

## 白洋淀表层沉积物中有机氯农药和全多氯联苯的分布特征及风险评估\*

许妍<sup>1\*\*</sup>, 陈佳枫<sup>1</sup>, 徐磊<sup>1</sup>, 刘雨薇<sup>1</sup>, 谢立莹<sup>2</sup>, 王之卓<sup>1</sup>, 金苗<sup>3</sup>, 陈宇炜<sup>4</sup>

(1: 东南大学土木工程学院, 南京 210096)

(2: 辽宁省兴城市环境保护监测站, 兴城 125100)

(3: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(4: 南昌工程学院, 南昌 330099)

**摘要:** 为了解白洋淀表层沉积物中有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 的污染情况, 采用改进的 GC- $\mu$ ECD 方法对白洋淀 11 处沉积物进行了 20 种 OCPs 和全部 209 种 PCB 单体的定量检测和分析。结果显示: 白洋淀 11 个沉积物样品共检出 10 种 OCPs 和 24 种 PCBs,  $\Sigma$ OCPs 和  $\Sigma$ PCBs 的含量范围分别为 1.22~52.45 ng/g(DW) 和 nd~37.61 ng/g, 在国内处于中等水平; OCPs 组成中以 HCHs 和 Dieldrin (狄氏剂) 为主, 分别占到  $\Sigma$ OCPs 的 39.9% 和 31.5%, 其中 7 个采样点的 HCHs 以林丹输入为主, 4 个采样点以工业六六六污染为主。DDTs 检出率较低, 来源主要为历史残留; 检出的 PCB 单体以低氯联苯为主, 其中一氯、二氯和三氯联苯占  $\Sigma$ PCBs 的 64.73%; 采用沉积物质量标准法进行生态风险评估, 结果表明白洋淀地区沉积物中 p,p'-DDD 和  $\Sigma$ PCBs 生态风险较低, Dieldrin 生态风险尚需关注,  $\gamma$ -HCH 生态风险较高, 不容忽视。

**关键词:** 白洋淀; 沉积物; 多氯联苯; 有机氯农药; 风险评估

## Distribution and risk assessment of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surficial sediments from Lake Baiyangdian \*

XU Yan<sup>1\*\*</sup>, CHEN Jiafeng<sup>1</sup>, XU Lei<sup>1</sup>, LIU Yuwei<sup>1</sup>, XIE Liying<sup>2</sup>, WANG Zhizhuo<sup>1</sup>, JIN Miao<sup>3</sup> & CHEN Yuwei<sup>4</sup>

(1: School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, P.R.China)

(2: Environmental Protection Monitoring Station of Xingcheng City, Liaoning Province, Xingcheng 125100, P.R.China)

(3: Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(4: Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, P.R.China)

**Abstract:** To better understand the contamination of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Lake Baiyangdian, 20 OCPs and all 209 PCB congeners were measured in 11 surficial sediment samples collected from different locations of Lake Baiyangdian. Moreover, the risks posed by OCPs and PCBs were assessed based on sediment quality guidelines. The results show that 10 OCPs and 24 PCB congeners were detectable. The total OCPs concentrations ranged from 1.22 to 52.45 ng/g(DW) (dry weight), while the total PCBs levels were from below detection limit to 37.61 ng/g. These results indicate a moderate pollution level within China. HCHs and Dieldrin were predominant in all OCPs, which accounted for 39.9% and 31.5% of total OCPs, respectively. Seven sampling sites of Lake Baiyangdian were contaminated by Lindane ( $\gamma$ -HCH) and the other 4 sampling sites were mainly contaminated by industrial HCHs. Moreover, new HCHs inputs might exist in some locations. DDTs levels were relatively low, which suggests that DDTs in Lake Baiyangdian might be the historical residues. PCBs detected in these sediment samples were dominated by low chlorinated PCBs congeners. Mono-, di- and tri-chlorinated biphenyls accounted for

\* 2019-05-06 收稿; 2019-11-13 收修改稿。

国家自然科学基金项目(41671468, 41301546, 51408119)、江苏省自然科学基金项目(BK20171356)和江苏省青蓝工程和污染控制与资源化国家重点实验室开放基金项目(PCRRF16018)联合资助。

\*\* 通信作者; E-mail: xuxucalmm@seu.edu.cn.

64.73% of the total PCBs. However, it is noted that some new organochlorine pesticide pollution of HCHs may be present in some areas. Ecological risk assessment based on sediment quality guidelines revealed that the risks posed by p,p'-DDD and  $\Sigma$ PCBs were relatively lower, while the risk associated with Dieldrin was of concern. Notably,  $\gamma$ -HCH posed apparent adverse effects on the local ecological system.

**Keywords:** Lake Baiyangdian; sediments; polychlorinated biphenyls; organochlorine pesticides; risk assessment

有机氯农药(Organochlorine pesticide, OCPs)和多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是常见的两类有机氯污染物,具有“三致”毒性,近来研究更表明其会干扰生物内分泌系统,影响儿童智力发育<sup>[1]</sup>. 由于OCPs和PCBs分别在农业生产(杀虫)和工业应用(油漆、变压器油、电容器介电流体等)上表现卓越,曾在全球范围内被大量生产和使用. 尽管1970s后,OCPs和PCBs的生产和使用受到了严格的限制,但由于其理化性质稳定,至今仍是备受关注的全球性污染问题. 1979年PCBs被美国环境保护署(USEPA)列入优先检测物黑名单,全美禁用;2001年斯德哥尔摩公约正式将PCBs、Aldrin、Dieldrin、Endrin、DDT、HCB、Heptachlor、Chordane列为8种(共12种)持久性有机污染物;2013年,在美国颁布的国家有害物质优先清单中,PCBs位列第5. 中国在1980s前曾生产过大量的OCPs,其中以HCHs(450万吨)和DDTs(27万吨)为主<sup>[2-3]</sup>. 同时,统计显示,我国曾生产过近万吨的PCBs<sup>[4]</sup>,并进口过大量的电力电容设备(含PCBs)<sup>[3]</sup>,因历史局限性,这些PCBs存在较高泄露风险<sup>[5]</sup>. 调查发现,OCPs和PCBs有机氯污染物在国内的空气、土壤、河流湖泊以及沉积物中均有检出<sup>[6-9]</sup>. 白洋淀(38°43'~39°02'N, 115°38'~116°07'E),水域面积约为366 km<sup>2</sup>,平均水深2~3 m,作为华北地区最大的浅水型湖泊,被誉为“华北之肾”. 2017年雄安新区设立后,白洋淀也成为新区的重要水源地之一. 有机氯污染物因为疏水性,河流湖泊沉积物是其主要的“汇”. 2010—2014年,虽然白洋淀有机氯污染物的调查发现了HCHs、DDTs和PCBs等污染物,存在不利生物风险(抚河地区),但总体上仍较为有限<sup>[10-14]</sup>. 本研究于雄安新区设立之初的2017年进行,以期为新区建设的生态影响提供科学依据. 此外,受限于仪器分析方法,白洋淀地区PCBs的研究大多用几种到几十种PCBs单体来代表PCBs总量,而徐磊等<sup>[15]</sup>发现有限的PCBs单体检测会导致对环境中PCBs污染程度的低估. 本研究希望通过对全部209种PCBs检测获得更加全面的数据.

本文以白洋淀11个主要人类活动区域的表层沉积物为研究对象,对20种OCPs和209种PCBs含量进行检测,并探讨其来源,同时评估其生态风险,为白洋淀水环境中有机氯污染防治和雄安新区生态环境综合整治提供科学依据和数据支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

在白洋淀水域内选取主要围绕人类活动地区重要水道和面积较大的淀,于2017年5月利用手持式GPS定位系统,选定11处采样点并标号BY1~BY11,依次代表茈淀、荷花淀、杨家淀、光淀、鸳鸯岛、李郎村、烧车淀河道、烧车淀中心、郭里口、大观园和烧车淀湿地. 各个采样点水深0.43~0.97 m,水温18.81~20.86℃. 使用抓斗式采泥器在每个采样点采集1~2 L的0~10 cm表层沉积物样品,去除多余的杂质、动植物残体等,水封于棕色硼玻璃瓶中,并置于低温(4℃)条件下备用. 11处采样点的具体位置、采样环境及地理分布如图1所示.

