

洞庭湖支流枯水期表层水和沉积物中氯苯甲醚类化合物分布特征与生态风险*

黄洁钰¹, 任敏¹, 赵高峰^{2**}, 王晓燕^{1**}

(1: 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

(2: 水利部信息中心, 北京 100053)

摘要: 环境中的氯苯甲醚类化合物(chloroanisoles, CAs)主要来自于氯酚类化合物及其他结构相似的氯代烃. 在我国洞庭湖血吸虫疫区, 五氯酚作为灭螺剂施放对周围环境造成了 CAs 污染. 运用气相色谱-质谱联用方法测定洞庭湖支流(澧水、藕池河和沱江)表层水和沉积物中的 CAs, 并分析其分布特征与生态风险. 结果显示: (1) 水体是 CAs 的主要赋存介质. 三支流表层水中 CAs 体现出显著差异性, 污染水平由大到小为澧水>藕池河>沱江, 三者总 CAs 浓度分别为 18.94、8.83 和 4.14 ng/L; 在 3 支流中沉积物中的总 CAs 无明显差异, 分别为 2.86、3.61 和 4.07 ng/g. (2) 澧水表层水和沉积物中高氯取代 CAs(三氯苯甲醚、四氯苯甲醚和五氯苯甲醚)为主要污染物(分别占 73.75% 和 68.89%); 藕池河表层水中低氯取代 CAs(一氯苯甲醚和二氯苯甲醚)占比相对较高(48.59%), 而沉积物中以高氯取代 CAs 为主(93.38%); 沱江表层水和沉积物中占比较高的 CAs 为一氯苯甲醚, 分别占 28.26% 和 75.56%. (3) 空间分布上, 从上游到下游澧水表层水中 CAs 浓度呈现波动下降的趋势, 而沉积物中呈上升趋势; 藕池河表层水中 CAs 呈现波动下降的趋势, 沉积物中无明显变化趋势; 沱江表层水和沉积物中一氯苯甲醚呈波动上升趋势, 其他 CAs 有波动但无明显趋势. (4) 研究区水中的五氯苯甲醚浓度远低于报道的鱼类和无脊椎动物的五氯苯甲醚急性半数致死浓度, 目前不会对水生生物造成太大影响, 但其对人类健康和环境的潜在风险不可忽视.

关键词: 氯苯甲醚; 洞庭湖; 五氯苯甲醚; 分布特征; 生态风险

Pollution characteristics and potential risks of chloroanisoles in surface water and sediments of three tributaries of Lake Dongting in dry season*

HUANG Jieyu¹, REN Min¹, ZHAO Gaofeng^{2**} & WANG Xiaoyan^{1**}

(1: College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, P.R.China)

(2: Information Center of the Ministry of Water Resources, Beijing 100053, P.R.China)

Abstract: Chloroanisoles (CAs) in the environment are mainly derived from chlorophenols and other chlorinated hydrocarbons with similar structures. As molluscicide, pentachlorophenol was released to the schistosomiasis area of Lake Dongting watershed in China and caused CAs pollution. This study aims at quantifying the pollution characteristics and potential risks of chloroanisoles in surface waters and sediments of three tributaries, the Lishui River (LS), the Ouchihe River (OCH) and the Tuojiang River (TJ) of Lake Dongting. Gas chromatography-mass spectrometry was used to measure the concentration of CAs. Results show that: (1) Water is the main sink for CAs. The CAs concentrations in surface water of the three river shows significant differences with each other. The water pollution level from high to low was LS> OCH> TJ, with CAs concentration being 18.94, 8.83 and 4.14 ng/L, respectively. There is no significant difference in total CAs content in the sediments of the three tributaries, with CAs content being 2.86, 3.61 and 4.07 ng/g, respectively. (2) Trichloroanisole (TCA), tetrachloroanisole (TeCA) and pentachloroanisole (PCA) were the main pollutants of LS both in surface water and sediments (73.75% and 68.89%, respectively). The proportion of chloroanisole

* 2019-06-18 收稿; 2019-10-19 收修改稿.

国家自然科学基金项目(21377168, 41271495)和北京市自然科学基金委员会-北京市教育委员会联合资助项目(KZ201810028047)联合资助.

** 通信作者; E-mail: zhaogf@iwhr.com, wangxy@cnu.edu.cn.

(CA) and dichloroanisole (DCA) in the surface water of OCH is relatively higher than other CAs (both, 48.59%), while in sediments TCA, TeCA and PCA were the main pollutants (the three, 93.38%); The CAs in the surface water and sediments of TJ were dominated by CA, accounting for 28.26% and 75.56%, respectively. (3) From upstream to downstream, the CAs in the surface water of LS showed a downward trend, while in the sediments increased slightly; the CAs in the surface water of OCH showed a downward trend, and the content of CAs in the sediments did not have significant trend; in TJ, only CA in water and sediments fluctuating rose, while other CAs had fluctuations but no significant changes. (4) PCA concentration in the water was lower than the acute 50% lethal concentration for fish and invertebrates reported in previous studies. There was no serious impact on aquatic organisms so far, however, the risks of CAs to the human health and environment could not be ignored.

Keywords: Chloroanisoles; Lake Dongting; pentachloroanisole; pollution characteristics; potential risks

氯苯甲醚类化合物(chloroanisoles, CAs)是由不同个数氯取代茴香醚苯环上的氢而形成的,共包含 19 种化合物,按氯取代个数可分为一氯苯甲醚(chloroanisole, CA)、二氯苯甲醚(dichloroanisole, DCA)、三氯苯甲醚(trichloroanisole, TCA)、四氯苯甲醚(tetrachloroanisole, TeCA)和五氯苯甲醚(pentachloroanisole, PCA)^[1]. 例如葡萄酒和饮用水中普遍存在和亟待去除的臭味物质(如 2,4,6-TCA),以及具有远距离迁移属性的持久性有机物 PCA. 环境中 CAs 主要来自于氯酚类化合物(chlorophenols, CPs)及其他与 CAs 结构相似的氯代烃(如六氯苯、林丹和五氯硝基苯等)^[1]. 特别是五氯酚(PCP)曾被长期作为灭藻剂、杀虫剂、杀菌剂、除草剂和木材防腐剂等被施放到环境中^[2-3].

目前,PCP 与 PCA 已被斯德哥尔摩公约列为优先控制的持久性有机污染物,其具有持久性、难降解和可远距离迁移的特点. 实地条件下 PCP 会发生甲基化作用形成 PCA,并且 PCP 和 PCA 都会渗入到沉积物中并累积^[3-4];二者均有肝毒性、致癌性、免疫毒性、神经毒性和生殖毒性^[3],易沿食物链富集,在脂肪等生物组织中积累^[5],最终可能会对水生生态和人类健康造成危害^[3,6]. 在地表水、沉积物、水生生物、松针、土壤、空气中均能检测到 PCA^[2,7-8],由于存在较大毒性,PCA 环境风险较其他 CAs 更受到研究者的重视. 环境中的 PCP 会转化为氯化程度较低的 CPs 和 CAs,如一氯苯酚、二氯苯酚、三氯苯酚、四氯苯酚、TeCA 和 PCA^[9-10]. 由于缺乏已知的人为来源,通常认为 PCP 的微生物甲基化是环境中 PCA 的唯一来源^[3,8]. 而在有氧环境下,真菌可以将 CPs 甲基化为 CAs^[10-11];另有研究表明,在厌氧条件下,PCA 会经过脱甲基作用形成 PCP^[12]. 另外,饮用水消毒过程也会产生 CAs. 2-CA、4-CA、2,4-DCA、2,6-DCA、2,3,6-TCA 和 2,3,4,6-TeCA 等具有土霉味,是影响葡萄酒质量、引起饮用水臭味事件和造成空气臭味污染的物质. CAs 研究主要集中于葡萄酒^[13-15]、饮用水^[16-18]和空气^[5,19-20]中的污染,而对于水环境中的 CAs 研究较为欠缺.

