

扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价

黎冰, 解启来*, 廖天, 钟卓, 巫小燕

(华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要:利用 GC-ECD 定量测定了扎龙湿地 12 个表层沉积物样品中 17 种有机氯农药的含量, 并对其污染水平、组成及来源进行了分析。结果表明, 所有样品中有机氯农药总量在 $0.41 \sim 19.32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间(均值为 $4.82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重), 其中以滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)为主, 另外氯丹在所有样品中均被检出。与国内外其他的湖泊表层沉积物相比, 扎龙湿地的有机氯农药污染处于较低水平。有机氯农药的组成特征分析表明 DDT 和 HCH 主要来自环境中的早期残留, 氯丹的主要来源为大气沉降。相关性分析表明, 沉积物中总有机碳含量是影响有机氯农药含量和分布的重要因素。生态风险评估显示沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险, 可能会对水生底栖生物造成潜在的危害。

关键词:有机氯农药; 沉积物; 污染源; 总有机碳; 生态风险; 扎龙湿地

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)02-0347-07 doi:10.11654/jaes.2013.02.020

Contamination Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticide in Surface Sediments from Zhalong Wetland, China

LI Bing, XIE Qi-lai*, LIAO Tian, ZHONG Zhuo, WU Xiao-yan

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Zhalong Wetland is one of the most important ecological regions located in the northern part of China. Organochlorine pesticides (OCPs) have been detected in sediments from different regions in China, but little is known about Zhalong Wetland. This study investigated OCPs concentrations and risk levels in the surface sediments from Zhalong wetland. Seven-teen OCPs of 12 samples were determined by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD), and the distribution patterns and sources of OCPs were analyzed. The total concentrations of 17 OCPs ranged from $0.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $19.32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (with a mean value of $4.82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ based on dry weight). Compared with the surface sediments of other lakes both in China and other countries, the levels of OCPs in Zhalong were lower. OCPs were dominated by DDTs and HCHs, while chlordane were detected in all surface sediment samples. The analysis of OCPs compositions indicated that DDT and HCH mainly came from the early residues in the environment, and chlordane mainly originated from atmospheric deposition. Correlations between OCPs and total organic carbon (TOC) demonstrated that TOC content strongly influenced the levels and distributions of OCPs. Meanwhile, the results of ecological risk evaluation showed that OCPs in sediments from Zhalong wetland had a certain ecological risk, which would have potential toxic effects on sediment-dwelling organisms.

Keywords: organochlorine pesticides (OCPs); sediment; pollution sources; total organic carbon; ecological risk; Zhalong wetland

有机氯农药(OCPs)是环境中一类持久性有机污染物, 由于具有持久性、生物积累性和生物毒性而受到国际社会的广泛关注^[1]。OCPs 在自然环境中难以降解, 并能在全球范围内长距离迁移^[2], 主要通过地表径

流、大气沉降等途径进入水体。同时, OCPs 具有很强的疏水亲脂性, 进入水环境系统后, 大多数 OCPs 与悬浮颗粒物质如矿物、生物碎屑和胶体等相结合并最终富集于表层沉积物中。因此, 沉积物是 OCPs 迁移转化的主要归宿地与积蓄库之一^[3-4]。积蓄在沉积物中的 OCPs 一方面通过再悬浮和解吸作用, 会再次进入水体而造成二次污染^[5]; 另一方面, 水体中的 OCPs 被生物体摄入后不易分解, 并沿着食物链富集放大, 从而危害人体健康。

收稿日期: 2012-03-01

基金项目: 广东省地质调查项目(1212010511216)

作者简介: 黎冰(1986—), 男, 广东惠州人, 硕士研究生, 主要从事环境污染化学研究。E-mail: LB_victory@163.com

* 通信作者: 解启来 E-mail: xieql@scau.edu.cn

扎龙湿地位于我国黑龙江省乌裕尔河下游齐齐哈尔市东南闭流区,属于我国最大的以鹤类等大型水禽为主体的珍稀鸟类和湿地生态类型国家级自然保护区,总面积达 2100 km²,保护区及其周边的水域具有重要的生态价值和经济价值。近年来,国内外已开展了不少河流、湖泊、海湾等沉积物中 OCPs 的研究工作^[6-8]。但关于扎龙湿地沉积物中 OCPs 的研究还比较缺乏^[9]。目前,有关扎龙湿地的环境污染问题的研究多集中在无机污染物方面^[10-12]。因此,本文以扎龙湿地湖泊表层沉积物为研究对象,通过对沉积物中 OCPs 的分析,研究 OCPs 的污染状况及组成特征,探讨 OCPs 含量与总有机碳(TOC)之间的相关性,并评价沉积物中 OCPs 的污染水平和生态风险,以期对扎龙湿地的有机污染控制提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

