

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.0182

周浩, 段丹丹, 黄友达, 等. 2020. 沱江沉积物中有机氯农药分布特征及其与藻类有机质的关系和生态风险评估[J]. 环境科学学报, 40(11): 4001-4009

Zhou H, Duan D D, Huang Y D, et al. 2020. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediments of the Tuojiang River and its relationship with algae-derived organic matter and ecological risk assessment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 40(11): 4001-4009

沱江沉积物中有机氯农药分布特征及其与藻类有机质的关系和生态风险评估

周浩^{1,2}, 段丹丹^{1,2}, 黄友达^{1,2}, 杨余¹, 曾祥英¹, 冉勇^{1,*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室和广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 使用气相色谱-质谱联用仪分析了长江支流沱江流域 48 个表层沉积物中有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 的残留水平, 探讨了其分布和组成特征及其与总有机碳 (total organic carbon, TOC)、藻类有机质之间的关系, 以及评估其生态风险。结果表明沱江流域表层沉积物中 OCPs 的总含量为 3.17 ~ 127 ng·g⁻¹, 其中六六六 (hexachlorocyclohexane, HCHs) 类农药的含量为 2.83 ~ 86.0 ng·g⁻¹, 滴滴涕 (dichlorodiphenyltrichloroethane, DDTs) 类农药的含量为 0.340 ~ 40.9 ng·g⁻¹。OCPs 空间分布特点为: 上游 < 中游 < 下游 < 支流。HCHs 和 DDTs 的组成成分分析表明, 沱江流域存在林丹输入的现象, 主要来自于历史残留, 这与绝大多数流域的 DDTs 的输入状况相似。OCPs 含量与 TOC、藻类有机质含量之间存在着极显著的正相关性关系, 表明藻类有机质在 TOC 对沉积物中的 OCPs 分配中起着更为重要的作用。生态风险评估表明, 沱江流域表层沉积物的有机氯农药存在较大的生态风险, 可能对河流的底栖生物及生态环境造成明显的影响。

关键词: 有机氯农药; 表层沉积物; 藻类有机质; 浓度分布; 生态风险评估

文章编号: 0253-2468(2020)11-4001-09

中图分类号: X820.4

文献标识码: A

Distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediments of the Tuojiang River and its relationship with algae-derived organic matter and ecological risk assessment

ZHOU Hao^{1,2}, DUAN Dandan^{1,2}, HUANG Youda^{1,2}, YANG Yu¹, ZENG Xiangying¹, RAN Yong^{1,*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry & Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the residual levels of organochlorine pesticides (OCPs) in the surface sediments at 48 sampling points in the Tuojiang River, a tributary of the Yangtze River. The distribution and composition characteristics of OCPs, and its relationship with total organic carbon (TOC) and algae-derived organic matter were discussed. The ecological risks of OCPs were evaluated as well. The results showed that the total contents of OCPs in the sediments ranged from 3.17 to 127 ng·g⁻¹, among which the contents of hexachlorocyclohexane (HCHs) ranged from 2.83 to 86.0 ng·g⁻¹, and the contents of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) ranged from 0.340 to 40.9 ng·g⁻¹. Its spatial distribution could be rearranged in the sequence: upstream < midstream < downstream < substream. The analysis of the composition of HCHs and DDTs showed that there was lindane input in the Tuojiang River recently, and most of the DDTs in the river mainly originated from historical residues. It was found that the TOC contents and algae-derived organic matter contents were highly significant and positively correlated with HCHs and DDTs contents, respectively, indicating that the algae-derived organic matter importantly contributed the TOC contents, and played a critical role in distribution of OCPs in the sediments. Ecological risk assessment showed that HCHs and DDTs in the surface sediments gave high ecological risks to the Tuojiang River, suggesting that they may have a significant impact on the benthic organisms and the ecological environment.

Keywords: organochlorine pesticides; surface sediments; algae-derived organic matter; content and distribution; ecological risk assessment

收稿日期: 2020-03-10

修回日期: 2020-05-16

录用日期: 2020-05-16

基金项目: 国家自然科学基金-广东联合基金项目 (No. U1701244); 国家自然科学基金项目 (No. 41473103); 广东省科学技术计划基金会项目 (No. 2017B030314057); 国家重点实验室专项基金会项目 (No. SKLOGA201603B)

作者简介: 周浩 (1995—), 男, E-mail: haozhoujs@163.com; * 责任作者, E-mail: ryan@gig.ac.cn

1 引言 (Introduction)

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 因其杀虫效果显著曾在世界范围被广泛使用, 是环境中广泛存在的一类有害的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs). 六氯环己烷 (hexachlorocyclohexane, HCHs) 和双对氯苯基三氯乙烷 (dichlorodiphenyltrichloroethane, DDTs) 是两种代表性的有机氯农药, 在我国已被禁止使用 30 多年, 但由于其具有难降解性和持久性等特点, 近年来在大气、水体、土壤、沉积物以及生物体中仍能被广泛地检测到, 并且其浓度处于较高水平 (Tolosa *et al.*, 1995; 叶华等, 2019; Lv *et al.*, 2020). 有机氯农药通过农田土壤侵蚀、工业废水排放、大气干湿沉降和地表径流等传输方式进入到河流中, 由于其具有较强的疏水性, 它们主要吸附于悬浮颗粒物, 并最终通过沉降作用进入到沉积物, 因此, 沉积物被认为是水环境中有机氯农药的重要归宿之一 (麦碧娴等, 2000; 袁旭音等, 2003; 王雁等, 2012). 沉积物中残留的有机氯农药对底栖生物、鱼类和鸟类等有直接的生态风险, 并且可以通过食物链放大效应影响生态系统的健康, 因此一直受到公众和研究人员的广泛关注 (袁旭音等, 2003).

