

闽江水体和生物体中六六六和滴滴涕污染特征和来源解析

黄幸然, 吴旺旺, 胡宝叶, 易志刚*

福建农林大学资源与环境学院, 福建 福州 350002

摘要: 六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 是一类难降解的环境污染物, 可在生物体内蓄积并通过食物链传递, 对生态环境及人体健康造成严重威胁。以闽江下游河段水体 (壁头到草霞洲) 和 14 种生物体为研究对象, 使用气相色谱-电子捕获检测器 (GC- μ ECD) 测量了其 HCHs 和 DDTs 残留量, 并进行了组成特征和来源分析。结果表明: 该河段水体 Σ HCHs 和 Σ DDTs 质量浓度范围分别为 1.031~1.804 和 0.767~1.156 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于国家《地表水环境质量标准》, 且壁头高于草霞洲。两个采样点 Σ HCHs 浓度表现为表层水高于深层水, 溶解相高于颗粒相; Σ DDTs 浓度表现为表层水低于深层水, 颗粒相高于溶解相。生物体中, HCHs 质量分数为 0.725~5.574 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 以 β -HCH 为主, 占 27.8%~62.6%; DDTs 质量分数为 2.266~9.189 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 以 p,p' -DDT 为主, 占 14.9%~43.6%。闽江生物体中残留量和生物富集系数 DDTs 高于 HCHs, 且均是鱼类>蟹类>沼虾类。其中, 白条钝鰕虎鱼最大, 白鲫鱼最低。HCHs 和 DDTs 组成特征表明, 闽江水体和生物体中 α -HCH/ γ -HCH 比值分别为 0.891~1.104 和 0.416~3.871, 低于工业 HCHs 中 α -HCH/ γ -HCH 比值, 说明闽江 HCHs 主要来源于林丹的使用; 而闽江水体和生物体中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值分别为 0.434~0.739 和 0.396~1.543, 高于工业 DDTs 中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值, 说明闽江 DDTs 主要来源于历史残留, 且可能存在三氯杀螨醇的输入。虽然闽江水体和生物体中 HCHs 和 DDTs 残留量相对较低, 但由于其具有高生物富集性等特征, 仍需对其加强监测, 以保证闽江流域环境及水产品安全。

关键词: HCHs; DDTs; 闽江; 残留; 富集; 来源

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.03.017

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2016) 03-0482-07

引用格式: 黄幸然, 吴旺旺, 胡宝叶, 易志刚. 闽江水体和生物体中六六六和滴滴涕污染特征和来源解析[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 482-488.

HUANG Xingran, WU Wangwang, HU Baoye, YI Zhigang. Occurrence and Source Apportionment of HCHs and DDTs in Water and Organisms in Min River of Fujian, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(3): 482-488.

HCHs 和 DDTs 是一类具有高毒性、生物蓄积性、半挥发性和长距离迁移性的有机氯农药 (OCPs), 因其具有高效的杀虫效果而被广泛使用 (庞绪贵等, 2009)。但由于其毒性强、化学性质稳定, 能够通过食物链在人体累积等特性, 可能导致人体和动植物慢性中毒, 严重影响生态系统平衡和人体健康。因此, HCHs 和 DDTs 也作为首批控制的 12 种持久性有机化合物被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(乾武等, 2009)。尽管我国于 1983 年开始禁止生产和使用 HCHs 和 DDTs, 但由于其能够通过大气沉降和地表径流等多种途径进入环境中, 在环境介质之间进行迁移和转化, 因此在土壤、水体和生物体等都有检测出 HCHs 和 DDTs 的存在 (胡雄星等, 2005; 金广远, 2010)。

闽江是福建省的母亲河, 流经全省 5 个地级市和 32 个县级市, 年平均径流量 1 980 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 。闽江

在全省经济、社会和环境的可持续发展中占有重要的地位, 是福建人民生活和生产的重要经济来源。1985 年之前, 福建省所使用的杀虫类化学农药 90% 以上均为 OCPs, 且 1976—1980 年累积排入闽江的农药高达 20 632 t。大量 OCPs 输入使得闽江水系水质逐渐恶化 (王月仪, 2007), 严重威胁人们身体健康和安全 (Jaward et al., 2004; Yu et al., 2010; 马子龙等, 2013)。

目前, 对于闽江生物体内有机氯农药污染残留量及其组成特征的综合研究相对较少。因此, 本文对闽江下游河段 (壁头到草霞洲) 水体和 14 种水生生物体中的 HCHs 和 DDTs 含量进行测定, 分析其在该河段水体和生物体的残留水平, 并探讨 HCHs 和 DDTs 的组成特征及其可能来源, 以为闽江流域环境保护和水产品安全提供基础数据和科学依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41173090; 41473083)

