

丹江口水库库边降雨径流中有机氯农药赋存及风险评价

邵超¹,张坤峰¹,周天健²,赵同谦^{1*},肖春艳¹,武俐¹(1.河南理工大学资源环境学院,河南 焦作 454000; 2.安徽省地质矿产勘查局 321 地质队,安徽 铜陵 244033)

摘要: 在南水北调中线源头区丹江口水库典型区域,根据不同土地利用类型修建了 5 组径流场来收集径流,研究了降雨径流水相及颗粒相中有机氯农药的分布特征及来源,并对其进行了风险评价.采用 GC/MS 对降雨径流中美国 EPA 优先控制的 20 种有机氯农药(OCPs)进行了检测分析.结果表明,径流颗粒物中有 α -HCH 和 DDE 两种有机氯农药检测出,而水相中仅有 α -HCH 一种有机氯农药检测出,不同利用类型土地径流颗粒物中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(137.35ng/g)>果园(43.74ng/g)>山林(26.89ng/g),水相中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(1.94ng/L)>果园(1.90ng/L)>山林(1.19ng/L),说明耕地和果园受人污染的影响,这和当地的开发情况也非常符合;同种土地利用类型径流中 OCPs 含量的基本趋势为:10~15°耕地>5~10°耕地>0~5°耕地,由此可知,径流中 OCPs 含量随坡度的增加而增加,可能是由于坡度增大径流量也随之增大,降雨冲刷对土壤中有机氯农药的影响较大.对降雨径流中 α -HCH 和 DDE 进行源解析, α -HCH 可能来自早期残留,部分也可能来自大气沉降;而 DDE 可能源之早期施用的 DDT 农药在好氧条件下分解产物.

关键词: 有机氯农药; 降雨径流; 颗粒物; 分布特征; 源解析; 风险评价

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2012)06-1046-08

Distribution characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticides in runoff from typical area of Danjiangkou Reservoir. TAI Chao¹, ZHANG Kun-feng¹, ZHOU Tian-jian², ZHAO Tong-qian^{1*}, XIAO Chun-yan¹, WU Li¹ (1. Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. 321 Geology Team, Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration of Anhui Province, Tongling 244033, China). *China Environmental Science*, 2012,32(6): 1046~1053

Abstract: Five groups of artificial runoff fields were built to collect runoff based on the different types of land-use in the Middle Line Source Area of South-to-North Water Diversion Project area around Danjiangkou Reservoir. The distribution characteristics of organochlorine pesticides (OCPs) in runoff of aqueous phase and particles phase were studied. The contents of 20 USEPA priority OCPs in runoff were determined using GC/MS method. The results showed that α -HCH and DDE were detected in runoff particles, but only α -HCH was detected in soluble phase. The concentrations of OCPs of the particle phase in the collected runoff samples of different land-use types decreased in the order: cultivated land (137.35ng/g) > oak forest (43.74ng/g) > orchard (26.89ng/g), and in aqueous phase was: cultivated land (1.94 ng/L) > oak forest (1.90 ng/L) > orchard (1.19 ng/L). The characteristics of OCPs components show that the arable land and orchards were polluted by human, which is also consistent with the local development. The content of OCPs in the same land-use types decreased in the order: 10~15° > 5~10° > 0~5°. The OCPs concentration increased with the slope in runoff, which is perhaps because the slope had great influences on the generation of the runoff. The source of α -HCH and DDE in the submerged soil and runoff were investigated, which indicated that α -HCH maybe come from the earlier residues and atmospheric deposition. While DDE maybe come from the early application of the pesticide DDT decomposition under aerobic conditions product.

Key words: organochlorine pesticides; runoff; particle phase; distribution characteristics; source analysis; risk evaluation

自 20 世纪中期以来,由于 DDT 和 HCHs 等有机氯农药(OCPs)的大量使用和排放,导致了严重的持久性有机污染物问题.有机氯农药具有毒性强、难降解、易富集的特点,而且部分有机氯农药组分在低剂量长期暴露的条件下还具有内

收稿日期: 2011-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40701160);河南省科技创新人才支持计划(2008HASTIT004);河南省高校青年骨干教师基金(2101GGJS-051)

* 责任作者, 教授, zhaotongqian@126.com

分泌干扰物的性质,它可以通过大气、水体等进行长距离迁移,广泛存在于环境介质中,对生态环境和人类健康构成严重威胁^[1-5].有机氯农药自 1983 年已在我国禁用,但在许多食品中仍有较高的检出率,土壤和水体中的检出率则更高,国内外学者对其在环境(土壤、沉积物及水体等)中的残留、迁移规律以及对生物体的影响等方面做了大量研究^[6-12].20 世纪 90 年代以来,对农药的径流输移研究明显增加^[13-15],但多集中在可溶态上,对颗粒吸附态的研究很少^[16].

