

天津大沽排水河沉积物典型持久性有机污染物的分布特征与来源解析

郝智能, 胡 鹏, 于 泳, 李法松, 孙红文*

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 分别使用气相色谱质谱仪和气相色谱仪对 2010 年 5 月采集的天津市大沽排水河 8 个沉积物样的 16 种多环芳烃(PAHs)和 7 种有机氯农药(OCPs)进行了调查,结果表明,沉积物中 PAHs 的总含量范围为 370~5 607 ng·g⁻¹,平均浓度为 2 041 ng·g⁻¹,OCPs 的总含量范围为 42.2~680 ng·g⁻¹,平均浓度为 222 ng·g⁻¹。对其组成特征及来源进行了分析,结果表明,沉积物中 PAHs 主要以 3~4 环为主,5~6 环较少,沉积物中 PAHs 主要来自化石燃料的燃烧或交通源贡献,以及少量石油产品的输入。滴滴涕(DDT)及其代谢产物的含量明显低于林丹类物质(HCHs),HCHs 有新的输入,DDT 没有新的输入,其降解方式主要是厌氧降解。

关键词: 沉积物;多环芳烃;有机氯农药;分布特征;源解析;大沽排水河

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)10-2106-07

Distribution and Source Analysis of Classic Persistent Organic Pollutants in Sediments from Dagou Drainage Canal, Tianjin, China

HAO Zhi-neng, HU Peng, YU Yong, LI Fa-song, SUN Hong-wen*

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University; Key Laboratory of Environmental Pollution Process and Standard (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract: In May, 2010, 8 sediment samples were collected from Dagou Drainage Canal after dredging. The 16 US EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and 7 kinds of organochlorine pesticides(OCPs) were extracted by Soxhlet extractor, and then purified by passing through glass column filled with 1:2 alumina; silica with anhydrous sodium sulfate(1 cm) at the top of the column, and measured by GC-MS and GC, respectively. The composition profile and possible source of PAHs, hexachlorocyclohexane(HCHs), and dichlorodiphenyl-trichloroethane(DDT) and its metabolites were discussed. The results showed that the concentrations of total PAHs and OCPs in the sediment samples ranged from 370 to 5 607 ng·g⁻¹ and 42.1 to 680 ng·g⁻¹, respectively, with the average concentrations being 2 041 ng·g⁻¹ and 222 ng·g⁻¹. There was no specific spatial distribution for PAHs and DDT and its metabolites, however, HCHs was obviously higher in the lower reach of the canal, manifesting possible point source along the lower reach. The PAHs with 3~4 rings were the dominant PAHs compared to those with 5~6 rings, the ratio of LMW(lower molecular weight PAHs, 2~3 rings)/HMW(higher molecular weight PAHs, 4~6 rings), InP(indeno-(1,2,3-cd) pyrene)/[InP + BgP(benzo(ghi)perylene)] and Flu(fluoranthene)/[Flu + Pyr(pyrene)] indicated that fuel-burning was the main source of PAHs in sediments. Principal component analysis method gave similar results that the combustion of fossil fuels or traffic source was the main source of PAHs in sediments, with a few coming from anthropogenic releases of oil. The composition profile of OCPs in sediments suggested new lindane input but no new input of DDT. The degradation of DDT was mainly anaerobic degradation as indicated by DDD/DDE ratio being larger than 1.0.

Keywords: sediments; PAHs; OCPs; distribution; source apportionment; Dagou Drainage Canal

收稿日期:2011-03-15

基金项目:天津市科技创新专项资金项目(08FDZDSF03403)

作者简介:郝智能(1984—),男,湖北宜昌人,硕士研究生,主要从事环境化学研究。E-mail: xingzuhn@163.com

* 通讯作者:孙红文 E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物,具有潜在的“三致”效应。通常,PAHs 主要源于化石燃料(煤、石油、天然气等)、生物质(秸秆、薪柴等)的不完全燃烧以及石油产品的泄露输入等^[1]。各种多环芳烃污染源可通过排放废气、废水及废渣,对大气、水体及土壤产生直接污染。由于 PAHs 具有溶解度低、蒸气压小及辛醇-水分配系数高的特点,容易被沉积物吸附,而污染的沉积物在一定条件下还可成为水体的二次污染源^[2]。