作者简介: 黄幸然 (1991年生), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态学。E-mail: huangxingran_demon@163.com

*通信作者: 易志刚 (1973年生), 男, 教授, 博士。E-mail: zgyi@fafu.edu.cn

收稿日期: 2016-01-29

1 材料与方法

1.1 样品采集

2012 年 10 月, 分别在闽江下游入海口壁头 (BT) 和草霞洲 (CXZ) 两侧距河岸 5 m 处及河中央采集水面下 0.5 m (表层) 和 3 m (深层) 水样 (图 1), 不同深度共 9 个样品混合成 1 个样品, 每个样品约 20 L, 将同一采样点同一深度的水样合成一份待测样品, 并通过撒网采集水生生物样品。共捕集到白鲮 (*Hemiculter leucisculus*)、翘嘴鲌 (*Erythroculter ilishaefomis*)、白条钝鰕虎鱼 (*Amblygobius albimaculatus*)、凤鲚 (*Coilia mystus*)、罗非鱼 (*Oreochromis mossambicus*)、银线弹涂鱼 (*Periophthalmus cantonensis*(Osbeck))、麦穗鱼 (*Pseudorasbora parva*)、高体鳊 (*Rhodeus ocellatus*)、光泽黄颡鱼 (*Pelteobagrus nitidus*)、鲈鱼 (*Lateolabrax japonicus*)、白鲫鱼 (*Carassius cuvieri*)、中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis* H.Milne-Edwards)、斑点相手蟹 (*Parasesarma pictum*) 和罗氏沼虾 (*Macrobrachium rosenbergii*) 等 14 种水生样品 (每种生物至少 3 条)。样品冷藏并尽快将其带回实验室, 挑选鱼龄基本一致 (1~2 年) 的样品 3 个, 冷冻保存。

1.2 仪器与试剂

所有的玻璃器皿过 5% 的铬酸洗液, 放置 4 h, 加水浸泡 2 h, 清洗后 110 °C 烘干, 再在 450 °C 下灼烧 4 h 后待用; 有机溶剂经二次蒸馏后待用; 硅

胶和中性氧化铝用二氯甲烷抽提 72 h, 硅胶 180 °C、氧化铝 250 °C 活化后加入 3% 的二次水去活化; 分析纯无水硫酸钠在 450 °C 下灼烧 4 h, 玻璃纤维滤膜在烘箱干燥后待用。HCHs 和 DDTs 标样、回收率指示物四氯间二甲苯 (TCMX) 和十氯联苯 (PCB209)、内标化合物五氯硝基苯 (PCNB) 均购自美国 Accustandard 公司。分析仪器为 Agilent 7890- μ ECD。

1.3 样品前处理

水样过玻璃纤维滤膜 (GF/F, 0.45 μ m) 分成溶解相和颗粒相。颗粒相冷冻干燥, 加 20 ng TCMX 和 PCB209 作为回收率指示物, 二氯甲烷超声萃取 3 次后合并成 1 个样品; 溶解相中加入上述回收率指示物后用 XAD-2 树脂富集, 再分别用甲醇、甲醇-二氯甲烷 (体积比 1:1)、二氯甲烷-正己烷 (体积比 1:1) 洗脱, 二氯甲烷萃取洗脱液。

超声或萃取得到的样品过酸性硅胶/氧化铝/硅胶 (6 cm/6 cm/12 cm) 复合柱, 用 70 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂淋洗, 得到 HCHs 和 DDTs 目标组分, 旋转蒸发浓缩, 并将溶剂转换为正己烷, 氮吹定容至 200 μ L。加入 20 ng PCNB 作内标, 进行 GC- μ ECD 分析 (林峥等, 1999)。

生物样品去除内脏, 冷冻干燥后, 3 个生物样品混合, 取 5.000 g 加入一定量无水硫酸钠混合研磨, 加入上述回收率指示物后, 二氯甲烷-正己烷索氏抽提 72 h; 旋转蒸发浓缩提取液, 过凝胶渗透



图 1 闽江采样点位图

Fig. 1 Sampling sites of Min river

色谱柱 (GPC 柱) 纯化去除生物大分子, 然后经酸性硅胶/氧化铝/硅胶 (6 cm/6 cm/12 cm) 复合柱净化; 其余步骤参照水样处理, 最后进行上机分析。

1.4 样品分析

采用 Agilent GC-μECD 分析前处理后的样品。色谱柱为 DB-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm), 色谱条件: 进样口温度 280 °C, 检测器温度 315 °C, 载气流量 1.5 mL·min⁻¹, 无分流进样 1 μL。升温程序为初始温度 80 °C, 保持 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 升温至 200 °C, 再以 3 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C, 保持 10 min。通过与标准物质谱图中保留时间对照定性, 采用五点校正曲线和内标法定量。

1.5 质量控制与质量保证 (QA/QC)

