g(dw))	TECs/(ng/g(dw))	PECs/(ng/g(dw))
Chlordane	2.45 (0 ~ 15.77)	3.24	17.6
DDD	0.98 (0 ~ 11.23)	4.88	28.0
DDE	5.45 (1.01 ~ 25.56)	3.16	31.3
DDT	137.18 (0 ~ 3343.95)	4.16	62.9
Σ DDTs	143.60 (1.73 ~ 3369.43)	5.28	572
Heptachlor	1.80 (0 ~ 12.74)	2.47	16.0
Lindane	4.24 (0.62 ~ 19.11)	2.37	4.99

2) 巢湖悬浮物中, DDTs 在 Σ OCPs 中占有绝对优势, 其比例夏季最高而秋季最低; HCHs 仅在秋季为主要污染物; HCB 在秋季相对浓度也有一定增长; 其余各污染物在各季节的比例均很低。

3) 巢湖悬浮物中的 HCHs 主要来源于 Lindane 近期非法使用。而 DDTs 主要来源于工业 DDTs 的使用, 在春季可能存在 DDTs 的非法使用; 悬浮物中 DDTs 的降解环境主要为有氧环境。

4) 巢湖悬浮物中 p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 会对水生生物产生潜在的不利影响。

4 参考文献

- [1] Jones KC, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs); state of the science. *Environmental Pollution*, 1999, **100**: 209-221.
- [2] Willett KL, Ulrich EM, Hites RA. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(15): 2197-2207.
- [3] Quan X, Niu JF, Chen S *et al.* Effects of Fe₂O₃, organic matter and carbonate on photocatalytic degradation of lindane in the sediment from the Liao River, China. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1749-1755.
- [4] Wong MH, Leung AOW, Chan JKY *et al.* A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk. *Chemosphere*, 2005, **60**: 740-752.
- [5] Tang ZW, Yang ZF, Shen ZY *et al.* Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangze River catchment of Wuhan, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **137**: 427-439.
- [6] Tao S, Xu FL, Wang XJ *et al.* Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(8): 2494-2499.
- [7] Tao S, Liu WX, Li Y *et al.* Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(22): 8395-8400.
- [8] Gewurtz SB, Helm PA, Waltho J *et al.* Spatial distributions and temporal trends in sediment contamination in Lake St. Clair. *Journal of Great Lakes Research*, 2007, **33**(3): 668-685.
- [9] Li J, Zhang G, Guo LL *et al.* Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hongkong: Regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 3889-3903.
- [10] Feng JL, Zhai MX, Liu Q *et al.* Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, **74**: 2252-2259.
- [11] Liu M, Cheng SB, Ou DN *et al.* Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environmental Pollution*, 2008, **156**: 168-173.
- [12] Dai GH, Liu XH, Liang G *et al.* Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(10): 1640-1649.
- [13] Yang RQ, Lv AH, Shi JB *et al.* The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. *Chemosphere*, 2005, **61**: 347-354.
- [14] Doong RA, Lee SH, Lee CC *et al.* Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gaoping River, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **57**: 846-857.
- [15] Zhao ZH, Zhang L, Wu JL *et al.* Assessment of the potential mutagenicity of organochlorine pesticides (OCPs) in contaminated sediments from Taihu Lake, China. *Mutation Research*, 2010, **696**: 62-68.
- [16] Barakat AO, Mostafa A, Wade TL *et al.* Spatial distribution and temporal trends of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**: 395-404.

- [17] Barakat AO, Mostafa A, Wade TL *et al.* Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**:1713-1720.
- [18] 刘华林, 刘敏, 程书波等. 长江口南岸水体 SPM 和表层沉积物中 OCPs 的赋存. 中国环境科学, 2005, **25**(5): 622-626.
- [19] 蒋新, 许士奋, Martens D 等. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物. 中国环境科学, 2000, **20**(3):193-197.
- [20] 齐维晓, 刘会娟, 曲久辉等. 天津主要纳污及入海河流中有机氯农药的污染现状及特征. 环境科学学报, 2010, **30**(8):1543-1550.
- [21] Tao S, Li BG, He XC *et al.* Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China. *Chemosphere*, 2007, **68**:10-16.
- [22] Liu WX, He W, Qin N *et al.* Residues, distributions, sources and ecological risks of OCPs in the water from Lake Chao, China. *The Scientific World Journal*, 2012. doi:10.1100/2012/897697.
- [23] Ouyang HL, He W, Qin N *et al.* Levels, temporal-spatial variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Lake Chaohu, China. *The Scientific World Journal*, 2012. doi:10.1100/2012/504576.
- [24] He W, Qin N, He QS *et al.* Characterization, ecological and health risks of DDTs and HCHs in water from a large shallow Chinese lake. *Ecological Informatics*, 2012, **12**:77-84.
- [25] Iwata H, Tanabe S, Tatsukawa R. A new view on the divergence of HCH isomer compositions in oceanic air. *Marine Pollution Bulletin*, 1993, **26**:302-305.
- [26] Iwata H, Tanabe S, Ueda K *et al.* Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(3):792-801.
- [27] Walker K, Vallero AD, Lewis GR. Factors influence the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexane in the environment. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(24):4372-4378.
- [28] Liu WX, Li Y, Zuo Q *et al.* Residual characteristics of HCHs and DDTs in surface soils from the western zone of Bohai Bay. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(1):142-149.
- [29] Xu FL, Kong XZ, He W *et al.* Distributions, sources and ecological risks of HCHs in the sediments from Haihe Plain, Northern China. *Environmental Sciences and Pollution Research*, 2013, **20**(4):2009-2019.
- [30] Wang Y, Wu WJ, He W *et al.* Residues and ecological risks of organochlorine pesticides in Lake Small Baiyangdian, North China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(1):917-929.
- [31] Hitch RK, Day HR. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, **48**(2):259-264.
- [32] Qiu XH, Zhu T, Yao B *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**:4385-4390.
- [33] Sun YZ, Wang XT, Li XH *et al.* Distribution of persistent organochlorine pesticides in tissue /organ of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) from Guanting Reservoir, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(5):722-726.
- [34] Pandit GG, Sahu SK, Sharma S *et al.* Distribution and fate of persistent organochlorine pesticides in coastal marine environment of Mumbai. *Environment International*, 2006, **32**(2):240-243.
- [35] Wang Y, He W, Qin N *et al.* Distributions, sources, and ecological risks of DDT-related contaminants in water, suspended particulate matter, and sediments from Haihe Plain, Northern China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(2):1777-1790.
- [36] Eitzer BD, Mattina MJI, Iannuchi-Berger W. Compositional and chiral profiles of weathered chlordane residues in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**(10):2198-2204.
- [37] Sovocool GW, Lewis RG, Harless RL *et al.* Analysis of technical chlordane by gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1977, **49**(6):734-740.
- [38] Bidleman TF, Jantunen LMM, Helm PA *et al.* Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(4):539-544.
- [39] Schubert B, Heininger P, Keller M *et al.* Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **36**:58-70.
- [40] Long ER, MacDonald DD, Smith SL *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 1995, **19**(1):81-97.
- [41] Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA *et al.* A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*, 1996, **22**(3):624-638.
- [42] MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2000, **39**:20-31.