

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[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 974–983.
FU Xin, LIANG Yan-peng, QIN Li-tang, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the water body of Huixian Karst wetland of Guilin and environmental risk assessment of OCP mixtures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 974–983.

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

符鑫¹, 梁延鹏^{1,2,3*}, 覃礼堂^{1,2,3}, 曾鸿鹄^{1,2,3}, 莫凌云^{1,3}, 王敦球^{1,2,3}, 覃璐玫¹

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004)

摘要:为研究桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药(OCPs)的残留水平、分布特征、来源和环境风险,分别于2016—2017年四个季节在研究区域采集地表水(湖泊和沟渠水)和浅层地下水样品共88份,利用气相色谱法(GC-ECD)对其中15种OCPs残留量进行检测和相关分析。结果表明,会仙湿地湖泊、沟渠和浅层地下水中总OCPs残留量范围(平均值)分别为68.7~305 ng·L⁻¹(137 ng·L⁻¹)、77.4~211 ng·L⁻¹(137 ng·L⁻¹)和24.6~76.4 ng·L⁻¹(38.6 ng·L⁻¹),其中六六六(HCHs)是最主要的污染物,占总OCPs的61.7%以上,其次是七氯类OCPs和滴滴涕(DDTs)。与国内外其他地区水体OCPs污染相比,研究区域地表水OCPs污染处于较高水平,浅层地下水OCPs污染处于中等水平,同时夏季OCPs残留浓度高于其他季节。从特征组分比例可确认HCHs主要来自历史残留,但2016年10月可能有新的林丹输入;DDTs降解不完全,可能有持续输入。OCPs混合物风险评估结果表明甲壳类对研究区域水体中15种OCPs最敏感,其次为鱼类和藻类;15种OCPs混合物对浅层地下水水生生态环境具有中等风险,而对地表水水生生态环境具有高风险。

关键词:有机氯农药;岩溶湿地;会仙湿地;残留特征;风险评估

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)05-0974-10 doi:10.11654/jaes.2017-1339

Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in the water body of Huixian Karst wetland of Guilin and environmental risk assessment of OCP mixtures

FU Xin¹, LIANG Yan-peng^{1,2,3*}, QIN Li-tang^{1,2,3}, ZENG Hong-hu^{1,2,3}, MO Ling-yun^{1,3}, WANG Dun-qiu^{1,2,3}, QIN Lu-mei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to investigate residual levels, distribution characteristics, sources, and environmental risk of organochlorine pesticides (OCPs) in the Huixian Karst wetland of Guilin, 88 water samples were collected from surface waters (lake water and canal water) and shallow groundwater in April, July, and October 2016 and January 2017. Fifteen different species of OCPs were quantitatively determined using a gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD). Results showed that the residues of OCPs in the lake water, canal water, and shallow groundwater ranged 68.7~305 ng·L⁻¹ (mean value: 137 ng·L⁻¹), 77.4~211 ng·L⁻¹ (mean value: 137 ng·L⁻¹), and 24.6~76.4 ng·L⁻¹ (mean value: 38.6 ng·L⁻¹), respectively. A majority of the OCPs detected were HCHs, accounting for more than 61.7%, followed by hep-

收稿日期: 2017-09-29 录用日期: 2017-12-13

作者简介: 符鑫(1992—), 男, 湖南益阳人, 硕士研究生, 从事水污控制理论及应用研究。E-mail: gutfuxin@163.com

* 通信作者: 梁延鹏 E-mail: ypliang1980@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578171, 51638006); 桂林市科学研究与技术开发项目(2016012505); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科合 1599005-2-2)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51578171, 51638006); The Scientific Research and Technological Development Foundation of Guilin (2016012505); The Scientific Research and Technological Development Foundation of Guangxi (1599005-2-2)

tachlor (heptachlor and heptachlor epoxide) and DDTs. Residual levels of OCPs in the surface water from the Huixian wetland were present at higher levels, whereas moderate levels of residues were observed in the shallow groundwater, compared with respective data. Additionally, the highest residue levels of OCPs were found in summer. Results presented herein indicate that the HCH residues were mainly from a historical source, whereas the source of lindane might be from a new input as of October 2016. The residues of DDTs were most likely due to their persistence against degradation. Environmental risk assessment of the OCP mixture suggested that crustaceans were the most sensitive aquatic species, followed by fish and algae. The mixture of OCPs showed a moderate risk to aquatic organisms living in shallow groundwater, whereas it posed a high risk to living organisms in the surface waters.

Keywords: organochlorine pesticides; Karst wetland; Huixian wetland; residual characteristics; risk assessment

我国是“岩溶大国”,岩溶面积 $3.44 \times 10^6 \text{ km}^2$,岩溶区地下水资源 $2.00 \times 10^{11} \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$,占全国地下水资源总量的四分之一^[1]。岩溶湿地包含岩溶地区地表以及地下的湖泊、沼泽、河流和其他岩溶水文系统^[2],有涵养水源、净化水体、调节径流、维护生物多样性等环境调节功能,对维持岩溶区脆弱生态系统的稳定起着重要作用,但其生产力低,敏感性强,破坏后极难恢复^[3]。随着工农业的迅速发展,大量有机污染物汇入岩溶湿地威胁着岩溶区生态系统,其中的有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 是一种由碳、氢和氯组成的合成化学杀虫剂,被认为环境中最具毒性的一类持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)^[4]。OCPs 在环境中具有持久性、生物富集性和高毒性^[5],可以通过废水排放、农业径流、大气沉降、空气-水交换、沉积物释放等途径进入岩溶湿地水体,被水生生物摄入后不易分解,并沿食物链富集放大,从而威胁水生生态安全^[6]。

会仙湿地是我国面积最大的低海拔岩溶湿地,是“桂林山水”重要组成部分,被誉为“桂林之肾”^[7],并于 2012 年 4 月被列入国家湿地公园,予以试点建设。会仙湿地人类活动频繁,20 世纪 60 年代 OCPs 作为广谱高效杀虫剂在该地区被广泛使用^[8],近 40 年来自然湿地面积更是从 42 km^2 减至 15 km^2 ^[9]。近年来,一些学者对会仙湿地水体中百草枯和沉积物中重金属污染状况进行了大量调查研究^[10-11],而对该地区有长时间施用历史且对环境具有潜在风险的 OCPs 少有关注。