采用 USEPA QA/QC 控制样监控: 方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样、并用回收率指示物监测分析流程。HCHs 和 DDTs 检测限 0.003~0.011 ng·g⁻¹, TCMX 和 PCB209 回收率分别为 81.4%±12.7%和 77.9%±14.5%, 基质加标回收率为 68%~104%, 所有样品定量结果未经回收率校正。每日进样前用标样做裂解检查, 裂解率小于 15%方可进样, 否则清洗衬管。详细分析方法及 QA/QC 参考文献 (林峥等, 1999)。

2 结果与分析

2.1 闽江水体中有机氯农药总体水平

闽江水体ΣHCHs 和ΣDDTs 质量浓度范围分别为 1.031~1.804 和 0.767~1.156 ng·L⁻¹ (表 1), 污染水平均低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)。与各地不同水体的质量浓度相比, 闽江水体 HCHs 浓度与淮河等相当 (Feng et al., 2011), 高于湄洲湾 (胡晴晖, 2014)、微山湖 (葛冬梅等, 2010) 和 Johannesburg City (南非) (Amdany et al., 2014) 等水体, 低于 Kucuk Menderes River (土耳其) (Turgut, 2003) 等。DDTs 污染水平同湄洲湾等水体相近, 低于淮河 (Feng et al., 2011) 和 Kucuk Menderes River (Turgut, 2003), 比微山湖 (葛冬梅等, 2010) 和 Johannesburg City (Amdany et al.,

2014) 高。比较发现, 闽江水体 HCHs 和 DDTs 含量较低, 但由于其难降解性和高生物富集性 (Kelly et al., 2007), 因此仍需对其加强监测和治理。

比较两个采样点发现, 壁头ΣHCHs 和ΣDDTs 浓度都高于草霞洲 (表 1), 可能是由于壁头处于草霞洲的上游, HCHs 和 DDTs 经过河流冲刷降解, 到达下游草霞洲时浓度降低。此外, ΣHCHs 的浓度比ΣDDTs 高, 这可能是因为 DDTs 的溶解度和蒸汽压比 HCHs 低; 而 HCHs 亲水性高于 DDTs, 正辛醇-水分配系数低, 导致其更容易在水相中富集 (冯精兰等, 2015)。表层水中ΣHCHs 浓度低于深层, 但差异不明显; 相反, ΣDDTs 浓度则是表层高于深层。DDTs 溶解相浓度高于颗粒相; 然而, HCHs 却是溶解相较高。

2.1.1 HCHs

4 种 HCHs 异构体 (α-HCH、β-HCH、γ-HCH 和 δ-HCH) 在两个采样点均有检出, 且相对含量表现为 β-HCH>γ-HCH>α-HCH>δ-HCH (图 2)。工业 HCHs 中各同分异构体的相对含量为 α-HCH (65%~70%)>γ-HCH (10%~14%)>δ-HCH (6%)>β-HCH (5%~6%) (Lee et al., 2001), 而林丹含有 99%以上的 γ-HCH。在这些异构体之中,

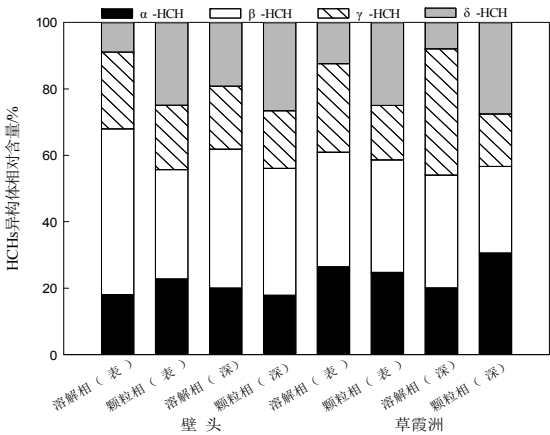


图 2 闽江水体中 HCHs 异构体的相对含量
Fig. 2 Relative content of HCHs isomers in Min river

表 1 闽江水体中 HCHs 和 DDTs 浓度 (ng·L⁻¹) 及组分特征
Table 1 Concentrations and composition characteristics of HCHs and DDTs in Min river (ng·L⁻¹)

污染物	壁头 (BT)				草霞洲 (CXZ)			
	表层		深层		表层		深层	
	溶解相	颗粒相	溶解相	颗粒相	溶解相	颗粒相	溶解相	颗粒相
HCHs	1.184	0.534	1.079	0.726	0.715	0.316	0.511	0.593
DDTs	0.547	0.608	0.302	0.712	0.302	0.465	0.297	0.769
ΣHCHs	1.719		1.804		1.031		1.103	
ΣDDTs	1.156		1.014		0.767		1.066	
α-HCH/γ-HCH	0.891		1.048		1.104		0.989	
o,p'-DDT/p,p'-DDT	0.434		0.526		0.486		0.779	
p,p'-DDE/p,p'-DDT	0.369		0.359		0.148		0.209	