### 1.2 仪器与试剂

主要仪器:Agilent 7890A气相色谱—电子捕获检测器(GC- $\mu$ ECD,美国安捷伦科技有限公司);Eyela N-1200B旋转蒸发器(东京理化器械株式会社);Eyela MGS-220氮吹仪(东京理化器械株式会社);ZX3涡旋仪(美国赛默飞世尔科技).

主要试剂和药品:美国天地品牌,色谱纯,正己烷(n-Hexane 95%)、丙酮(Acetone)、二氯甲烷(Dichloromethane)、异丙醇(Isopropanol);美国赛默飞世尔科技60~100目弗罗里土(Florisil);美国西格玛奥德里奇品牌,分析纯,无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氯化钠(NaCl)、亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、四丁基硫酸氢铵(TBA)等;美国AccuStandard公司的多氯联苯单体及混合标准样品;OCPs标准物质和内标化合物:滴滴涕及其代谢产物系列;HCHs系列,狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、艾氏剂(Aldrin)、硫丹I(Endosulfan I)、硫丹II(En-

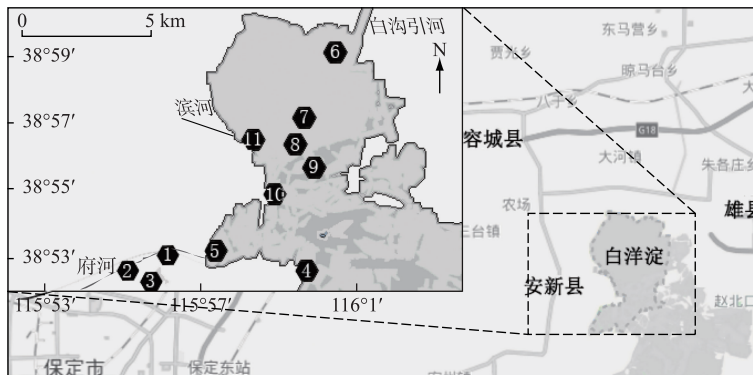


图1 白洋淀表层沉积物采样点分布

Fig.1 Sampling sites of surficial sediments in Lake Baiyangdian

dosulfan II)、硫丹硫酸酯(Endosulfan sulfate)、十氯酮(Kepon)、甲氧滴滴涕(Methoxytor)、七氯(Heptachlor)、七氯环氧(Heptachlor epoxide)、六氯苯(Hexachloro-benzene, HCB)、灭蚁灵(Mirex)、氯丹(Chlordane, 含顺反式)共20种OCPs标准物质和内标化合物五氯硝基苯(PCNB)以及回收指示物十氯联苯(PCB209)均购自美国Accustandard公司。

### 1.3 样品处理

样品有机氯污染物的萃取采用加速溶剂萃取法(ASE)(美国环境保护署《加压液体萃取(PFE)》(EPA Method 3545A))。沉积物样品自然风干后充分研磨并过60目不锈钢筛筛分;将5.0g沉积物样品和5.0g预处理过(马弗炉450℃,4h)的石英砂加入放有纤维素滤膜的不锈钢萃取池中(34mL),充分混合均匀。于萃取池中;以正己烷/丙酮(1:1)混合液进行加压萃取。设定的萃取程序包括:预热5min,静态萃取5min,萃取压力10.3MPa,萃取温度100℃,冲洗体积60%,循环萃取2次。萃取完成后,转移萃取液并液氮吹浓缩至1mL。

萃取液的净化采用美国环境保护署《硫的净化》(EPA Method 3660B)和《硅酸镁载体柱净化》(EPA Method 3620)分别于萃取液中加入1mL四丁基铵-亚硫酸钠(TBA)溶液和2mL异丙醇,振荡至底部有晶体出现。加入4mL超纯水充分摇匀至晶体溶解,静置分层,转移有机层(上层)溶液并液氮吹浓缩至1mL。于直径为10mm的30cm玻璃层析柱中自下而上填充8.0g活化的弗罗里硅土和3.0g预处理过的无水硫酸钠(马弗炉450℃,6h);分别用90mL正己烷和90mL正己烷/二氯甲烷(4:1)混合液梯度洗脱。洗脱液旋蒸浓缩、氮吹后定容至200μL待进样。

### 1.4 气相色谱分析

采用配置<sup>63</sup>Ni微电子捕获检测器的气相色谱仪(GC-μECD)(Agilent 7890A)对OCPs和PCBs进行定量分析。使用的毛细管色谱柱为Agilent J & W GC Columns DB-XLB(30m×0.18mm×18μm);色谱仪运行条件:进样口温度275℃,检测器温度300℃,载气为高纯氮气(99.999%)。升温程序:初始柱温50℃,保持1min,然后以12℃/min升至150℃,接着以0.4℃/min升至220℃,最后以2℃/min升至260℃。进样量为1μL,采用不分流进样。

### 1.5 质量控制

在上述色谱条件下,利用20种OCPs和209种PCBs的标样获得各物质色谱峰保留时间,据此对实际样品中的OCPs和PCBs进行定性。采用多点校正曲线法对样品进行外标定量分析,方法检测限<1ng/mL。采用方法空白、平行样和加标回收对实验进行QA/QC控制。过程空白样中均无OCPs和PCBs检出;平行样相对偏差<5%,OCPs和PCBs的平均加标回收率为85.3%~105.5%和78.2%~102.6%(详见附录I、II)。

### 1.6 风险评估方法

鉴于国内无相应OCPs和PCBs沉积物质量标准,本研究参考国外沉积物质量标准法(sediment quality guidelines, SQGs)中使用较多的Long等<sup>[16]</sup>提出的生物毒性影响标准中的ERL(effects range low, 低于该值毒

性风险小于 25%)、*ERM*(effects range median, 高于该值毒性风险大于 75%)值和加拿大魁北克省的标准中的 *TEL*(the threshold effect level, 低于该值几乎不会引起生物负效应)、*PEL*(the probable effect level, 高于该值将有较大可能产生不利反应)值对白洋淀地区沉积物中的 OCPs 和 PCBs 进行风险评估。同时,根据检出的 OCPs 和 PCBs, *mERMq*(mean *ERM* quotient) 值将被用于污染物的综合风险评估, 计算公式为:

$$mERMq = (\sum C_x / ERM_x) / n \tag{1}$$

式中,  $C_x$  指污染物  $x$  的检出浓度,  $ERM_x$  指污染物  $x$  对应的 *ERM* 值或 *PEL* 值(出于风险评估保守性, 部分 *ERM* 值用 *PEL* 值代替),  $n$  表示参与综合风险评估的污染物的数量。归类为:  $mERMq < 0.1$ , 风险最小, 毒性概率仅为 9%;  $0.1 \leq mERMq < 0.5$ , 低风险, 毒性概率为 21%;  $0.5 \leq mERMq < 1.5$ , 中风险, 毒性概率为 49%;  $mERMq \geq 1.5$ , 高风险, 毒性概率为 76%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 白洋淀表层沉积物中 OCPs 分布特征及分析

白洋淀 11 处表层沉积物的  $\Sigma$ OCPs 含量在 1.22 ~ 52.45 ng/g 之间, 均值为 16.12 ng/g, 与 Hu 等<sup>[17]</sup> 的研究结果相近。11 处表层沉积物采样点中, BY5(鸳鸯岛)、BY9(郭里口)和 BY11(烧车淀湿地)处的  $\Sigma$ OCPs 含量相对较高, BY6(李郎村)和 BY10(大观园)处的  $\Sigma$ OCPs 含量相对较低(图 2)。考虑到鸳鸯岛, 郭里口和烧车淀湿地均为白洋淀的重要风景区, 这 3 处地区较高的  $\Sigma$ OCPs 含量可能与频繁的人类活动有关, 而烧车淀湿地在三者中最高的  $\Sigma$ OCPs 含量这一结果则还应考虑到湿地的生态截留作用<sup>[18]</sup>。附录 III 和表 1 中这 3 处区域较高含量的 Aldrin、Endosulfan sulfate、Endrin ketone 检出和相应较低的检出率印证了这 3 处地区较其他研究区域农药应用广泛的说法。