本文以桂林会仙湿地为研究对象,对该地区不同季节(春、夏、秋、冬)地表水(湖泊水和沟渠水)和浅层地下水中 OCPs 残留状况及其可能来源进行了检测分析,探讨了会仙湿地水体环境中 15 种 OCPs 混合物对水生生态环境的风险。本研究结果可为会仙湿地 OCPs 污染控制提供科学依据,为建设会仙喀斯特国家湿地公园提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 标准品与试剂

包含 20 种 OCPs (艾氏剂、 α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、顺式氯丹、反式氯丹、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT、狄氏剂、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、七氯、环氧七氯、甲氧滴滴涕)的混合标准溶液购自美国 Restek 公司;甲醇、二氯甲烷和乙酸乙酯均为色谱纯,购自天津光复精细化工研究所;硝酸为优级纯,购自国药集团。

1.2 样品采集

以桂林会仙岩溶湿地为研究对象,分别于 2016 年 4 月(春季)、2016 年 7 月(夏季)、2016 年 10 月(秋季)和 2017 年 1 月(冬季)进行现场 GPS 定点采样。采样点沿古桂柳运河分布,穿越人口聚居区、农耕区和旅游区,代表了会仙湿地的整体情况。具体采样点分布见图 1。用桶式水质采样器分别在相应采样点采集湖泊水和沟渠水。浅层地下水采自农家水井,采样前排除管内残存水。每个采样点共采集水样 2.5 L 于干净棕色玻璃瓶中,现场按水样/甲醇 ($V:V=100:1$) 加入甲醇,并用硝酸调节 pH 小于 2。采样完成后立即运往实验室,置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱保存,于 48 h 内萃取完毕。



图 1 会仙湿地采样点示意图

Figure 1 Map of the sampling site in Huixian wetland

1.3 样品前处理

采用 0.45 μm 玻璃纤维滤膜抽滤水样,取滤后水样 1 L,按吴海兵等^[12]方法进行固相萃取。具体流程如下,(1)活化:依次用 10 mL 乙酸乙酯/二氯甲烷($V:V=1:1$)混合溶液、10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 C_{18} 柱;(2)上样:以 10 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 流量将 1 L 水样均匀连续通过 C_{18} 柱,上样结束后用 10 mL 超纯水淋洗小柱,氮气加压干燥 C_{18} 柱 40 min;(3)洗脱:用 6 mL 乙酸乙酯/二氯甲烷($V:V=1:1$)混合液分两次洗脱目标组分。收集洗脱液,高纯氮气吹至近干,正己烷定容至 1 mL,待测。

1.4 色谱分析

采用配备电子捕获器(ECD)的气相色谱仪(Claruss600)对样品进行测试分析。色谱条件:色谱柱为 Elite-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为高纯氦气;不分流进样 1 μL ;柱流量为 0.6 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;进样口和检测器的温度分别为 280 $^{\circ}\text{C}$ 和 320 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序:起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。运用气相色谱-质谱(GC-MS)对混合 OCPs 标准溶液中 20 种 OCPs 进行定性分析,确定各组分出峰顺序。采用外标校正曲线法进行定量($R>0.999$),空白加标回收率为 73.2%~117%,相对标准偏差为 1.19%~15.4%,方法检出限为 0.02~2.03 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 混合物环境风险评估

生态系统通常暴露于化学混合物之中,基于单一物质的风险评估可能低估实际环境中污染物产生的风险^[13]。运用 Backhaus 等^[14]提出的化学混合物环境风险评估方法对会仙湿地湖泊、沟渠和浅层地下水中 OCPs 混合物进行风险评估。该方法包含了基于 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 和 RQ_{STU} 的两个连续步骤,风险商(RQ)的大小可以确定风险等级:0.01< $\text{RQ}<0.1$,低风险;0.1< $\text{RQ}<1$,中等风险; $\text{RQ}>1$,高风险^[15]。 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 是混合物中化合物测试环境浓度(MEC)与预测无效应浓度(PNEC)比值加和(公式 1)。 PNEC 是三个营养级(藻类、甲壳类和鱼类)中 EC_{50} (或 LC_{50})最小值与评估因子($\text{AF}=100$)的比值^[13]。用测试环境浓度(MEC)与 EC_{50} (或 LC_{50})计算每个营养级毒性当量之和(STU),得出最大的毒性当量之和(maxSTU),再乘以 AF 即为 RQ_{STU} (公式 2)。与 RQ_{STU} 相比, $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 是一个更为保守的风险估计。因此,当 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 大于 1 时,表示混合物对水生生态环境可能存在风险,有必要进一步关注,需计算 RQ_{STU} 。

$$\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}} = \sum_{i=1}^n (\text{MEC}_i / \text{PNEC}_i) = \sum_{i=1}^n \frac{\text{MEC}_i}{\min(\text{EC}_{50i, \text{algae}}, \text{EC}_{50i, \text{crustaceans}}, \text{LC}_{50i, \text{fish}}) \times (1/\text{AF})} \quad (1)$$

式中: n 为所研究混合物中化合物数量; MEC_i 为化合物 i 在现实环境中实测浓度; PNEC_i 为化合物 i 在环境中预测无效应浓度; $\text{EC}_{50i, \text{algae}}$ 、 $\text{EC}_{50i, \text{crustaceans}}$ 和 $\text{LC}_{50i, \text{fish}}$ 分别为化合物 i 对藻类、甲壳类和鱼类的半数效应浓度和半数致死浓度;AF 为评估因子, $\text{AF}=100$ 。

$$\text{RQ}_{\text{STU}} = \max(\text{STU}_{\text{algae}}, \text{STU}_{\text{crustaceans}}, \text{STU}_{\text{fish}}) \times \text{AF} = \max\left(\sum_{i=1}^n \frac{\text{MEC}_i}{\text{EC}_{50i, \text{algae}}}, \sum_{i=1}^n \frac{\text{MEC}_i}{\text{EC}_{50i, \text{crustaceans}}}, \sum_{i=1}^n \frac{\text{MEC}_i}{\text{LC}_{50i, \text{fish}}}\right) \times \text{AF} \quad (2)$$

式中: $\text{STU}_{\text{algae}}$ 、 $\text{STU}_{\text{crustaceans}}$ 和 STU_{fish} 分别为藻类、甲壳类和鱼类对混合物毒性当量之和。