湖泊是地表水体的重要组成部分,在供水、调蓄、渔业、旅游和维持生态系统多样性及物质循环等方面具有重要意义,同时湖泊还是许多有毒有害物质的重要蓄积库及二次污染源^[5,19-20]. 洞庭湖处于湖南省北部长江中游荆江南岸,是我国第二大淡水湖^[21],也曾是血吸虫重要的滋生繁殖地,历史上血吸虫病流行的重灾区^[22]. 自 1950s 开始,我国大量使用 PCP 来遏制洞庭湖区血吸虫病传播,谭大等^[23]报道 2003 年湖南是我国钉螺面积最大的省份,环洞庭湖区的岳阳、常德和益阳是全国四大 PCP 消费城市;益阳市血吸虫病流行村个数占湖南省的 28%,PCP 消费量占全国消费量的 9.89%. 益阳市南县是历史上典型的血吸虫病疫区,洞庭湖支流澧水、藕池河和沱江流经南县汇入洞庭湖. 目前,该区域的 PCP 浓度接近我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对 PCP 的标准限值,其潜在的污染风险不可忽视^[10]. PCP 的施放对水生环境与人类健康危害极大,现虽已停用但其影响仍在持续,目前已经受到了国内学者的关注^[10,24-25],而对于其降解转化造成的 CAs 污染却鲜有研究.

本研究以南县澧水、藕池河、沱江和内河为研究区,运用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)技术测定分析研究区表层水与沉积物 CAs 的赋存状况,讨论空间分布特征及区域 CAs 的污染风险,以期为了保护当地居民用水安全、维护洞庭湖水域生态健康与安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区和样品采集

湖南省益阳市南县是典型的血吸虫病湖沼型流行区,为湖南省 6 个血吸虫病重度流行县之一,茅草街

镇处在湘、资、沅、澧、赤磊洪道、藕池西支和沱江这七大水系交汇处,澧水、藕池河和沱江是位于该区的主要洞庭湖支流. 该区属亚热带季风湿润气候区,年平均温度 16~18℃,多年平均降水量 1200~1600 mm^[26]. 澧水发源于湖南省桑植县杉木界,流域内降水量年内变化大,暴雨径流量大,山高坡陡,河谷深切,广大中下游区植被稀少,荒山迹地,生态效益低下,是湖南省水土流失严重地区之一^[26-27]. 藕池河由长江藕池口发源,分化为东中西三支,河道淤塞萎缩快,行洪能力差;断流时间长,两岸用水矛盾突出^[28]. 沱江属季节性河流,每年只有 6—8 月涨水时才能通航,10 月至翌年 4 月份基本断流,河泥沙淤积严重.

样品采集于 2016 年 11 月(枯水期),在洞庭湖的 3 条支流和内河布设了 45 个采样点(图 1),其中,澧水(LS)布设 12 个采样点,藕池河(OCH)11 个采样点,沱江(TJ)19 个采样点,内河(NH)3 个采样点. 每个采样点取水水面以下 5 cm 处水样 400 mL,采集表层 0~5 cm 的沉积物 400 g,每个采样点采集样品后均放入装有冰块的保温箱中快速运回实验室. 水样使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,除去藻类和细菌,使水样更稳定,放入 4℃ 的冷藏室进行保存.

1.2 试剂与仪器

甲醇、正己烷、丙酮均为农残级(J. T. Baker 公司, USA);氯化钠为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),使用前置于 400℃ 的马弗炉中 2 h,然后放于干燥器中密闭保存、备用;无水硫酸钠为分析纯(国药集团化学试剂有限公司,使用前置于 600℃ 的马弗炉中 6 h,然后放于干燥器中密闭保存、备用);超纯水(经 MILLIQ 系统纯化,电阻率为 18.2 MΩ·cm);12 种 CAs 标准品(纯度 ≥98%, Dr. Ehrenstorfer 公司, Germany);萃取头(85 μm 羧乙基/聚二甲基硅氧烷, Supelco 公司, USA);硅藻(Agilent 公司, USA);活化硅胶(Merck, Darmstadt, Germany, 使用前置于 550℃ 的马弗炉中 6 h,然后于干燥器中密闭保存、备用).

马弗炉(余姚市亚星仪器表有限公司);PC-420D-数字型磁力加热搅拌装置(Coming 公司, USA);15 mL 固相微萃取专用样品瓶(Supelco 公司, USA);气相色谱—质谱仪(6890GC/5975MS, Agilent 公司, USA);色谱柱 DB-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm, Agilent 公司, USA),加速溶剂萃取仪(300, DIONEX, USA);旋转浓缩仪(LABOROTA 4000, Heidolph 公司, Germany);冷冻干燥机(Alpha 2-4, Christ 公司, Germany);氮吹仪(N-EVAP-12, Organomation 公司, USA).

1.3 样品预处理

取 10 mL 地表水样品,用磁力搅拌装置进行升温,转速为 1150 r/min. 待水浴温度达到恒定 80℃ 时,用顶空固相微萃取法进行萃取,萃取时间为 40 min,设置搅拌速度 1150 r/min. 萃取后立即转移至气相色谱—质谱仪检测.

每个沉积物称重 0.3 kg,除去大的颗粒物和植物后,经冷冻干燥处理,研磨过 200 目筛备用. 准确称取 10 g 过筛沉积物样品和足量硅藻到加速溶剂萃取仪进行萃取,萃取溶剂为正己烷和丙酮(1:1, V/V). 萃取完成后,于旋转浓缩仪中旋转蒸发至 3~5 mL,过活化硅胶小柱,用 20 mL 正己烷洗脱,洗脱液旋转蒸发至 3~5 mL,用氮吹仪氮吹至近干,用甲醇清洗定容后待 GC-MS 检测.

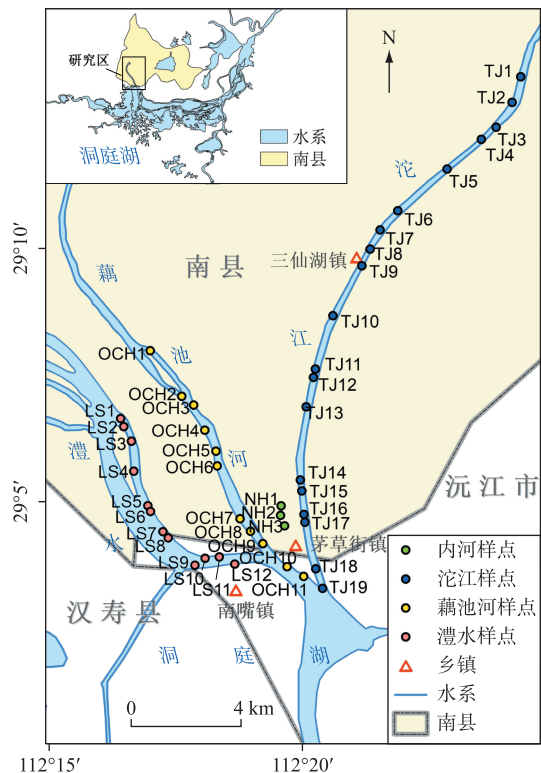


图 1 采样点位置

Fig.1 Location of sampling sites

1.4 GC-MS 测定

气相色谱—质谱仪采取无分流进样方式,使用 DB-5MS 毛细管柱,载气为氦气;恒流 1.5 mL/min;进样时间:2 min;进样口温度:300℃;检测器温度:280℃;程序升温:初始温度 50℃,保持 1 min,5℃/min 升温至 180℃,保持 1 min,20℃/min 升温至 285℃. 采用 SIM 模式下无分流进样方式进行检测,电子轰击源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为 230℃;传输杆温度为 250℃;溶剂延迟:9 min;总离子扫描(TIC)质量数范围为:90~300 m/z;扫描时间为 9.0~33.25 min.