表层沉积物于 2007 年 1 月(枯水期)采集。采用挖斗式采泥器在扎龙湿地(东经 124°13'11"~124°20'52",北纬 47°12'11"~47°13'35"之间)采集表层沉积物样品(0~10 cm)12 个,样点布设充分考虑湖水流向、补水来源、污染来源、湖岸线等因素的影响(图 1)。样品采集后装入双层密封的聚乙烯袋中,立即放入保温箱,运回实验室后置于冰箱冷冻(-20℃)保存至分析。

1.2 仪器与试剂

仪器条件:HP6890 气相色谱(GC)仪,配以 63Ni 电子捕获检测器(ECD)(美国 Agilent 公司)。

试剂:二氯甲烷、正己烷和丙酮均为分析纯,经全玻璃系统二次蒸馏,无水硫酸钠为分析纯。以上试剂均购自天津化学试剂一厂。 α -六六六(α -HCH)、 β -六

六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、 ϵ -六六六(ϵ -HCH)、o,p'-滴滴伊(o,p'-DDE)、p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDD)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDD)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、环氧七氯、氧化氯丹、反式氯丹、顺式氯丹、 α -硫丹、 β -硫丹、甲氧滴滴涕、灭蚁灵共 24 种有机氯农药组成的混合标样,购自美国 Accustandard 公司。有机氯农药的回收率指示物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX),内标化合物为五氯硝基苯(PCNB)。

1.3 样品处理与分析

样品经冷冻干燥后,研磨过 80 目筛,称取约 20 g 沉积物样品,包裹于预先抽提过的滤纸后置于索氏抽提器中,加入一定量的回收率指示物,同时加入活化的细碎铜片脱硫,以 150 mL 二氯甲烷索氏抽提 48 h。提取液经旋转蒸发仪浓缩至大约 1 mL,转换溶剂为 10 mL 正己烷,再次浓缩至 1 mL 后,将浓缩液转移至硫酸硅胶/氧化铝(3:1,体积比)层析柱中分离净化,同时用 10 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1,体积比)的混合液淋洗,淋洗液旋蒸浓缩至约 1 mL,溶剂置换为正己烷浓缩转移至 2 mL 细胞瓶中,用柔和的高纯氮将浓缩液吹至约 0.5 mL,加入 4 μ L 内标物,进行仪器分析。

采用 GC-ECD 定量分析样品中的 OCPs。毛细管柱为 HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)。柱升温程序为:初始温度为 100℃,保持 1 min,程序升温 4℃ $\cdot$ min⁻¹至 290℃,保持 20 min。检测的目标化合物包括 17 种 OCP 化合物(表 1)。化合物的定量采用内标法和 6 点校正法进行。

采用方法空白、加标空白、标准物质和样品平行样对整个分析过程进行控制,目标化合物的定量结果均经回收率校正。整个实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施按照参考文献[13]进行。

总有机碳 TOC 的测定采用重铬酸钾容量法-外加热法,具体分析流程参照文献[14]。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 OCPs 的浓度特征

扎龙湿地表层沉积物中 OCPs 的含量见表 1。17 种 OCP 的总含量(Σ OCPs)为 0.41~19.32 ng $\cdot$ g⁻¹(干重),平均值为 4.82 ng $\cdot$ g⁻¹。沉积物中主要 OCPs 的含量大小顺序为:DDTs>HCHs>氯丹>六氯苯>异狄氏剂>七氯、艾氏剂、 β -硫丹。其中,DDTs 和 HCHs 类农