已有的研究表明, 由于持久性有机污染物具有疏水亲脂的特性, 有机质通过吸附、分配对持久性有机污染物的富集作用显著, 沉积物中有机质的成分、结构和微孔性对持久性有机污染物的分布、迁移、转化和归宿等过程有着重要的影响 (孙可等, 2009; Huang *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019). 因此, 进一步探究有机质的成分和结构对持久性有机污染物的环境行为产生的影响显得尤为重要. 近期的研究表明, 沉积物中持久性有机污染物的控制作用在很大程度上取决于水中藻类有机质的含量 (Wu *et al.*, 2012; Duan *et al.*, 2015).

目前, 国内学者已对长江、珠江以及太湖、滇池等主要河流、湖泊的沉积物中的有机氯农药的含量分布特征进行了大量研究 (袁旭音等, 2003; Fung *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2010; 史双昕等, 2010; 林田等, 2014; 欧阳敏等, 2019; 彭诗云等, 2019). 例如, 长江下游地区沉积物中 DDTs 平均含量为 $8.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 珠江海岸 OCPs 的平均含量为 $223 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 太湖 OCPs 的平均含量为 $11.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (袁旭音等, 2003; Fung *et al.*, 2005; 史双昕等, 2010). 沱江流域

作为长江的重要干流之一, 却极少有沱江流域中 OCPs 浓度的报道.

本研究以沱江流域为目标, 分析了上、中、下游及其支流沉积物中有机氯农药的浓度. 沱江流域起源于岷江流域, 它们占四川省总面积的 30% 左右, 却涵养和支持了全省 60% 以上的人口和经济总量, 是四川省五大水系中水质恶化速率最明显、污染最严重的两大水系 (杜明等, 2016). 因此, 了解沱江流域沉积物中有机氯农药的含量和分布特征及其与有机质成分之间的关系极为重要. 本文探究了沱江流域沉积物有机氯农药浓度分布特征及其与藻类有机质的关系, 并且初步评估其生态风险, 一方面为长江中上游沉积物的有机物污染研究提供基础数据, 并评估沱江流域的有机污染状况, 另一方面也进一步研究了河流环境在藻类有机质对有机氯农药归趋的重要影响.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

使用不锈钢抓斗采样器于 2016 年 10 月在四川省沱江流域的黄许 (HX)、八角井 (BJJ)、金堂 (JT)、金堂九龙滩 (JLT)、简阳 (JY)、资阳 (ZY)、内江 (NJ)、富顺 (FS)、自贡 (ZG) 等地点收集了 48 个表层沉积物. 图 1 显示了采样点的具体位置. 用密封袋包装好采集的样品, 低温运送至实验室内并进行冷冻干燥, 去除混杂其中的植物组织、贝壳等底栖生

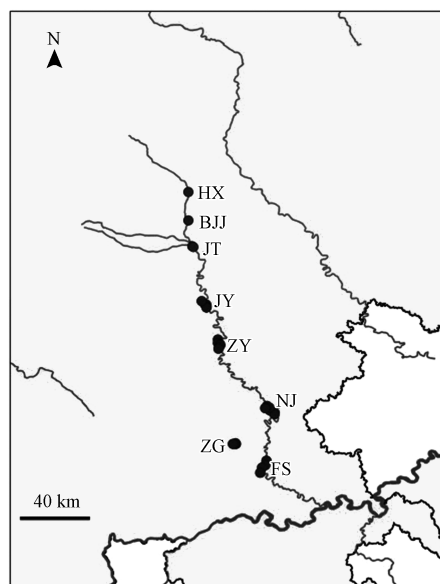


图 1 沱江流域采样点分布图

Fig. 1 Sampling map of surface sediments in the Tuojiang River

物,然后研磨过 80 目筛,置于装有硅胶的干燥器中,直到进行化学分析。

2.2 样品前处理

准确称取 10 g 表层沉积物样品,抽提前将回收率指示物标样 2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯 (TCmX) 与多氯联苯 (PCB-209) 加入到表层沉积物样品中,抽提时溶剂中加入用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 处理好的铜片除硫。用 130 mL 二氯甲烷试剂索式抽提 72 h,抽提液用旋转蒸发器浓缩并置换溶剂为正己烷至 1 mL 后,过中性硅胶氧化铝层析柱分离纯化,层析柱内径为 10 mm。中性硅胶氧化铝层析柱自下而上填充为 6 cm 中性氧化铝,12 cm 中性硅胶,1 cm 无水硫酸钠。用 70 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V) 进行洗脱,OCPs 被淋洗至洗脱液中,再次在旋转蒸发器上将洗脱液浓缩并用正己烷置换至 1 mL 后转入到 2 mL 的细胞瓶中,在柔和的氮气下吹扫至 200 μL 。加入内标五氯硝基苯 (PCNB) 到细胞瓶中,用气相色谱-质谱联用仪检测目标化合物的浓度。

2.3 仪器分析方法

2.3.1 有机氯农药检测方法 使用 Agilent 7890A-5975C (安捷伦,美国) 气相色谱-质谱联用仪测定样品中 OCPs 浓度,色谱柱为 DB-5 MS 石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。气相色谱载气为氦气,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样,进样量为 1 μL 。升温程序如下:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度升至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度继续升至 240 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,最后以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min。质谱离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。使用选择离子模式 (SIM) 测量化合物含量,用内标法标准曲线进行化合物的定量。