β -HCH 的稳定性最强，若其含量较高则意味着 HCHs 有可能来自历史污染的残留（明玺，2007）。本研究中 β -HCH 的含量比其他 HCHs 异构体高（图 2），说明该段闽江水体中 HCHs 为历史污染来源。

工业 HCHs 中 α -HCH/ γ -HCH 比值在 4~7 之间，而 HCHs 的有效成分为 γ -HCH，因此通常以 α -HCH/ γ -HCH 比值判断是否有工业源或者林丹输入。样品 α -HCH/ γ -HCH 比值在 4~7 之间说明 HCHs 可能来源于工业输入；若比值接近于 1，说明有林丹的输入（Walker et al., 1999; Law et al., 2001）。本研究 α -HCH/ γ -HCH 比值范围为 0.891~1.104（表 1），表明该段闽江水体中可能遭受林丹输入的污染。

2.1.2 DDTs

壁头和草霞洲水体中 4 种 DDTs 异构体检出率为 100%，且 p,p'-DDT 的相对含量最大（41.0%~57.2%）（图 3）。4 种异构体平均质量浓度为 p,p'-DDT（0.494 ng·L⁻¹）>o,p'-DDT（0.273 ng·L⁻¹）>p,p'-DDE（0.139 ng·L⁻¹）>p,p'-DDD（0.082 ng·L⁻¹）。p,p'-DDT 能够在好氧条件下转化为 p,p'-DDE，在厌氧条件下转化为 p,p'-DDD。环境中 p,p'-DDE 主要来自 p,p'-DDT 的转化，因此可用 p,p'-DDE/p,p'-DDT 比值判断历史污染，若该值较低，表示有新的 DDTs 输入，否则为历史污染（Zheng et al., 2009）。闽江水体中的 p,p'-DDE/p,p'-DDT 比值范围为 0.148~0.369（表 1），均小于 1。说明该水域仍存在新的 DDTs 输入。还有研究表明，若水体中检出 p,p'-DDT，意味着水体中不仅有 DDT 历史残留，还有新的污染物来源（柳丽平等，2014）。

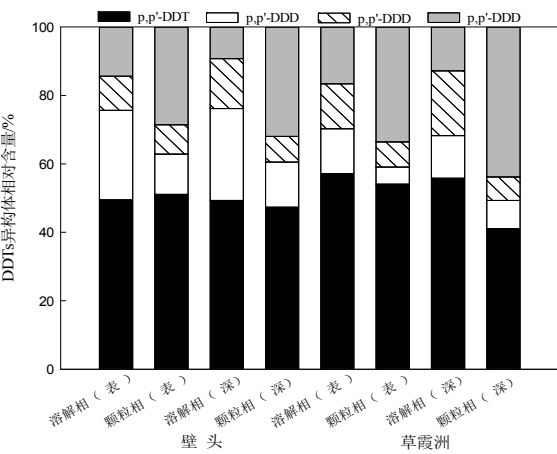


图 3 闽江水体中 DDTs 异构体的相对含量

Fig. 3 Relative content of DDTs isomers in Min river

工业 DDTs（15% o,p'-DDT 和 70% p,p'-DDT）在中国已被禁用 30 多年，如今 DDTs 主要作为三氯杀螨醇生产的中间体。p,p'-DDT 在环境中比

o,p'-DDT 更难降解（Shen et al., 2005），因此环境样品中 o,p'-DDT/p,p'-DDT 的比值不会大于工业 DDTs 两者的比值。但也有研究表明，在三氯杀螨醇合成过程中，p,p'-DDT 向三氯杀螨醇的转化率高 达 93%，而 o,p'-DDT 的转化率仅有 37%，从而导致环境中的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值较高（Qiu et al., 2005）。不同来源的 DDTs 有不同的组成特征：来源于三氯杀螨醇中残留的 DDTs 以 o,p'-DDT 为主；而农药的 DDTs 则是以 p,p'-DDT 为主（Qiu et al., 2005; 毕峻奇等，2013）。本研究 o,p'-DDT/p,p'-DDT 的比值范围为：0.434~0.739（表 1），高于工业 DDTs 中 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值（Martijin et al., 1993），说明研究水域周围地区可能有三氯杀螨醇的输入。