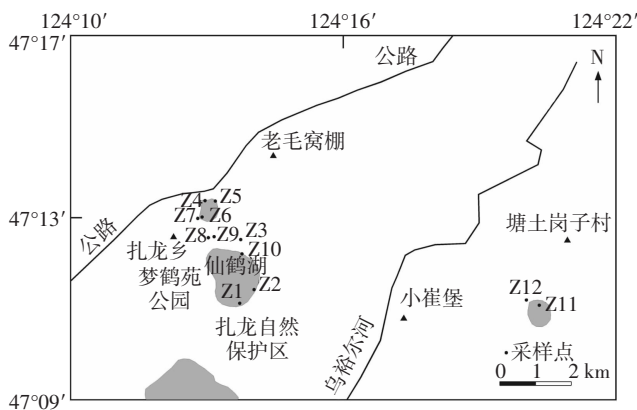


图 1 扎龙湿地沉积物采样点分布

Figure 1 Sampling sites of sediments from Zhalong wetland

药的含量远高于其他有机氯农药,分别占 Σ OCPs的55.4%和22.0%,表明扎龙湿地表层沉积物中的有机氯农药以DDTs和HCHs为主。此外,沉积物中氯丹的含量虽然相对较低(平均值为 $0.85\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),但在所有样品中均被检出,故应当引起一定的重视。

从分布上看(图1),扎龙湿地表层沉积物中 Σ OCPs含量最高值出现在仙鹤湖(Z1),其次是扎龙乡附近湖区(Z6)、仙鹤湖南端(Z2)、塘土岗子村南端湖区(Z12),分别为 11.00 、 $9.73\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.95\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其余各点的 Σ OCP含量均低于 $5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,依次为Z10($3.16\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z3($2.58\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z11($1.79\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z9($1.20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z8($0.90\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z4($0.48\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Z5($0.41\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),其中最低值出现在扎龙乡附近湖区北端(Z5)。可见,扎龙湿地表层沉积物中OCPs分布呈现非均一性。

DDTs和HCHs是有机氯农药的典型污染物,在国内外不同地区湖泊表层沉积物中均被检出。因此,将扎龙湿地湖泊表层沉积物中DDTs和HCHs含量与国内外其他地区湖泊表层沉积物作比较见表2。

扎龙湿地表层沉积物中DDTs、HCHs含量相对于世界上其他地区的湖泊湿地而言,远低于与其纬度相近的罗马尼亚Merbei湖、北美Ontario湖、意大利Garda湖,而略高于人口稀少的加拿大Yukon湖;与国内的水体沉积物相比,研究区沉积物中的DDTs和HCHs含量要明显低于洪湖、太湖,与鄱阳湖相近,而高于黄河湿地孟津段。这种有机氯农药含量的区域差异反映了人类活动强度、工业化程度对自然环境的影响,扎龙湿地与Yukon湖、鄱阳湖均处于人类活动强度较小、工农业较不发达的地区,其沉积物中DDTs、HCHs含量明显低于人类活动较频繁地区(Ontario

表2 不同地区表层沉积物中DDTs和HCHs的分布状况

Table 2 Distributions of HCHs and DDTs in surface sediments from different areas in the world

研究地区	DDTs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	HCHs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
中国扎龙湿地	2.67(nd~10.83)	1.06(nd~4.69)	本研究
中国黄河湿地孟津段	nd~40.43	nd	[15]
中国洪湖	9.19	6.91	[16]
中国太湖	3.27	11.19	[17]
中国鄱阳湖	1.08	0.57	[18]
罗马尼亚 Merbei 湖	17.0	6.8	[19]
加拿大 Yukon 湖	1.31	0.59	[20]
北美 Ontario 湖	141	2.5	[21]
意大利 Garda 湖	5.6	4.0	[22]

湖、洪湖和太湖等)。总体来看,扎龙湿地保护区有机氯农药(DDTs、HCHs)污染处于较低水平。

2.2 表层沉积物中OCPs的组成特征

2.2.1 沉积物中DDT的组成特征

DDT是一种广泛使用的杀虫剂,目前我国生产的DDT主要是作为生产三氯杀螨醇的中间体存在。工业品DDT主要由 p,p' -DDT(>70%)和 o,p' -DDT(约15%)组成,而三氯杀螨醇中则是 o,p' -DDT的含量大于 p,p' -DDT,环境中的 o,p' -DDT较 p,p' -DDT更易降解。因此,当环境中 o,p' -DDT含量大于 p,p' -DDT,则可判断其来源于三氯杀螨醇^[23]。由表1可见,扎龙湿地表层沉积物中DDTs总量介于nd~ $10.83\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $2.67\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DDTs的6种异构体中含量较高的是 p,p' -DDE、 p,p' -DDT,其次为 o,p' -DDD、 p,p' -DDD和 o,p' -DDE,而 o,p' -DDT的含量最低,其平均值仅为 $0.03\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表明扎龙湿地表层沉积物中DDT污染并非来自三氯杀螨醇的使用。