白洋淀表层沉积物中 OCPs 分布情况如表 1 所示, 所检测的 20 种 OCPs 在所有采样点中共检出 10 种, 分别为  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、Aldrin、Dieldrin、p,p'-DDD、Endosulfan sulfate、Endrin ketone 和 methoxychlor。检出率较大(>50%)的 OCPs 共有 3 种, 其中  $\alpha$ -HCH 在所有采样点均有检出, 含量范围为 0.41~4.57 ng/g, 其次为 Dieldrin, 检出率达 82%, 含量范围为 nd~19.83 ng/g,  $\gamma$ -HCH 的检出率和含量范围分别为 64% 和 nd~20.77 ng/g, 而其余 7 种检出的 OCPs 检出率均较低, 仅在白洋淀个别地区有检出。OCPs 分布情况显示 HCHs 和 Dieldrin 类农药曾在白洋淀地区使用广泛, 这与国内湖泊的 OCPs 含量分布相似<sup>[24,27,33]</sup>, 而其余类型的农药使用较少且分布不均匀, 只在局部地区使用。

国内不同地区水体沉积物中的  $\Sigma$ OCPs 含量见表 2。与国内其他研究区域相比, 白洋淀地区的  $\Sigma$ OCPs 含量高于松花江流域、千岛湖和长江中下游, 接近于韩江流域、太湖梅梁湾和博斯腾湖等, 较其他水体沉积物中的  $\Sigma$ OCPs 含量低。总体来说, 白洋淀地区表层沉积物中的  $\Sigma$ OCPs 含量在我国处于中等水平, 与 2010 年白洋淀调查所显示的  $\Sigma$ OCPs 平均含量无明显差异。

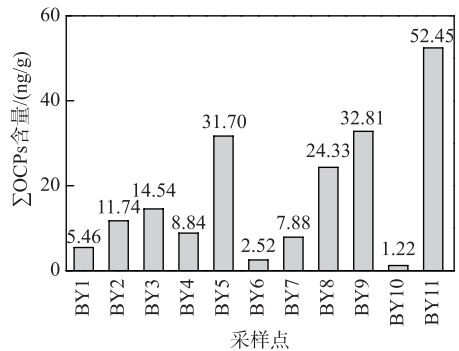


图 2 白洋淀表层沉积物中  $\Sigma$ OCPs 含量

Fig.2 Content of total OCPs in surficial sediments from Lake Baiyangdian

表 1 白洋淀表层沉积物中 OCPs 分布情况\*

Tab.1 Distribution of OCPs in surficial sediments from Lake Baiyangdian

OCPs	检出率/%	范围/(ng/g)	均值/(ng/g)	标准差/(ng/g)
$\alpha$ -HCH	100	0.41~4.57	1.26	1.3
$\beta$ -HCH	36	nd~3.09	0.92	1.3
$\gamma$ -HCH	64	nd~20.77	4.65	6.1
$\delta$ -HCH	9	nd~2.03	0.18	0.6
Aldrin	27	nd~5.71	1.88	4.2
Dieldrin	82	nd~19.83	5.54	5.4
p,p'-DDD	18	nd~2.66	0.45	1.0
Endosulfan sulfate	9	nd~5.46	0.50	1.6
Endrin ketone	9	nd~3.41	0.31	1.0
methoxychlor	18	nd~11.30	1.90	4.2

\* 样品数(11 处采样点)。

表 2 国内不同地区表层沉积物中 OCPs 含量比较

Tab.2 Comparison of OCPs content in surficial sediments from different domestic areas

采样地区	年份	$\Sigma$ OCPs/(ng/g)	平均值/(ng/g)	参考文献
长江中下游	2019	0.038~11.36	—	[19]
韩江流域(广东)	2018	2.97~40.54	10.57	[20]
沙英江(河南)	2018	12.3~77.5	44.6	[21]
会仙湿地湖泊(广西)	2018	68.7~305	137	[22]
白洋淀(河北)	2017	1.22~52.45	16.12	本研究
博斯腾湖(新疆)	2017	6.9~16.7	11.1	[23]
鄱阳湖周溪湾(江西)	2016	40.4~174.1	104.1	[24]
巢湖(安徽)	2016	11~26.3	18.8	[25]
海河上游(天津)	2015	2.75~139	40.1	[26]
太湖梅梁湾(江苏)	2015	2.68~31.34	19.43	[27]
千岛湖(浙江)	2014	0.43~12.70	—	[28]
白洋淀(2010年)	2010	12.1~15.8	14.20	[10]
松花江(黑龙江)	2008	0.7~6.07	2.87	[29]
南四湖(山东)	2007	1.64~17.9	—	[30]
汜汜湖(湖北)	2007	37.16~154.50	—	[31]
红枫湖(贵州)	2006	11.8~48.6	22.8	[32]

DDT 及其降解产物 DDD、DDE 的相对含量和 HCHs 各异构体 ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH) 的比例常被用于研究环境中 OCPs 的代谢情况和污染源的分析. 自然环境中的 DDT 有两种归宿<sup>[34]</sup>, 视好氧环境和厌氧环境的不同, DDT 可分别被相应的好氧或厌氧微生物降解为 DDE 和 DDD, 一般以 DDE 与 DDD 之和相对 DDT 的含量  $[m(\text{DDE})+m(\text{DDD})]/m(\text{DDTs})$  作为判断有无新污染源进入水体的指标 ( $>0.5$ ). 进一步分析表 1 数据发现,  $p,p'$ -DDT 和  $p,p'$ -DDE 均未被检出, 仅有少量  $p,p'$ -DDD 在 BY3(杨家淀)和 BY11(烧车淀湿地)处发现, 表明白洋淀底泥中的 DDTs 污染来源为历史残留, 无新 DDT 污染源输入, 且底泥中 DDT 降解主要为厌氧降解.

HCHs 与 Dieldrin 是本研究中的主要污染物, 环境中的 HCHs 主要来源于工业生产的六六六和林丹产品, 一般工业六六六中  $\alpha$ -HCH 比重为 60%~70%,  $\beta$ -HCH 比重为 5%~12%,  $\gamma$ -HCH 比重为 10%~15%,  $\delta$ -HCH 比重为 6%~10%, 而林丹中 99% 为  $\gamma$ -HCH. 故研究中常用  $\alpha$ -HCH 与  $\gamma$ -HCH 的比值  $m(\alpha\text{-HCH})/m(\gamma\text{-HCH})$  来估计污染点处 HCHs 的来源<sup>[35]</sup>,  $m(\alpha\text{-HCH})/m(\gamma\text{-HCH})$  在 4~7 之间认为是工业六六六残留的结果, 而当  $m(\alpha\text{-HCH})/m(\gamma\text{-HCH})$  小于 1 趋近 0 时则认为该处污染源自林丹的输入. 同时, HCHs 的 4 种单

体中  $\beta$ -HCH 的物理化学性质最为稳定, 其他 3 种环境中的 HCH 单体会随时间向  $\beta$ -HCH 转化, 较高的  $\beta$ -HCH 含量可表明环境中无新的 HCHs 污染源进入.