2 结果与讨论

2.1 地表水和地下水中 OCPs 残留水平

桂林会仙湿地 2016 年 4 月(春季)、7 月(夏季)、10 月(秋季)和 2017 年 1 月(秋季)地表水(湖泊水、沟渠水)和浅层地下水中 OCPs 残留检测结果见表 1。48 个湖泊水样品、20 个沟渠水样品和 20 个浅层地下水样品中共检出 15 种 OCPs,分别为 HCHs(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)、七氯类 OCPs(七氯和环氧七氯)、DDTs(p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT)、硫丹类 OCPs(α -硫丹和 β -硫丹)、顺式氯丹、艾氏剂、异狄氏剂和甲氧滴滴涕。其中, p, p' -DDD 在湖泊和浅层地下水中检出率分别为 18.8%和 15%, γ -HCH 在浅层地下水中检出率为 15%,其他 13 种 OCPs 在各水体中检出率大部分为 95%~100%,其中 β -HCH、 δ -HCH、环氧七氯、顺式氯丹、 α -硫丹和 β -硫丹在三种水体中检出率均达到 100%。

湖泊、沟渠和浅层地下水样品中总 OCPs 在四批样品中平均残留浓度分别为 137、137 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 38.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;浓度范围分别为 68.7~305、77.4~211 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 24.6~76.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。湖泊、沟渠和浅层地下水中 OCPs 残留均以 HCHs 为主,其平均残留浓度占总 OCPs 平均残留浓度的比例分别为 65.6%、64.6%和 61.7%。其次是七氯类 OCPs 和 DDTs,在湖泊、沟渠和浅层地下水中平均残留浓度占总 OCPs 平均残留浓度比例分别为 13.8%、11.1%、15.4%和 10.8%、10.7%、6.79%。

表1 桂林会仙湿地不同水体中 OCPs 残留状况

Table 1 OCPs residues in different water body of Huixian wetland in Guilin

化合物	湖泊水				沟渠水				浅层地下水			
	范围/ ng·L ⁻¹	均值/ ng·L ⁻¹	标准差/ ng·L ⁻¹	检出率/ %	范围/ ng·L ⁻¹	均值/ ng·L ⁻¹	标准差/ ng·L ⁻¹	检出率/ %	范围/ ng·L ⁻¹	均值/ ng·L ⁻¹	标准差/ ng·L ⁻¹	检出率/ %
α-HCH	1.61~50.4	9.47	8.70	100	1.71~16.1	7.66	3.79	100	ND~3.76	1.56	1.18	70
β-HCH	12.5~129	64.4	27.6	100	19.0~143	65.8	30.5	100	7.13~41.3	15.0	9.80	100
γ-HCH	2.11~31.0	5.46	4.19	100	ND~10.3	5.00	2.42	95	ND~2.91	0.37	0.92	15
δ-HCH	6.28~41.6	10.4	6.77	100	2.79~19.9	10.1	4.58	100	4.22~10.6	6.89	1.41	100
七氯	3.62~42.4	13.7	9.27	100	ND~23.9	10.4	6.97	95	ND~10.9	5.01	2.74	90
艾氏剂	ND~7.05	1.70	1.22	97.9	1.09~6.33	2.30	1.71	100	ND~4.21	1.22	1.22	70
环氧七氯	0.77~17.1	5.19	5.02	100	0.62~41.0	4.75	9.07	100	0.49~2.18	0.94	0.41	100
顺式氯丹	0.85~3.09	1.16	0.50	100	0.85~62.9	5.36	14.3	100	0.52~6.89	1.16	1.35	100
α-硫丹	0.89~3.78	1.29	0.52	100	0.94~10.7	1.95	2.15	100	0.41~2.85	1.20	0.46	100
p,p'-DDE	0.82~36.4	8.22	8.48	100	ND~14.4	6.37	5.16	95	0.81~2.03	1.08	0.35	100
异狄氏剂	0.32~29.7	2.80	5.12	100	0.38~8.21	1.44	1.85	100	ND~3.08	0.57	0.62	95
β-硫丹	0.38~14.2	4.96	3.43	100	0.74~28.0	4.70	6.13	100	0.36~3.92	1.29	1.16	100
p,p'-DDD	ND~3.91	0.29	0.79	18.8	ND~23.1	2.53	5.55	55	ND~2.67	0.22	0.64	15
p,p'-DDT	2.98~8.85	6.30	1.22	100	1.02~8.85	5.79	2.43	100	ND~3.36	1.32	0.91	85
甲氧滴滴涕	ND~3.78	1.52	1.14	79.2	ND~9.95	2.62	2.19	95	ND~2.78	0.78	0.88	55
ΣHCHs	36.8~220	89.8	—	—	40.2~171	88.6	—	—	13.8~47.5	23.8	—	—
ΣDDTs	4.92~43.2	14.8	—	—	7.39~27.9	14.7	—	—	0.81~4.54	2.62	—	—
ΣHepta	4.40~59.4	18.9	—	—	2.12~47.7	15.2	—	—	0.77~11.7	5.95	—	—
ΣOCPs	68.7~305	136.9	—	—	77.4~211	137.2	—	—	24.6~76.4	38.6	—	—

注:“—”表示无数据;ND为未检出;ΣHCHs=(α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH),ΣDDTs=(p,p'-DDT+p,p'-DDD+p,p'-DDE),ΣHepta=(七氯+环氧七氯);括号内为平均值。下同。

Note:“—” means no data;ND is non-detected;ΣHCHs represent the concentration of α-HCH,β-HCH,γ-HCH, and δ-HCH;ΣDDTs represent the concentration of p,p'-DDT,p,p'-DDD, and p,p'-DDE;ΣHepta represent the concentration of heptachlor and heptachlor epoxide;The values in parentheses are mean value. The same below.