表1 扎龙湿地表层沉积物中OCPs的含量特征($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of OCPs in surface sediments from Zhalong wetland($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

化合物	含量范围	平均值	标准偏差	化合物	含量范围	平均值	标准偏差
α -HCH	nd~4.70	0.33	0.39	p,p' -DDT	nd~3.68	0.60	1.19
β -HCH	nd~2.60	0.54	0.97	Σ DDT	nd~10.83	2.67	
γ -HCH	nd~1.17	0.10	0.34	顺式氯丹	nd~1.90	0.48	0.51
δ -HCH	nd~0.74	0.09	0.21	反式氯丹	0.05~1.53	0.37	0.39
Σ HCH	nd~4.69	1.06		六氯苯	nd~0.97	0.19	0.29
o,p' -DDE	nd~1.23	0.23	0.37	七氯	nd~0.08	0.01	0.02
p,p' -DDE	nd~3.18	1.07	1.20	艾试剂	nd~0.14	0.01	0.04
o,p' -DDD	nd~2.69	0.40	0.75	异狄氏剂	nd~0.21	0.02	0.06
p,p' -DDD	nd~1.38	0.34	0.42	β -硫丹	nd~0.11	0.01	0.03
o,p' -DDT	nd~0.39	0.03	0.11	Σ OCPs	0.41~19.32	4.82	

注:nd为未检出或低于检出限,下同。

DDT 进入自然环境以后, 随环境的不同而生成不同产物。Hitch 等^[24]研究表明, DDT 在厌氧条件下可通过土壤中的微生物降解为 DDD, 在好氧条件下则转化为 DDE, 因此 DDE/DDD 的比值可指示 DDT 的降解条件。此外, 据前人研究^[25-26], 当 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}>0.5$ 时, 可认为 DDT 污染的土壤(沉积物)经长期风化, 沉积物中 DDTs 主要来自环境残留, 而不是来自新的污染物输入; 反之, 当 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}<0.5$ 时, 则环境中有新的 DDT 输入。因此, 母体 DDT 及其降解产物(DDD 和 DDE)的相对含量可作为示踪指标来判别 DDTs 农药的降解环境、降解程度及其可能的污染源。

图 2 给出了扎龙湿地表层沉积物中 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}$ 与 DDD/DDE 的关系。可见沉积物中 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}$ 的比值介于 0~1.0 之间, 大多数 >0.5 , 说明沉积物中 DDT 已大部分降解转化为 DDD 和 DDE, DDT 主要来源于早期残留, 近期基本无新的 DDT 污染源输入。沉积物中大部分 DDD/DDE 值都 <1 , 说明沉积物 DDT 主要发生好氧生物降解, 这与扎龙湿地湖底土壤孔隙水中溶解氧浓度值较高^[27], 使沉积物处于氧化环境有关。这与早期研究结果相一致^[9]。

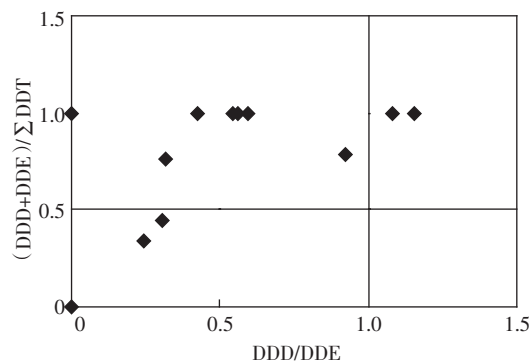


图 2 扎龙湿地表层沉积物中 $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}$ 与 DDD/DDE 的关系