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 是一类毒性很强的农药,曾在我国被广泛使用。虽然我国从 1983 年起已禁止生产和使用一些有机氯农药,但是由于各种原因,局部地区还保留 OCPs 的生产。由于 OCPs 在环境中的持久性、生物富集趋势以及对生态系统和人类健康产生长期的逆向效应,历史上排放的 OCPs 受到持续地关注^[3]。OCPs 一般具有很强的亲脂特性,进入水环境后,大部分可吸附于沉积物相或富集于生物体中,而生物体死亡后也进入沉积物相,因此水体沉积物是 OCPs 的最终归宿之一^[4]。

天津市大沽排水河是天津市主要的城市排污河之一,日排污量超过 80 万 t,憎水性有机污染物及重金属等极易被悬浮颗粒物吸附而进入沉积物相中。有研究表明天津地区的河流中 PAHs、OCPs 的污染

严重^[5-8],为改善大沽排水河的环境,天津市政府在 2008—2009 年对其进行了疏浚。因此,研究大沽排水河疏浚后沉积物中 PAHs 和 OCPs 残留及可能来源,不仅能够判断水体的污染水平与特征,还能对研究区该类污染物的综合整治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2010 年 5 月,采用全球卫星定位系统定位,以抓斗式采泥器在天津市大沽排水河采集了 8 个表层沉积物样品(0~20 cm),采样点分布图见图 1。样品采集后保存于洁净、密封的聚乙烯塑料袋中,立即运回实验室于-4℃保存。

1.2 仪器和试剂

气相色谱质谱联用仪(Agilent 7890A/5975C-GC/MSD);气相色谱仪(Agilent 7890A)配 Ni63 微电子捕获检测器(μ ECD);索氏提取装置;冷冻干燥器;旋转蒸发仪。

16 种美国 EPA 优先控制的 PAHs 混合标样:萘(Nap),芘(Acy),二氢芘(Ace),芴(Fl),菲(Phe),蒽(Ant),荧蒽(Flu),芘(Pyr),苯并[a]蒽(BaA),蒎(Chr),苯并[b]荧蒽(BbF),苯并[k]荧蒽(BkF),苯并[a]芘(BaP),茚并[1,2,3-cd]芘(InP),二苯并[a,h]蒽