南水北调工程是国家优化资源配置及区域经济可持续发展的特大型引水工程,是中国也是世界上最大的水利工程之一,其渠首位于河南省南阳市淅川县的陶岔村.淅川县耕地贫瘠、生态环境较为脆弱,平均土壤侵蚀模数为 $4042.5\text{t}/(\text{km}^2\cdot\text{a})$,水土流失较为严重^[17-18],而造成水土流失主要因素之一就是降雨径流.研究表明,在没有新的 POPs 输入的情况下,作为历史的积累,土壤、沉积物和水体等已经从原来的汇而逐渐成为 POPs 的释放源^[19-22].对淅川地区土壤、河

流以及降雨径流中 PAHs 的研究表明,该地区 PAHs 含量与国内外其他地区相比处于较低水平,但具有较高的检出率^[23-25].本文对淅川研究区域降雨径流中 HCHs 和 DDTs 等有机氯农药的含量进行了监测,并对其分布特征及来源进行了分析,探讨了 HCHs 和 DDTs 等有机氯农药在径流输移过程的规律性,可为南水北调总线水源地环境保护和环境管理措施的制定提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于河南省淅川县,人口 15.6 万人,属北亚热带向暖温带过渡的季风性气候,年平均降水 804.3mm,土壤以黄棕壤为主,水资源丰富,县内有丹江、灌河、淇河、沂河、刁河等 5 大河流.其中降雨径流研究区位于淅川县金河镇蒿坪村境内,在丹江口水库入库支流老鹳河的中游附近,蒿坪河现为老灌河的支流,在丹江口水库蓄水位提高后,蒿坪河将成为距丹江口水库最近的一级支流,具体位置见图 1.

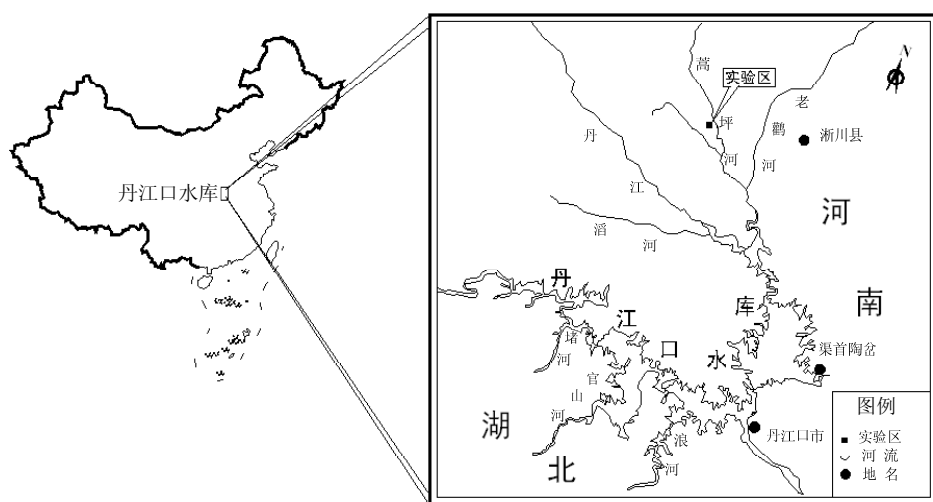


图 1 研究区位置示意

Fig.1 Schematic graph of study area

1.2 样品采集与处理

样品采集: 径流选择该地区典型的 3 种土地利用方式修建径流场(图 2).径流小区和集水池为

砖结构,规格: 径流小区($5\text{m}\times 5\text{m}\times 0.4\text{m}$),集水池($1\text{m}\times 1\text{m}\times 1\text{m}$).3 种类型的土地利用方式分别为耕地、果园和山林.共修建 5 组径流场,其中果园和

山林(>20°)各一组,耕地以 0~5°、5°~10°和 10°~15°共 3 种坡度类型耕地各 1 组,于 2009 年 7 月 10 日和 8 月 3 日采集 2 期共 30 个径流水样.径流水样为每组径流场 3 个平行径流小区混合水样,均用玻璃瓶采集.