2.3.2 沉积物中总有机碳的分析方法 总有机碳 (total organic carbon, TOC) 采用元素分析仪 (Vario EL III Elementar,德国) 进行测定。进样前,沉积物需要经过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 酸化去碳酸盐。具体步骤如下:称量一定量的沉积物装入离心管,并准确称量其质量,向其中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,置于摇床中,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、125 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 1 d,期间手动振荡 5 次左右以保证反应完全进行。该步骤重复两次以完全去除碳酸盐,再用超纯水将沉积物洗涤至中性。除碳酸盐结束后,将沉积物冷冻后再置于冷冻干燥机中冷冻干燥至恒重并准确记录其质量。仪器分析前,用乙酰苯胺为标样建立标准曲线,分析误差在

5%以内时进样。每个样品分析两次,取平均值,相对误差需小于 5%。

2.3.3 Rock-Eval 热解实验分析方法 使用 Rock-Eval 6 (Vinci Technologies,法国) 热解仪来分析所有的表层沉积物样品中的藻类有机质含量。表层沉积物样品先冷冻干燥并研磨过 80 目筛,每个样品称量 0.2~0.5 mg 装入进样小斗中,再放入样品转盘开始进行分析。以地质调查标准样品 (CFP160000) 作为内标来检验样品检测的准确度和精密性。分析误差在 3%以内时进样。每个样品分析两次,取平均值,相对误差需小于 3%。

2.4 质量保证/质量控制 (QA/QC)

测试样品中的 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 o 、 p' -DDT、 p 、 p' -DDT 等共 8 种有机氯农药的浓度。样品分析过程中增加 QA/QC 以控制样品分析的准确性。每批样品需要做一组 QA/QC 样品,即方法空白、空白加标、基质加标和样品重复样,每个样品分析前添加回收率指示物标样,上机前加入内标标样。QA/QC 样品都随沉积物样品一起处理,以保证数据的可靠性。该方法检测限为 0.008~0.024 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,方法空白中未检出有机氯农药,TCmX 以及 PCB-209 的回收率分别为 76.7%~112% 以及 82.3%~104%。

2.5 数据分析

数据统计采用 Microsoft Excel 2016 进行分析,使用 Origin 2020 以及 SigmaPlot 12.5 进行作图,数据分析采用 SPSS 13.0 软件,显著水平设置为 $p < 0.05$ 。

3 结果与讨论 (Results and discussions)

3.1 沱江流域表层沉积物 OCPs 的残留水平

沱江流域 48 个沉积物样品中共检出 8 种有机氯农药,分别为 HCHs 的 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 等 4 种异构体,DDTs 的 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 o 、 p' -DDT、 p 、 p' -DDT 等 4 种异构体,检出率均为 100%,但不同农药异构体的含量差异较大。各个采样点检出的有机氯农药浓度如图 2 所示,8 种 OCPs 的含量大小顺序大致为: β -HCH > γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > p 、 p' -DDE > p 、 p' -DDD > p 、 p' -DDT > o 、 p' -DDT。由表 1 可以看出,沱江流域 OCPs 的总含量为 3.17~126.89 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重),平均值为 $(23.48 \pm 17.54) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;其中 HCHs 类农药含量为 $(2.83 \sim 86.03) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $(20.12 \pm 12.00) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;

DDTs 类农药含量为 $0.34 \sim 40.85 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $(3.26 \pm 5.99) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. HCHs 类农药的残留水平平均高于 DDTs 类农药.