从白洋淀 11 处采样点沉积物中各 HCH 异构体比例分布(图 3)可知, 茆淀、荷花淀、杨家淀、鸳鸯岛、烧车淀中心、郭里口和烧车淀湿地处的  $m(\alpha\text{-HCH})/m(\gamma\text{-HCH})$  范围在 0.07~0.35 之间, 均趋近于 0, 说明该 7 处地区的 HCHs 输入以林丹为主. 进一步分析该 7 处地区, 杨家淀和烧车淀湿地两处的  $\beta$ -HCH 含量 (19.8% 和 47.5%) 均较工业产品中的  $\beta$ -HCH 含量 (5%~12%) 高, 表明这两处区域的 HCHs 污染主要为历史残留, 而其余 5 处地区均无  $\beta$ -HCH 检出, 对比 2008 年 Dai 等<sup>[36]</sup>得到的白洋淀底泥中较高  $\beta$ -HCH 的调查结果, 白洋淀地区可能存在新的林丹的使用, 在

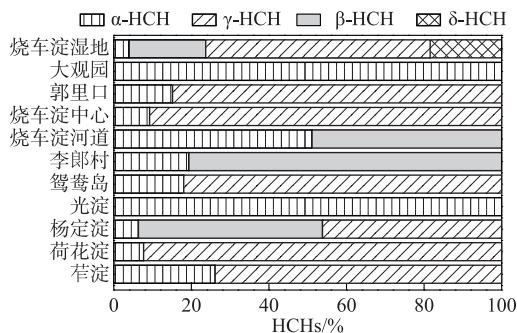


图 3 白洋淀表层沉积物中 HCHs 异构体组成

Fig.3 Percentage composition of HCHs in surficial sediments from Lake Baiyangdian

高秋生等<sup>[33]</sup>最近对白洋淀底泥的研究中亦有类似的发现. 其余4处采样点(光淀、李朗村、烧车淀河道和大观园地区)沉积物中均无 $\gamma$ -HCH检出且HCHs异构体以 $\alpha$ -HCH为主,表明这4处地区的HCHs主要来源于工业六六六的污染. 四处采样点中李朗村和烧车淀河道检出高比例的 $\beta$ -HCH含量(80.6%和48.8%),表明该地区无新的HCHs污染,而光淀和大观园地区则无 $\beta$ -HCH检出,表明可能存在新的工业六六六输入. 综上所述,白洋淀11处采样点有7处受林丹污染,4处受工业六六六污染,其中有7处采样点附近区域可能存在新的HCHs类农药的使用.

在污染源分析中,主成分分析(PCA)方法应用较为广泛. 利用Origin 9软件对白洋淀11处采样点检出的10种OCPs进行主成分分析,前两个主成分PC1和PC2的方差解释量分别为45.55%和21.11%,总方差解释量达到66.66%,结果如图4所示. 由图4可知,BY5(鸳鸯岛)和BY8(烧车淀中心)污染情况相似;BY1(窄淀)、BY2(荷花淀)、BY4(光淀)和BY10(大观园)污染情况相似;BY6(李朗村)和BY7(烧车淀河道)污染情况相似,这代表这些区域间可能存在相同的污染源或具有相互扩散的可能,而BY3(杨家淀)、BY9(郭里口)和BY11(烧车淀湿地)与其他淀的污染特征有较大差异. 从总体上分析,各点位在PCA图上没有显著的聚类归一现象,这可能说明白洋淀OCPs农药种类使用并不统一.

2.2 白洋淀表层沉积物中 PCBs 分布特征及源分析

209种PCB单体在白洋淀11处采样点表层沉积物中共检出24种,总PCBs含量在nd~37.61 ng/g之间,平均含量为13.45 ng/g. 各采样点处PCBs种类和总含量见图5和附录IV,其中BY11(烧车淀湿地)处总PCBs含量最高,为37.61 ng/g,该地检出的PCB单体及同系物种类也最多,PCBs污染严重;BY3(杨家淀)和BY5(鸳鸯岛)位居第2、3,分别为29.27和24.30 ng/g,其余地区总PCBs含量较前三者低,而BY6(李朗村)低于检测限.

多氯联苯同系物组成常用来分析环境中PCBs的分布、来源和归宿. 本研究白洋淀地区表层沉积物中PCBs以低氯联苯为主,一氯联苯最多,占总量的31.16%,二氯联苯和三氯联苯其次,分别占总量的17.60%和15.97%,四氯联苯含量占总量的11.49%. 高氯联苯中六氯联苯居多,占总量的12.55%,五氯联苯相对含量仅为总量的5.3%,七氯联苯为4.6%,其余高氯联苯含量可忽略不计(图6). 中国在1980s前生产的PCBs商品多以三氯联苯和五氯联苯为主,其中三氯联苯主要用于电容器,而五氯联苯多用于油漆. Dai等<sup>[36]</sup>在2008年对白洋淀地区沉积物PCBs的调查中发现,白洋淀沉积物中PCBs以高氯联苯为主(五氯联苯和六氯联苯占总量的65%),并推测船底油漆是白洋淀地区主要的PCBs污染源. 对比10年前白洋淀沉积

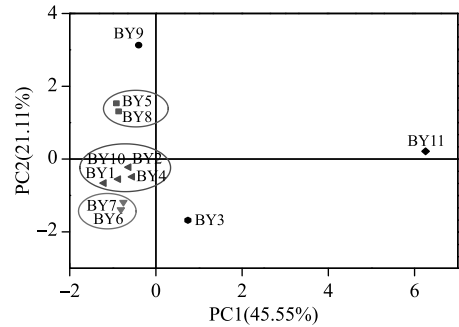


图4 白洋淀表层沉积物中OCPs主成分分析  
Fig.4 Principal component analysis of OCPs in surficial sediments from Lake Baiyangdian

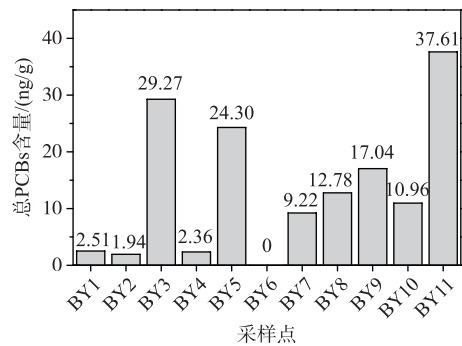


图5 白洋淀表层沉积物中检出的PCBs单体及含量分布  
Fig.5 Distribution of PCB congeners detected and content in surficial sediment from Lake Baiyangdian

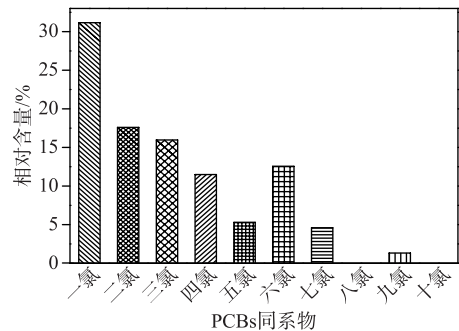


图6 白洋淀表层沉积物中PCBs同系物百分比组成  
Fig.6 Percentage composition of PCBs homologues in surficial sediment from Lake Baiyangdian

物中 PCBs 分布情况的调查结果<sup>[36]</sup>, 一氯、二氯联苯等低氯联苯含量明显增多而高氯联苯五氯、六氯联苯含量明显减少, 这一结果表明白洋淀沉积物中可能存在微生物脱氯现象. 结合国内 PCBs 商品生产状况, 五氯、六氯联苯含量的大幅度减少以及五氯联苯较低的相对含量在一定程度上可以说明白洋淀地区 PCBs 污染情况好转且无新的污染源输入.

国内外部分研究地区沉积物中 PCBs 污染情况见表 3. 国外发达国家水体沉积物中 PCBs 含量普遍较高, 白洋淀 PCBs 含量远低于美国历史上 PCBs 污染严重的哈德逊河和格拉斯河, 与国外研究地区相比, 白洋淀 PCBs 含量也处于低等水平. 与国内其他地区进行比较, 白洋淀 PCBs 含量较太湖、黄海、滇池等地高, 与珠江三角洲流域、长江口及东海近岸和太湖竺山湾及入湖河流等处相比 PCBs 含量较低. 总体来说, 白洋淀沉积物中 PCBs 含量在全国范围内处于中等水平, PCBs 含量与 2011 年白洋淀调查时无明显差异, 但 PCB 单体种类减少.