2.2 闽江水生生物体中 HCHs 和 DDTs 总体水平

HCHs 和 DDTs 在生物体内的浓度及富集系数大小顺序为：白条钝鰕虎鱼>翘嘴鲇>高体鳊>罗非鱼>银线弹涂鱼>凤鲚>白鲢>光泽黄颡鱼>麦穗鱼>中华绒螯蟹>斑点相手蟹>淡水鲈鱼>罗氏沼虾>白鲫鱼（表 2）。研究表明，生物体 HCHs 和 DDTs 的富集能力主要与其食性、生长环境、生活习性和脂肪含量有关（穆三姐等，2013; 丘耀文等，2008）。白条钝鰕虎鱼中体内 HCHs 和 DDTs 残留量最高，分别为 5.574 和 9.189 ng·g⁻¹，白鲫鱼最低。这可能是由于白条钝鰕虎鱼营养级较高，生物富集能力强。

表 2 闽江水生生物体中 HCHs 和 DDTs 残留量（ng·g⁻¹）和富集系数
Table 2 Residue (ng·g⁻¹) and enrichment factors of HCHs and DDTs in organisms in Min river

生物种类	HCHs		DDTs	
	残留量 浓度	富集 系数	残留量 浓度	富集 系数
白鲢	2.762	1 568	2.891	2 665
翘嘴鲇	4.539	2 577	8.108	7 473
白条钝鰕虎鱼	5.574	3 165	9.189	8 470
凤鲚	3.154	1 790	3.671	3 384
罗非鱼	3.377	1 917	5.308	4 892
鱼类 银线弹涂鱼	3.146	1 786	5.722	5 274
麦穗鱼	2.444	1 388	3.485	3 212
高体鳊	3.750	2 130	3.653	3 367
光泽黄颡鱼	2.627	1 491	4.659	4 294
鲈鱼	1.079	613	2.894	2 667
白鲫鱼	0.725	411	2.469	2 276
蟹类 斑点相手蟹	1.327	753	2.951	2 720
中华绒螯蟹	1.418	805	4.324	3 985
沼虾类 罗氏沼虾	0.836	475	2.266	2 088

将 14 种水生生物体根据种类，分成鱼类、沼虾类和蟹类 3 个类群，由表 2 可以得出，HCHs 和 DDTs 的浓度和富集系数：鱼类>蟹类>沼虾类。水生生物体中 HCHs（0.725~5.574 ng·g⁻¹）浓度水平比

DDTs (2.266~9.189 ng·g⁻¹) 低, 与水体相反 (表 1); 富集系数 DDTs (2 276~8 470) 高于 HCHs (411~3 165), 这可能是由于 DDTs 被禁止使用的时间比 HCHs 晚 (史雅娟等, 2005), 且 DDTs 更不易降解 (叶玫等, 2010), 故生物体中 DDTs 浓度较高; 其次, HCHs 亲脂性比 DDTs 弱, 从而其生物富集系数低于 DDTs (骆世昌等, 2001)。

2.2.1 HCHs

与国内外报道相比, 本研究中的鱼类、虾类、螃蟹类的 HCHs 含量较低, 显著低于长江口南部、杭州湾和地中海沿岸国家等, 与闽东沿岸和珠江口相近 (表 3)。

HCHs 的 4 种异构体在闽江水生生物体内均有检出, 绝大多数生物体内 β -HCH 所占比例最大, 占 27.8%~62.6% (图 4)。除翘嘴鲌、中华绒螯蟹和白鲫鱼外, 其他生物体内 4 种异构体的含量顺序为: β -HCH> α -HCH> γ -HCH> δ -HCH, 与水体中的 HCHs 异构体排序较接近。

HCHs 异构体有着不同的物理和化学性质, 会导致不同的环境行为, 在环境中的生物降解速率为 α -HCH> γ -HCH> δ -HCH> β -HCH (龙智勇等, 2009)。而 HCHs 的脂溶性使其易通过食物链在动物体内富集, 且富集程度和富集部位因生物种类不同而有差异。14 种生物体内的 HCHs 的 α -HCH/ γ -HCH 比值大多介于 1~2 之间 (表 4), 说明林丹的使用对该段闽江水生生物体内 HCHs 有所影响。

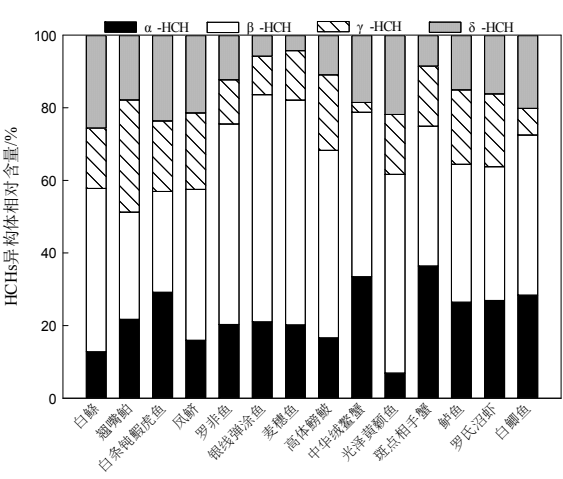


图 4 闽江生物体中 HCHs 异构体相对含量
Fig. 4 Relative content of HCHs isomers in organisms in Min river