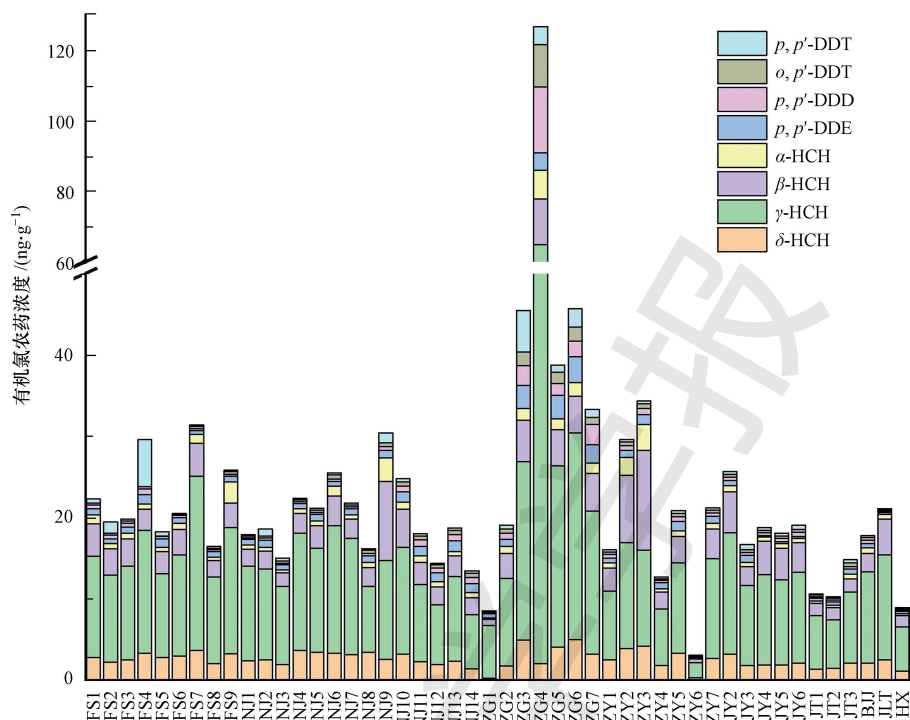


图 2 沱江流域表层沉积物中有机氯农药浓度分布

Fig.2 Distribution of OCPs in surface sediments of the Tuojiang River

表 1 沱江流域 48 个表层沉积物中有机氯农药浓度

Table 1 Concentrations of OCPs in surface sediments of the Tuojiang River

污染物名称	统计值/($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)				检出率
	平均值±标准偏差	最小值	最大值	中值	
α -HCH	2.70 ± 1.01	0.37	5.07	2.63	100%
β -HCH	12.85 ± 8.62	1.85	62.77	11.20	100%
γ -HCH	3.57 ± 2.52	0.49	13.04	2.92	100%
δ -HCH	1.00 ± 1.23	0.10	8.08	0.63	100%
p, p' -DDE	0.99 ± 0.89	0.14	5.04	0.77	100%
p, p' -DDD	0.90 ± 2.68	0.07	18.73	0.37	100%
o, p' -DDT	0.65 ± 1.71	0.05	12.04	0.33	100%
p, p' -DDT	0.72 ± 1.26	0.05	5.78	0.31	100%
Σ_4 HCHs	20.12 ± 12.00	2.83	86.03	17.62	
Σ_4 DDTs	3.26 ± 5.99	0.34	40.85	1.75	
Σ_8 OCPs	23.38 ± 17.54	3.17	126.89	19.33	

将沱江流域分成上游(HX、BJJ、JT、JLT)、中游(JY、ZY)、下游(NJ、FS)、支流(ZG)来探讨沱江流域表层沉积物中 OCPs 浓度在空间上的分布差异.从表 2 可以看出, Σ_4 HCHs、 Σ_4 DDTs、 Σ_8 OCPs 的浓度

均呈现出上游<中游<下游<支流的趋势.这可能是由于河流流速快和流量大,沉积物在河流中发生了再悬浮作用,吸附在小颗粒沉积物中的 OCPs 被冲刷到下游流域.此外,上游流域的金堂等地方在国家政策的引导下,开展农企合作试点工作,大大减少了农药的使用量,是上游流域中 OCPs 的浓度水平处于整个沱江流域最低的原因之一(封传红等, 2015). Σ_4 HCHs、 Σ_4 DDTs、 Σ_8 OCPs 的最大值均在沱江流域支流 ZG4 采样点处,且支流流域自贡地区的 OCPs 浓度普遍高于沱江流域干流.自贡地区支流流域有较多的排污管,污水直排较多,且其表层沉积物的 TOC 含量明显高于其他流域,这些都导致了支流流域 OCPs 含量偏高.另有文献报道,长江下游流域 OCPs 残留量的高值往往出现在支流入口处和排污点附近(史双昕等, 2010),这与本文的研究结果是一致的.这是由于支流及流域的小河流具有与陆生系统直接进行频繁的物质交换功能,同时可以将所获得的物质转移到更大的水生系统中(安琼等, 2006).

与国内不同地区沉积物中的有机氯农药含量

进行对比(表3),沱江流域的 DDTs 类农药含量残留水平较低,与太湖、巢湖以及长江下游表层沉积物的测定值相近,低于珠江三角洲海岸、滇池以及海河等 1 个数量级;沱江流域的 HCHs 类农药含量

残留水平较高,高于剑湖、滇池、太湖以及巢湖,仅低于国内污染较为严重的海河以及珠三角海岸.这些含量较大的差异表明了不同地区农药的使用种类与数量的不同.

表 2 沱江流域不同流段表层沉积物中有机氯农药浓度

Table 2 Concentration of OCPs in surface sediments of different streams in the Tuojiang River

不同流段	污染物名称	统计值/(ng·g ⁻¹)			
		平均值±标准偏差	最小值	最大值	中值
上游(n=6)	Σ ₄ HCH	12.90±4.76	8.29	20.49	11.49
	Σ ₄ DDTs	1.09±0.44	0.68	1.77	0.96
	Σ ₈ OCPs	14.00±4.82	9.00	21.18	12.81
中游(n=12)	Σ ₄ HCH	18.01±7.44	2.83	31.52	17.62
	Σ ₄ DDTs	1.74±0.67	0.34	2.88	1.67
	Σ ₈ OCPs	19.75±7.98	3.17	34.40	18.99
下游(n=23)	Σ ₄ HCH	18.82±4.74	10.85	30.25	18.14
	Σ ₄ DDTs	2.19±1.40	1.18	7.94	1.74
	Σ ₈ OCPs	21.01±5.01	13.55	31.43	19.88
支流(n=7)	Σ ₄ HCH	34.19±25.05	7.77	86.03	32.19
	Σ ₄ DDTs	11.24±13.58	0.86	40.85	6.62
	Σ ₈ OCPs	45.43±38.45	8.63	126.89	38.80

注:n 为样品数量.