表 3 国内外不同地区表层沉积物中 PCBs 含量比较

Tab.3 Comparison of PCBs content in surficial sediments from different areas

沉积物	年份	检出 PCBs 单体个数	$\Sigma$ PCB/(ng/g(DW))	参考文献
洪湖	2019	7	9.40~22.69	[37]
孟加拉国沿海地区	2019	—	4.61~105.3	[38]
San Diego Bay(美国加州南部)	2018	24	22.5~1387	[39]
巢湖	2017	41	0.03~24.11	[40]
River Ravi and its northern tributaries(巴基斯坦)	2017	35	1.06~95.76	[41]
白洋淀	2017	24	nd~37.61	本研究
滴水湖	2016	14	0.65~6.41	[42]
哈德逊河	2016	145	1590	[43]
Jobos Bay(波多黎各)	2016	—	0.42~1232	[44]
黄海	2013	24	0.099~3.13	[45]
嫩江	2012	29	0.83~4.44	[46]
滇池	2011	6	0.6~2.4	[47]
白洋淀(2011年)	2011	38	5.96~29.61	[36]
全太湖	2009	56	1.35~13.8	[48]
海河河口	2009	12	25.24	[49]
珠江三角洲流域	2009	128	10.16~485.45	[50]
Houston channel(美国)	2008	18	0.5~1418.0	[51]
南四湖	2007	11	7.84~42.8	[30]
长江三角洲	2006	23	0.92~9.69	[52]
红枫湖	2006	7	3.2~31.6	[32]
Busan Bay(韩国)	2005	22	5.7~199.0	[53]
长江口潮滩	2003	77	0.19~18.95	[54]
北极湖泊	1996	—	2.4~39.0	[55]
Venice Lagoon(意大利)	1991	7	4.05~239.15	[56]

### 2.3 白洋淀表层沉积物中 PCBs 风险评估

因部分 OCPs 缺乏标准值, 白洋淀 10 种检出的 OCPs 中, 仅评估  $\gamma$ -HCH、Dieldrin 和 p,p'-DDD, 其余 OCPs 暂不进行风险评估, 结果如表 4 所示.

对于 p,p'-DDD, 仅有两处采样点含量位于 ERL 值与 ERM 值之间, 其余均低于 ERL 值, 表明白洋淀表层沉积物中 p,p'-DDD 生态风险较低, 只杨家淀、大观园两处存在一定毒性风险; 对于 Dieldrin, 烧车淀湿地采样点处含量高于 ERM, 存在较大可能的生态风险, 同时大部分采样点处的 Dieldrin 含量位于 ERL 值与 ERM 值之间, 均存在一定毒性风险, 尚需进一步关注; 对于  $\gamma$ -HCH, 白洋淀沉积物中  $\gamma$ -HCH 生态风险较高, 11 处采样点中有 7 处采样点的  $\gamma$ -HCH 含量高于 PEL 值, 不容忽视; 对于  $\Sigma$ PCBs, 8 处采样点的总 PCBs 含量低于

ERL 值,3 处采样点含量介于 ERL 值与 ERM 值之间,生态风险较低. 整体  $mERM_q$  值为 1.37,大于 0.5 而小于 1.5,表明白洋淀研究区域的总体生态风险程度为中,需要重视.

表 4 白洋淀表层沉积物中 OCPs 和 PCBs 生态风险评估

Tab.4 Ecological risk of OCPs and PCBs in surficial sediments from Lake Baiyangdian

化合物	SQGs		含量/ (ng/g)	比例(点位数)		
	ERL	ERM		<ERL	ERL~ERM	>ERM
p,p'-DDD	2.0	20.0	nd~2.66	81.8% (9)	18.2% (2)	
Dieldrin	0.02	8	nd~19.83	18.2% (2)	72.7% (8)	9.1% (1)
$\gamma$ -HCH	0.32*	0.99*	nd~20.77	36.4% (4)		63.6% (7)
$\Sigma$ PCBs	22.7	180	nd~37.61	72.7% (8)	27.3% (3)	

\* 代表 TEL、PEL 值.

### 3 结论

1) 白洋淀表层沉积物中共检出 10 种 OCPs,总含量在 1.22~52.45 ng/g 之间,在国内处中等水平,HCHs 和 Dieldrin 为其主要污染物. HCHs 组成分析发现白洋淀地区可能存在新的 HCHs 污染源输入.

2) 白洋淀表层沉积物中共检出 24 种 PCB 单体,总含量在 nd~37.61 ng/g 之间,较国外地区污染程度低,在国内处中等水平. 目前 PCBs 分布以低氯联苯为主,沉积物中低氯联苯含量大幅度上升而高氯联苯含量大幅度下降,白洋淀地区 PCBs 污染程度减轻,无新的污染源输入且可能存在微生物脱氯现象.

3) 白洋淀沉积物中,p,p'-DDD 和  $\Sigma$ PCBs 生态风险较低,仅个别地区存在一定毒性风险需关注;Dieldrin 尚需关注; $\gamma$ -HCH 在多数地区含量均高于 PEL 值,存在较高的生态风险.

### 4 附录

附录 I ~ IV 见电子版(DOI: 10.18307/2020.0306).

### 5 参考文献

- [ 1 ] Lyall K, Croen LA, Sjödin A *et al.* Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide concentrations in maternal mid-pregnancy serum samples: Association with autism spectrum disorder and intellectual disability. *Environmental Health Perspectives*, 2017, **125**(3): 474-480. DOI: 10.1289/ehp277.
- [ 2 ] Xu P, Feng YP, Fan J *et al.* Organochlorine pesticides pollution in soils of typical areas in China: Recent advances and future prospects. *Agrochemicals*, 2014, **53**(3): 164-166. [徐鹏, 封跃鹏, 范洁等. 有机氯农药在我国典型地区土壤中的污染现状及其研究进展. *农药*, 2014, **53**(3): 164-166.]
- [ 3 ] Fang XH, Qiu RL. Behavior of pesticide in soil environment. *Soil and Environment Sciences*, 2002, **11**(1): 94-97. [方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究. *土壤与环境*, 2002, **11**(1): 94-97.]
- [ 4 ] Chen Y. The status of electric equipment containing PCBs and the environmental management measures in Jiangsu Province. *Pollution Control Technology*, 2012, **25**(3): 29-30. [陈宇. 江苏省含多氯联苯电力设备现状与环境管理对策. *污染防治技术*, 2012, **25**(3): 29-30.]
- [ 5 ] Yang B, Zhou LL, Xue ND *et al.* China action of "Cleanup Plan for Polychlorinated Biphenyls Burial Sites": Emissions during excavation and thermal desorption of a capacitor-burial site. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **96**: 231-237. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.06.026.
- [ 6 ] Zhang JW, Zhang H, Liu Y *et al.* Residues characters and health risk assessment of PCBs in agricultural soils of Taiyuan City. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, (35): 96-101. [张婧雯, 张红, 刘勇等. 太原市农田土壤中多氯联苯污染特征及健康风险. *安徽农业科学*, 2017, (35): 96-101.]
- [ 7 ] Ding HX, Tao XM, Li DD. Pollution characteristics of organism in dustfall of Lanzhou city. *Environmental Study and Monitoring*, 2018, (1): 1-4. [丁海霞, 陶雪梅, 李丹丹. 兰州市大气降尘中有机的污染特征. *环境研究与监测*,