Figure 2 Correlations between $(\text{DDD}+\text{DDE})/\Sigma\text{DDT}$ and DDD/DDE in surface sediments from Zhalong wetland

2.2.2 沉积物中 HCH 的组成特征

扎龙湿地表层沉积物中 HCHs 含量范围为 $\text{nd} \sim 4.69 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值为 $1.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 低于沉积物中 DDTs 的含量, 这可能与 HCHs 的理化性质有关。与 DDTs 相比, HCHs 的水溶性和挥发性较高, 从而导致 HCHs 更多地分散到大气和水体中, 使得沉积物中的 HCHs 含量偏低^[28]。环境中的 HCHs 主要来源于工业 HCH 和作为杀虫剂的林丹。工业 HCH 通常由 α -

HCH (60%~70%)、 β -HCH (5%~12%)、 γ -HCH (10%~12%) 和 δ -HCH (6%~12%) 组成, 林丹的主要成分为 γ -HCH (99%)。我国 1983 年开始禁止工业 HCH 在农业上使用, 但林丹在我国仍有少量生产和使用。

由图 3 可见, 沉积物中 HCH 各异构体含量大小依次为: β -HCH $>$ α -HCH $>$ γ -HCH $>$ δ -HCH。沉积物中 HCH 化合物组成以 β -HCH 和 α -HCH 为主, 两者共占 HCH 总含量的 82.1%。在 HCH 的 4 种异构体中, α -HCH 的挥发性强, 更容易扩散到大气中, 从而发生长距离运输; β -HCH 是环境中最稳定和最难降解的 HCH 异构体, 在环境中的残留较其他异构体高, 而其他组分在环境中长期存在的情况下也会转化为 β -HCH 以达最稳定状态^[29], 且扎龙湿地作为一个相对封闭、独立的水生系统, 周边没有明显的直接污染源。说明扎龙湿地表层沉积物中的 HCHs 来源于早期的农药残留以及大气长距离运输。

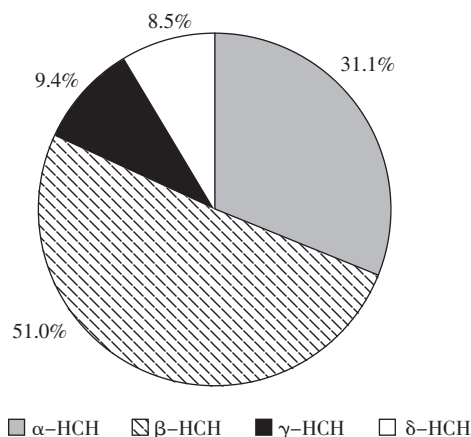


图 3 扎龙湿地表层沉积物中 HCH 的组成特征

Figure 3 Composition of HCHs in surface sediments from Zhalong wetland

2.2.3 沉积物中氯丹的组成特征

扎龙湿地表层沉积物中氯丹的含量范围为 $0.09 \sim 3.44 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 检出率为 100%。氯丹是我国现在仍然在使用的一种有机氯杀虫剂, 其主要作用是防治白蚁。工业氯丹的主要成分为 8%~13% 的顺式氯丹(CC)和 8%~15% 的反式氯丹(TC)。李军等^[30]研究认为, 土壤中 TC 与 CC 之间的比值与工业氯丹原始含量中的比值越接近, 表明该地区为氯丹的直接施用地或施用时间越短。而不同产地的工业氯丹中 TC 与 CC 的比值略有差别, 一般为 1 左右^[31]。

对扎龙湿地湖泊表层沉积物中的 CC、TC 进行相关分析(图 4)。可见 TC 与 CC 具有显著的正相关关

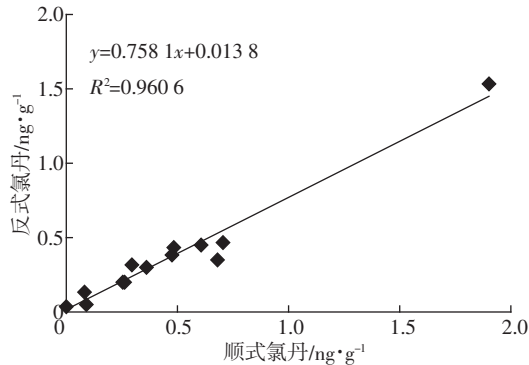


图 4 扎龙湿地表层沉积物中顺式氯丹与反式氯丹的相关性

Figure 4 Correlations between Trans-Chlordane(CC) and Cis-Chlordane(TC) in surface sediments from Zhalong wetland