为了解会仙湿地水体中 OCPs 残留水平,将会仙湿地地表水和浅层地下水中 HCHs、DDTs 和七氯类 OCPs 残留情况与其他岩溶地区(如,老龙洞地下河流域、南宁城市内河、柳州岩溶地下河)和非岩溶地区(如,巢湖、南四湖、印度 Gomti 河、伊朗 Anzali 湿地、汉江平原、珠江三角洲、印度 Terai 地区、印度 Gangetic 平原)水体进行比较(表 2)。OCPs 残留量的区域差异反应了人类工农业活动的强弱,会仙湿地与 Anzali 湿地、Gomti 河流域均处于农业活动频繁且近年来工业发展迅速的地区,其地表水中 HCHs、DDTs 和七氯类 OCPs 残留量明显高于非农业区(如,巢湖和南四湖等)。岩溶区土壤先天贫瘠,缺少天然防渗和过滤层,失去土壤缓冲与净化能力,国内岩溶区地下水(老龙洞地下河流域、柳州岩溶地下河)OCPs 残留水平明显高于国内非岩溶区地下水(汉江平原、珠江三角洲)OCPs 残留水平;印度 Gangetic 平原和 Terai 地区分别处于集中农业区与非农业区,因此地下水中 OCPs

残留量差异明显。总体来看,会仙湿地地表水 OCPs 污染处于较高水平,浅层地下水 OCPs 污染处于中等水平。

与我国生活饮用水质量标准(GB 5749—2006)^[27]相比,本研究区域内所有采样点 OCPs 残留量远低于标准规定的阈值(ΣHCHs<5.00×10³ ng·L⁻¹;ΣDDTs<1.00×10³ ng·L⁻¹;七氯<400 ng·L⁻¹),但这一标准只考虑了单一物质毒性。张亚旦等^[28]对生活饮用水质量标准(GB 5749—2006)中 14 种限制物质进行综合毒性研究,结果显示 14 种限制物质在低于限制浓度下共同存在,具有明显的联合毒性效应,可能对生物和人体有害。因此,尽管会仙湿地水体中 15 种 OCPs 没有超过生活饮用水质量标准规定的限值,但仍然不能排除存在风险的可能,需要进一步进行混合物联合毒性效应评估。

2.2 湿地水体中 OCPs 时空分布特征

会仙湿地湖泊、沟渠和浅层地下水中 OCPs 残留浓度存在明显的季节差异,三种水体总 OCPs 残留量

表 2 不同地区 OCPs 残留比较

Table 2 Comparison of OCPs residue in different area

水源类型	区域	$\Sigma\text{HCHs}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Sigma\text{DDTs}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Sigma\text{Hepta}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
地表水	巢湖	14.0~44.0(25.7)	18.1~28.4(22.2)	ND~3.59(2.23)	[16]
	南四湖	19.6~22.0(22.2)	14.7~24.6(18.2)	15.4~27.2(22.7)	[17]
	Gomti 河, 印度	1.63~369(46.7)	ND~75.0(5.97)	ND~56.0(11.6)	[18]
	Anzali 湿地, 伊朗	16.3~106(57.7)	47.3~129(90.1)	—	[19]
	老龙洞地下河流域(水池)	6.44~25.7(18.1)	4.71~70.8(18.0)	—	[20]
	南宁城市内河	ND~141(24.3)	ND~11.1(2.03)	—	[21]
	会仙湿地地表水	36.8~220(89.8)	4.92~43.2(14.8)	4.40~59.4(18.9)	本研究
	地下水	汉江平原	0.03~135(17.5)	0.05~13.3(3.36)	ND~0.26(0.03)
珠江三角洲		0.60~8.11(3.28)	ND~3.41(0.91)	ND~67.6(9.54)	[23]
Gangetic 平原, 印度		0.56~2921(209)	ND~266(16.5)	ND~291(10.3)	[24]
Terai 地区, 印度		0.70~2.65(1.49)	0.12~13.2(4.35)	—	[25]
老龙洞地下河流域(水井)		7.38~224(46.5)	4.06~187(44.2)	—	[20]
柳州岩溶地下河		21.5~715(327)	51.8~172(87.1)	ND~153(31.2)	[26]
会仙湿地浅层地下水		13.8~47.5(23.8)	0.81~4.54(2.62)	0.77~11.7(5.95)	本研究

同时表现为夏季高于其他三个季节(图 2)。Zhou 等^[29]对钱塘江地表水中 OCPs 残留量调查结果也表明夏季水体中 OCPs 残留浓度高于其他季节,并认为是钱塘江地区夏季降水较多导致 OCPs 湿沉降和对土壤冲刷造成水中 OCPs 浓度升高。结合本研究区域实际情况,发现会仙湿地 2016 年 7 月(夏季)降雨量明显低于 2016 年 4 月(春季),但水体中 OCPs 残留浓度表现为夏季高于春季。其原因可能是 2016 年 4 月多为小雨(降雨强度小、持续时间长、总雨水量大)天气,而 2016 年 7 月多为阵雨(降雨强度大、持续时间短、总雨水量小)天气,导致夏季雨水对湿地周边农田土壤冲刷大,而春季大量雨水汇入湿地使水体中 OCPs 被稀释,从而表现出夏季水体中 OCPs 残留浓度高于春季。并且,会仙湿地夏季气温高、水汽蒸发快、农业用水需求多,农民为了蓄水灌溉而在湿地河道上修筑临时堤坝,以至河道堵塞,污染物在此聚集。堤坝中的水被抽入农田后慢慢渗入河道,期间可能携带农田污染物进入河道,在不断循环过程中水汽蒸发,使得污染物进一步浓缩。因此,自然环境的变化和人类活动都可能成为会仙湿地水体中 OCPs 残留量波动的因素。

在 48 个湖泊水样品中,总 OCPs 最高检出浓度出现在 L1 采样点冬季水样,总 OCPs 浓度达到 $305 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其古桂柳运河下游的 L2 采样点(图 1)最高检出浓度也出现在冬季,其他大部分采样点则出现在夏季。会仙湿地冬季水位低,期间对河道进行疏通和修筑湿地公园栈道,对河道中的沉积物造成较大扰动。

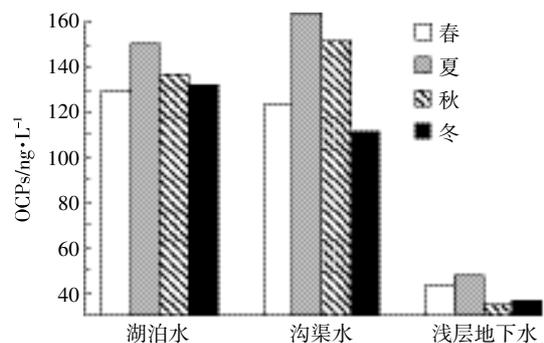


图 2 会仙湿地三种水体总 OCPs 季节变化特征

Figure 2 Seasonal variations of the total OCPs in the three water sources from Huixian wetland