- 2018, (1): 1-4.]
- [ 8 ] Zhou ZF, Feng SJ, Xie CX *et al.* Pollution characteristics and distribution in gas-particle phase of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the West Third Ring area in Beijing, China. *Environmental Chemistry*, 2018, (4): 871-879. [周仲凡, 冯思捷, 解春宵等. 北京市西三环地区大气中多氯联苯的污染特征和气粒分配. 环境化学, 2018, (4): 871-879.]
- [ 9 ] Xiong L, Han WH, Dang JH *et al.* Pollution level and characteristics of polychlorinated biphenyls in the Luanhe River Basin. Xiamen: 2017 annual meeting of science and technology of Chinese society of Environmental Sciences, 2017. [熊莲, 韩文辉, 党晋华等. 汾河流域多氯联苯污染水平及特征. 厦门: 2017 中国环境科学学会科学与技术年会, 2017.]
- [ 10 ] Hu GC, Luo XJ, Li FC *et al.* Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China: Concentrations, sources profiles and potential risk. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 176-183. DOI: 10.1016/s1001-0742(09)60090-5.
- [ 11 ] Da CN, Wu K, Jin J *et al.* Levels and sources of organochlorine pesticides in surface sediment from anhui reach of Huaihe river, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(6): 784-790. DOI: 10.1007/s00128-017-2088-4.
- [ 12 ] Guo W, Zhang HY, Cui SB *et al.* Assessment of the distribution and risks of organochlorine pesticides in core sediments from areas of different human activity on Lake Baiyangdian, China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2014, 28(4): 1035-1044. DOI: 10.1007/s00477-013-0799-6.
- [ 13 ] Guo W, Zhang HY, Huo SL. Organochlorine pesticides in aquatic hydrophyte tissues and surrounding sediments in Baiyangdian wetland, China. *Ecological Engineering*, 2014, 67: 150-155. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.03.047.
- [ 14 ] Dai GH, Liu XH, Liang G *et al.* Health risk assessment of organochlorine contaminants in fish from a major lake (Baiyangdian lake) in North China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(1): 58-64. DOI: 10.1007/s00128-011-0276-1.
- [ 15 ] Xu L, Liu S, Qing QD *et al.* Distribution and source apportionment of polychlorinated biphenyl congeners in surface sediments from Zhushan Bay and the inflow rivers of Lake Taihu. *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4333-4341. [徐磊, 刘莎, 秦庆东等. 太湖竺山湾及入湖河流沉积物中多氯联苯单体分布及源解析. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4333-4341.]
- [ 16 ] Long ER, MacDonald DD. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 1998, 4(5): 1019-1039. DOI: 10.1080/10807039891284956.
- [ 17 ] Hu GC, Dai JY, Mai BX *et al.* Concentrations and accumulation features of organochlorine pesticides in the Baiyangdian lake freshwater food web of North China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 700-710. DOI: 10.1007/s00244-009-9400-1.
- [ 18 ] Ding Y, Huang HF, Li H *et al.* Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Nansha Mangrove Wetland. *Environment Science*, 2017, 38(4): 1431-1441. [丁洋, 黄焕芳, 李绘等. 广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征. 环境科学, 2017, 38(4): 1431-41.]
- [ 19 ] Jin XL, Liu Y, Qiao XC *et al.* Risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water source of the Yangtze River. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109390. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109390.
- [ 20 ] Liu J, Ding Y, Qi SH *et al.* Characteristics of organochlorine pesticides (OCPs) in soil samples of Hanjiang River Basin, southeast China. *Environment Science*, 2018, (11): 1-11. [刘佳, 丁洋, 祁士华等. 韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布. 环境科学, 2018, (11): 1-11.]
- [ 21 ] Bai Y, Ruan XH, van der Hoek JP. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in aquatic environment and risk assessment along Shaying River, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(6): 2525-2538. DOI: 10.1007/s10653-018-0117-9.
- [ 22 ] Fu X, Liang YP, Qin LT *et al.* Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the water body of Huixian Karst wetland of Guilin and environmental risk assessment of OCP mixtures. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 974-983. [符鑫, 梁延鹏, 覃礼堂等. 桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药分布特征及混合物环境风险评估. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 974-983.]
- [ 23 ] Shen BB, Wu JL, Zhao ZH. Organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Bosten Lake, Northwest China. *Journal of Arid Land*, 2017, 9(2): 287-298. DOI: 10.1007/s40333-017-0008-4.

- [24] Ding QY, Zhang ZH, Jiang Y *et al.* Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in a sedimentary core from Zhouxi Bay, Lake Poyang. *J Lake Sci*, 2016, **28**(4): 765-774. DOI: 10.18307/2016.0409. [ 鄞倩玉, 赵中华, 蒋豫等. 鄱阳湖周溪湾沉积物中有机氯农药和多环芳烃的垂直分布特征. 湖泊科学, 2016, **28**(4): 765-774. ]
- [25] Jiang S, Sun BH, Xu B *et al.* Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in water and surface sediment from main estuaries of Chaohu Lake. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(6): 1228-1236. [ 姜珊, 孙丙华, 徐彪等. 巢湖主要湖口水体和表层沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价. 环境化学, 2016, **35**(6): 1228-1236. ]
- [26] Die QQ, Nie ZQ, Liu F *et al.* Distribution characteristics of organochlorine pesticides in the soils from the upper reaches of Haihe River. *Environmental Science and Technology*, 2015, **38**(2): 83-88. [ 迭庆杞, 聂志强, 刘峰等. 海河上游地区土壤有氯农药的分布特征研究. 环境科学与技术, 2015, **38**(2): 83-88. ]
- [27] Xu Y, Zhou YZ, Chen X *et al.* Chemical characterization and risk assessment of organochlorine pesticides in sediments and biota from Meiliang Bay of Taihu Lake. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2015, **45**(2): 328-335. [ 许妍, 周亚子, 陈曦等. 太湖梅梁湾沉积物和水生生物中有机氯农药分布特征及风险评估. 东南大学学报: 自然科学版, 2015, **45**(2): 328-335. ]
- [28] Chen F, Tang FL, Xu JM *et al.* Residue characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticide (OCPs) in the surface sediments of Lake Qiandao. *J Lake Sci*, 2014, **26**(4): 593-599. DOI: 10.18307/2014.0414. [ 陈峰, 唐访良, 徐建芬等. 千岛湖表层沉积物中有机氯农药的残留特征及生态风险评价. 湖泊科学, 2014, **26**(4): 593-599. ]
- [29] Ding J. Temporal and spatial distribution of PCBs, OCPs and PAHs in Songhua River [Dissertation]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008. [ 丁晶. 松花江干流 PCBs、OCPs、PAHs 时空分布研究 [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008. ]
- [30] Li HL, Li GG, Yang F *et al.* Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment core from Lake Nansihu. *Environment Science*, 2007, (7): 1590-1594. [ 李红莉, 李国刚, 杨帆等. 南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征. 环境科学, 2007, (7): 1590-1594. ]
- [31] Wang YH, Qi SH, Wang W. The characteristic distribution of organic chlorine pesticides in the water and sediment of Diaocha Lake in Hubei Province. *Environmental Pollution and Prevention*, 2007, (6): 415-418. [ 王英辉, 祁士华, 王伟. 汉阳湖水体和表层沉积物中有机氯农药分布特征. 环境污染与防治, 2007, (6): 415-418. ]
- [32] Wei ZQ. Biogeochemistry of organochlorine pollutants in Hongfeng Reservoir [Dissertation]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006. [ 魏中青. 红枫湖有机氯污染物的生物地球化学 [学位论文]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006. ]
- [33] Gao QS, Jiao LX, Yang L *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake. *Environment Science*, 2018, **39**(4): 1616-1627. [ 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. 环境科学, 2018, **39**(4): 1616-1627. ]
- [34] Xu DD, Zhong WK, Deng LL *et al.* Regional distribution of organochlorinated pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development. *Chemosphere*, 2004, **54**(6): 743-752. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.022.
- [35] Jiang LF, Wang XD, Sun YZ *et al.* Residues of organochlorine pesticides in urban soil of Shanghai. *Environment Science*, 2010, **31**(2): 409-414. [ 蒋煜峰, 王学彤, 孙阳昭等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究. 环境科学, 2010, **31**(2): 409-414. ]
- [36] 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. DOI: 10.1016/s1001-0742(10)60633-x.
- [37] Wei LF, Tadesse AW, Wang J. Organohalogenated contaminants (OHCs) in surface sediments and water of East Dongting Lake and Hong Lake, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, **76**(2): 157-170. DOI: 10.1007/s00244-018-0564-4.
- [38] Habibullah-Al-mamun M, Ahmed MK, Islam MS *et al.* Seasonal-spatial distributions, congener profile, and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surficial sediments from the coastal area of Bangladesh. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2019, **28**(1): 28-50. DOI: 10.1080/15320383.2018.1528575.
- [39] Neira C, Vales M, Mendoza G *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in recreational marina sediments of San Diego Bay, southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **126**: 204-214. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.10.096.