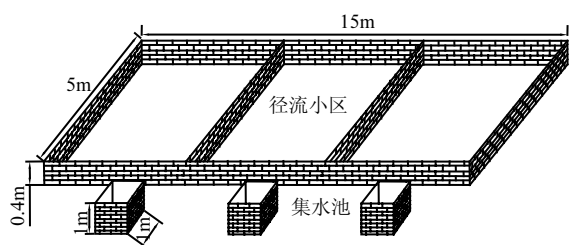


图 2 径流收集装置设施

Fig.2 The diagram of runoff-collection system

样品处理:水样:参照文献[9,24],取 2L 水样于杯式过滤器中经 0.45 μ m 滤膜真空过滤待用.先用 10mL 丙酮活化 SPE 小柱,再用 10mL 纯水平衡.上样 2 L,使水样连续通过,调节真空度控制流速为 15~20mL/min 左右.水样全部抽完后用 5mL 纯水洗涤样品瓶,然后在真空下继续抽气干燥 30min.最后用 5mL 正己烷洗脱 SPE 小柱,收集洗脱液,经无水硫酸钠去水,用高纯氮气吹扫浓缩至近干,用正己烷定容至 0.5mL,进行 GC-MS 分析.

颗粒物:参照文献[26~27],将带有颗粒样品的膜片冷冻干燥并精确称重后,置于索氏提取器中,加入 120mL 二氯甲烷,萃取 48 h.萃取后将提取液置于旋转蒸发器上进行浓缩至 1mL 左右.然后过层析柱(无水硫酸钠、氧化铝和硅镁酸盐各 10g,已活化)分离净化,用 60mL 正己烷淋洗,淋洗液先用旋转蒸发器浓缩,用氮气吹至近干,用正己烷定容至 0.5 mL,进行 GC-MS 分析.

1.3 质量保证与质量控制

参照文献[9, 26~27],用与样品处理相同的提取-净化步骤测试程序空白,在样品分析过程中,每隔 6 个样品增加一个溶剂空白和标准溶液,进行 QA/QC 控制.随机抽取 30%的样品,在样品处理前加入 4,4-二氯联苯作为回收率指示物.以 2000mL 水样计算方法检出下限范围为 0.01~0.1ng/L,回收率在 87%~107%之间,加标回

收率在 74%~92%之间.

1.4 主要仪器与试剂

样品用气相色谱-质谱联用仪(安捷伦, HP-6890,5975MSD),色谱柱为 DB-5 石英毛细管色谱柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m),测定条件为:载气为高纯 He,恒流,流速为 1.0mL/min.初始温度为 80℃,保持 3min,先以 5℃/min 速度升至 100℃,再以 3℃/min 速度升至 300℃,保持 5min 至样品完全流出.进样口为无分流模式,温度为 250℃,吹扫流速:15mL/min,吹扫时间: 0.5min,进样量为 1 μ L.质谱条件为:EI 电子源 70eV,质量范围为 50~500amu,离子源温度 230℃,采用选择离子模式(SIM).

二氯甲烷、正己烷,均为农残级,购自美国 Tedia 公司,有机氯农药标准溶液购自美国 Accustandard 公司,含 20 种有机氯农药,分别是 HCHs(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), DDTs (4,4-DDT,4,4-DDE,4,4-DDD),艾氏剂,狄氏剂,异狄氏剂, α -氯丹, γ -氯丹,硫丹 I,硫丹 II,硫丹硫酸盐,异狄氏剂醛,异狄氏剂酮,七氯,环氧七氯和甲氧 DDT.内标物为十氯联苯,回收率指示物为 4,4-二氯联苯.实验所用试剂未加说明时均为分析纯.试验用水为 Milipore 超纯水.

2 结果与分析

2.1 降雨径流中有机氯农药的分布特征

表 1 为浙川地区不同土地利用类型降雨径流中 OCPs 含量水平统计.由表 1 可以看出,径流颗粒物中有 α -HCH 和 DDE 两种有机氯农药检测出,而水相中仅有 α -HCH 一种有机氯农药检测出.果园径流水相中 α -HCH 含量范围为 1.68~2.12ng/L,平均为 1.90ng/L;山林径流水相中 α -HCH 含量范围为 1.04~1.33ng/L,平均为 1.19 ng/L;0~5°耕地径流中 α -HCH 含量范围为 1.41~1.54ng/L,平均为 1.48ng/L;5~10°耕地径流水相中 α -HCH 含量范围为 1.61~2.24ng/L,平均为 1.93ng/L;10~15°耕地径流水相中 α -HCH 含量范围为 1.72~3.10ng/L,平均为 2.41ng/L.