沉积物是 OCPs 的“库”,在一定水力条件下 OCPs 又会重新释放到水体中,引起水体的二次污染^[30]。L1 和 L2 采样点冬季水体中 OCPs 浓度升高,很可能是沉积物中 OCPs 在扰动情形下向水体溶解造成。沟渠水样品总 OCPs 最高检出浓度出现在 C1 采样点夏季水样,总 OCPs 浓度达到 $211 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。C1 采样点位于毛家码头路口,周边是大面积稻田,其所在沟渠主要功能是接纳稻田排水,然后汇入会仙湿地。7 月份是早稻收割和晚稻播种的时间,农药施用较为集中^[31],且稻田进行了全面翻耕,为稻田泥土中 OCPs 进入水体创造了良好条件。因此,C1 采样点夏季水样 OCPs 浓度较高的原因可能是稻田泥土释放或新输入的 OCPs 随水体汇入沟渠后到达 C1 采样点。虽然浅层地下水中 OCPs 残留水平不高,但最高残留浓度($76.40 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)是最低残留浓度($24.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的 3.11 倍,表现出较大的

差异。其最高检出浓度出现在 G4 采样点夏季水样。G4 采样点位于农耕区,且采样点井深较浅,受人类活动影响显著。

2.3 OCPs 来源识别

工业六六六和林丹的使用会将 HCHs 引入环境之中。工业六六六主要成分为 α -HCH(60%~70%)、 β -HCH(5%~12%)、 γ -HCH(10%~15%)、 δ -HCH(6%~10%),林丹为纯 γ -HCH(99%)。在工业六六六中, α -HCH/ γ -HCH 比值为 4~7。由于 γ -HCH 的降解速率高于 α -HCH,环境中 α -HCH/ γ -HCH 比值会随时间的推移而升高。当有林丹持续使用时, α -HCH/ γ -HCH 比值将降低。因此,当 α -HCH/ γ -HCH 比值低于 1 时,表示有新林丹输入^[32]。环境中 α -HCH 和 γ -HCH 可以转化为 β -HCH,且 β -HCH 对微生物降解具有较强的抗性,当 HCHs 风化降解较为完全时, β -HCH 在环境中占主导地位。因此, β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH) 比值可示踪环境介质中 HCHs 是否为历史污染,当此比值大于 0.5 时表示 HCHs 主要为历史污染^[33]。 γ -HCH 被检出的 70 个水样中各 HCH 异构体组成特征如图 3 所示。除湖泊水样中有 3 个样品 α -HCH/ γ -HCH 比值大于 4 以外,其余样品均小于 4,表明会仙湿地水体中 OCPs 污染主要来自林丹使用。三种水体 β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH) 比值均大于 0.5,表明会仙湿地水体中 β -HCH 占 HCHs 的比例很高,HCHs 降解较为完全,这是 HCHs 进入会仙湿地较早的证据。秋季(10月)湖泊和浅层地下水样品的 α -HCH/ γ -HCH 比值均低于 1,见图 3a、图 3c,表明会仙湿地在 2016 年 10 月有新的林丹输入,且很可能已进入地下水。

在我国,工业滴滴涕和三氯杀螨醇的生产和使用是 DDT 污染的主要来源。工业滴滴涕包含 4 个组分,分别为 p,p' -DDT(65%~80%)、 o,p' -DDT(15%~21%)、 p,p' -DDE(4%)和其他化合物。DDTs 在好氧环境下可被生物降解为 DDE,在厌氧环境下可被生物降解为 DDD。在没有新 DDT 输入情况下, p,p' -DDT 占总 DDTs 的比例下降,而 p,p' -DDE+ p,p' -DDD 升高。有研究认为(p,p' -DDE+ p,p' -DDD)/ Σ DDTs 比值可用于确认是否有新 DDT 输入^[34]。当(p,p' -DDE+ p,p' -DDD)/ Σ DDTs>0.5 时,表示环境中 DDT 降解较为完全^[35-36]。图 4 为 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT 在会仙湿地湖泊、沟渠和浅层地下水中的组成分布。湖泊和浅层地下水中 p,p' -DDE 的比例明显高于 p,p' -DDD,沟渠水中 p,p' -DDE 的比例略低于 p,p' -DDD。表明 DDTs 在湖泊和浅层地下水中主要以好氧降解