2.2.2 DDTs

与 HCHs 类似, 闽江水生生物 (鱼类、虾类、螃蟹类) DDTs 残留量较低, 显著低于长江口南部、杭州湾等, 与珠江口和粤西海域较接近 (表 3)。与珠江口比较发现, 本研生物体 DDTs 的富集系数略低 (Qiu et al., 2005)。

图 5 显示, 每种样品体内 4 种 DDT 异构体均有检出, p,p'-DDT 的相对含量最高, 占 14.9%~43.6%。不同生物 4 种 DDTs 异构体相对含量都不同, 多数生物体内 4 种异构体相对含量为: p,p'-DDT>o,p'-DDT>p,p'-DDE>p,p'-DDD, 与水体中

表 3 国内外部分水域生物体内 HCHs 和 DDTs 残留量对比
Table 3 Comparison of residual contents of HCHs and DDTs in organisms among areas of China and foreign counties ng·g⁻¹

区域	鱼类		虾类		蟹类		参考文献
	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	
长江口南部	100	410	-	-	-	-	郝永梅等, 2007
杭州湾	420	270	-	-	-	-	郝永梅等, 2007
闽东沿岸	nd~4.02	0.891~310	nd~0.830	nd~2.87	-	-	叶玫等, 2010
地中海以色列沿岸	15.4	29.1	9.8	3.9	45.6	5.8	Walker et al., 1999
地中海法国沿岸	-	43.5~89.9	-	-	-	-	Walker et al., 1999
地中海西班牙沿岸	-	243.9	-	-	-	-	Walker et al., 1999
地中海马耳他沿岸	-	18.9	-	-	-	-	Walker et al., 1999
粤西海域	1.92~12.3	0.6~17.7	8.61~18.4	0.84~1.41	-	-	骆世昌等, 2001
广东珠江口	-	-	7.0	11.0	14.0	14.0	Qiu et al., 2005
闽江下游河口	3.016	4.732	0.836	2.266	1.372	3.637	本研究

空白处无数据, -指未检测出

表 4 闽江水生生物体中的 HCHs 和 DDTs 部分异构体比值
Table 4 Composition characteristics of HCHs and DDTs in organisms in Min river

异构体比值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
α -HCH/ γ -HCH	0.767	0.703	1.499	0.756	1.667	1.983	1.482	0.796	1.241	0.416	2.198	1.290	1.337	3.871
o,p'-DDT/p,p'-DDT	0.683	1.543	0.557	0.581	0.469	0.531	0.586	0.523	0.467	0.704	0.511	0.560	0.396	0.485
p,p'-DDE/p,p'-DDT	0.591	0.566	0.444	0.384	0.461	0.468	0.471	0.468	0.476	0.616	0.362	0.514	0.348	0.271

1-白鲢; 2-翘嘴鲌; 3-白条钝鰕虎鱼; 4-凤鲚; 5-罗非鱼; 6-银线弹涂鱼; 7-麦穗鱼; 8-高体鳊; 9-中华绒螯蟹; 10-光泽黄颡鱼; 11-斑点相手蟹; 12-鲈鱼; 13-罗氏沼虾; 14-白鲫鱼

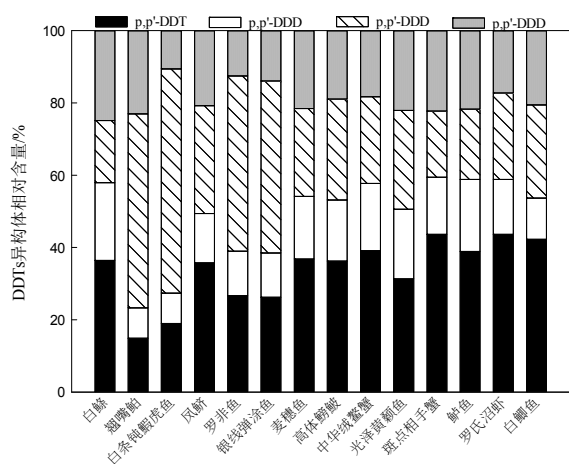


图5 闽江生物体中DDTs异构体相对含量

Fig. 5 Relative content of DDTs isomers in organisms in Min river

DDTs 相对含量有较大差异。

DDTs 异构体组成分析：闽江水生生物样品体内的 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 比值范围为 0.271~0.616 (表 4)，均小于 1。说明该水域仍存在新的 DDTs 输入。工业品 DDTs 中， o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 降解速率和光解速率半衰期接近，且 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值为 0.175 左右。而三氯杀螨醇含有较多的 DDTs 杂质，以 o,p' -DDT 为主。14 种生物体内 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值范围为 0.396~1.543 (表 4)，明显大于 0.175，说明生物样品生活水域及其附近区域可能存在着三氯杀螨醇的使用或者输入。生物体内的 DDTs 的残留与其生活习性和食性有很大关系 (丘耀文等，2008)；其次，不同生物体内的正辛醇-水分配系数不一致也可能会导致其对不同异构体 DDTs 的富集能力差异。研究表明，DDTs 主要累积在沉积物中，因此以底泥等颗粒物为食的底层生物更容易富集 DDTs (穆三姐等，2013)。