果园径流颗粒物中 α -HCH 含量范围为 39.02~48.46ng/g,平均为 43.74ng/g,DDE 含量范

围为 21.28~24.03ng/g,平均为 22.66ng/g,总有机氯农药均值为 66.40ng/g;山林径流颗粒物中 α -HCH 含量范围为 23.75~30.02ng/g,平均为 26.89ng/g,DDE 含量范围为 9.99~10.86ng/g,平均为 10.43ng/g,总有机氯农药均值为 37.31ng/g; 0~5°耕地径流颗粒物中 α -HCH 含量范围为 55.82~59.73ng/g,平均为 57.78ng/g,DDE 含量范围为 18.36~20.77ng/g,平均为 19.57ng/g,总有机氯农药均值为 77.34ng/g; 5~10°耕地径流颗粒物中 α -HCH 含量范围为 58.05~95.81ng/g,平均为 76.93ng/g, DDE 含量范围为 35.66~35.86ng/g,平均为 35.76ng/g,总有机氯农药均值为 112.69ng/g; 10~15°耕地径流颗粒物中 α -HCH 含量范围为 128.32~178.94ng/g,平均含量为 153.63ng/g,DDE 含量范围为 60.23~76.57ng/g,平均为 68.40ng/g,总有机氯农药平均为 222.03ng/g.

表 1 降雨径流中 OCPs 检测结果

Table 1 The concent of OCPs in runoff

土地利用 类型	颗粒(ng/g)				水相(ng/L)	
	7 月 10 日		8 月 3 日		α -HCH	
	α -HCH	DDE	α -HCH	DDE	7 月 10 日	8 月 3 日
果园	39.02	21.28	48.46	24.03	2.12	1.68
山林	23.75	9.99	30.02	10.86	1.33	1.04
0~5°耕地	59.73	20.77	55.82	18.36	1.41	1.54
5~10°耕地	95.81	35.66	58.05	35.86	2.24	1.61
10~15°耕地	178.94	76.57	128.32	60.23	3.10	1.72

由表 1 可以看出,耕地、果园和山林 3 种土地利用类型的径流颗粒物中有机氯农药 α -HCH 的含量略高于 DDE,这也说明径流中 OCPs 组成的组成特征和土地利用类型没有明显的相关性.对于同种利用类型土地,坡度对其径流颗粒中 OCPs 组成的组成特征也没有明显的影响.

由图 3 可以看出,径流颗粒物中 OCPs 的相对含量要远大于水相中的含量,且检测出的 OCPs 组分也比水相中多.耕地径流颗粒物中总有机氯的平均含量为 137.35ng/g,径流颗粒物 OCPs 含量最高的是 10~15°耕地,为 178.94ng/g,高于作者对浙川地区农田土壤中检测出有机氯农药(农田土壤采样地点涉及浙川县的 8 个乡镇,共 18 个土壤样品,参照文献 [23],本文引用的为平均含量

76.59ng/g)的 2 倍多,其原因可能是由于有机氯农药主要吸附于表层土壤及一些颗粒物或胶体中,受降雨冲刷得影响,表层土壤中的一些颗粒物或胶体随地表径流入集水池,采集径流水样中的悬浮物主要就是这些土壤表层的颗粒物或胶体.

不同土地利用类型径流颗粒物中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(137.35ng/g)>果园(43.74ng/g)>山林(26.89ng/g),水相中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(1.94ng/L)>果园(1.90ng/L) >山林(1.19ng/L).因此可以认为耕地和果园受到了人为污染,其中耕地较为明显,这与当地实际开发情况也是相符合的.