表 3 不同地区沉积物中 OCPs 的含量对比

Table 3 Comparison of concentrations of OCPs in sediments from different areas

地区	统计值/(ng·g ⁻¹)		参考文献
	HCHs	DDTs	
本研究(n=48)	20.12(2.83~86.03)	3.26(0.34~40.85)	—
长江下游(n=28)	NA	8.10(0.34~32.83)	史双昕等, 2010
珠三角海岸(n=16)	130.00(12.00~353.00)	93.06(1.37~600.00)	Fung <i>et al.</i> , 2005
剑湖(n=31)	1.32(ND~15.80)	NA	欧阳敏等, 2019
滇池(n=11)	10.00(0.63~26.00)	18.90(0.26~75.20)	林田等, 2014
太湖(n=26)	7.92(1.83~16.10)	3.27(0.76~13.80)	袁旭音等, 2003
海河(n=25)	547.00(1.00~1620.00)	18.50(ND~155.00)	Zhao <i>et al.</i> , 2010
巢湖(n=14)	0.58(0.23~1.81)	2.15(0.34~31.01)	王雁等, 2012

注:ND 为未检测到该目标物,NA 为未检测该目标物,n 为样品数量.

3.2 沱江流域表层沉积物中 DDTs 以及 HCHs 的组成特征与来源解析

HCHs 中氯原子的空间位置决定了其热稳定性为:γ-HCH < α-HCH < δ-HCH < β-HCH;HCHs 的生物转化速率为 γ-HCH > α-HCH > δ-HCH > β-HCH (高效江等, 2011). 工业源 HCHs 中, α-HCH、β-HCH、γ-HCH 以及 δ-HCH 的占比分别为 65%~70%、5%~6%、13%以及 6%.

虽然我国已经在 1983 年禁止使用 HCHs 以及 DDTs,但是在沉积物中仍然可以检测到较多的残留农药,因此,分析 HCHs 各异构体之比以及 DDTs 母

体化合物与其代谢产物之比的特征,可以更好地判断农药残留物是早期使用所导致的,还是出现了新的污染物.有研究表明,环境样品中的 α-HCH 和 γ-HCH 的浓度比值(α-HCH/γ-HCH)可以用来指示 HCHs 的污染来源:当有工业来源 HCHs 的持续输入时,α-HCH/γ-HCH 的比值将保持在 4~7;当工业来源输入的 HCHs 进入环境后,如果没有新的工业来源污染,由于 γ-HCH 可以向 α-HCH 转化,α-HCH/γ-HCH 的比值将大于 7;当有林丹(γ-HCH)的输入时,α-HCH/γ-HCH 的比值将会小于 4,直至比值接近于 1(Walker *et al.*, 1999;安琼等, 2006).

沱江流域 48 个采样点的 α -HCH/ γ -HCH 的比值均小于 1.60, 平均值 \pm 标准方差为 0.889 ± 0.311 , 表明沱江流域一直有林丹(γ -HCH)的输入, 且持续输入时间较长。

工业来源 DDTs 中, *p*, *p'*-DDT 及 *o*, *p'*-DDT 的占比分别为 80%~85% 以及 15%~20%。DDTs 在厌氧条件下会转化生成 DDD, 在有氧条件下可以借助于微生物作用降解生成 DDE。因此, $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 的比值可以用来指示是否有新的工业源 DDTs 的输入以及 DDTs 的降解程度; $DDD_s/DDEs$ 的比值可以用来指示 DDTs 降解过程中所处的氧化还原环境。当沉积物中有新的工业源 DDTs 污染源输入时, 工业源 DDTs 含量会高于其降解转化产物 DDE 以及 DDD, 此时 $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 的比值将会小于 1, 通常会小于 0.5; 当 $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 的比值为 0.5~1 时, 通常认为没有新鲜的工业来源的 DDTs 污染源的输入, 而主要来自于农田土壤的风化来源; 当 $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 的比值大于 1 时, 表明没有新的 DDTs 类农药的使用, 主要是 DDTs 在河流环境在发生了降解以及来自农田土壤风化的 DDTs 农药的输入 (Pereira *et al.*, 1996; 高效江等, 2011)。DDTs 的组成三角图 (图 3) 可以直观地看出这一比例 (张颖等, 2006)。沱江流域 48 个采样点中, $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 比值大于 1 的有 40 个, 大于 0.5 的有 7 个, 表明在沱江流域的绝大多数点位中没有新的 DDTs 农药的输入。仅仅在 FS4 (富顺县晨光工业园区) 采样点处的 $(DDEs+DDD_s)/DDTs$ 比值为 0.303, 这一结果可能与工业园区的污水排放等有关。沱江流域 48 个采样点中 DDD/DDE 比值小

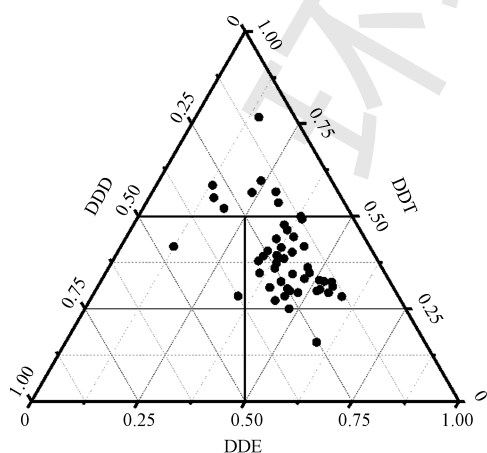


图 3 沱江沉积物中 DDTs 组成三角图

Fig.3 Triangle diagram of DDTs composition in the surface sediments of the Tuojiang River