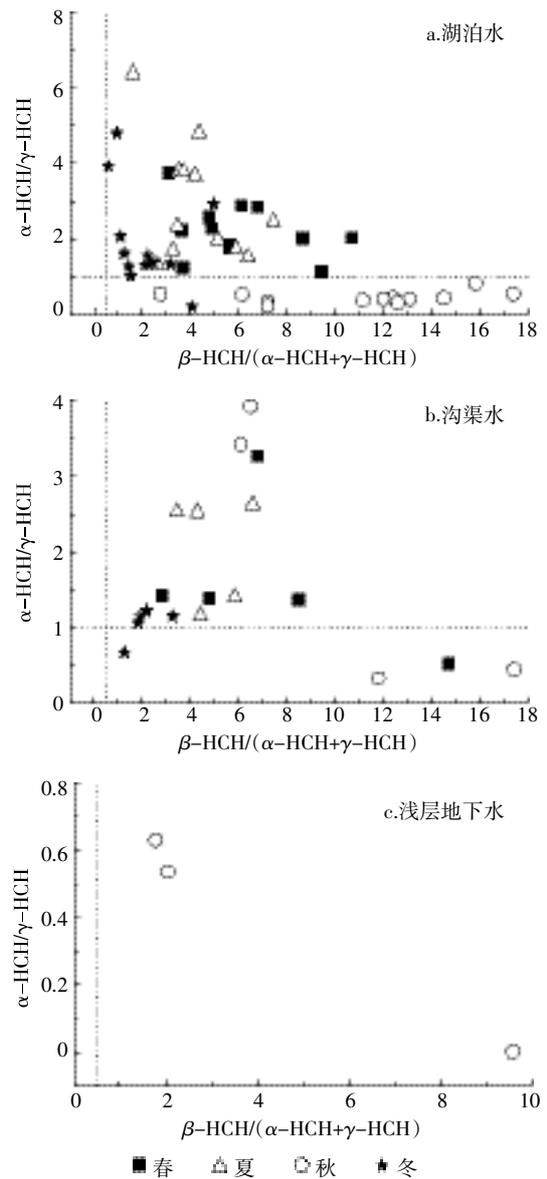


图 3 不同水体中 HCH 异构体组成特征

Figure 3 Composition of HCH isomer in different water bodies

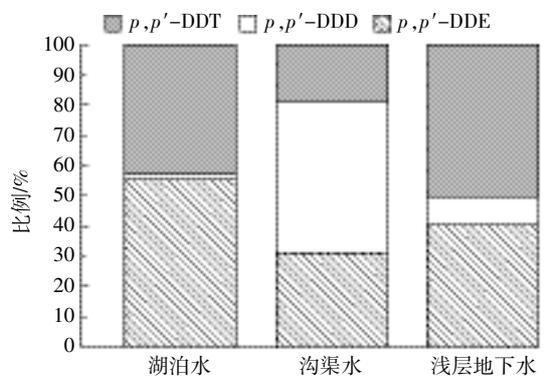


图 4 会仙湿地三种不同水体中 DDTs 的组成特征

Figure 4 The composition of DDTs in the three water sources in Huixian wetland

为主,在沟渠水中主要为厌氧降解。在湖泊、沟渠和浅层地下水共 88 个水样中(p, p' -DDE+ p, p' -DDD)/ Σ DDTs 比值范围为 0.09~1(平均值为 0.49),有 45 个水样低于 0.5,占总样本的 51.1%。表明研究区域水体中 DDTs 降解不完全,部分来自近期输入。王英辉等^[37-38]在桂林岩溶洞穴土壤和大气 OCPs 污染研究中指出近期三氯杀螨醇的使用导致新 DDTs 输入。因此,应加强对区域农药的管理。

工业氯丹由 140 多种化合物组成,其中顺式氯丹和反式氯丹能在环境中持久存在^[39]。新输入的氯丹中顺式氯丹与反式氯丹的比值接近 1,反式氯丹比顺式氯丹更容易降解^[40]。本研究区域水体中未检出反式氯丹,顺式氯丹检出率达到 100%,表明会仙湿地水体中近期无氯丹输入。七氯曾广泛用于棉花等农作物害虫及携带疟疾的蚊子的防治^[41],其代谢产物为环氧七氯。湖泊水、沟渠水、浅层地下水中七氯和环氧七氯浓度分别为 13.7、10.4、5.01 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.19、4.75、0.94 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,七氯浓度明显高于环氧七氯,七氯降解不完全。硫丹主要用于防治棉花、果树、蔬菜和烟草等作物上的害虫,常见的 α -硫丹和 β -硫丹 2 种异构体混合物比例约为 7:3^[42]。会仙湿地各采样点水体中 α -硫丹与 β -硫丹浓度比值为 0.05~3.24,平均值为 0.87,明显低于 7:3,表明其在环境中的赋存状态已发生改变。

2.4 水体中 OCPs 混合物环境风险评估

为从现实环境中单一物质的暴露数据估计混合物对水生生态环境的风险,从文献[43-46]和 PPDB 农药属性数据库^[47]中获取 15 种 OCPs 对藻类、甲壳类和鱼类的毒性数据(EC_{50} 或 LC_{50}),并利用该毒性数据和评估因子($\text{AF}=100$)估计单一物质的预测无效应浓度(PNEC),具体数值见表 3。

使用每个样品的实测 OCPs 浓度分别计算湖泊、沟渠和浅层地下水中 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 大于 1 样品的个数以及占总样本的比例(表 4)。浅层地下水中 15 种 OCPs 的 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 均小于 1,分布在 0.22~0.98,为中等风险;地表水(湖泊和沟渠水)中 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 大于 1 的样品数达到 81.3%以上,有进一步关注的必要,即需在下一步进行 RQ_{STU} 计算。

对 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}} > 1$ 的 56 个样品分别计算三个营养级的毒性当量之和(STU),得到最大毒性当量之和(maxSTU)。藻类、甲壳类和鱼类对 maxSTU 的贡献比例分别为 0、76.8%和 23.2%。甲壳类对 maxSTU 的贡献明显大于鱼类,而藻类没有提供 maxSTU。表明甲壳类对会仙湿地地表水中 15 种 OCPs 混合物最为敏

感,其次是鱼类和藻类。

对 56 个 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}} > 1$ 的地表水样品计算 RQ_{STU} ,其中有 37 个样品 $\text{RQ}_{\text{STU}} > 1$,占地表水样本总量的 54.4%。结果表明,会仙湿地地表水中 15 种 OCPs 混

表 3 本研究中 15 种 OCPs 对藻类和甲壳类的半数效应浓度(EC_{50}),对鱼类的半数致死浓度(LC_{50}),以及预测无效应浓度(PNEC)

Table 3 Half effective concentration(EC_{50}) for algae and crustaceans as well as half lethal concentration(LC_{50}) for fish, and predicted no effect concentration(PNEC) values for 15 organochlorine pesticides

农药化合物	藻类 EC_{50} (72 h)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	甲壳类 EC_{50} (48 h)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	鱼类 LC_{50} (96 h)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	PNEC/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
α -HCH	10	0.37	0.82	3.70×10^3
β -HCH	—	—	1.52	1.52×10^4
γ -HCH	2.5	1.6	0.002 9	29
δ -HCH	—	—	1.58	1.58×10^4
七氯	0.027	0.042	0.007	70
艾氏剂	—	0.028	0.004 6	46
环氧七氯	200	0.24	0.02	200
顺式氯丹	0.362	0.59	0.09	900
α -硫丹	2.15	0.44	0.002	20
p, p' -DDE	—	0.001	0.032	10
异狄氏剂	—	0.004 2	0.007 3	42
β -硫丹	—	0.962	0.002 8	28
p, p' -DDD	—	0.009	0.07	90
p, p' -DDT	100	0.005	7	50
甲氧滴滴涕	0.6	0.000 78	0.052	7.8

注:“—”表示无数据;毒性数据来源于相关文献[43-46]和 PPDB 农药数据库^[47]。

Note: “—” means no data; the toxicity data are derived from the relevant literature^[43-46] and the PPDB pesticide database^[47].

表 4 有机氯农药在湖泊、沟渠和浅层地下水中 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 超出比率

Table 4 Frequency of exceedance of $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ for the pesticides compounds detected in the lake water, canal water and groundwater

水体	样本数	$\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 超出比率/%
湖泊水	48	81.3
沟渠水	20	85.0
浅层地下水	20	0

注: $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 超出比率= $\Sigma n/N$, n 是 $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ 大于 1 的样品数, N 是分析测试有机氯农药的样本数。

Note: Frequency of exceedance of $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ = $\Sigma n/N$, where n is the number of samples with $\text{RQ}_{\text{MEC/PNEC}}$ ratios above 1, and N is the total number of samples with analytical measurements for the pesticide compounds selected for the study.