1.5 质量保证与控制

排除背景干扰:玻璃器皿依次用洗漆剂、重铬酸钾洗液浸泡,用自来水、去离子水漂洗,再用烘箱烘干,使用前分别用甲醇、丙酮、二氯甲烷润洗. 每 10 个样品添加一个溶剂空白和程序空白,避免背景污染.

标准曲线与检出限:运用外标法定量,水样标准曲线质量浓度梯度为 1、5、10、20 和 50 ng/L,沉积物标准曲线含量梯度为 5、10、62.5、125、250、500 和 1000 ng/g. 样品的最低检测限(LOD)以 3 倍信噪比(S/N)计算得到^[29],水样方法检出限小于 0.19 ng/L,沉积物样品方法检出限小于 0.09 ng/g,线性复相关系数均满足 $r^2 > 0.98$ (表 1).

表 1 12 种 CAs 化合物的检出限与加标回收率
Tab.1 Detection limit and recovery rate of 12 CAs

CAs	表层水				沉积物			
	检出限/ (ng/L)	加标浓度/ (ng/L)	平均回收率/ %	相对标准 偏差/%	检出限/ (ng/g)	加标含量/ (ng/g)	平均回收率/ %	相对标准 偏差/%
3-CA	0.120	10	107.7	10.7	0.051	50	98.8	2.7
		50	101.0	0.5		500	95.6	3.9
4-CA	0.125	10	115.1	7.6	0.026	50	96.6	3.7
		50	95.6	4.1		500	94.6	11.6
2-CA	0.129	10	95.5	9.0	0.046	50	96.3	0.6
		50	97.8	3.3		500	97.6	11.3
2,6-DCA	0.074	10	100.9	13.0	0.056	50	90.3	4.6
		50	99.9	0.5		500	90.6	14.8
3,5-DCA	0.068	10	103.8	8.0	0.067	50	106.6	6.2
		50	101.5	1.9		500	93.9	12.1
2,4-DCA	0.064	10	103.0	9.5	0.055	50	102.1	2.0
		50	98.2	3.0		500	93.7	14.6
2,3-DCA	0.057	10	102.4	9.3	0.044	50	97.81	4.0
		50	99.8	0.5		500	94.1	10.2
2,4,6-TCA	0.185	10	103.5	8.3	0.037	50	92.1	3.6
		50	100.1	0.3		500	95.1	13.8
2,3,6-TCA	0.132	10	105.5	7.1	0.088	50	94.9	1.6
		50	100.0	0.5		500	91.3	15.3
2,3,4-TCA	0.106	10	103.7	1.6	0.045	50	90.7	1.6
		50	113.8	0.7		500	89.8	11.6
2,3,5,6-TeCA	0.086	10	99.3	11.3	0.040	50	90.9	4.2
		50	98.7	0.3		500	88.7	15.7
PCA	0.045	10	101.4	2.6	0.076	50	94.8	2.4
		50	112.3	1.9		500	87.7	16.9

准确度和精密度:为保证方法的准确性与可靠性,实验过程中进行了加标回收率实验. 依据样品加标回收率原理,配置两种不同含量的 CAs 混合标准样(水样为 10 和 50 ng/L,沉积物样品为 50 和 500 ng/g)进行回收率实验,每个水平重复 6 次. 表层水的加标回收率实验中,回收率范围为 95.5%~115.1%,相对标准偏差

不大于 14%; 沉积物的实验中, 回收率范围为 87.7%~106.6%, 相对标准偏差不大于 17% (表 1)。

1.6 数据分析

运用 SPSS 22.0 统计分析软件对 45 个采样点检测数据进行处理与分析, 用 Origin 9 软件进行绘图分析。

2 结果与讨论

2.1 整体 CAs 浓度分布特征

为了便于分析, 将 CAs 按氯原子取代数分为 CA、DCA、TCA、TeCA 和 PCA。表 2 中总结了各采样点表层水与沉积物中不同 CAs 的范围、平均值、标准差和检出率。在澧水、藕池河、沱江河采样点的表层水和沉积物中均能检测出 CAs。本研究将各支流的五类 CAs 的平均浓度的加和视为该支流的总 CAs 浓度。从整体上看, 澧水、藕池河和沱江表层水中总 CAs 分别为 18.94、8.83 和 4.14 ng/L, 澧水表层水中总 CAs 高出藕池河两倍之多; 3 条河流沉积物中 CAs 分别为 2.86、3.61 和 4.07 ng/g。

表 2 洞庭湖各支流 CAs

Tab.2 Statistical results of CAs of the three tributaries of Lake Dongting

采样 区域	CAs	表层水			沉积物		
		范围/ (ng/L)	平均值/ (ng/L)	检出率/ %	范围/ (ng/g)	平均值/ (ng/g)	检出率/ %
澧水 (n=12)	CA	1.36~2.89	2.22±0.48	100.0	ND~0.61	0.34±0.26	75.0
	DCA	0.41~7.05	2.75±1.82	100.0	ND~1.03	0.55±0.36	75.0
	TCA	1.84~9.90	5.87±2.53	100.0	0.24~1.08	0.69±0.23	100.0
	TeCA	1.78~5.82	4.02±1.23	100.0	ND~1.56	0.52±0.56	75.0
	PCA	1.52~9.63	4.08±2.39	100.0	ND~2.60	0.76±0.97	83.3
藕池河 (n=11)	CA	0.94~3.37	2.41±0.68	100.0	ND~0.45	0.10±0.17	25.0
	DCA	0.76~4.71	1.88±1.09	100.0	ND~1.08	0.14±0.34	16.7
	TCA	0.21~3.75	1.58±1.09	100.0	0.25~5.70	1.17±1.69	100.0
	TeCA	0.39~3.51	1.56±1.16	100.0	0.21~4.82	0.96±1.40	100.0
沱江 (n=19)	CA	0.16~2.92	1.17±0.65	100.0	0.20~9.72	2.28±2.26	100.0
	DCA	0.15~1.59	0.71±0.48	100.0	0.22~1.99	0.79±0.47	100.0
	TCA	ND~1.82	0.65±0.67	68.4	ND~0.78	0.33±0.29	63.2
	TeCA	ND~1.63	0.61±0.66	57.9	ND~0.63	0.20±0.18	68.4
	PCA	0.22~1.95	0.89±0.52	100.0	ND~3.83	0.47±0.83	84.2

ND 指在检出限以下。

通过 Pearson 相关分析 (表 3) 可知, 表层水中不同氯取代个数 CAs 两两之间均存在显著相关关系 ($P < 0.05$), 沉积物中仅有部分 CAs 间 (CA 与 DCA、DCA 与 PAC、TCA 与 TeCA、TCA 与 PCA 和 TeCA 与 PCA) 存在显著相关关系 ($P < 0.05$)。这表明表层水中不同氯取代个数 CAs 间存在相互影响, 而沉积物中高氯取代 CAs (TCA、TeCA 和 PCA) 之间的相互联系较强, 而高氯与低氯取代 (CA 和 DCA) 之间的相互联系较弱。