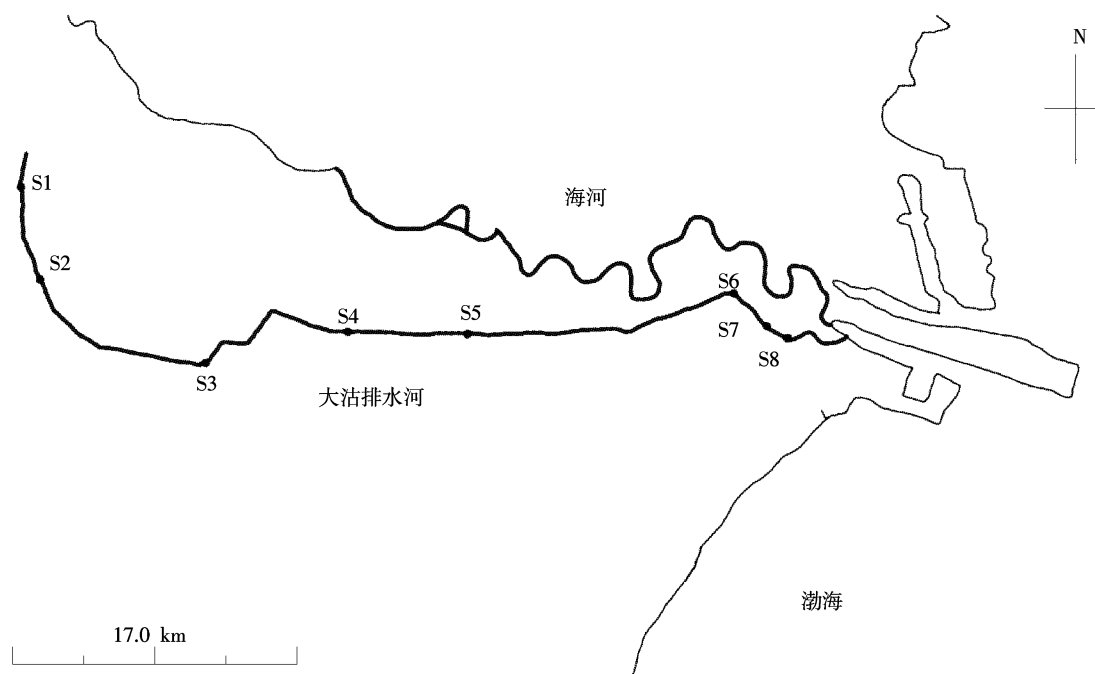


图1 天津大沽排水河沉积物采样点分布

Figure 1 Sampling sites of sediments along Dagu Drainage Canal, Tianjin

(DBA), 苯并[g,h,i]芘(BgP)。7 种有机氯农药混合标样: α -六六六(α -HCH), β -六六六(β -HCH), γ -六六六(γ -HCH), δ -六六六(δ -HCH)、4,4'-滴滴伊(p,p'-DDE), 4,4'-滴滴滴(p,p'-DDD), 4,4'-滴滴涕(p,p'-DDT); 以及替代内标四氯间二甲基苯(TCMX)和十氯联苯(DCB), 萘-d8、茚-d10、菲-d10、蒽-d12、芘-d12。均购自美国 Accustandard 公司。

二氯甲烷、无水硫酸钠、层析硅胶、氧化铝为分析纯, 正己烷为色谱纯。

1.3 样品前处理

沉积物冷冻干燥 48 h, 研磨, 然后过 100 目筛, 称取 5 g 沉积物和 5 g 无水硫酸钠, 加入替代内标萘-d8、茚-d10、菲-d10、蒽-d12、芘-d12 和 TCMX、DCB, 用 100 mL 二氯甲烷索氏抽提 48 h, 然后加活性铜粉静置过夜除硫。将提取液旋转蒸发, 并经过自制硅胶氧化铝复合层析柱(自上而下: 1 cm 无水硫酸钠, 6 cm 3% 去活化氧化铝, 12 cm 3% 去活化硅胶)净化, 分别用 15 mL 正己烷、70 mL 的二氯甲烷/正己烷 (3:7, V/V) 混合液淋洗, 将第二组分淋洗液浓缩至约 1 mL, 转移至样品瓶, 在柔和高纯氮气流下吹干, 用色谱纯正己烷定容为 0.25 mL 待测, 详情参见文献[9-10]。

1.4 仪器分析及质量控制

采用选择性离子扫描模式(SIM)气相-质谱测定

PAHs。色谱柱 TR5-MS(30 m $\times$ 0.25 mm(i.d.) $\times$ 0.25 μ m); 载气为高纯氮气, 流速 1 mL $\cdot$ min⁻¹。进样口温度为 280 $^{\circ}$ C, 气质传输线温度 300 $^{\circ}$ C。进样方式为无分流自动进样, 进样体积 1 μ L。色谱升温程序为: 初始温度 70 $^{\circ}$ C 维持 1 min, 以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 速率升至 260 $^{\circ}$ C 并保留 1 min, 再以 5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 速率升温至 300 $^{\circ}$ C 保留 4 min。质谱离子源能量为 70 eV 的电子轰击源(EI)。沉积物中 16 种 PAHs 的回收率和检测限分别为 60%~120% 和 0.3~1.3 ng $\cdot$ g⁻¹。