3 结论

闽江壁头到草霞洲河段水体 Σ HCHs 和 Σ DDTs 浓度处于中等水平，低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)，且 Σ HCHs 浓度比 Σ DDTs 高。上游 (壁头) Σ HCHs 和 Σ DDTs 由于河水冲刷到达下游时 (草霞洲) 浓度降低。 Σ HCHs 表现为表层浓度高于深层，溶解相对较高； Σ DDTs 则表现为表层浓度低于深层，颗粒相对较高。

水体中 HCHs 和 DDTs 的异构体检出率均为 100%，且 β -HCH 和 p,p' -DDT 的含量分别高于其他异构体。HCHs 和 DDTs 的组成特征表明：壁头到草霞洲河段水体 HCHs 主要来源于历史污染的残留和林丹的输入；而 DDTs 主要来源于原有农药的残留和三氯杀螨醇的使用。

闽江水生生物体中 HCHs 和 DDTs 都有检出，

且鱼类>蟹类>沼虾类。HCHs 浓度水平及富集系数均比 DDTs 低，与水体相反。其中， β -HCH 和 p,p' -DDT 含量最高。HCHs 和 DDTs 的组成特征表明：该河段水生生物体 HCHs 主要来源于林丹的使用；而 DDTs 主要来源于三氯杀螨醇的输入。

参考文献：

- AMDANY R, CHIMUKA L, CUKROWSKA E, et al. 2014. Assessment of bioavailable fraction of POPs in surface water bodies in Johannesburg city, south Africa, using passive samplers: an initial assessment [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(9): 5639-5653.
- FENG J L, ZHAI M X, LIU Q, et al. 2011. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the huaihe river, East China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(8): 2252-2259.
- JAWARD F M, BARBER J L, BOOIJ K, et al. 2004. Evidence for dynamic air-water coupling and cycling of persistent organic pollutants over the open Atlantic Ocean [J]. *Environmental Science and Technology*, 38(9): 2617-2625.
- KELLY B C, IKONOMOU M G, BLAIR J D, et al. 2007. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants [J]. *Science*, 317(5835): 236-239.
- LAW S A, DIAMOND M L, HELM P A, et al. 2001. Factors affecting the occurrence and enantiomeric degradation of hexachlorocyclohexane isomers in northern and temperate aquatic systems [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12): 2690-2698.
- LEE K, TANABE S, KOH C. 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea [J]. *Environmental Pollution*, 114(2): 207-213.
- MARTIJN A, BAKKER H, SCHREUDER R. 1993. Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 51(2): 178-184.
- QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. 2005. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 39(12): 4385-4390.
- SHEN L, WANIA F. 2005. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(3): 742-768.
- TURGUT C. 2003. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002 [J]. *Environment International*, 29(1): 29-32.
- WALKER K, VALLERO D A, LEWIS R G. 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 33(24): 4373-4378.
- YU H Y, GUO Y, ZENG E Y. 2010. Dietary intake of persistent organic pollutants and potential health risks via consumption of global aquatic products [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(10): 2135-2142.
- ZHENG X, LIU X, LIU W, et al. 2009. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve [J]. *Chinese Science Bulletin*, 54(5): 743-751.
- 毕峻奇, 黄幸然, 郑丽丽, 等. 2013. 福州城郊冬夏两季大气中 HCHs 和 DDTs 分布特征[J]. *中国环境科学*, 33(4): 577-583.
- 冯精兰, 余浩, 刘书卉, 等. 2015. 新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 36(8): 2849-2856.
- 葛冬梅, 韩宝平, 郑曦. 2010. 微山湖水体中有机氯农药的分布及风险