系($R^2=0.96$),依据回归方程可得 $TC/CC=0.75$,说明沉积物中的氯丹来源于单一污染源,可能是大气和土壤之间的交互作用,而不是氯丹的直接施用。

2.3 表层沉积物中 OCPs 含量与总有机碳关系

表层沉积物中的总有机碳(TOC)含量是影响 OCPs 含量与分布的主要因素之一。有研究发现^[32-34],沉积物中 OCPs 含量与 TOC 含量具有显著的相关性,认为有机质通过吸附、络合作用富集沉积物中疏水性 OCPs,有机碳含量在决定 OCPs 在沉积物中的分布时起着一定的作用;也有研究表明^[35],沉积物中 TOC 含量的高低并不是影响 OCPs 含量变化的唯一因素,沉积物中有机质的组成、吸附剂的类型和结构、以及污染源也是影响沉积物中 OCPs 赋存与含量的重要因素。扎龙湿地表层沉积物中 $\Sigma OCPs$ 和 TOC 之间的关系如图 5 所示。在扎龙湿地表层沉积物中, $\Sigma OCPs$ 和 TOC 含量之间的相关系数非常低。这种情况主要是由于 3 个离群点(Z1、Z11、Z12)所致,且 3 个离群点均位于扎龙湿地保护区上游,含有较高的有机质,可能受保护区上游的工业废水和生活污水排放的影响。剔除离群点后,二者间相关系数可达到 $R^2=0.71$ ($P<0.01$),具有显著的相关性,这说明 TOC

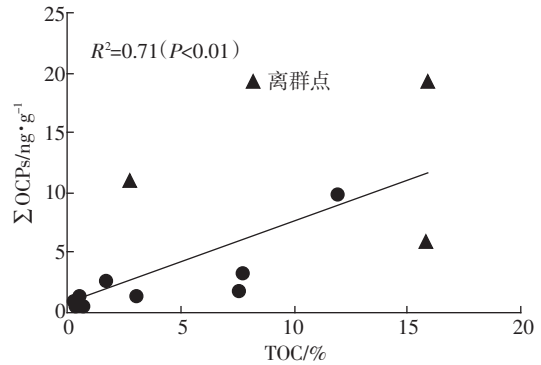


图 5 扎龙湿地表层沉积物中 OCPs 与 TOC 的关系

Figure 5 Correlations between total OCPs concentrations and total organic carbon contents in surface sediments

含量是影响扎龙湿地表层沉积物中 OCPs 含量和分布的重要因素。

2.4 生态风险评价

由于残留在沉积物中的污染物种类较多,且生物效应也有差异,目前国内外尚未建立统一的沉积物污染标准和风险评估标准。Ingersoll 风险评估标准^[36]可指示沉积物的生物影响风险程度,主要应用于淡水沉积物的污染风险评估中有较好的吻合度,其基本原则为:一般情况下,当有机污染物残留程度小于风险评估低值(ERL,生物效应几率 $<10\%$),毒性风险小于 25% ;当有一项高于风险评估中值(ERM,生物效应几率 $>50\%$),毒性风险大于 75% 。因此,本研究应用此标准评价扎龙湿地表层沉积物中 OCP 的生态风险(表 3)。结果显示所有样品 DDD 的值均低于 ERL,表明 DDD 对生物造成不利影响的可能性较小,而 DDE、DDT 和氯丹的含量均未超过 ERM 值,高于 ERL 而小于 ERM 的样品比例分别为 17% 、 17% 和 58% ,表明研究区 DDE、DDT 和氯丹对生物造成不利影响的可能性较大。总体来说扎龙湿地表层沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险,可能会对该湿地水生底栖生物造成潜在的危害。

表 3 扎龙湿地沉积物有机氯农药的生态风险评价

Table 3 Ecological risk evaluation of OCPs in surface sediments from Zhalong wetland