有机氯农药的定量分析采用内标法 GC- μ ECD 定量。操作条件如下: 色谱柱 DB-XLB(30 m $\times$ 0.25 mm(i.d.) $\times$ 0.25 μ m); 载气为高纯氮气, 流速 1 mL $\cdot$ min⁻¹。进样口温度为 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度为 320 $^{\circ}$ C。进样方式为无分流自动进样, 进样体积为 1 μ L。色谱升温程序为: 初始温度 80 $^{\circ}$ C 维持 2 min, 以 12 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 200 $^{\circ}$ C, 再以 1 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 220 $^{\circ}$ C 并保留 1 min, 然后以 15 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 290 $^{\circ}$ C 保留 4 min。7 种 OCPs 的回收率和检出限分别为 80%~110% 和 0.08~0.15 ng $\cdot$ g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 PAHs 含量及分布特征

大沽排水河 8 个采样点的表层沉积物中 16 种

表 1 天津大沽排水河表层沉积物 PAHs 含量(ng $\cdot$ g⁻¹)
Table 1 Concentrations of PAHs in sediments from Dagū Drainage Canal, Tianjin(ng $\cdot$ g⁻¹)

PAHs	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Nap	980	51.59	37.44	167.92	330.61	187.13	79.42	132.64
Acy	17.0	5.56	2.51	4.81	68.93	7.26	3.96	21.65
Ace	59.5	27.12	13.86	25.02	163.49	18.28	25.76	107.79
Fl	43.2	27.69	18.11	24.38	245.31	65.67	37.65	76.79
Phe	461	125.03	64.75	186.65	922.93	204.82	128.7	568.11
Ant	612	76.38	6.44	33.07	107.42	31.56	14.66	111.49
Flu	408	94.77	37.44	149.91	175.76	226.47	81.03	460.97
Pyr	394	99.26	52.45	155.17	312.01	68.3	91.92	433.14
BaA	1 033	120.4	17.67	116.98	68.36	91.76	32.32	261.48
Chr	344	69.84	28.8	65.28	106.22	97.94	52.67	423.42
BbF	372	76.58	27.87	95.88	37.46	79.52	42.57	399.01
BkF	373	21.76	8.22	25.61	7.48	20.64	11.48	101.1
BaP	232.73	27.31	16.93	45.58	21.95	42.9	35.67	197.29
InP	114.52	38.88	16.06	42.84	11.06	31.27	18.19	159
DBA	38.48	12.73	5.06	15.21	7.07	11.2	6.14	77.77
BgP	123.71	38.82	16.4	47.31	17.49	31.66	14.26	208.3
Σ PAHs	5 607.22	913.72	370.01	1 201.61	2 603.56	1 216.38	676.41	3 739.94
HMW/LMW	1.58	1.92	1.59	1.72	0.42	1.36	1.33	2.67

PAHs 的浓度列于表 1。所有采样点中 16 种 PAHs 均被检出,PAHs 的浓度平均值为 $2\,041\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高值出现在 S1($5\,607\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),S8 次之($3\,740\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),而最低值出现在 S3($370\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。S1 点位于大沽排污河上游,该处有一个直接入河的排污口。S8 点位于大沽排水河下游,地处天津市塘沽区,该区工业分布较多。整体上,大沽排水河沉积物中 PAHs 并没有呈现明显的空间分布趋势,这与 PAHs 有复杂的来源有关。

从 PAHs 组成成分来看,沉积物的 PAHs 主要以 3~4 环为主,占总量的 60.1%~83.4%,除去 S5 点外,4 环 PAHs(Flu、Pyr、BaA、Chr)所占的比例最多,5~6 环的 PAHs 比较少,占总量的 3.94%~30.5%。但从 PAHs 分子量上看,除去 S5 点外,高分子量 PAHs(4~6 环, HMW)的含量高于低分子量 PAHs(2~3 环, LMW)。