于 1 的有 43 个, 大于 1 的仅有 5 个采样点, 表明沱江流域大多数河段的沉积环境主要为好氧环境, DDTs 所发生的多为好氧性生物降解。

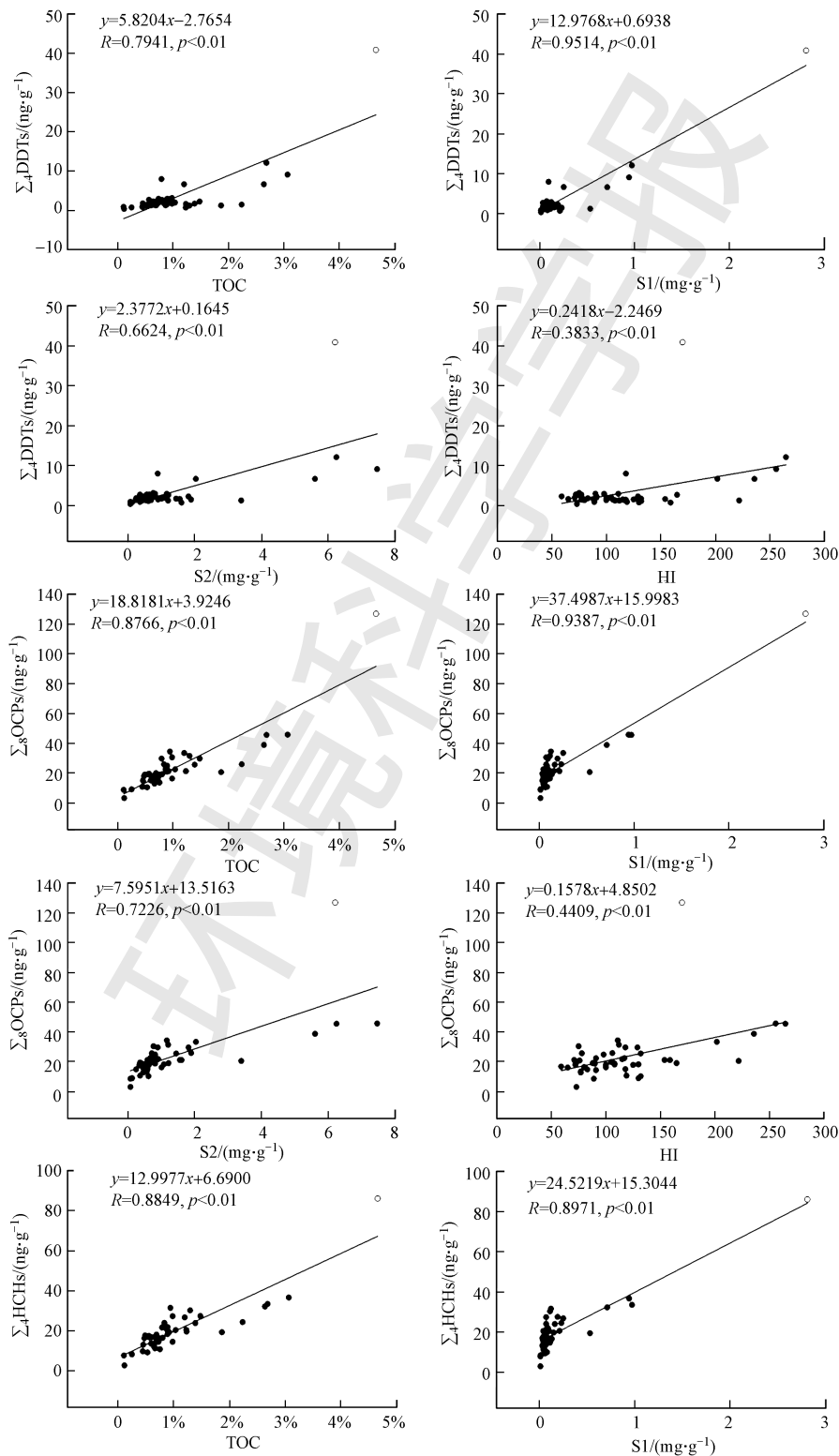
3.3 沱江流域表层沉积物中 OCPs 含量与 TOC 及热解参数之间的关系

疏水性有机化合物由于其低水溶性及高正辛醇-水分配系数等性质, 在沉积物中通常会剧烈地分配到有机颗粒物中 (杨毅等, 2002)。通常来说, 非极性有机化合物的浓度含量随有机碳含量的升高而线性升高 (高效江等, 2011)。有机氯农药是一类典型的疏水性有机化合物, 因此很容易保存在沉积物的有机质中。探究 OCPs 含量与有机质含量之间的关系对于理解 OCPs 在沉积物中的分布特征及其归宿有重要意义。先前的研究已经表明, 在受人类活动影响不明显的地方, OCPs 等疏水性有机化合物含量与 TOC 含量之间会呈现显著的正相关关系 (杨毅等, 2002; Zou *et al.*, 2007; 高效江等, 2011; Huang *et al.*, 2018)。从图 3 可以看出, 沱江流域表层沉积物中 Σ_4 HCHs、 Σ_4 DDTs、 Σ_8 OCPs 含量与 TOC 含量之间均存在显著的正相关关系 ($R=0.8849, p<0.01$; $R=0.7941, p<0.01$; $R=0.8766, p<0.01$)。这一结果表明了有机碳对沉积物中 OCPs 分配起着重要作用。