化合物	ERL/ $ng \cdot g^{-1}$	ERM/ $ng \cdot g^{-1}$	本研究/ $ng \cdot g^{-1}$	$<ERL/\%$	ERL~ERM/ $\%$	$>ERM/\%$
p,p'-DDE	2.2	27	nd~3.18	83	17	0
p,p'-DDD	2	20	nd~1.38	100	0	0
p,p'-DDT	1	7	nd~3.68	83	17	0
ΣDDT	3	46.1	nd~10.83	67	33	0
ΣHCH	NG	NG	nd~4.69			
氯丹	0.5	6	0.09~3.44	42	58	0

注:nd 为未检出;NG 为未见数据

3 结论

(1)研究区沉积物中 Σ OCPs的含量范围在0.41~19.32 ng·g⁻¹之间,平均值为4.82 ng·g⁻¹,其中DDTs和HCHs类农药的含量远高于其他有机氯农药。此外沉积物中氯丹在所有样品均被检出,应当引起重视。与国内外其他地区湖泊表层沉积物作比较,扎龙湿地保护区有机氯农药污染处于较低水平。

(2)沉积物中DDTs以DDE为主,大多数(DDD+DDE)/ Σ DDT的比值大于0.5,其主要来源于早期残留,此外沉积物DDT主要发生好氧生物降解;HCH类农药以 β -HCH和 α -HCH为主,可能来源于早期的农药残留以及大气长距离运输;反式氯丹(TC)与顺式氯丹(CC)显著相关,且TC/CC=0.75,氯丹主要来源于大气干湿沉降作用。

(3)表层沉积物中的TOC含量是影响OCPs含量和分布的重要因素。

(4)生态风险评估显示,扎龙湿地表层沉积物中有机氯农药存在一定的生态风险,可能对该湿地水底栖生物造成潜在的危害。

参考文献:

- [1] Patlak M. Estrogens may link pesticides, breast cancer[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(5):210-211.
- [2] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(9):91-96.
- [3] Fillmann G, Rendman J W, Tolosa I, et al. Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44:122-133.
- [4] Joan O, Barend L, Alejandr R, et al. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes[J]. *Chemosphere*, 2004, 54:1549-1561.
- [5] Yang R Q, Jiang G B, Zhou Q F, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea[J]. *Environment International*, 2005, 3:799-804.
- [6] 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, 45:246-253.
- [7] 干爱华, 刘军, 丁辉, 等. 海河干流表层沉积物中的有机氯农药残留[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(1):232-236.
GAN Ai-hua, LIU Jun, DING Hui, et al. Organochlorine pesticides in surficial sediments of Haihe River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(1):232-236.
- [8] 刘华峰, 祁士华, 苏秋克, 等. 海南东寨港表层沉积物中有机氯农药的组成特征[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(1):97-101.
LIU Hua-feng, QI Shi-hua, SU Qiu-ke, et al. Compositive characteristics of organochlorine pesticides in surface sediments of Dongzhai harbor, Hainan Island[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(1):97-101.
- [9] 尹莉莉. 扎龙湿地中持久性有机污染物的污染特征研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008.
YIN Li-li. Study on contaminative characteristics of persistent organic pollutants in Zhalong Wetland[D]. Harbin:Harbin Engineering University, 2008.
- [10] 李枫, 张微微, 刘广平. 扎龙湿地水体重金属沿食物链的生物累积分析[J]. *东北林业大学学报*, 2007, 35(1):44-46.
LI Feng, ZHANG Wei-wei, LIU Guang-ping. Bioaccumulation of heavy metals along food chain in the water of Zhalong Wetland[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2007, 35(1):44-46.
- [11] 李枫. 扎龙湿地水体重金属在苍鹭(*Ardea cinerea*)雏鸟组织中含量的初步研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2002.
LI Feng. Preliminary study of the contents of Zhalong Wetland water heavy metals in the tissue of grey heron (*Ardea cinerea*) nestling[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2002.
- [12] 吴攀碧, 解启来, 卜艳蕊, 等. 扎龙湿地湖泊表层沉积物重金属污染评价[J]. *华南农业大学学报*, 2010, 31(3):24-27.
WU Pang-bi, XIE Qi-lai, BU Yan-rui, et al. Assessment of heavy metals pollution in the surface sediments of lakes in Zhalong Wetland[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2010, 31(3):24-27.
- [13] 林峰, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, 18(2):115-121.
LIN Zheng, MAI Bi-xian, ZHANG Gan, et al. Quality assurance/quality control in quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons & organochlorine pesticides in sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2):115-121.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京:中国农业出版社, 2000:34-35.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd Edition. Beijing:China Agriculture Press, 2000:34-35.
- [15] 肖春艳, 邵超, 赵同谦, 等. 黄河湿地孟津段水体及沉积物中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(6):1614-1620.
XIAO Chun-yan, TAO Chao, ZHAO Tong-qian, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in surface water and sediments from the Mengjin Wetland[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6):1614-1620.
- [16] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 洪湖表层沉积物中有机氯农药的含量及组成[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(3):269-273.
GONG Xiang-yi, QI Shi-hua, LÜ Chun-ling, et al. Concentrations and composition of organochlorine pesticides in surface sediments from Hong Lake[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(3):269-273.
- [17] 袁旭音, 王禹, 陈俊, 等. 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*, 2003, 24(1):121-125.
YUAN Xu-yin, WANG Yun, CHEN Jun, et al. Organochlorine residues of sediments in Taihu Lake and its risk evaluation[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(1):121-125.
- [18] 黄云, 钟恢明, 刘志刚. 鄱阳湖沉积物中主要有机氯农药的残留特征[J]. *江西科学*, 2010, 28(3):336-340.
HUANG Yun, ZHONG Hui-ming, LIU Zhi-gang. Main organochlorine