研究表明,不同成因的 PAHs 具有特定的组分特征,并且在迁移和沉积过程中基本保持稳定,因而 PAHs 组分特征可作为分析污染来源的依据。同时母体 PAHs 同分异构体因为具有相同或者相近的物理化学性质,当它们被释放进入环境后会有着相似的环境行为,所以一些特定的 PAHs 异构体可作为示踪其来源的化学指标,通常 $\text{Ant}/(\text{Phe}+\text{Ant})$ 、 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ 、 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ 等比值可作为来源指标分析 PAHs 来源^[11]。由于 Ant 和 BaA 相对于 Phe 和 Chr 在大气中较容易产生光降解,原始组分信息在大气迁移过程中可能不会保留,考虑到沉积物作为多种途径来源污染物的汇,本研究采用 LMW 和 HMW、 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ 和 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 比值作为来源指标^[11-12]。其中 LMW 主要来源于石油类产品和化石燃料的低中温不完全燃烧或天然成岩过程, HMW 主要来源于化石燃料高温燃烧与裂解^[13]; $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 的比值小于 0.4 则意味着石油污染来源,大于 0.5 则主要是木柴、煤燃烧来源,在 0.4~0.5 之间则意味着石油及其精炼产品的燃烧来源; $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ 的比值小于 0.2 表明主要是油排放污染,大于 0.5 则主要是木柴、煤燃烧污染,在 0.2~0.5 之间为石油及其精炼产品燃烧污染。由表 1 和图 2 可见, S5 点的 PAHs 主要来源于石油污染,而 S2、S3 和 S4 点主要为石油及其精炼产品燃烧, S1、S6、S7 和 S8 点主要来源于木柴、煤以及油料燃烧。

因子/主成分分析是研究区域复杂特征源谱的一种有效手段,不需要事先设定污染源,常可以解析出被忽略的源,因而得到了广泛运用^[14-15]。首先对大沽排水河 8 个采样点的 16 种 PAHs 数据进行标准化处

理,然后对上述数据提取因子并结合方差极大旋转得到 3 个主成分(表 2),其方差贡献率依次为 62.54%、23.77%和 12.66%, 累计方差贡献率包括了原始信息的 98.97%。

从表 2 可看出,在第一主成分中, DBA、BgP、InP、Chr、BbF、Flu 和 BaP 载荷较高,研究表明, InP 和 BaP 是柴油燃烧产生的非常重要的指示物, BgP 和 DBA 同样可以指示交通燃油排放,主要为汽油引擎的排放物或柴油内燃机的排放物。 Flu、Pyr、Chr 和 BaP 是煤

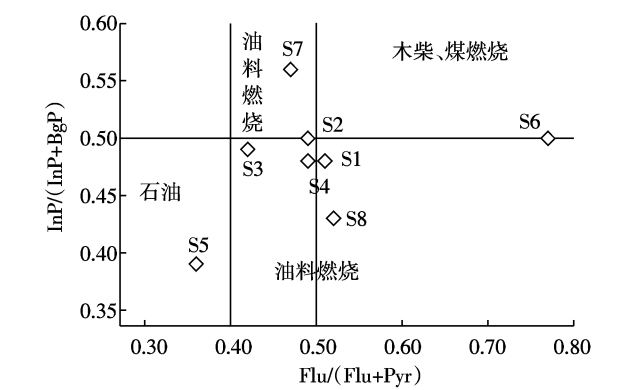


图 2 天津大沽排水河沉积物 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ 和 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 值散点图

Figure 2 Cross plot for $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BgP})$ and $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ in sediments from Dagu Drainage Canal, Tianjin

表 2 天津大沽排水河沉积物 PAHs 主成分分析
Table 2 Principal component analysis(PCA)for individual PAH in sediments of Dagu Drainage Canal, Tianjin

PAHs	主成分		
	1	2	3
DBA	0.99	0.08	0.09
BgP	0.98	0.17	0.06
InP	0.96	0.27	-0.01
Chr	0.90	0.37	0.20
BbF	0.89	0.45	0.03
Flu	0.85	0.40	0.24
BaP	0.81	0.58	0.02
Pyr	0.71	0.40	0.56
Nap	0.16	0.96	0.21
Ant	0.30	0.95	0.10
BaA	0.39	0.92	-0.03
BkF	0.43	0.90	-0.04
Acy	-0.03	0.07	1.00
Fl	-0.12	-0.06	0.98
Ace	0.28	0.02	0.95
Phe	0.26	0.18	0.95
贡献率/%	62.54	23.77	12.66