通过 ANOVA 单因素方差分析以及最小显著性差异法 (LSD) 检验 (表 4) 可知, 3 条河流表层水的 CAs 浓度之间存在显著性差异 ($P = 0.00 < 0.05$), 而沉积物 CAs 之间不存在显著性差异 ($P = 0.68 > 0.05$)。这说明, 3 条河流的沉积物总 CAs 仍处于同一污染水平; 而各支流表层水总 CAs 则体现出不同水平的污染程度, 澧水表层水 CAs 浓度最高, 其受污染最严重。吴正勇等^[10]对本区域酚类化合物的研究表明, 澧水中 PCP 的浓度均为 3 条河流最高, 考虑 CAs 与 PCP 的转化关系, 本研究的结果与吴正勇等的研究结果一致。

为了解研究区 CAs 的总体分布, 我们依据 3 条支流所有采样点表层水和沉积物的 CAs, 通过 K 平均值聚类分析将 42 个样点分为 5 类 (图 2, 表 5)。第 1 类仅包含 1 个样点 (OCH9), 其特点为表层水中的 CAs 浓度相对较低, 主要为 CA; 沉积物中的 CAs 含量相对较高, 以高氯取代的 CAs 为主, 尤其是 PCA。研究区约

50%的采样点聚集至第2类,表层水和沉积物中的CAAs均相对较少,其中CA贡献较高,整体上CAAs污染程度相对较低.第3类分布在藕池河和澧水下流,其特点为:表层水CAAs浓度相对处于中高水平,各CAAs贡献较为平均;沉积物CAAs含量相对较低,而以高氯取代的CAAs为主.而第4类主要分布在澧水上游,特点为表层水CAAs浓度相对较高,以高氯取代的CAAs为主;沉积物CAAs含量相对较低,各类CAAs贡献较为平均.约43%的采样点聚集至第3、4类,其表层水CAAs污染程度相对均较高而沉积物CAAs污染较低.第5类仅包含TJ9,其表层水CAAs浓度相对处于中低水平,CA的贡献较高;沉积物CAAs含量相对较高,主要为CA.可见,表层水CAAs浓度高的点位个数比沉积物的多,表明研究区CAAs污染的主要表现为表层水污染,水体是污染物的主要赋存介质.

表3 不同氯取代个数CAAs间的Pearson相关系数
Tab.3 Pearson's correlation coefficients of different CAAs

介质	CAAs	CA	DCA	TCA	TeCA	PCA
表层水	CA	1				
	DCA	0.603 ¹⁾	1			
	TCA	0.534 ¹⁾	0.776 ¹⁾	1		
	TeCA	0.556 ¹⁾	0.650 ¹⁾	0.881 ¹⁾	1	
	PCA	0.504 ¹⁾	0.698 ¹⁾	0.851 ¹⁾	0.801 ¹⁾	1
沉积物	CA	1				
	DCA	0.771 ¹⁾	1			
	TCA	-0.156	0.157	1		
	TeCA	-0.107	0.232	0.916 ¹⁾	1	
	PCA	-0.050	0.304 ²⁾	0.800 ¹⁾	0.840 ¹⁾	1

1)为 $P<0.01$,2)为 $P<0.05$.

表4 不同支流CAAs间的LSD检验

Tab.4 Comparisons between CAAs of different tributaries using the least significant difference (LSD) method

介质	支流(I)	支流(J)	平均差异(I-J)	标准差	显著性	95%置信区间	
						下限	上限
表层水	LS	OCH	10.112 ¹⁾	1.931	0.000	6.206	14.018
		TJ	14.913 ¹⁾	1.706	0.000	11.464	18.364
	OCH	LS	-10.112 ¹⁾	1.931	0.000	-14.018	-6.206
		TJ	4.802 ¹⁾	1.753	0.009	1.257	8.347
	TJ	LS	-14.914 ¹⁾	1.706	0.000	-18.364	-11.464
		OCH	-4.802 ¹⁾	1.753	0.009	-8.347	-1.257
沉积物	LS	OCH	-0.746	1.564	0.636	-3.909	2.418
		TJ	-1.202	1.382	0.389	-3.997	1.592
	OCH	LS	0.746	1.564	0.636	-2.418	3.909
		TJ	-0.458	1.420	0.749	-3.328	2.415
	TJ	LS	1.202	1.382	0.389	-1.592	3.997
		OCH	0.457	1.420	0.749	-2.415	3.328

1)平均值差异在0.05层级显著.

2.2 各支流CAAs浓度分布特征

澧水表层水中不同CAAs均能被检出,各个采样点的高氯取代CAAs浓度较高,三者共占总CAAs浓度的73.75%,其中TCA平均浓度最高.沉积物中,仅TCA检出率达到100%;高氯取代CAAs共占总量的68.89%,其中PCA平均含量最高.澧水表层水和沉积物中的CAAs污染物均以高氯取代CAAs为主(图3).TCA是水中土霉味的主要来源,其嗅阈值小于 $4\text{ ng/L}^{[1]}$,澧水表层水中的TCA浓度接近或超过该值,其造成的水体臭味

表 5 所有采样点最终聚集中心
Tab.5 Final clustering center for all sampling sites

介质	CA _s	聚类				
		1	2	3	4	5
表层水/ (ng/L)	CA	2.08	1.27	2.25	2.59	2.92
	DCA	0.76	0.79	2.07	3.78	1.48
	TCA	0.52	0.71	3.08	7.83	0.19
	TeCA	0.65	0.58	2.75	4.88	1.28
	PCA	0.30	0.78	2.22	5.94	1.47
沉积物/ (ng/g)	CA	0.00	1.56	0.28	0.20	9.72
	DCA	1.08	0.59	0.40	0.38	1.99
	TCA	5.70	0.36	0.76	0.70	0.51
	TeCA	4.82	0.24	0.69	0.27	0.63
	PCA	8.13	0.47	0.77	0.58	0.56

污染需要引起重视。

藕池河中不同 CA_s 均能被检出,各个采样点表层水中 CA 浓度最高,占比为 27.27%,DCA 次之,占比为21.33%;高氯 CA_s 共占总浓度的 51.41%。沉积物中除 OCH8、OCH9 样点之外,各 CA_s 含量均<1 ng/g, CA、DCA 检出率较低,高氯取代 CA_s 检出率均为 100%,三者含量较高,共占比高达 93.38%。可见,藕池河表层水中的 CA_s 污染物以低氯取代 CA_s 占比较高(图 3),而沉积物中的 CA_s 污染物以高氯取代 CA_s 占比较高。结合澧水采样点分析可知,随着氯原子数目的增加,由于 CA_s 的蒸汽压降低,沸点升高,辛醇-水分配系数增大,亲脂性随之升高且水溶性降低^[5],化合物被分配到沉积物的趋势也随之增加^[30]。

沱江各个采样点表层水中检出率为 100% 的污染物为 CA、DCA 和 PCA,其中 CA 占比最高,达 28.26%,超出其他 CA_s 浓度的 30%~80%;高氯 CA_s 占 54.55%。沉积物中 CA 占比最高,达 56.18%;高氯 CA_s 占24.44%。可以看出 CA 是沱江表层水和沉积物中的主要污染物(图 3)。在沱江表层水与沉积物中,CA 均最高,其可能原因有二:(1)沱江 PCP 使用较少、浓度较低,高氯 CA_s 已逐渐降解为低氯 CA_s;(2)沱江可能存在其他 CA 的污染源。