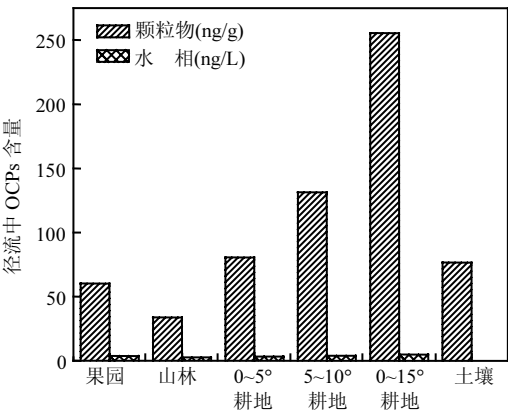


图 3 降雨径流及土壤中 OCPs 含量

Fig.3 The concentration of OCPs in runoff and soil

目前,国内对降雨径流中 OCPs 的研究还比较少,徐国飞等^[28]对 2006 年 5 月~2007 年 11 月期间采集的北京地区雨水中 HCHs 的含量(6.26ng/L)要高于本研究,闫百兴等^[29]对松嫩平原西部农田径流中有机氯农药的研究结果表明,径流水中 HCHs 含量(2.73ng/L)略高于本研究,悬浮物中 HCHs(17.08ng/g)含量和 DDTs 含量(0.11ng/g)低于本研究.与国外雨水中 OCPs 污染水平比较,浙川地区降雨径流中 OCPs 浓度与加拿大(HCHs,1.27ng/L)^[30]处于同一水平,略高于南非(HCHs, 0.286ng/L)^[31]和美国(HCHs,0.001~1.561ng/L)^[32].由此可知,丹江口水库浙川地区 OCPs 尚属于轻度污染.

2.2 同种土地利用类型径流 OCPs 含量、径流

量和耕地坡度之间的关系

由图 4 可以看出,两期降雨径流量随坡度的增加呈明显的上升的趋势;降雨径流水相及颗粒物中 OCPs 含量随坡度的增加也呈明显的上升趋势.同种土地利用类型径流中 OCPs 含量的基本趋势为:10~15°耕地>5~10°耕地>0~5°耕地,由此可知,降雨径流中 OCPs 含量随坡度的增加而增加,主要原因可能是由于坡度增大径流量也随之

增大,对土壤中有机氯农药的影响较大.由此可知同种土地利用类型径流的 OCPs 流失量与坡度的大小密切相关.耕地的降雨径流水相及颗粒物中 OCPs 流失量变化较为剧烈的是 7 月 10 日采集的样品,主要原因可能是由于 7 月 10 日降雨径流量较大,径流水样及颗粒物中 OCPs 含量受径流量影响变化较为明显,由此可知,土壤中 OCPs 流失量与径流量的大小也是密切相关的.

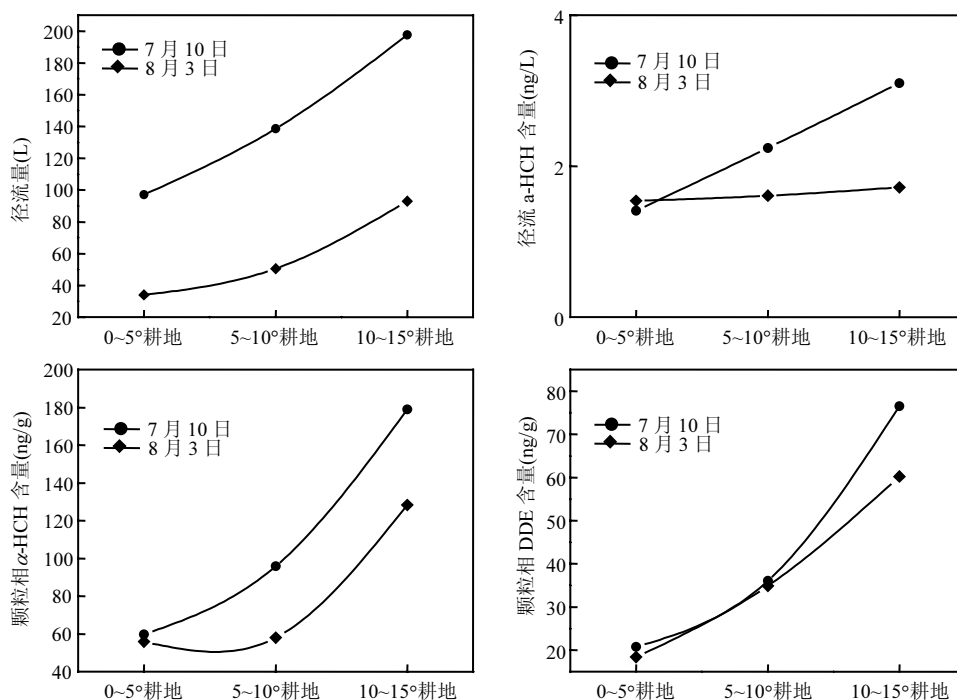


图 4 OCPs 含量和径流量随耕地坡度变化趋势

Fig.4 Variations in total OCPs concentration and runoff with the slope of arable land