炭燃烧的典型代表物^[16-17]。BbF 和 BkF 是化石燃料的主要成分,它们的来源都与化石燃料燃烧有关^[18],BaA 和 Chr 被研究者确认为汽油和天然气燃烧的产物^[19]。因此,第一主成分主要反映了汽油和柴油燃烧的石油源,或者是交通源及煤的燃烧。在第二主成分中,Nap、Ant、BaA 和 BkF 的载荷较高,Nap 主要来源是焦炉燃烧、汽车尾气排放和汽油泄露等^[19],Ant 通常来自于煤的不完全燃烧,因此第二主成分主要反映了石油类污染和煤的不完全燃烧。第三主成分中 Acy、Fl、Ace 和 Phe 的载荷较高,Phe、Ant、Ace 和 Fl 是焦炉燃烧的代表性产物^[16],Acy 来源于木柴燃烧或是柴油的燃烧^[20],因此第三主成分代表焦炉燃烧和木柴燃烧的贡献。

2.2 表层沉积中 OCPs 的含量及分布特征

大沽排水河的各个采样点的表层沉积物中 7 种 OCPs 均有检出(表 3)。大沽排水河表层沉积物中 HCHs、DDTs 总质量浓度范围分别为 25.4~664 ng·g⁻¹ 和 1.88~21.8 ng·g⁻¹,平均值分别为 210 ng·g⁻¹、12 ng·g⁻¹。DDT 的生物代谢产物 p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的质

量浓度分别是 0.28~8.89 ng·g⁻¹ 和 0.61~6.47 ng·g⁻¹。对比国内外的研究发现^[8,21],大沽排水河的 HCH 污染比较严重,DDT 含量较先前刘军等^[8]对大沽排水河所作的调查有较大的下降,可见疏浚起到明显作用。

大沽排水河沉积物 HCHs 呈现出明显的空间分布特征,上游的沉积物中 HCH 残留量明显低于下游 HCHs。这是因为大沽排水河下游地处工业区,有多家化工厂,尤其是天津化工厂,在历史上曾是我国最大的六六六生产厂,其生产过程排放的各种污水含有大量 HCHs,直接导致了这一区域 HCHs 残留量浓度较高^[8]。DDT 的残留量低于 HCH 的残留量,但在上、中、下游均有较高残留点出现,没有明显空间分布趋势,这可能与三氯杀螨醇(含 3.5%~10.8%的 DDT)的使用属于面源污染有关^[8]。

对所测 OCPs 的成分进行分析(图 3)。HCH 产品一般含有 60%~70%的 α-HCH、5%~12%的 β-HCH、10%~15%的 γ-HCH、6%~10%的 δ-HCH 及其他异构体,这 4 种 HCH 异构体在大沽排水河表层沉积中均有检出,各自所占比例分别为 25%、28%、36%和 12%^[22]。

表 3 天津大沽排水河表层沉积物 OCPs 含量(ng·g⁻¹)
Table 3 Concentrations of OCPs in sediments from Dagū Drainage Canal, Tianjin(ng·g⁻¹)

采样点位	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
α-HCH	22.6	2.72	13.66	7.71	14.86	133.71	99.69	99.81
β-HCH	12.8	32.42	14.94	4.84	19.73	104.82	111.85	226.98
γ-HCH	12.1	55.06	30.01	8.45	19.55	107.91	69.13	324.97
δ-HCH	8.02	5.41	1.88	4.38	21.78	36.80	39.72	12.01
Σ-HCH	55.5	95.61	60.49	25.38	75.93	383.23	320.40	663.77
p,p'-DDE	8.89	1.48	0.28	3.50	4.93	1.55	0.96	3.69
p,p'-DDD	6.47	3.68	0.61	3.94	4.37	1.36	1.44	4.00
p,p'-DDT	6.39	3.76	0.99	9.33	10.69	2.45	2.70	8.80
Σ DDT	21.8	8.92	1.88	16.77	19.99	5.36	5.09	16.49
Σ OCPs	77.3	105	62.37	42.15	95.92	388.59	325.49	680.26