- 评价[J]. 安徽农业科学, 38(22): 11987-11989.
- 郝永梅, 孙振中, 张玉平, 等. 2007. 长江口九段沙中华绒螯蟹体内重金属和有机氯农药的分布特征[J]. 上海水产大学学报, 16(5): 500-504.
- 胡晴晖. 2014. 湄洲湾水体中持久性有机污染物的污染特征与风险评估[J]. 中国环境科学, 34(10): 2536-2544.
- 胡雄星, 韩中豪, 周亚康, 等. 2005. 黄浦江表层沉积物中有机氯农药的分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 26(3): 44-48.
- 金广远, 王铁宇, 颜丽, 等. 2010. 北京官厅水库周边土壤 HCHs 和 DDTs 暴露特征与风险评估[J]. 环境科学, 31(5): 1359-1365.
- 林峥, 麦碧娴. 1999. 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, 18(2): 115-121.
- 柳丽丽, 李剑, 李沫蕊, 等. 2014. 官厅水库水体有机氯农药残留特征及健康风险评估[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 50(6): 657-661.
- 龙智勇, 周文斌, 胡春华, 等. 2009. 鄱阳湖流域沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 南昌大学学报: 理科版, 33(6): 576-580.
- 骆世昌, 余汉生. 2001. 珠江口及附近海域生物体中 BHC 和 DDT 的含量研究[J]. 海洋通报, 20(2): 44-50.
- 马子龙, 毛潇萱, 丁中原, 等. 2013. 新疆哈密地区有机氯农药大气、土壤残留特征、气-土交换及潜在生态风险[J]. 环境科学, 34(3): 1120-1128.
- 明玺. 2007. 长江口水体中典型有机污染物检测及其生物效应的初步研究[D]. 上海: 同济大学.
- 穆三姐, 赖子尼, 王超, 等. 2013. 珠江水产品中滴滴涕和六六六残留特征及风险评估[J]. 生态毒理学报, 8(1): 85-91.
- 庞绪贵, 张帆, 王红晋, 等. 2009. 鲁西南地区土壤中有有机氯农药的残留及其分布特征[J]. 地质通报, 28(5): 667-670.
- 丘耀文, 郭玲利, 张干. 2008. 深圳湾典型有机氯农药的生物累积及其人体健康风险[J]. 生态毒理学报, 3(1): 42-47.
- 史雅娟, 郭非凡, 孟凡乔, 等. 2005. 果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究[J]. 环境科学学报, 25(3): 313-318.
- 宋乾武, 供晋国. 2009. 水环境优先控制污染物及应急工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- 王月仪. 2007. 水资源及水生态的现状与治理[J]. 福建建设科技, (3): 61-62.
- 叶玫, 阮金山, 钟硕良, 等. 2010. 闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六、滴滴涕残留与风险评估[J]. 水产学报, 34(8): 1260-1269.

Occurrence and Source Apportionment of HCHs and DDTs in Water and Organisms in Min River of Fujian, China

HUANG Xingran, WU Wangwang, HU Baoye, YI Zhigang*

College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Abstract: As refractory environment pollutants, HCHs and DDTs can accumulate in organisms and transfer through the food chain, which is harmful to human health and ecologic environment. Gas chromatography-electron capture detector (GC- μ ECD) was used to measure the residue of HCHs and DDTs in the water and fourteen kinds of organisms in the downstream (Bitou-Caoxiashou) of Min river, and the composition characteristics and source of HCHs and DDTs were analyzed. The results showed that the concentrations of HCHs and DDTs in the water ranged from 1.031~1.804 ng·L⁻¹ and 0.767~1.156 ng·L⁻¹ respectively, which was lower than the national "Water Quality Standards for Surface Water". Σ HCHs and Σ DDTs in Bitou were higher than those in Caoxiashou. Σ HCHs in the surface water were higher than those in the deep water, and Σ HCHs in the dissolved phase were higher than those in the particle phase. For DDTs, The concentrations in the deep water were higher than those in surface water, and those in the particle phase were higher than those in the dissolved phase. The concentrations of HCHs ranged from 0.725~5.574 ng·g⁻¹ in the organisms, with β -HCH being the dominant (27.8%~62.6%). For DDTs, the values ranged from 2.266~9.189 ng·g⁻¹, with p,p'-DDT being the most (8.4%~18.6%). The concentrations and accumulation factors of DDTs were higher than those of HCHs, with the highest in the fish, and the lowest in the shrimps. In addition, the *Amblygobius albimaculatus* was the most, while the *Carassius cuvieri* was the lowest. The HCHs composition analysis showed that the ratios of α -HCH/ γ -HCH was lower than those in industries, with the values from 0.891~1.104 and 0.416~3.871 for water and organisms, respectively, suggesting the input of lindane was the main source for HCHs in Min river. For DDTs, the ratio of o,p'-DDT/p,p'-DDT in the river and organisms ranged from 0.434~739 and 0.396~1.543, respectively, which was higher than the ratio in industries, indicating the historical usage of technical DDTs was the main source for DDTs and the likely application of dicofol in Min river. Generally, due to the high bioaccumulation of HCHs and DDTs, continuous monitoring are needed in Min River, although the residual levels of HCHs and DDTs were relatively low, and thus it can provide a scientific basis for the environment protection and the safety of aquatic products in Min river.

Key words: HCHs; DDTs; Min river; residue; enrichment; source