- [40] Huo SL, Li CC, Xi BD *et al.* Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) and special occurrence of PCB 209 in a shallow fresh-water lake from Eastern China. *Chemosphere*, 2017, **184**: 832-840. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.073.
- [41] Baqar M, Sadeef Y, Ahmad SR *et al.* Occurrence, ecological risk assessment, and spatio-temporal variation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and sediments along River Ravi and its northern tributaries, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(36): 27913-27930. DOI: 10.1007/s11356-017-0182-0.
- [42] Wang XP, Huang X, Bi CJ *et al.* Spatial distribution characteristics and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and soils from the Dishui Lake and Its river system. *Environment Science*, 2016, **37**(6): 2121-2130. [王薛平, 黄星, 毕春娟等. 滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价. 环境科学, 2016, **37**(6): 2121-2130.]
- [43] Xu Y, Gregory KB, VanBriesen JM. Microbial-catalyzed reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in Hudson and Grasse river sediment microcosms: Determination of dechlorination preferences and identification of rare ortho removal pathways. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(23): 12767-12778. DOI: 10.1021/acs.est.6b03892.
- [44] Alegria H, Martinez-Colon M, Birgul A *et al.* Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1003-1009. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.165.
- [45] Duan XY, Li YX, Li XG *et al.* Polychlorinated biphenyls in sediments of the Yellow Sea: Distribution, source identification and flux estimation. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **76**(1/2): 283-290. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.024.
- [46] Nie HF, Zhao LD, Liu YH *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyl in sediments from Songhua River Basin. *Environment Science*, 2012, **33**(10): 3434-3442. [聂海峰, 赵传冬, 刘应汉等. 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价. 环境科学, 2012, **33**(10): 3434-3442.]
- [47] Wan X, Pan XJ, Wang B *et al.* Distributions, historical trends, and source investigation of polychlorinated biphenyls in Dianchi Lake, China. *Chemosphere*, 2011, **85**(3): 361-367. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.098.
- [48] Chen YY, Yin Y, Wang XR *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyl in surface sediments of Taihu Lake: the distribution, sources and risk assessment. *China Environmental Science*, 2009, **29**(2): 118-124. [陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价. 中国环境科学, 2009, **29**(2): 118-124.]
- [49] Wang T, Huang J, Yu G *et al.* Source apportionment of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments of Haihe Estuary. *China Environmental Science*, 2009, **29**(7): 722-726. [王泰, 黄俊, 余刚. 海河河口表层沉积物中 PCBs 和 OCPs 的源解析. 中国环境科学, 2009, **29**(7): 722-726.]
- [50] Kang YH, Mai BX, Huang XG *et al.* Primary study on status of organic pollution in surface sediments of the Pearl River Delta. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, (S1): 164-170. [康跃惠, 麦碧娴, 黄秀娥等. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中有机污染状况初步研究. 环境科学学报, 2000, (S1): 164-170.]
- [51] Howell NL, Suarez MP, Rifai HS *et al.* Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas. *Chemosphere*, 2008, **70**(4): 593-606. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.07.031.
- [52] Shen M, Yu YJ, Zheng GJ *et al.* Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **52**(10): 1299-1304. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2006.05.023.
- [53] Hong SH, Yim UH, Shim WJ *et al.* Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bays in Korea: regional characteristics and pollution sources. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7380-7388. DOI: 10.1021/es050397c.
- [54] Yang Y, Liu M, Xu SY *et al.* Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the tidal beach surface sediments of Yangtze estuary. *China Environmental Science*, 2003, (2): 104-108. [杨毅, 刘敏, 许世远等. 长江口滩涂表层沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布. 中国环境科学, 2003, (2): 104-108.]
- [55] Muir DCG, Omelchenko A, Grift NP *et al.* Spatial trends and historical deposition of polychlorinated biphenyls in Canadian midlatitude and arctic lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(12): 3609-3617. DOI: 10.1021/es960393v.
- [56] Mangani F, Crescentini G, Sisti E *et al.* PAHs, PCBs and chlorinated pesticides in mediterranean coastal sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1991, **45**(2): 89-100. DOI: 10.1080/03067319108026979.

附录 I OCP 的保留时间与回收率  
Appendix I Retention time and recovery of OCPs

OCP	保留时间/min	回收率/%	
		算术平均值	标准偏差
$\alpha$ -HCH	28.29	103.2	4.3
$\beta$ -HCH	33.83	96.0	6.1
$\gamma$ -HCH	42.00	102.0	5.1
$\delta$ -HCH	45.88	95.2	3.5
Heptachlor(七氯)	46.87	97.6	3.2
Aldrin(艾氏剂)	53.15	93.2	7.9
Heptachlor epoxide(七氯环氧化物)	67.28	105.5	4.3
trans-Chordane( $\alpha$ -氯丹)	78.77	85.3	3.7
cis-Chordane( $\beta$ -氯丹)	79.27	92.8	4.9
Endosulfan I(硫丹 I)	79.79	85.6	5.6
p,p'-DDE	88.48	97.6	4.1
Dieldrin(狄氏剂)	91.53	88.1	3.6
Endrin(异狄氏剂)	95.49	90.6	5.4
Endosulfan II(硫丹 II)	108.18	101.7	3.1
p,p'-DDD	111.78	105.4	8.0
Endrin aldehyde(异狄氏剂醛)	112.99	95.2	2.9
Endosulfan sulfate(硫丹硫酸盐)	122.90	98.3	5.4
p,p'-DDT	125.09	101.7	4.2
Endrin ketone(异狄氏剂酮)	137.75	92.7	4.7
methoxychlor(甲氧滴滴涕)	146.67	93.2	5.6

附录 II PCB 单体的保留时间与回收率  
Appendix II Retention time and recovery of PCBs

IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
1		16.45	86.0	2.4
2		19.94	85.6	1.5
3		20.68	87.7	2.2
4	10	21.75	85.8	0.2
5		27.39	88.4	3.6
6		26.51	86.2	2.3
7		25.45	87.4	3.4
8		27.79	89.9	2.0
9		25.31	92.2	3.1
10	4	21.83	85.8	0.2
11	18	33.99	85.3	0.3
12		34.93	91.0	0.0
13		35.78	90.4	1.6
14		30.40	90.4	0.6
15		37.74	92.3	0.6
16		37.31	87.9	2.3
17		34.59	86.9	0.3
18	11	34.08	85.3	0.3

## 续附录 II

IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
19		29.82	92.7	2.3
20		46.67	86.0	1.7
21		46.35	85.9	5.0
22		49.31	87.6	1.6
23		40.39	86.4	0.8
24		36.31	90.7	2.7
25		43.60	89.7	2.5
26	50	43.05	86.3	0.3
27		35.82	89.4	1.8
28		46.11	89.7	0.8
29		41.15	86.0	0.9
30		31.83	88.4	2.2
31		45.56	88.6	1.7
32		38.12	90.6	1.1
33		46.57	84.8	1.4
34		40.06	87.0	0.9
35		60.22	85.7	1.8
36	69	52.48	89.1	3.6
37		63.57	87.3	1.9
38	75	55.816	85.6	3.2
39	47 & 62 & 65	55.61	89.0	1.6
40	72	63.39	85.6	0.2
41		61.11	78.2	1.2
42	59	59.36	86.0	2.2
43		52.75	86.4	3.9
44		58.227	87.5	4.1
45		48.76	87.9	1.6
46		50.22	87.8	1.2
47	39 & 62 & 65	55.62	89.0	1.6
48		54.01	85.1	3.5
49		54.63	89.8	1.8
50	26	43.05	86.3	0.3
51		47.02	85.9	1.5
52		53.50	86.9	4.5
53		45.65	87.3	1.3
54		39.67	90.2	1.0
55		75.79	87.1	1.8
56		78.07	86.8	5.7
57	94	66.74	88.8	1.7
58	67	68.20	88.4	1.0
59	42	59.25	86.0	2.2
60		79.73	85.4	4.4
61		69.04	88.5	1.8
62	39 & 47 & 65	55.69	89.0	1.6
63		70.67	85.8	5.8

IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
64		63.17	92.1	2.3
65	39 & 47 & 62	55.56	89.0	1.6
66		74.07	87.3	1.3
67	58	68.17	88.4	1.0
68		64.57	90.5	2.3
69	36	52.59	89.1	3.6
70		72.96	93.0	1.9
71		60.82	87.8	3.8
72	40	63.47	85.6	0.2
73		51.78	85.5	2.9
74		71.94	87.9	0.0
75	38	56.139	85.6	3.2
76	93	70.32	86.8	4.2
77		97.71	86.5	0.0
78		89.33	90.6	1.1
79		87.10	88.0	0.9
80		77.00	87.8	3.7
81		93.67	87.8	3.6
82		95.86	87.2	5.5
83	119	84.67	88.8	1.4
84	89	77.79	90.1	0.0
85		91.15	93.3	0.5
86	112	85.08	87.7	1.8
87	136	89.62	89.0	5.7
88		71.30	86.6	1.7
89	84	77.83	90.1	0.0
90		80.31	86.7	0.6
91		73.78	89.9	2.2
92		78.50	87.7	2.0
93	76	70.32	86.8	4.2
94	57	66.69	88.8	1.7
95		71.42	90.4	0.0
96		61.71	89.6	3.1
97		86.39	90.0	0.7
98		69.93	89.0	0.2
99		82.08	85.7	2.0
100		66.23	92.0	4.5
101		80.54	94.9	2.0
102		68.95	91.2	0.1
103		64.26	92.0	0.7
104		55.29	92.1	4.2
105		115.14	89.6	1.3
106	142	104.11	86.2	1.7
107		103.19	86.3	2.3
108	125	85.75	88.0	3.1

IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
109	134	103.96	88.3	0.3
110		93.14	89.0	6.7
111		92.13	90.1	0.9
112	86	85.08	87.7	1.8
113		81.09	90.6	0.4
114		109.00	93.2	4.6
115		90.76	86.1	5.6
116		87.56	87.4	6.2
117		90.49	93.0	1.4
118		105.95	87.3	3.1
119	83	84.67	88.8	1.4
120		94.30	87.2	3.2
121		73.32	85.9	4.7
122	184	107.95	89.1	3.7
123		103.68	88.3	3.4
124	140	102.19	87.9	0.1
125	108	85.48	88.0	3.1
126		131.35	91.0	6.2
127		119.37	90.0	1.4
128	159	132.92	93.1	4.6
129	163	123.15	91.8	0.1
130		120.27	91.6	2.4
131	188	105.50	88.8	2.9
132	161	111.08	91.7	3.1
133		107.30	87.2	3.5
134	109	104.08	88.3	0.3
135		97.47	92.3	0.0
136	87	89.70	89.0	5.7
137		118.49	92.2	4.8
138	160	122.50	88.3	5.3
139	143	101.21	88.6	1.5
140		102.11	87.9	0.1
141	176	116.38	90.0	0.5
142	106	104.43	86.2	1.7
143	139	101.16	88.6	1.5
144		98.57	89.8	2.4
145		85.90	92.6	2.6
146		109.87	89.8	2.7
147		99.87	89.1	1.0
148		89.33	88.8	2.8
149		100.42	89.7	5.7
150		82.01	88.6	0.5
151		96.76	86.9	0.0
152		83.37	85.8	1.6
153		112.51	93.4	0.9

IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
154		92.01	89.0	1.3
155		74.42	90.3	2.2
156		146.11	92.1	5.3
157	172	147.46	93.7	0.2
158	178	124.35	86.4	3.8
159	128	133.02	93.1	4.6
160	138	122.68	88.3	5.3
161	132	110.85	91.7	3.1
162		135.12	92.6	2.2
163	129	123.32	91.8	0.1
164		121.06	94.7	2.8
165		109.36	86.9	1.6
166		128.70	92.4	8.6
167	202	137.79	98.3	3.9
168		112.22	92.4	2.6
169	203	165.38	89.5	2.2
170		161.23	94.1	0.3
171	201 & 204	141.62	95.8	11.4
172	157	147.45	93.7	0.2
173		141.64	95.6	3.8
174		135.54	94.3	1.3
175	182	126.50	90.7	6.1
176	141	116.72	90.0	0.5
177		139.42	90.3	6.6
178	158	124.27	86.4	3.8
179		113.89	88.6	1.3
180		150.43	101.7	0.2
181		137.23	90.1	10.6
182	175	126.51	90.7	6.1
183		129.93	90.9	5.7
184	122	108.21	89.1	3.7
185		133.99	94.5	8.7
186		118.02	93.3	1.6
187		127.69	95.0	6.4
188	131	105.41	88.8	2.9
189		178.01	99.8	0.4
190		163.32	98.4	2.9
191		153.22	95.5	6.5
192		148.65	91.8	4.9
193		151.34	90.5	3.9
194		188.10	98.0	4.3
195	207	177.86	95.8	6.0
196		165.60	98.5	2.4
197		144.53	99.8	1.4
198		162.29	94.2	0.9



IUPAC#	共析峰	保留时间/min	回收率/%	
			算术平均值	标准偏差
199		163.00	98.1	3.9
200		150.28	96.9	3.6
201	171 & 204	141.62	95.8	11.4
202	167	138.04	98.3	3.9
203	169	166.04	89.5	2.2
204	171 & 201	141.62	95.8	11.4
205		190.25	94.9	2.0
206		196.30	94.9	1.3
207	195	177.86	95.8	6.0
208		174.28	102.6	2.6
209		200.85	95.9	2.0

## 附录 III 白洋淀沉积物中 OCPs 含量\*

## Appendix III Content of OCPs in sediments from Lake Baiyangdian

OCPs	OCPs 含量/(ng/g)											平均值
	BY1	BY2	BY3	BY4	BY5	BY6	BY7	BY8	BY9	BY10	BY11	
$\alpha$ -HCH	0.56	0.44	0.41	0.88	4.57	0.49	2.90	0.73	1.25	1.22	0.43	1.26
$\beta$ -HCH	0.00	0.00	3.09	0.00	0.00	2.03	2.77	0.00	0.00	0.00	2.18	0.92
$\gamma$ -HCH	1.57	5.30	3.00	0.00	20.77	0.00	0.00	7.14	6.99	0.00	6.38	4.65
$\delta$ -HCH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.03	0.18
Heptachlor(七氯)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Aldrin(艾氏剂)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.53	5.71	0.00	13.48	1.88
Heptachlor epoxide(七氯环氧化物)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
trans-Chlordane( $\alpha$ -氯丹)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
cis-Chlordane( $\beta$ -氯丹)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Endosulfan I(硫丹 I)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
p,p'-DDE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dieldrin(狄氏剂)	3.34	6.00	5.80	7.96	6.35	0.00	2.21	3.64	5.80	0.00	19.83	5.54
Endrin(异狄氏剂)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Endosulfan II(硫丹 II)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
p,p'-DDD	0.00	0.00	2.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.66	0.45
Endrin aldehyde(异狄氏剂醛)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Endosulfan sulfate(硫丹硫酸盐)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.46	0.50
p,p'-DDT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Endrin ketone(异狄氏剂酮)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.41	0.00	0.00	0.31
methoxychlor(甲氧滴滴涕)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.30	9.65	0.00	0.00	1.90
$\Sigma$ OCP	5.46	11.74	14.54	8.84	31.70	2.52	7.88	24.33	32.81	1.22	52.45	

\* BY1 为茆淀, BY2 为荷花淀, BY3 为杨家淀, BY4 为光淀, BY5 为鸳鸯岛, BY6 为李郎村, BY7 为烧车淀河道, BY8 为烧车淀中心, BY9 为郭里口, BY10 为大观园, BY11 为烧车淀湿地.

附录IV 白洋淀表层沉积物中检出的 PCBs 单体及含量

Appendix IV Distribution of PCB congeners detected and content in surficial sediment from Lake Baiyangdian

采样点	单体及含量/(ng/g)
BY1	PCB30,2.51
BY2	PCB30,1.94
BY3	PCB1,5.50;PCB18,7.47;PCB25,1.74;PCB29,1.21; PCB52,4.81;PCB64,0.94;PCB147,7.57
BY4	PCB8,2.36
BY5	PCB8,12.28;PCB96,8.39;PCB159,3.64
BY6	
BY7	PCB1,4.76;PCB30,0.98;PCB74,1.46;PCB81,0.65;PCB117,0.31; PCB147,1.06
BY8	PCB1,4.67;PCB8,2.52;PCB29,1.18;PCB30,0.89; PCB52,0.98; PCB74,0.65;PCB96,1.16; PCB147,0.73
BY9	PCB1,6.53;PCB30,1.29;PCB63,2.42;PCB147,2.90;PCB152,3.20; PCB178,0.70
BY10	PCB1,7.45;PCB206,3.51
BY11	PCB1,4.61;PCB8,5.22;PCB29,1.81;PCB30,2.40;PCB52,2.68; PCB53,3.42; PCB64,1.08;PCB132,1.61; PCB147,3.25;PCB160,1.85;PCB188,2.16; PCB178,5.44;PCB181,2.06