尽管沉积物中 OCPs 含量与 TOC 含量呈正相关, 然而对于沉积物中复杂的有机质, 尚不清楚 TOC 的哪一部分在控制沉积物中 OCPs 的分布中起着关键作用。Rock-Eval 热解分析技术是一种成熟的石油地球化学筛选工具, 目前正越来越多地用于表征水生沉积物样品中不同种类的有机质 (Carrie *et al.*, 2012)。使用 Rock-Eval 热解技术, 可以将沉积物中的 TOC 解卷积为游离和挥发性碳氢化合物 (S1), 干酪根来源的热不稳定型碳氢化合物 (S2) 以及残余碳 (RC) (Carrie *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2013; Duan *et al.*, 2015)。氢指数 ($HI = S2/TOC \times 100$) 可以为有机物的来源提供更多证据, 能够很好地代表流域的初级生产力 (Duan *et al.*, 2015)。HI 值低于 100 时, 表示有机质的来源主要为陆源性 (高等植物等), 而 HI 值高于 100 时则表示有机质的来源主要为水生藻类 (Meyers, 1997; Stern *et al.*, 2009)。此外, 在 Rock-Eval 热解阶段, 采用火焰电离检测方法测定的特定的烃热解产物 S1 和 S2 主要是由样品中藻源性有机物释放出来的; S1 可以很好地指示藻类衍生的有机物的不稳定部分, 但它极易受到选择性成岩过程 (细菌作用或氧化作用) 造成的

降解的影响.相反,S2 对应于形成藻类物质细胞壁的富氢脂族生物大分子 (Stern *et al.*, 2009).从图 3 可以看出,沱江流域表层沉积物中 Σ_4 HCHs、 Σ_4 DDTs、 Σ_8 OCPs 含量分别与 S1、S2 之间存在显著的正相关 ($R=0.8971, p<0.01, R=0.7255, p<0.01; R=0.9514, p<0.01, R=0.6624, p<0.01; R=0.9387, p<$

$0.01, R=0.7226, p<0.01$).这一结果证明了藻类有机质在 TOC 对沉积物中 OCPs 分配起着更为重要的作用,在今后的研究中应该进一步加强对藻类有机质对于疏水性有机化合物在沉积物中的分配作用的探讨.



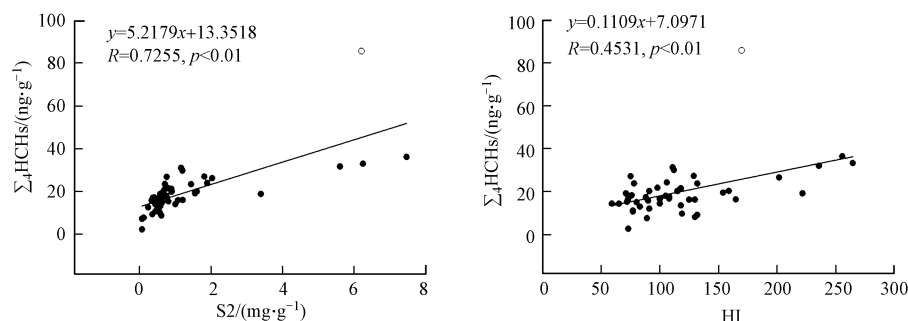


图4 沱江流域有机氯农药含量与有机碳含量及热解参数之间的关系(空心圆圈代表ZG4采样点; $n=48$)

Fig.4 Relationship between TOC content or Rock-Eval pyrolysis parameters and OCPs content in the Tuojiang River

3.4 沱江流域表层沉积物 OCPs 的生态风险评估

表层沉积物中持久性有机污染物可以通过再悬浮等作用重新释放进入水体造成水体等环境的二次污染,对环境具有潜在和持久的危害,其残留量水平也决定了对水生生物的危害程度,因此有必要对沉积物中的 OCPs 含量进行生态风险评估.目前暂时没有国际通用的用于评估沉积物中 OCPs 的生态风险的标准.

Long 等为保持水生生态系统的长期稳定健康提出的环境质量标准风险评估值已经被加拿大环境委员会所采用(Long *et al.*, 1995;林田等, 2014),采用该方法可以对沱江流域的 OCPs 进行生态风险评估.其中 ERL (effects range-low) 表示低毒性效应值,当沉积物中 OCPs 浓度小于 ERL 时,则生态风险 < 10%;ERM (effects range-medium) 表示毒性效应中值,当沉积物中 OCPs 浓度大于 ERM 时,则生态风险 > 75%.从表 4 可以看出,沱江流域 HCHs 类农药全部表现出高等或中等生态风险;DDTs 类农药各单体虽然几乎都处于低生态风险,但是其总量全部处于中等生态风险以上.自贡流段甚至有处于高生态风险的采样点 ZG4,这是因为该采样点处于污水直排处附近.这一结果表明亟需相关部门加强对农药使用的管控以及对已被污染河流的治理.

表 4 沱江流域表层沉积物有机氯农药的生态风险评估

Table 4 Ecological risk assessment of OCPs in sediments of the Tuojiang River

化合物	建议值/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)		受污染采样点数量		
	ERL	ERM	<ERL	ERL~ERM	>ERM
γ -HCH	0.32	0.99	0	2	46
DDEs	2.20	27.00	43	5	0
DDDs	2.00	20.00	45	3	0
DDT	1.00	7.00	39	8	1
DDTs	1.58	46.10	0	47	1

4 结论 (Conclusions)

1) 沱江流域的 OCPs 的总含量为 3.17~126.89 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 HCHs 类农药含量为 2.83~86.03 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,DDTs 类农药含量为 0.34~40.85 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.8 种 OCPs 的含量大小顺序大致为: β -HCH > γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > p , p' -DDE > p , p' -DDD > p , p' -DDT > o , p' -DDT.

2) OCPs 的浓度呈现出上游<中游<下游<支流的趋势.支流流域污染最为严重,与污水直排较多以及支流小流域可与陆生系统直接进行物质交换有关.

3) 沱江流域存在林丹输入的现象,绝大多数流域没有新的 DDTs 农药的输入.