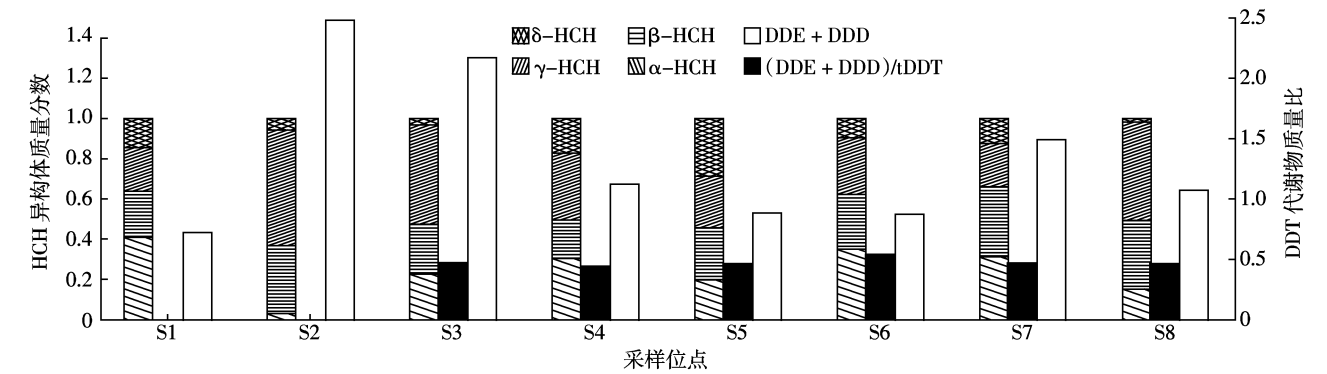


图 3 大沽排水河沉积物 HCH 异构体组成比及 DDD/DDE 和(DDD+DDE)/tDDT 比值
Figure 3 The percentages of HCH isomeric and ratios of DDD/DDE and (DDD+DDE)/ tDDT in sediments of Dagū Drainage Canal, Tianjin

一般认为如果样品中 HCH 的 α/γ 比值在 4~7 之间,表明来自于工业品,若比值接近于 1,则表明近期有 γ -HCH 的使用^[2]。由图 3 可见,大沽排水河沉积物样品中的 α/γ HCH 比值在 0.05~2 之间,说明近期有新的 γ -HCH 的输入。

对 DDTs 类物质而言,一般认为 p,p'-DDT 与其生物代谢产物 p,p'-DDE 和 p,p'-DDD 的相对浓度关系可以用来估计可能的污染源。DDT 在有氧条件下能够被生物降解为 p,p'-DDE,而在厌氧条件被降解为 p,p'-DDD^[23]。若(DDE + DDD)与 DDT 总量的比值大于 0.5,污染物可能主要来自历史污染物的长期残留与降解,否则表明有近期输入^[23]。由图 3 可见,采样位点沉积物中(DDD + DDE)与 DDT 总量的比值在 0.5 左右,可以认为大沽排水河中的 DDTs 类物质主要来自于历史污染物的残留与降解。而 DDD/DDE 的比值大部分大于 1,表明大沽排水河的含氧量较低,DDTs 类物质的降解大部分属于厌氧降解。