2.3 浙川地区降雨径流颗粒物及水相中有机氯农药 α -HCH 和 DDE 的源解析

HCHs 农药作为一种残留于环境中的主要有机氯农药,主要来源于工业纯六氯环己烷(HCH)和作为杀虫剂的林丹.工业品 HCH 中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 和 ϵ -HCH 等异构体分别占总量的 60%~70%、5%~14%、12%~14%、2%~10%和 3 %~5 %^[33-34];而林丹中 γ -HCH 含量达 99% 以上.对于新的工业品 HCH, α/γ 比值在 4.6~5.8 之间;对于林丹, α/γ 比值约为 0, β -HCH 是环境中最稳定和最难降解的

HCH 异构体,其他异构体在环境中长期存在地情况下最终会转型成 β -HCH^[35-36].混合 HCHs 中 α -HCH 与 γ -HCH 比值约为 4~7,大于或小于该数值范围则说明发生了环境变化^[37].浙川地区所有径流样品中均有 α -HCH 检出,而其他 3 种异构体在所有样品中均未检出.作者对浙川地区农田土壤中有有机氯农药的分布特征研究也表明,浙川地区农田土壤中近期没有林丹和工业六氯环己烷的输入,农田土壤中 α -HCH 可能来自早期残留,部分也可能来自大气沉降^[23].因为 α -HCH 相对于其他异构体具有较高的亨利常数与蒸汽

压^[38],因此大气迁移对 α -HCH 来说是一个比较重要的过程,这就可以解释为什么远离污染源的沉积物中也会有较高的 α -HCH 检出^[39],国内外也有研究结果^[40-44]表明,一些地区环境中 α -HCH 也是 HCHs 的主要存在形式。

DDT 在厌氧条件下通过微生物降解还原脱氯转化为 DDD,在好氧条件下则转化为 DDE.如果存在 DDT 持续输入的情况,DDT 在 DDTs 中的相对含量就会保持在较高水平;反之,则根据条件的不同,DDT 的相对含量就会不断降低,而其相应的降解产物的相对含量就会不断升高^[45].降雨径流颗粒中均有 DDE 检出,而未检出 DDT 和 DDD.因此浙川地区农田土壤中 DDE 可能源自早期施用的 DDT 农药在好氧条件下分解产物,这与作者对浙川地区农田土壤中有机氯农药的分布特征研究结果也是相同的。

3 生态风险评价

目前,人们在沉积物污染的生态风险评价方面做了很多工作,但仍未建立起统一的标准^[46]. Long 等^[47-48]通过对北美海岸、河口沉积物的有机污染的研究,确定了 OCPs 的风险低值 ERL 和风险中值 ERM,借此来指示沉积物的风险程度^[47-48].降雨径流中的颗粒物将流入河流或最终汇入丹江口水库而成为底泥或沉积物,因此,本文借助加拿大和美国佛罗里洲的海洋和河口沉积物化学品风险评价标准^[46]以及美国国家环保局(EPA)和美国国家海洋大气局(NOAA)针对底泥和沉积物中 OCPs 污染的含量标准^[47-48]来对浙川地区降雨径流颗粒物中的 OCPs 进行生态风险评价.指标 ERL(风险低值)和 ERM(风险中值)用来指示沉积物的风险程度:若沉积物中污染物含量小于 ERL,则极少产生负面效应(风险几率小于 10%);若沉积物中污染物含量介于两者之间,则偶尔发生负面生态效应(风险几率介于 10%~50%之间);若沉积物中污染物含量大于 ERM,则经常发生负面生态效应(风险几率大于 50%).浙川地区降雨径流颗粒物中 DDE 和 α -HCH 的风险评估结果见表 2。

表 2 浙川地区降雨径流颗粒物中 DDE 和 α -HCH 的风险评价结果

Table 2 The risk evaluation of DDE and α -HCH in runoff of Xichuan area

OCPs 组分	评价标准		本研究(ng/g)	< ERL (%)	ERL~ ERM (%)	> ERM (%)
	(ng/g)					
	ERL	ERM				
DDE	2.2	26	9.99~76.57	0	60	40
α -HCH*	3	12000	23.75~178.94	0	100	0