内河采样点较少,CA_s 检出率也较低。内河表层水中仅 NH1 采样点检测到 PCA 的存在,浓度为 0.31 ng/L。内河沉积物中 CA、DCA 平均含量分别为 1.58 和 0.75 ng/g,高氯取代 CA_s 很少检测到,仅 NH2 采样点检测到 2,3,6-TCA 0.05 ng/g,NH1 采样点检测到 PCA 0.35 ng/g。NH1~NH3 采样点的 CA 和 DCA 含量都有上升,NH3 采样点为内河排污口,可以推断该河流 CA_s 污染来自排污口排放的污水。研究表明,当饮用水中出现苯甲醚时,苯甲酸和氯发生反应生成 CA、DCA、TCA^[30]。因此,内河 CA_s 可能来自于 PCP 的降解以及居民用水中苯甲醚的转化。

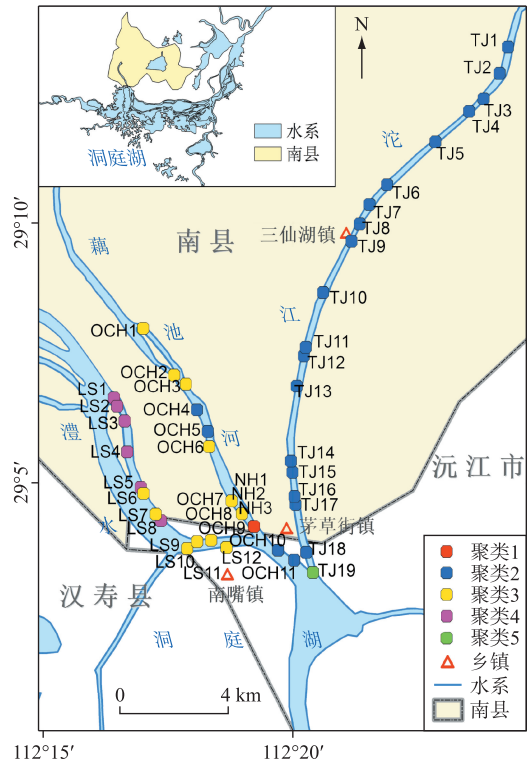


图 2 采样点聚类分布

Fig.2 Clustering results for all sampling sites

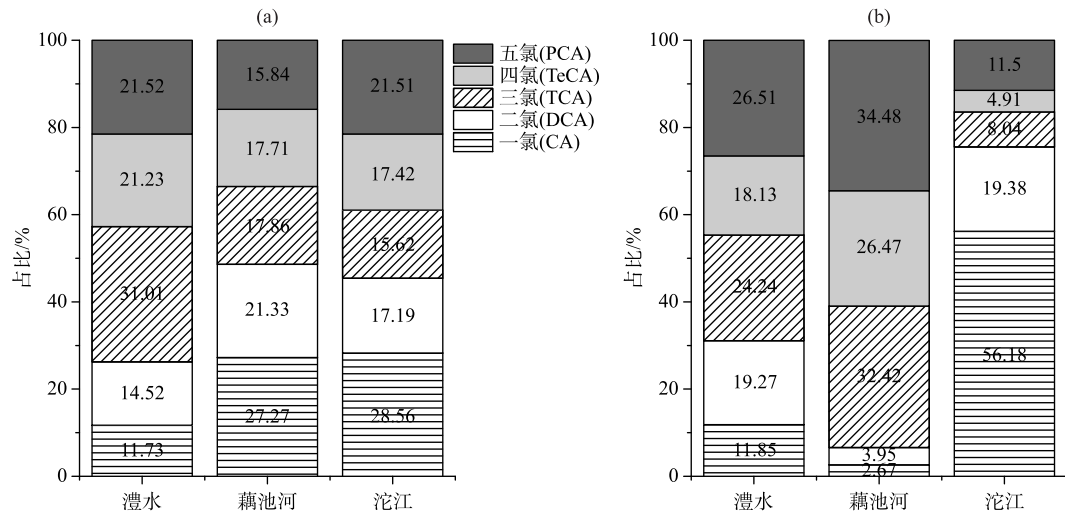


图3 三条支流表层水(a)和沉积物(b)中 CAs 组成及占比

Fig.3 Proportion of CAs in surface water (a) and sediment (b) along three tributaries

2.3 各支流 CAs 空间分布特征

2.3.1 表层水 从上游至下游,澧水和藕池河的表层水中 CAs 浓度呈现波动下降的趋势(图 4a1, 4b1)。澧水上游采样点 LS1~LS4 以及藕池河上游采样点 OCH1、OCH2 的河道狭窄,水流速度快,不易于悬浮物沉降;下游河道变宽,水流速度相对减慢,水量变大,水中的污染物得到了稀释;而且水流减慢有利于悬浮物沉降,因此污染物在下游由表层水向沉积物中转移^[30]。

而由于沱江表层水中 CAs 浓度较低,并且采样时间为枯水期,水流流速慢,不利于污染物扩散,从上游到下游表层水各 CAs (CA 除外) 浓度有波动但无明显趋势,仅 CA 浓度呈现波动上升趋势,河道中可能存在 CA 的污染源(图 4c1)。采样点 TJ19 位于沱江洞庭湖交汇口,有研究表明在干旱季节河流底流流速较高,并且有河水倒灌的影响,河口附近的区域在干旱季节有机氯农药累积的风险较高^[31]。

2.3.2 沉积物 澧水沉积物中 CAs 有上升的趋势(图 4a2)。LS2~LS4 采样点 CAs 总含量较低,基本只有 TCA。LS2~LS4 样点处在澧水下游的沙洲(再西洲)的东侧,该段河道较窄,水流速度较快,不利于污染物沉积^[32]。LS7、LS8 和 LS11 样点 PCA 含量较高,这两个样点位于八角山村,居民人口较周围区域多,为了防治人畜感染血吸虫病,曾大量施用含 PCP 农药^[10],存在较大的安全隐患。LS10~LS12 样点南边是南嘴镇,可能曾施放过 PCP;并且位于河道转弯处,LS12 样点靠近茅草街大桥,污染物易随泥沙在该处沉积,因此沉积物中 CAs 含量也较高^[33]。

藕池河沉积物中,除 OCH8、OCH9 样点之外,从上游到下游各 CAs 含量无明显变化趋势,且均小于 1 ng/g(图 4b2)。OCH8、OCH9 样点沉积物中污染物浓度较高,尤其是高氯 CAs,说明该处可能存在污染源。OCH8 样点(茅草街大桥)、OCH9 样点(拓普造纸厂)的 CAs 含量远高于周围其他点,于 OCH9 样点处达到峰值,说明该点是一个 CAs 污染源。其沉积物中高浓度 CAs 可能主要由造纸厂施用的 PCP 木材防腐剂等降解产物进入沉积物造成的^[3]。OCH8 样点 CAs 含量较高,一方面可能因为 OCH9 样点污染物的扩散,另一方面因为茅草街大桥具有一定的阻碍作用^[34],导致水流变慢,易于污染物沉积。

沱江沉积物中各 CAs (CA 除外) 含量从上游到下游有波动但无明显趋势,和表层水变化较为一致(图 4c2)。通过 Pearson 相关性分析可知,沱江表层水与沉积物中的 CAs 呈显著相关性($P < 0.05$),相关系数为 0.538。这可能与沱江枯水期多断流、水流流速较慢有关,该条件有利于污染物在固液两相间的分配达到平衡^[35]。入水口淤泥、积沙的环境为钉螺的繁衍创造了良好的条件,为了更好地消灭钉螺,大量使用含有 PCP 的农药灭螺;同时水中携带大量的污染物随泥沙在此聚集,也是出水口 CAs 浓度较高的原因^[36-37]。在沱江表层水与沉积物中,CA 浓度均为最高,其可能原因为:(1)沱江 PCP 使用较少,水和沉积物中 PCP 原始浓度