- persistence characteristic in sediments of Poyang Lake[J]. *Jiangxi Science*, 2010, 28(3):336-340.
- [19] Covaci A, Gheorghe A, Hulea O, et al. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenylethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140:136-149.
- [20] Rawn D F K, Lackhart W L, Wilkinson P. Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: Influence of local sources and watershed characteristics[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280:17-37.
- [21] Oliver B G, Niimi A J. Trophodynamic analysis of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in the lake Ontario ecosystem[J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22:388-397.
- [22] Bossi R, Larsen B, Premazzi G. Polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in bottom sediment cores of lake Garda(Italy)[J]. *The Science of the Total Environment*, 1992, 121:77-93.
- [23] Li J, Zhang G, Qi S, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1):215-224.
- [24] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48(2):259-264.
- [25] Hong H, Chen W, Xu L, et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39:376-382.
- [26] Zhang G, Min Y S, Mai B X, et al. Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao estuary, southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39:326-330.
- [27] 宋长春. 湿地生态系统对气候变化的响应[J]. 湿地科学, 2003, 1(2):122-127.
- SONG Chang-chun. Influence of global climate change on wetlands[J]. *Wetland Science*, 2003, 1(2):122-127.
- [28] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(24):4373-4378.
- [29] Willett K L, Ulrich E M, Hiter R A. Differential toxicity and environmental fate of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15):2197-2207.
- [30] 李军, 张干, 祁士华, 等. 珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征[J]. 土壤学报, 2007, 44(6):1058-1062.
- LI Jun, ZHANG Gan, QI Shi-hua, et al. Chlordane residue in soils of the pearl river delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(6):1058-1062.
- [31] 杨彬, 解启来, 廖天, 等. 博斯腾湖沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2011, 23(1):96-101.
- YANG B, XIE Q L, LIAO T, et al. Distribution and ecological risk evaluation of organochlorine pesticides in sediments from Lake Bosten[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2011, 23(1):96-101.
- [32] Hung C C, Gong G C, Chen H Y, et al. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River Estuary and adjacent coastal areas of Taiwan[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148:546-554.
- [33] Hong S H, Yim U H, Shim W J, et al. Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Halong Bay, Hai Phong Bay, and Balat Estuary, Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2008, 72:1193-1202.
- [34] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114:207-213.
- [35] 吴启航, 麦碧娴, 彭平安, 等. 不同粒径沉积物中多环芳烃和有机氯农药分布特征[J]. 中国环境监测, 2004, 20(5):1-6.
- WU Qi-hang, MAI Bi-xian, PENG Ping-an, et al. The study of grain size distribution of PAHs and organochlorine in sediment[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2004, 20(5):1-6.
- [36] Ingersoll C G. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius*[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1996, 22(3):602-623.