注: *由于 α -HCH 无单独的 ERL 和 ERM 标准值,评价标准参考 Σ HCHs 标准值

从表 2 可以看出,颗粒物中 α -HCH 含量均处于 ERL 和 ERM 之间,说明浙川地区径流颗粒物偶尔发生负面生态效应;颗粒物中 DDE 含量大于 ERM 的样品有 40%,说明浙川地区径流颗粒物发生负面生态效应的风险机率大于 50%.浙川地区农田土壤中有机氯农药的残留量(76.59ng/g)与国内外其他地区相比还是处于较低水平^[23],但降雨径流颗粒物中有机氯农药的含量高于土壤中残留量的 2 倍左右.与国内其他学者对沉积物^[9,27,49]及土壤^[10,23]中有机氯农药含量的研究相比,土壤降雨径流颗粒物中有机氯农药含量相对较高,这可能是由于有机氯农药的疏水性强,易吸附于胶体颗粒中,受降雨冲刷影响,径流颗粒物中含大量胶体,使降雨径流颗粒物中有机氯农药含量比河流、湖泊沉积物或土壤中的偏高.这些颗粒物将随地表径流汇入丹江口水库,是潜在的有机污染物的释放源,对丹江口水库的水质可能造成潜在的负面影响。

4 结论

4.1 研究表明,降雨径流颗粒物中有 DDE 和 α -HCH 两种有机氯农药组分检出,而水相中仅 α -HCH 一种组分检出.不同土地利用类型径流颗粒中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(137.35ng/g)>果园(43.74ng/g)>山林(26.89ng/g);水相中 OCPs 含量的基本趋势为:耕地(1.94 ng/L)>果园(1.90ng/L)>山林(1.19ng/L),因此可以认为耕地和果园受到了人为污染,其中耕地较为明显,这与当地实际开发情况也是相符合的。

4.2 同种土地利用类型径流中 OCPs 含量的基本趋势为:10~15°耕地>5~10°耕地>0~5°耕地,由此可知,径流中 OCPs 含量随坡度的增加而增加,主要原因可能是由于坡度增大径流量也随之增大,对土壤中有机氯农药的影响较大.由此可知同种土地利用类型径流的 OCPs 流失量与坡度的大小密切相关.

4.3 对淹没区农田土壤和径流中 α -HCH 和 DDE 进行源解析, α -HCH 可能来自早期残留,部分也可能来自大气沉降;而 DDE 可能源之早期施用的 DDT 农药在好氧条件下分解产物.

4.4 生态风险评价表明,浙川地区降雨径流颗粒物偶尔会发生生态负面效应,但颗粒物汇入丹江口水库后成为潜在的有机氯农药释放源,对丹江口水库的水质可能造成负面的影响.

参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals [J]. *Sci. Total Environ.*, 1995,160/161:211-32.
- [2] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996,30:390A-6A.
- [3] 张家泉,祁士华,谭凌智,等.福建武夷山北段土壤中有机氯农药的残留及空间分布 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(4):662-667
- [4] Ryoo K S, Ko S O, Hong Y P, et al. Levels of PCDDs and PCDFs in Korean river sediments and their detection by biomarkers [J]. *Chemosphere*, 2005,61:323-331.
- [5] Klánová J, Matykievichová N, Máčka Z, et al. Petr Klán Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica [J]. *Environmental Pollution*, 2008,152: 416-423.
- [6] Pandit G G, Sahu S K, Sadasivan S. Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India [J]. *Environ Monit*, 2002,4:431-434.
- [7] Leong K H, Tan B, Mustafa A M. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Senarayan River, Malaysia between 2002 and 2003 [J]. *Chemosphere*, 2007,66:1153-1159.
- [8] Chrysikou L, Gemenetis P, Kouras A, et al. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece [J]. *Environment International*, 2008, 34:210-225.
- [9] 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.
- [10] 史双昕,任立军,齐丽,等.苏州、无锡和南通城市地表灰尘中的有机氯农药 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(9):1533-1540.
- [11] 王英辉,薛瑞,李杰,等.漓江桂林市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.
- [12] 胡雄星,夏德祥,韩中豪,等.苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布和归宿 [J]. *中国环境科学*, 2005,25(1):124-128.
- [13] Ahuja L R. Modeling soluble chemical transfer to runoff with impact as a diffusion process [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54:312-321.
- [14] Ng H Y F, Clegg S B. Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watersheds: the importance of runoff components [J]. *Sci. Total Environ.*, 1997,193:215-228.
- [15] Huber A, Bach M, Freck H G. Modeling pesticide losses with surface runoff in Germany [J]. *Sci. Total Environ.*, 1998,223: 177-191.
- [16] Wei D B, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticide POPs in China: Past, present and future [J]. *Environment International*, 2007,33(7):894-902.
- [17] 刘占朝.南水北调(中线)河南浙川水源区植被建设模式 [J]. *水土保持学报*, 2006,16(5):102-104.
- [18] 刘宁.南水北调中线一期工程丹江口大坝加高方案的论证与决策 [J]. *水利学报*, 2006,38(8):899-905.
- [19] Mackay A, Gschwend A. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35:1320-1328.
- [20] Garcoa-Junco M, Gomez-lahoz C, Niqui-Arroyo J. Bio surfactant and biodegradation enhanced partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from nonaqueous-phase liquids [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003,37:2988-2996.
- [21] 安太成,陈嘉鑫,傅家谟,等.珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策 [J]. *生态环境*, 2005,14:981-986.
- [22] 张祖麟,洪华生,陈伟琪,等.闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量 [J]. *环境科学*, 2003, 24:117-120.
- [23] 邵超,周天健,赵同谦,等.丹江口水库浙川淹没区农田土壤中有机氯农药的分布特征及生态风险研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2010,29(4):680-685.
- [24] 周天健,邵超,赵同谦,等.丹江口库区蒿坪河水体中多环芳烃污染健康风险评估研究[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2009,28(6):801-806.
- [25] 邵超,张坤峰,周天健,等.南水北调中线源头区降雨径流中多环芳烃分布特征 [J]. *环境科学*, 2011,32(7):1932-1939.
- [26] 秦延文,张雷,郑丙辉,等.渤海湾主要入海河流入海口沉积物有机氯农药污染特征及其来源分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2010,29(10):1900-1906.
- [27] 麦碧娴,林峥,张干,等.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*, 2000,20(2):192-197.