较低^[10],高氯 CAs 已逐渐降解为低氯 CAs;(2)沱江可能存在其他 CA 污染源。

综上所述,沉积物中各 CAs 含量的空间变化在三支流间差异较大,可能受到河道自然形状和沿岸人类活动类型的影响。

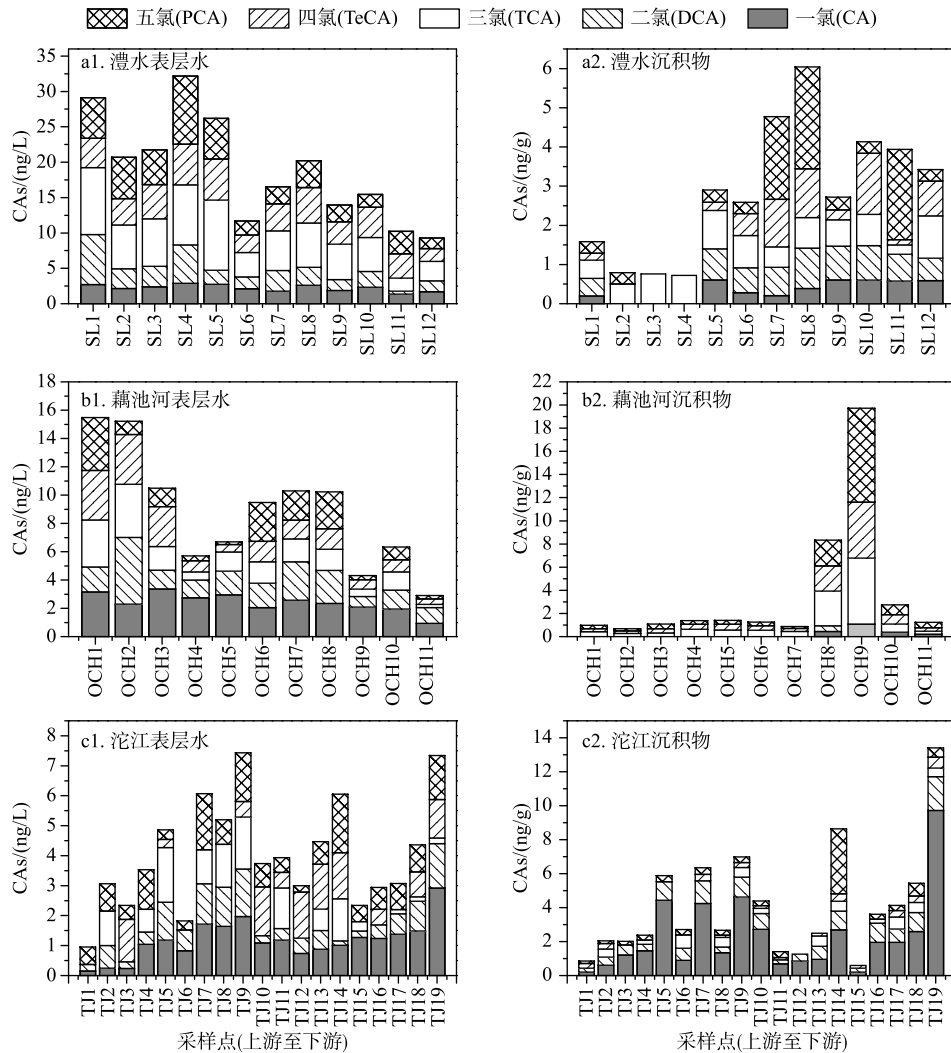


图 4 三条支流表层水和沉积物中 CAs 分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of CAs in surface water and sediment along three tributaries

2.4 PCA 赋存状况与生态风险

为了更好地了解研究区域表层水和沉积物中 CAs 的赋存现状,将本研究结果与国内外已有研究进行对比。由于国内外关于环境中的 CAs 报道较少,由于 PCA 是 CAs 中毒性最强、环境风险最大的物质,有一些研究报道了 PCA 的环境浓度,但数量有限(表 6)。其中,本研究澧水表层水中的 PCA 浓度水平高于我国长江地区和瑞典 Stenungsund 地区,藕池河和沱江表层水中的 PCA 浓度水平与瑞典 Stenungsund 地区的研究相近;由于美国 Leary Weber Ditch 和 Morgan Creek 地区属于农业集水区,距离污染源较近,且距离 PCP 释放的时间较短,PCA 浓度远高于本研究以及其他研究的报道。藕池河沉积物中的 PCA 最大含量 8.13 ng/g 为所有地区中最高的,美国 Mississippi River 的 7.4 ng/g 位居第二,我国沱江和澧水沉积物中的 PCA 含量低于美国 Mississippi River,略高于我国黄海、长江以及瑞典和埃及等地。本研究与其他研究可能存在时间与空间上的

差异,但从整体上看本研究区 PCA 的赋存量处于普通水平.

表 6 国内外水体与沉积物中 PCA 的比较

Tab.6 Levels of PCA in surface water and sediment samples from various regions

采样介质	采样年份	研究区域	PCA	文献	
水/(ng/L)	2016	澧水,中国	1.52~9.63	本研究	
	2016	藕池河,中国	0.18~3.74	本研究	
	2016	沱江,中国	0.30~1.95	本研究	
	2008	Leary Weber Ditch,美国	290	[38]	
	2008	Morgan Creek,美国	48	[38]	
	2000	Stenungsund,瑞典	1.5~2.3	[39]	
	1998	长江,中国	0.6	[39]	
	沉积物/(ng/g)	2016	澧水,中国	ND~2.6	本研究
		2016	藕池河,中国	0.16~8.13	本研究
2016		沱江,中国	ND~3.83	本研究	
2012		Lake Manzala,埃及	0.02~0.50	[40]	
2012		Lake Maryut, Alexandria, 埃及	ND~1.02	[41]	
2002		Alexandria Harbour, 埃及	≤ 0.25	[42]	
2000		黄海,中国	ND~0.04	[43]	
2000		Stenungsund,瑞典	ND~1.6	[39]	
1999		Mississippi River, 美国	≤ 7.4	[44]	
1998		长江,中国	<1	[44]	

ND 指在检出限以下.

由于国内外关于 CAs 毒性研究主要集中于 PCA,而 PCA 也是 CAs 中毒性最强、环境风险最大的物质,因此仅讨论 PCA 的生态风险.鱼类的 PCA 急性半数致死浓度(LC₅₀)为 650 μg/L~1.2 mg/L,无脊椎动物 PCA 的 LC₅₀ 为 10~27 μg/L^[3].而对于斑马鱼(*Danio rerio*)幼体,在受精后 96 h 暴露后 LC₅₀ 为 21.8 μg/L,并且观察到了亚致死作用,引起发育畸形、出血或影响心脏功能,说明 PCA 具有一定的发育毒性^[45].本研究区各点位表层水的 PCA 浓度为 0.18~9.63 μg/L,大部分点位低于上述浓度,仅一个点位接近无脊椎动物的 LC₅₀ 下限,因此目前来看,研究区 PCA 对水生生物不会造成太大的影响,但也可能影响其生殖与发育. PCA 对于陆生生物也具有一定的毒性,小鼠(mice)口服 PCA 的 LC₅₀ 为 318~331 mg/kg,大鼠(rat)口服 PCA 的 LC₅₀ ≥ 500 mg/kg^[46].PCA 与雄性大鼠良性嗜铬细胞瘤(肾上腺肿瘤)发病率和雌性小鼠良性嗜铬细胞瘤(肾上腺肿瘤)和血管肉瘤(急速扩张性肝癌)发病率呈相关性^[3].从慢性角度来看,PCA 属于环境内分泌干扰物,可能会作用于内分泌系统,从而导致肝中毒、致癌,具有免疫毒性、生殖毒性和神经毒性^[3].