3 结论

对疏浚后天津市大沽排水河 8 个位点表面沉积物中 PAHs 和 OCPs 进行了调查,在所有点位中,目标化合物均有检出。沉积物中 PAHs 的总量为 370~5 607 ng·g⁻¹,平均浓度为 2 041 ng·g⁻¹,没有明显的空间分布趋势。沉积物 PAHs 主要以 3~4 环为主,5~6 环相对较少,PAHs 组成特征、主成分分析及多特征比值揭示沉积物中 PAHs 主要来自化石燃料的燃烧或交通源贡献。沉积物中 OCPs 的总量为 42.2~680 ng·g⁻¹,平均浓度为 222 ng·g⁻¹,其中 DDT 及其代谢产物的浓度明显低于 HCHs,而且前者没有明显的空间分布趋势,可能与面源污染有关。而下游沉积物中的 HCHs 明显高于上游,这与下游工业集中、曾经有化工厂生产林丹有关。主成分分析结果显示,该河流还有新的 HCHs 的输入,DDT 没有新的输入,其降解方式主要是厌氧降解。

参考文献:

- [1] Mai B, Qi S, Zeng E Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(21): 4855-4863.
- [2] Fang M D, Lee C L, Yu C S. Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsinta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(8): 941-953.
- [3] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(15): 2197-2207.
- [4] Doong R A, Sun Y C, Liao P L, et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(2): 237-246.
- [5] Yang R, Lv A, Shi J, et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 347-354.
- [6] 张枝焕, 陶 澍, 沈伟然, 等. 天津地区主要河流沉积物中多环芳烃化合物的组成与分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(11): 1507-1516.
- ZHANG Zhi-huan, TAO Shu, SHEN Wei-ran, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in sediments from various rivers in Tianjin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(11): 1507-1516.
- [7] 吕建霞, 王亚韡, 张庆华, 等. 天津大沽排污河口沉积物多溴联苯醚、有机氯农药和重金属的污染趋势[J]. *科学通报*, 2007, 52(3): 277-282.
- LV Jian-xia, WANG Ya-wei, ZHANG Qing-hua, et al. The pollution trends of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides and heavy metals in Dagou River estuary sediments[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3): 277-282.
- [8] 刘 军, 干爱华, 丁 辉, 等. 海河干流、大沽排污河沉积物中有机氯农药的残留状况[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(3): 169-173.
- LIU Jun, GAN Ai-hua, DING Hui, et al. Residual organochlorine pesticides in sediment samples of Haihe River and Dagou Drainage River[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006, 28(3): 169-173.
- [9] Xu J, Yu Y, Wang P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(7): 1408-1414.
- [10] 罗孝俊. 珠江三角洲河流、河口和邻近南海海域水体、沉积物中多环芳烃与有机氯农药研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2004.
- LUO Xiao-jun. A study of PAHs and OCPs on water body and sediments of rivers in Pearl River Delta, Pearl River Estuary and Offshore of South China Sea [D]. Guangzhou: Graduated School of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2004.
- [11] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489-515.
- [12] Fraser M, Cass G, Simoneit B, et al. Air quality model evaluation data for organics. 5. C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 1760-1770.
- [13] Rocher V, Azimi S, Moilleron R, et al. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the 'Le Marais' catchment (Paris, France): Stocks, distributions and origins[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323(1-3): 107-122.
- [14] Baumard P, Budzinski H, Michon Q, et al. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47(1): 77-90.

- [15] 林秀梅, 陈江麟, 刘文新, 等. 多元统计在渤海表层沉积物中 PAHs 源解析上的应用[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(2):107-111.
LIN Xiu-mei, CHEN Jiang-lin, LIU Wen-xin, et al. Source identification of PAHs in surface sediments from Bohai Sea by multivariate statistics[J]. *Marine Environmental Science*, 2007, 26(2):107-111.
- [16] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(30):5071-5079.
- [17] Larsen III R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(9):1873-1881.
- [18] Kavouras I G, Koutrakis P, Tsapakis M, et al. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(11):2288-2294.
- [19] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4):533-542.
- [20] Valavanidis A, Fiotakis K, Vlahogianni T, et al. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece)[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5):760-768.
- [21] Doong R A, Peng C K, Sun Y C, et al. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1-12):246-253.
- [22] Tang Z W, Yang Z F, Shen Z Y, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments from typical catchment of the Yangtze River, China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53(3):303-312.
- [23] Hoai P M, Ngoc N T, Minh N H, et al. Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3):913-920.