合物对水生生态环境具有高风险。因此,基于多营养级的毒理学数据和多目标化学品的混合物风险评估有利于避免对化学品毒性的低估。

3 结论

(1)15种OCPs在会仙湿地水体中均有不同程度检出,大部分OCPs检出率为95%~100%。湖泊水总OCPs残留范围为68.7~305 ng·L⁻¹,平均值为137 ng·L⁻¹;沟渠水总OCPs残留范围为77.4~211 ng·L⁻¹,平均值为137 ng·L⁻¹;浅层地下水总OCPs残留范围为24.6~76.4 ng·L⁻¹,平均值为38.6 ng·L⁻¹。OCPs残留浓度具有明显的季节波动,均表现为夏季高于春季、秋季和冬季。

(2)HCHs、DDTs和七氯类OCPs是会仙湿地水体中OCPs残留的主体。与国内外其他地区水体相比,会仙湿地地表水OCPs污染处于较高水平,浅层地下水OCPs污染处于中等水平。

(3)会仙湿地水体中HCHs主要源自林丹的历史施用,但2016年10月有新林丹输入;DDTs降解不完全,有51.1%水体样品检测和分析结果显示近期有新的DDTs持续输入。

(4)甲壳类对会仙湿地地表水中15种OCPs混合物最敏感,其次是鱼类和藻类。浅层地下水中15种OCPs混合物对水生生态环境具有中等风险,未构成威胁。地表水中15种OCPs混合物对水生生态环境具有高风险,应及时采取防治措施。

参考文献:

- 袁道先,蔡桂鸿.岩溶环境学[M].重庆:重庆出版社,1988:10-15.
YUAN Dao-xian, CAI Gui-hong. Karst environment[M]. Chongqing: Chongqing Publishing Group, 1988:10-15.
- 马祖陆,蔡德所,蒋忠诚.岩溶湿地分类系统研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2009,27(2):101-106.
MA Zu-lu, CAI De-suo, JIANG Zhong-cheng. About Karst wetland classification system[J]. *Journal of Guangxi Normal University(Natural Science Edition)*, 2009, 27(2):101-106.
- 张军以,王腊春,苏维词,等.岩溶地区人类活动的水文效应研究现状及展望[J].地理科学进展,2014,33(8):1125-1135.
ZHANG Jun-yi, WANG La-chun, SU Wei-ci, et al. Status and prospect of the hydrological effects of human activities in the Karst area[J]. *Progress in Geography*, 2014, 33(8):1125-1135.
- Feng J L, Zhai M X, Liu Q, et al. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(8):2252-2259.
- Wan Y, Hu J Y, Liu J L, et al. Fate of DDT-related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(4):439-445.
- 黎冰,解启来,廖天,等.扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J].农业环境科学学报,2013,32(2):347-353.
LI Bing, XIE Qi-lai, LIAO Tian, et al. Contamination characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticide in surface sediments from Zhalong wetland, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(2):347-353.
- 吴应科,莫源富,邹胜章.桂林会仙岩溶湿地的生态问题及其保护对策[J].中国岩溶,2006,25(1):85-88.
WU Ying-ke, MO Yuan-fu, ZOU Sheng-zhang. Ecologic problem and protection method of Karst wetland in Huixian, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2006, 25(1):85-88.
- 王英辉,薛瑞,李杰,等.漓江桂林市区段表层沉积物有机氯农药分布特征[J].中国环境科学,2011,31(8):1361-1365.
WANG Ying-hui, XUE Rui, LI Jie, et al. Distribution characteristic of organochlorine pesticides in surface sediments Lijiang, Guilin City, South China[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8):1361-1365.
- 蔡德所,马祖陆,赵湘桂,等.桂林会仙岩溶湿地近40年演变的遥感监测[J].广西师范大学学报(自然科学版),2009,27(2):111-117.
CAI De-suo, MA Zu-lu, ZHAO Xiang-gui, et al. Remote sensing supervision on spatio-temporal evolution of Karst wetland in recent 40 years in Huixian District of Guilin, China[J]. *Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2009, 27(2):111-117.
- 蓝运华,江绍锋,龚有丽,等.会仙湿地水体百草枯污染及其固定/转化率[J].广西师范大学学报(自然科学版),2014,32(4):142-151.
LAN Yun-hua, JIANG Shao-feng, GONG You-li, et al. Pollution and fixed/transformed ratio of Paraquat in water of Huixian wetland[J]. *Guangxi Normal University(Natural Science Edition)*, 2014, 32(4):142-151.
- 徐莉,黄亮亮,吴志强,等.广西会仙湿地土壤重金属分布特征及风险评估[J].安徽农业科学,2016,44(29):35-38.
XU Li, HUANG Liang-liang, WU Zhi-qiang, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in Huixian Wetland of Guangxi Province[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(29):35-38.
- 吴海兵,曾鸿鹄,梁延鹏,等.一体化固相萃取-GC/ECD测定水中有机氯农药[J].工业安全与环保,2014,40(12):4-7.
WU Hai-bing, ZENG Hong-hu, LIANG Yan-peng, et al. Determination of organochlorine pesticides in water using integrated solid phase extraction coupled with GC-ECD[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2014, 40(12):4-7.
- Silva E, Cerejeira M. Concentration addition-based approach for aquatic risk assessment of realistic pesticide mixtures in Portuguese river basins[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(9):6756-6765.
- Backhaus T, Faust M. Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: A conceptual framework[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5):2564-2573.
- Hernando M D, Mezcuca M, Fernandez-Alba A R, et al. Environmental

- risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2):334-342.
- [16] 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[J]. *环境化学*, 2016, 35(6):1228-1236.
- JIANG Shan, SUN Bing-hua, XU Biao, et al. Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in water and surface sediment from main estuaries of Chaohu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6):1228-1236.
- [17] Zhang G Z, Pan Z K, Bai A Y, et al. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) in food web of Nansi Lake, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(4):2039-2051.
- [18] Malik A, Ojha P, Singh K P. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India): A tributary of the Ganges River[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 148(1/2/3/4):421-435.
- [19] Javedankherad I, Esmaili-Sari A, Bahramifar N. Levels and distribution of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in water and sediment from the international Anzali wetland, North of Iran[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 90(3):285-290.
- [20] 徐昕, 孙玉川, 王鹏, 等. 岩溶区不同水体有机氯农药对比研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(9):1630-1637.
- XU Xin, SUN Yu-chuan, WANG Peng, et al. The comparison of organochlorine pesticides between underground water and surface water in Karst area[J]. *China Environmental Science*, 2013, 39(9):1630-1637.
- [21] 邓超冰, 梁柳玲, 廖平德, 等. 南宁城市内河水体和表层沉积物中有机氯农药分布特征[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(12):1506-1510.
- DENG Chao-bing, LIANG Liu-ling, LIAO Ping-de, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in water and surface sediments from the rivers of Nanning City[J]. *Research of Environmental Science*, 2010, 23(12):1506-1510.
- [22] 龚香宜, 孙云雷, 何炎志, 等. 汉江平原地下水中有机氯农药的残留及分布特征[J]. *地质科技情报*, 2015, 34(1):210-215.
- GONG Xiang-yi, SUN Yun-lei, HE Yan-zhi, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in the groundwater of Jiangnan plain[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2015, 34(1):210-215.
- [23] 黄冠星, 孙继朝, 汪珊, 等. 珠江三角洲地下水有机氯农药分布特征的初探[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(4):1471-1475.
- HUANG Guan-xing, SUN Ji-chao, WANG Shan, et al. Elementary research of organochlorine pesticide in groundwater of Pearl River Delta[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1471-1475.
- [24] Singh K P, Malik A, Mohan D, et al. Persistent organochlorine pesticide residues in alluvial groundwater aquifers of Gangetic Plains, India[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 74(1):162-169.
- [25] Masih A, Lal J K, Patel D K. Contamination and exposure profiles of persistent organic pollutants (PAHs and OCPs) in groundwater at a Terai belt of North India[J]. *Water Quality Exposure and Health*, 2014, 6(4):187-198.
- [26] 韦丽丽, 郭芳, 王健哲, 等. 柳州岩溶地下水水体有机氯农药分布特征[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(1):16-21.
- WEI Li-li, GUO Fang, WANG Jian-zhe, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in karst subterranean river in Liuzhou[J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(1):16-21.
- [27] 中华人民共和国卫生部. GB 5749—2006 生活饮用水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Ministry of Public Health of RPC. GB 5749—2006 Standards for drinking water quality[S]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [28] 张亚旦, 徐亚同, 朱文杰. 饮用水水质标准中14种限制物质综合毒性研究[J]. *安全与环境学报*, 2009, 9(2):106-111.
- ZHANG Ya-dan, XU Ya-tong, ZHU Wen-jie. Analysis of joint toxicity effects on limiting the 14 substances in accordance with the healthy drinking water quality standards[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2009, 9(2):106-111.
- [29] Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1):68-75.
- [30] Pandit G G, Sahu S K, Sharma S, et al. Distribution and fate of persistent organochlorine pesticides in coastal marine environment of Mumbai[J]. *Environment International*, 2006, 32(2):240-243.
- [31] 钱允辉, 王志强, 张夕林, 等. 水稻中后期相关农药施用次数与农药残留量动态关系的研究[J]. *中国农业科学*, 2008, 41(9):2678-2685.
- QIAN Yun-hui, WANG Zhi-qiang, ZHANG Xi-lin, et al. Studies on the dynamics of pesticide residues and application frequency at the middle-late stage of rice[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(9):2678-2685.
- [32] Zhang L F, Dong L, Shi S X, et al. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5):628-633.
- [33] 席北斗, 虞敏达, 张媛, 等. 华北典型污灌区有机氯农药残留特征及健康风险评估[J]. *生态毒理学学报*, 2016, 11(2):453-464.
- XI Bei-dou, YU Min-da, ZHANG Yuan, et al. Residues and health risk assessments of organochlorine pesticides in a typical wastewater irrigation area of North China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2):453-464.
- [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(2):207-213.
- [35] Yang R Q, Lv A H, Shi J B, et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3):347-354.
- [36] Hu Y, Yuan L X, Qi S H, et al. Contamination of organochlorine pesticides in water and sediments from a waterbird-inhabited lake, East Central China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(15):9376-9384.
- [37] 王英辉, 祁士华, 李杰, 等. 广西桂林大岩洞岩溶洞穴土壤中有机氯农药的分布特征[J]. *地质通报*, 2007, 26(11):1470-1475.
- WANG Ying-hui, QI Shi-hua, LI Jie, et al. Distribution characteristics

- of organochlorinated pesticides in soils of Karst caves in Guilin, Guangxi, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(11): 1470-1475.
- [38] 王英辉, 祁士华, 李杰, 等. 广西岩溶洞穴大气中有机氯农药分布与传输[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 586-590.
WANG Ying-hui, QI Shi-hua, LI Jie, et al. Distribution characteristics of organochlorinated pesticides in the Karst cavity atmosphere from Guilin City, South China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(3): 586-590.
- [39] Mattina M J I, Iannucci-Berger W, Dykas L. Chlordane uptake and its translocation in food crops[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(5): 1909-1915.
- [40] 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 等. 岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分布[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3356-3364.
ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, et al. Distribution characteristics and source identification of organochlorine pesticides in the Karst groundwater system[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3356-3364.
- [41] 薛南冬, 李发生. 持久性有机污染物(POPs)污染场地风险控制与环境修复[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 2-6.
XUE Nan-dong, LI Fa-sheng. Risk control and environmental remediation of persistent organic pollutants(POPs) at contaminated sites[M]. Beijing: Science Press, 2011: 2-6.
- [42] 武焕阳, 丁诗华. 硫丹的环境行为及水生生态毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 113-122.
WU Huan-yang, DING Shi-hua. Research progress in the environmental behavior and water ecotoxicological effects of endosulfan[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(2): 113-122.
- [43] Bednarz T. The effect of pesticides on the growth of green and blue-green algae cultures[J]. *Acta Hydrobiol Sin*, 1981, 23(2): 155-172.
- [44] Oliveira E C, Paumgartten F J R. Comparative study on the acute toxicities of alpha, beta, gamma, and delta isomers of hexachlorocyclohexane to freshwater fishes[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 59(6): 984-988.
- [45] Richter J E. Results of algal toxicity tests with priority pollutants[D]. Wisconsin: University of Wisconsin, 1982.
- [46] Wan M T, Kuo J N, Buday C, et al. Toxicity of alpha-, beta-, (alpha plus beta)-endosulfan and their formulated and degradation products to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca*, *Oncorhynchus mykiss*, *Oncorhynchus kisutch*, and biological implications in streams[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(5): 1146-1154.
- [47] International Union of Pure and Applied Chemistry. The pesticide properties database[DB/OL]. [2017-8-11]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>.