- [28] 徐国飞, 马玲玲, 徐殿斗, 等. 北京地区雨水中溶解态有机氯农药的特征及源解析 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(11): 1153-1157.
- [29] 闫百兴, 汤洁, 何岩. 松嫩平原西部农田径流中有机氯农药的分布特征 [J]. 环境科学, 2003, 24(2): 82-86.
- [30] Ping S, Sean B, Pierrette B, et al. Temporal and spatial trends of organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation [J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(7): 2135-2141.
- [31] Karlsson H, Muir D C G, Teixeira C F, et al. Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(21): 4490-4495.
- [32] June-Soo P, Terry L W, Stephen S. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas [J]. Atmos. Environ., 2001, 35: 3315-3324.
- [33] 张泉, 楚蕾, 曹军. 天津郊区土壤与作物中有机氯农药残留现状与来源初析 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2346-2350.
- [34] Xiao H, Li N Q, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical chemical property data for α -, β -, and γ -Hexachlorocyclohexane [J]. J. Chem. Eng. Data., 2004, 49: 173-185.
- [35] Rekha P N, Ambujam N K, Krishnani K K, et al. Groundwater quality in paper mill effluent irrigated area with special reference to organochlorine residues and heavy metals [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2004, 72: 312-318.
- [36] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六和滴滴涕的残留量研究 II. 空间分布及垂直分布特征 [J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 916-922.
- [37] Kristine L W, Elin M U, Ronald A H. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 2197-2207.
- [38] Suntio L R, Shiu W Y, Mackay D, et al. Critical review of Henry' constant for pesticides [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1988, 103: 1-59.
- [39] Villeneuve J P, Cattini C, Mee L D. Persistent organochlorine residues in sediments from the Black sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44: 122-133.
- [40] 岳永德, 花日茂, 朱历珍, 等. 安徽农田有机氯农药污染现状 [J]. 安徽农学院学报, 1990, 17(3): 194-197.
- [41] 窦薇, 赵忠宪. 白洋淀水生食物链 BHC、DDT 生物浓缩分析 [J]. 环境科学, 1997, 5(18): 41-43.
- [42] 汪光, 吕永龙, 史雅娟, 等. 北京东南化工区土壤有机氯农药污染特征和分布规律 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 91-96.
- [43] Nayak A K, Raha R, Das A K. Organochlorine pesticide residues in middle stream of the Ganga river, India [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1995, 54: 68-75.
- [44] Dennis J G, Willam D G. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow [J]. Environ. Sci. Technol. 1989, 23(5): 560-564.
- [45] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布 [J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1332-1337.
- [46] McCauley D J, DeGrave G M, Linton T K. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs [J]. Environmental Sciences and Policy, 2000, 3: 133-144.
- [47] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [48] Long E D, Field L J, Macdonald D D. Predicting toxicity marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environ. Toxicol. Chem., 1998, 17(4): 714-727.
- [49] 张颖, 摆亚军, 徐福留, 等. 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, 2006, 26(4): 626-631.

作者简介: 郜超(1978-), 男, 河南南阳人, 副教授, 博士, 主要从事持久性有机污染物的分析与降解研究。