PCA 溶于水,在土壤以及沉淀物中不具备移动性或移动性较低,已有实验室条件下研究发现 PCA 会在水中挥发,但不会从土壤中挥发^[2].目前已有多项研究在空气中监测到了 PCA 以及其他持久性有机物(常见的有机氯农药、多氯联苯、六氯丁二烯、六氯环己烷等)^[2].PCA 和 PCP 之间存在相互转化关系,二者还可能与其他持久性有机污染物相互作用产生毒性(如六氯苯、林丹及其异构体和全氟辛烷磺酸等),不能排除 PCA 与其他持久性有机物对人体造成叠加危害的可能^[3,47].尽管有研究指出 PCA 不会在人体内进行生物累积,因为它会迅速代谢(脱甲基)为 PCP,然后经代谢排出体外^[3],但 PCA 经过环境迁移后很可能会通过大气或水体进入人体,就目前人体中检测到的 PCA 浓度,不能排除其毒性会使人体产生相关的不良反应^[3].因此,PCA 对人类健康和环境存在的潜在风险不可忽视.

3 结论

综上所述,本研究测定洞庭湖疫区澧水、藕池河和沱江 3 条支流表层水和沉积物中的 CAs 并分析了研究区 CAs 的分布特征和生态风险,研究表明:(1)澧水、藕池河和沱江表层水中总 CAs 体现出不同水平的污

染程度,污染程度为澧水>藕池河>沱江;就沉积物中总 CA_s 浓度而言,3 支流处于相同污染水平. 研究区 CA_s 污染的主要表现为表层水的污染,水体是污染物的主要赋存介质. (2) 澧水表层水和沉积物中的 CA_s 污染物以高氯取代 CA_s(TCA、TeCA 和 PCA) 为主,分别占 73.75% 和 68.89%;藕池河表层水中的低氯取代 CA_s 占比较高(48.59%),而沉积物中以高氯取代 CA_s 为主(93.38%);沱江表层水和沉积物中的 CA_s 污染物均以 CA 为主,分别占 28.26% 和 75.56%. (3) 空间分布上,从上游到下游澧水和藕池河的表层水中 CA_s 呈现波动下降的趋势;澧水沉积物中 CA_s 呈上升趋势,藕池河沉积物中 CA_s 无明显变化趋势;沱江表层水和沉积物中 CA 呈波动上升趋势,其他 CA_s 有波动但无明显变化趋势. (4) 本研究区水中的 PCA 浓度对水生生物不会造成太大的影响,但其对人类健康和环境的潜在风险不可忽视.

4 参考文献

- [1] Ren M, Zhao GF, Wang XY *et al.* Research progress of chloroanisoles pollutants in the environment. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2017, **7**(3): 357-365. [任敏, 赵高峰, 王晓燕等. 环境中氯苯甲醚类污染物研究进展. 环境工程技术学报, 2017, **7**(3): 357-365.]
- [2] United Nations Environment Program (UNEP) ed. Pentachloroanisole (PCA). Canada; Government of Canada, 2012.
- [3] United Nations Environment Program (UNEP). Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its ninth meeting. Addendum; Risk profile on pentachlorophenol and its salts and esters. Rome; Persistent Organic Pollutants Review Committee, 2013.
- [4] Duodu GO, Goonetilleke A, Ayoko GA. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 1077-1091. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.09.008.
- [5] Lorentzen JC, Juran SA, Nilsson M *et al.* Chloroanisoles may explain mold odor and represent a major indoor environment problem in Sweden. *Indoor Air*, 2016, **26**(2): 207-218. DOI: 10.1111/ina.12207.
- [6] Liu DH, Tao YQ, Zhou WZ. Distribution and accumulation of persistent organic pollutants in aquatic organisms of Chinese lakes. *J Lake Sci*, 2018, **30**(3): 581-596. DOI: 10.18307/2018.0301. [刘东红, 陶玉强, 周文佐. 持久性有机污染物在中国湖泊生物中分布与富集的研究进展. 湖泊科学, 2018, **30**(3): 581-596.]
- [7] Jiang X, Martens D, Schramm KW *et al.* Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in waters, suspended solids and sediments of the Yangtse River. *Chemosphere*, 2000, **41**(6): 901-905. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00435-X.
- [8] Kylin H, Svensson T, Jensen S *et al.* The trans-continental distributions of pentachlorophenol and pentachloroanisole in pine needles indicate separate origins. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 688-695. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.07.010.
- [9] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Pentachlorophenol environmental fate and transport assessment. Washington DC; Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances, 2008.
- [10] Wu ZY, Zhao GF, Zhou HD *et al.* Pollution characteristics and potential risks of phenolic compounds in schistosomiasis epidemic areas. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1682-1686. DOI: 10.13227/j.hjlx.2012.05.045. [吴正勇, 赵高峰, 周怀东等. 典型血吸虫病疫区表层水中酚类化合物的污染特征及潜在风险. 环境科学, 2012, **33**(5): 1682-1686.]
- [11] Coque JJR, Alvarez-Rodriguez ML, Larriba G. Characterization of an inducible chlorophenol O-methyltransferase from *Trichoderma longibrachiatum* involved in the formation of chloroanisoles and determination of its role in cork taint of wines. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, **69**(9): 5089-5095. DOI: 10.1128/aem.69.9.5089-5095.2003.
- [12] Murthy NBK, Kaufman DD, Fries GF. Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 1979, **14**(1): 1-14. DOI: 10.1080/03601237909372110.
- [13] Pizarro C, Pérez-Del-Notario N, Sáenz-Mateo A *et al.* A simple and sensitive Vortex assisted liquid-liquid microextraction method for the simultaneous determination of haloanisoles and halophenols in wines. *Talanta*, 2014, **128**: 1-8. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.04.005.
- [14] Giacosa S, Gabrielli M, Torchio F *et al.* Relationships among electrolyzed water postharvest treatments on winegrapes and chloroanisoles occurrence in wine. *Food Research International*, 2019, **120**: 235-243. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.02.034.
- [15] Carasek E, Cudjoe E, Pawliszyn J. Fast and sensitive method to determine chloroanisoles in cork using an internally cooled solid-phase microextraction fiber. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1138**(1/2): 10-17. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.10.092.