4) OCPs 含量与藻类有机质的相关性分析表明,藻类有机质在 TOC 对沉积物中 OCPs 分配中起着重要的作用.

5) 沉积物样品中 OCPs 含量的生态风险评估表明,沱江流域 OCPs 的生态风险处于较高水平,绝大多数的样本浓度均超过 ERL 值,可能对底栖生物及生态环境造成明显影响,亟需引起相关重视.

参考文献 (References):

- 安琼,董元华,葛成军,等. 2006. 南京市小河流表层沉积物中的有机氯农药残留及其分布现状 [J]. 环境科学, 27(4): 737-741
- Carrie J, Saneji H, Stern G. 2012. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils [J]. Organic Geochemistry, 46: 38-53
- 杜明,柳强,罗彬,等. 2016. 岷、沱江流域水环境质量现状评价及分析 [J]. 四川环境, 35: 20-25
- Duan D, Huang Y, Cheng H, *et al.* 2015. Relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons with algae-derived organic matter in sediment cores from a subtropical region [J]. Journal of Geophysical Research; Biogeosciences, 120: 2243-2255

- 封传红, 尹勇, 张伟. 2015. 四川省农药使用量零增长实现途径的探讨 [J]. 农药科学与管理, 36: 8-11
- Fung C N, Zheng G J, Connell D W, *et al.* 2005. Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1036-1049
- 高效江, 周桂平, 胡妹, 等. 2011. 杭州湾滨岸潮滩表层沉积物中有机氯农药的分布特征 [J]. *环境科学学报*, 31(2): 322-327
- Hu S, Zhang D, Yang Y, *et al.* 2019. Effects of the chemical structure, surface, and micropore properties of activated and oxidized black carbon on the sorption and desorption of phenanthrene [J]. *Environmental Science & Technology*, 53: 7683-7693
- Huang Y, Zhang D, Yang Y, *et al.* 2018. Distribution and partitioning of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Pearl River Delta and Guiyu, South China [J]. *Environmental Pollution*, 235: 104-112
- 林田, 马传良, 王丽芳, 等. 2014. 滇池沉积物中多氯联苯和有机氯农药的残留特征与风险评估 [J]. *地球与环境*, 42: 625-630
- Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 19: 81-97
- Lv M, Luan X, Guo X, *et al.* 2020. A national-scale characterization of organochlorine pesticides (OCPs) in intertidal sediment of China: Occurrence, fate and influential factors [J]. *Environmental Pollution*, 257: 113634
- 麦碧娟, 林峰, 张干, 等. 2000. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征 [J]. *环境科学学报*, 20(2): 66-71
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 27: 213-250
- 欧阳敏, 喻庆国, 赵晓慧, 等. 2019. 剑湖沉积物中有机氯农药的分布特征与风险评估 [J]. *环境科学学报*, 39(12): 4075-4087
- 彭诗云, 彭平安, 孔德明, 等. 2019. 湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 40(4): 1734-1741
- Pereira W E, Domagalski J L, Hostettler F D, *et al.* 1996. Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin River and tributaries, California [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 172-180
- 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 等. 2010. 长江下游表层沉积物中有机氯农药的残留状况及风险评估 [J]. *环境科学研究*, 23: 7-13
- Stern G A, Sanei H, Roach P, *et al.* 2009. Historical interrelated variations of mercury and aquatic organic matter in lake sediment cores from a subarctic lake in Yukon, Canada: Further evidence toward the algal-mercury scavenging hypothesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 43: 7684-7690
- 孙可, 刘希涛, 高博, 等. 2009. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究 [J]. *环境科学学报*, 29(5): 1086-1093
- Tolosa I, Bayona J M, Albaiges J. 1995. Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in northwest mediterranean sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 29: 2519-2527
- Walker K, Vallero D A, Lewis R G. 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 33: 4373-4378
- 王雁, 何伟, 秦宁, 等. 2012. 巢湖表层沉积物中有机氯农药的残留与风险 [J]. *环境科学学报*, 32(2): 308-316
- Wu C, Zhang A, Liu W. 2013. Risks from sediments contaminated with organochlorine pesticides in Hangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 90: 2341-2346
- Wu F, Xu L, Sun Y, *et al.* 2012. Exploring the relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons and sedimentary organic carbon in three Chinese lakes [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 12: 774-783
- Xu D, Hu S, Zhang D, *et al.* 2019. Importance of sporopollenin structure and accessibility in the sorption of phenanthrene by biota spores and pollens [J]. *Environmental Science & Technology*, 53: 14285-14295
- 杨毅, 刘敏, 侯立军. 2002. 长江口潮滩含氯有机物的分布及与 TOC、粒度的相关性 [J]. *上海环境科学*, 21(9): 530-533
- 叶华, 黄飞, 魏莱, 等. 2019. 宜宾夜鹭卵中有机氯农药及其代谢物的赋存特征 [J]. *环境科学学报*, 39(7): 2377-2383
- 袁旭音, 王禹, 陈骏, 等. 2003. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估 [J]. *环境科学*, 24(1): 121-125
- 张颖, 摆亚军, 徐福留, 等. 2006. 河北水库及湖泊沉积物中 DDT 农药的残留特征与风险评估 [J]. *环境科学学报*, 26(4): 626-631
- Zhao L, Hou H, Zhou Y, *et al.* 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China [J]. *Chemosphere*, 78: 1285-1293
- Zou M Y, Ran Y, Gong J, *et al.* 2007. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: Occurrence, inventory, and fate [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 8262-8267