- [16] Li Y, Zhang XJ, Chen C. Review on the tastes and odors compounds in drinking water of China. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, **30**(2): 583-588. [李勇, 张晓健, 陈超. 我国饮用水中臭味问题及其研究进展. 环境科学, 2009, **30**(2): 583-588.]
- [17] Zhang KJ, Zhou XY, Zhang TQ *et al.* Kinetics and mechanisms of formation of earthy and musty odor compounds: Chloroanisoles during water chlorination. *Chemosphere*, 2016, **163**: 366-372. DOI: 0.1016/j.chemosphere.2016.08.051.
- [18] Bai XZ, Qu ZP, Li B *et al.* Distribution of typical taste and odor compounds and possible formation of 2, 4, 6-trichloroanisole in drinking water treatment plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2017, **228**(8): 296. DOI: 0.1007/s11270-017-3474-6.
- [19] Schreitmüller J, Ballschmiter K. Air-water equilibrium of hexachlorocyclohexanes and chloromethoxybenzenes in the north and south Atlantic. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(1): 207-215. DOI: 0.1021/es00001a027.
- [20] Hoferkamp L, Hermanson MH, Muir DCG. Current use pesticides in Arctic media; 2000-2007. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(15): 2985-2994. DOI: 0.1016/j.scitotenv.2009.11.038.
- [21] Xiong J, Yu FQ, Tian Q *et al.* The evolution of water quality and nutrient condition in Lake Dongting in recent 30 years. *J Lake Sci*, 2016, **28**(6): 1217-1225. DOI: 10.18307/2016.0607. [熊剑, 喻方琴, 田琪等. 近30年来洞庭湖水水质营养状况演变特征分析? 湖泊科学, 2016, **28**(6): 1217-1225.]
- [22] Chen MX, Xiang SJ, Guo JX *et al.* Investigation on epidemic tendency of schistosomiasis in Dongting Lake areas. *Modern Preventive Medicine*, 2011, **38**(3): 404-405, 411. [陈明雄, 向世杰, 郭劲霞等. 洞庭湖疫区血吸虫病流行趋势的研究. 现代预防医学, 2011, **38**(3): 404-405, 411.]
- [23] Tan D, Zhang JB. Estimates of PCP-Na consumption in districts and provinces in China by the top-down calculation method. *Environmental Pollution and Control*, 2008, **30**(3): 17-20. [谭大, 张剑波. Top-down 法计算中国五氯酚钠消费分布. 环境污染与防治, 2008, **30**(3): 17-20.]
- [24] Zhang B, Zheng MH, Liu PY *et al.* Distribution of pentachlorophenol in Dongting Lake environmental medium. *China Environmental Science*, 2001, **21**(2): 165-167. [张兵, 郑明辉, 刘芑岩等. 五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布. 中国环境科学, 2001, **21**(2): 165-167.]
- [25] Yang PH, Chen XY, Zhang XH *et al.* Pollution characteristics of pentachlorophenol in multi environment medium of Poyang Lake wetland during low water periods. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(3): 261-265. [杨平华, 陈小艳, 张新华等. 鄱阳湖湿地枯水期多种环境介质中五氯酚的污染特征. 环境污染与防治, 2019, **41**(3): 261-265.]
- [26] Liu BW, Song N, Geng SH *et al.* Evolution characteristics and impacting factors of annual runoff and sediment in Lishui River during 1955-2009. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, **34**(6): 360-363. [刘碧维, 宋楠, 耿胜慧等. 1955-2009年澧水流域径流泥沙演变及影响因素. 水土保持通报, 2014, **34**(6): 360-363.]
- [27] Li JB. The erosive intensity and the migrating characters of the materials in the Lishui watershed. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1990, **4**(2): 62-69. [李景保. 澧水流域物质侵蚀强度及其迁移特征. 水土保持学报, 1990, **4**(2): 62-69.]
- [28] Fang CM, Cao WH, Lu W *et al.* The analysis of Ouchi River's heavy deposit and rapid reduction of discharge and sediment caused by Jingjiang truncation. *Journal of Sediment Research*, 2002, (2): 40-45. [方春明, 曹文洪, 鲁文等. 荆江裁弯造成藕池河急剧淤积与分流分沙减少分析. 泥沙研究, 2002, (2): 40-45.]
- [29] Cacho JI, Campillo N, Viñas P *et al.* Stir bar sorptive extraction polar coatings for the determination of chlorophenols and chloroanisoles in wines using gas chromatography and mass spectrometry. *Talanta*, 2014, **118**: 30-36. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.09.047.
- [30] Olaniran AO, Igbinsola EO. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*, 2011, **83**(10): 1297-1306. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.04.009.
- [31] Chen L, Xiao YC, Li YY *et al.* Construction of the hydrological condition-persistent organic pollutants relationship in the Yangtze River Estuary. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **360**: 544-551. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.045.
- [32] Liu J, Li ZW, Xu QW *et al.* Erosion-deposition processes of the bar head in Tiebanzhou Island in the lower Yangtze River. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019, **28**(9): 2219-2229. [刘晶, 李志威, 许清文等. 长江下游铁板洲洲头冲淤变化规律. 长江流域资源与环境, 2019, **28**(9): 2219-2229.]
- [33] Hu XF, Wang ZW, Song XX *et al.* Concentrations and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from

- tributaries of Yuqiao Reservoir. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(6): 1210-1218. DOI: 10.11654/jaes.2013.06.018. [胡晓芳, 王祖伟, 宋晓旭等. 于桥水库上游支流沉积物重金属含量及生态风险评价. 农业环境科学学报, 2013, **32**(6): 1210-1218.]
- [34] Trueheart ME, Dewoolkar MM, Rizzo DM *et al.* Simulating hydraulic interdependence between bridges along a river corridor under transient flood conditions. *Science of the Total Environment*, 2020, **699**: 134046. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134046.
- [35] Lei P, Zhang H, Wang C *et al.* Migration and diffusion for pollutants across the sediment-water interface in lakes: A review. *J Lake Sci*, 2018, **30**(6): 1489-1508. DOI: 10.18307/2018.0602. [雷沛, 张洪, 王超等. 沉积物-水界面污染物迁移扩散的研究进展. 湖泊科学, 2018, **30**(6): 1489-1508.]
- [36] Pan FJ, Wang HZ, Wang LY *et al.* Research on spatial disparity and breeding environment characteristics of *Oncomelania hupensis* in plain lakes: A case study in Gongan County of Hubei Province, China. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019, **28**(8): 1965-1976. DOI: 10.11870/cjlyzyyhj201908020. [潘方杰, 王宏志, 王璐瑶等. 平原湖区钉螺分异规律及孳生环境特征研究——以湖北公安县为例. 长江流域资源与环境, 2019, **28**(8): 1965-1976.]
- [37] Wang XD, Chen XF, Huang F *et al.* Impact of hydrology on the spread of *Oncomelania* to southern coast of Yangtze estuary in Jiangsu Province. *China Tropical Medicine August*, 2013, **13**(8): 960-963. [王学东, 陈新峰, 黄峰等. 长江水文对长江河口段苏南沿岸区域钉螺影响的研究. 中国热带医学, 2013, **13**(8): 960-963.]
- [38] Alvarez DA, Cranor WL, Perkins SD *et al.* Chemical and toxicologic assessment of organic contaminants in surface water using passive samplers. *Journal of Environmental Quality*, 2008, **37**(3): 1024. DOI: 10.2134/jeq2006.0463.
- [39] IVL. Screening av pentaklorfenol (PCP) i miljön. IVL Swedish Environmental Research Institute, 2002.
- [40] Barakat AO, Mostafa A, Wade TL *et al.* Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**(8): 1713-1720. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.03.022.
- [41] 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**(2): 395-404. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.12.019.
- [42] Barakat AO, Kim M, Qian Y *et al.* Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(12): 1426-1434. DOI: 10.1016/s0025-326x(02)00313-2.
- [43] Oh JR, Choi HK, Hong SH *et al.* A preliminary report of persistent organochlorine pollutants in the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**(2): 217-222. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2004.11.035.
- [44] Rostad CE, Pereira WE, Leiker TJ. Distribution and transport of selected anthropogenic lipophilic organic compounds associated with Mississippi River suspended sediment, 1989-1990. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, **36**(3): 248-255. DOI: 10.1007/s002449900468.
- [45] Cheng Y, Ekker M, Chan HM. Relative developmental toxicities of pentachloroanisole and pentachlorophenol in a zebrafish model (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **112**: 7-14. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.10.004.
- [46] United Nations Environment Program (UNEP). Supporting information on pentachlorophenol and its salts and esters. United Nations Environment Program, 2013.
- [47] Rauert C, Harner T, Schuster JK *et al.* Air monitoring of new and legacy POPs in the Group of Latin America and Caribbean (GRULAC) region. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1252-1262. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.09.048.