

文章编号: 1674-2869(2019)03-0219-07

官厅水库流域水体中硫丹的分布特征及风险评价

谢新末¹, 胡立嵩^{*1}, 张彩香², 廖小平¹, 南超², 汤蜜², 刘奕¹

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘要: 本研究选取官厅水库上游的汇入河流为采样区, 于2017年7月沿河水流方向分别采集9个地表水和9个表层沉积物, 同时利用气相色谱仪(GC-ECD)检测了样品中硫丹含量, 分析了研究区地表水和沉积物中硫丹的分布特征及可能来源, 并进行对应的风险评价。结果表明, 总硫丹(α -硫丹+ β -硫丹+硫丹硫酸酯)在地表水中的残留范围为3.88~204.79 ng/L, 均值为58.34 ng/L; 在沉积物中的残留范围为0.15~3.70 ng/g, 均值为1.12 ng/g。来源分析表明, 水体中残留的硫丹主要来源于历史使用; 人类活动(包括水库建设等)对水体中硫丹的分布特征产生一定程度影响。风险评价结果表明, 硫丹对研究区成人与儿童的非致癌风险指数均低于1, 对当地居民危害较小。本次调查研究对官厅水库流域有机氯农药的分布情况及生态环境建设都具有重要的理论和现实意义。

关键词: 硫丹; 地表水; 沉积物; 分布特征; 风险评价

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.003

Distribution and Ecological Risk Assessment of Endosulfans in Water Body of Guanting Reservoir Area

XIE Xinmo¹, HU Lisong^{*1}, ZHANG Caixiang², LIAO Xiaoping¹, NAN Chao², TANG Mi², LIU Yi¹

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. State Key Laboratory of Biology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Nine surface water samples and nine surface sediment samples were collected in July, 2017 from the inflow rivers (Yang River, Longyang River, Sanggan River and Yonding River) located in the upstream area of the Guanting reservoir. The residual endosulfans in samples were determined using gas chromatography with ⁶³Ni electron capture detector (GC-ECD). The distribution characteristics and source apportionment of the endosulfans in the study area were evaluated. Subsequently, its ecological risk assessment was carried out. The results show that the total concentrations of the endosulfans (α -endosulfan + β -endosulfan + endosulfan-sulfate) in the surface waters and sediments range from 3.882 ng/L to 204.791 ng/L with an average of 58.341 ng/L and from 0.145 ng/g to 3.696 ng/g with an average of 1.121 ng/g, respectively. The results of the source apportionment confirmed that the endosulfans in the water body mainly came from the historical use. Besides, the content of the endosulfans in Yang River was also affected by the human activities including dam construction. The results of the risk assessment indicate that the values of the non-cancer risk for adults and children are less than 1 in this area. Thus it is less harmful to the local residents. This investigation provides an important theoretical and realistic guide for the ecological environment construction in the Guanting Reservoir area.

Keywords: endosulfan; surface water; sediment; distribution characteristics; risk assessment

收稿日期: 2019-03-18

基金项目: 河北省官厅水库、密云水库上游流域土壤污染状况调查与评价项目(4540401YSNIDRK)

作者简介: 谢新末, 硕士研究生。E-mail: 1015332156@qq.com

*通讯作者: 胡立嵩, 博士, 教授, 硕士研究生导师。E-mail: 289234646@qq.com

引文格式: 谢新末, 胡立嵩, 张彩香, 等. 官厅水库流域水体中硫丹的分布特征及风险评价[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3): 219-225, 231.

硫丹作为一种典型的广谱型有机氯农药,过去30年来在农业生产中被广泛应用^[1]。通常工业生产的硫丹中 α -硫丹和 β -硫丹所占的比例约为7:3^[2],其中 α -硫丹的半衰期为35~67 d, β -硫丹的半衰期为104~265 d^[3],鉴于其在环境中较长的半衰期,硫丹被归类为持久性有机污染物(POPs)^[4]。在沉积物与土壤中,不同异构体硫丹降解转化后的主要形式为硫丹硫酸盐^[5-6]。在农业应用过程中,施用的硫丹仅1%~2%(质量分数)被作用于防治对象,大部分散落在周边^[7],后随雨水冲刷、淋溶以及地表径流等作用而被转运至土壤和水体中^[8],进而通过“土壤-水-人体”或“土壤-植物-人体”等途径进入人体,最终对人体健康产生一定程度影响^[9]。

官厅水库流域地处我国北方,该区域具有的干旱与半干旱的特征导致土壤水土流失现象较为严重^[10],且河流上游修筑的大量水利工程导致河流及其水库水环境容量不断减少,流域水环境不断恶化,例如富营养化等^[11-12]。早在2008年,万译文等^[13]研究发现官厅水库沉积物中硫丹仍然普遍存在,其中永定河与官厅水库大坝处沉积物中 α -硫丹与 β -硫丹的含量分别为0.06与0.38 ng/g,水库中残留的农药主要源自于上游河水的汇入^[14]。此外,柳丽平等^[15]通过研究也发现了官厅水库水体中 α -硫丹与 β -硫丹的含量分别达到8.05与6.17 ng/L。同时,杨喆等^[12]还发现在上游农业生产活动中,农业用水量较大,但利用效率低,且农药可以通过地表径流、渗漏或挥发形成面源污染^[16]。但关于官厅水库上游汇入的河流水体中硫丹的残留水平以

及可能来源都还没有得到较为清晰的认识。

因此,本研究以官厅水库上游河流水体为研究对象,全面调查分析了研究区内河流地表水和沉积物中硫丹含量的分布特征,对其来源进行了合理有效的解析,并进行了对应的风险评价,以期对官厅水库流域水环境中残留的硫丹含量水平有较为具体的认识,进而为该区域生态环境建设提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

根据洋河水流流向特征,于2017年7月上旬在研究区内共采集9个河流地表水和9个河流表层沉积物,采样点的地理分布情况如图1所示。

本研究中样品的采集依据《水质采样方案设计技术规定》(HJ495-2009),其具体采样步骤如下:利用不锈钢桶在河流中心处采集4 L地表水装于用重铬酸钾和浓硫酸处理并用去离子水洗净的棕色玻璃瓶内,加入少量浓硝酸抑制微生物活动,不留空隙后用Parafilm膜密封保存;另外,利用空心玻璃管采集河道沉积物,并用铝箔纸包裹后装入聚乙烯自封袋内密封保存。随后,将采集的所有样品立即运回实验室,于冰箱中-4℃保存,并于一周内处理和分析。

1.2 样品测试

1.2.1 硫丹 1) 主要试剂

有机氯农药标准物质购自于Dr公司 Pesticide-Mix, 包括 α -HCH、HCB、 β -HCH、 γ -HCH、

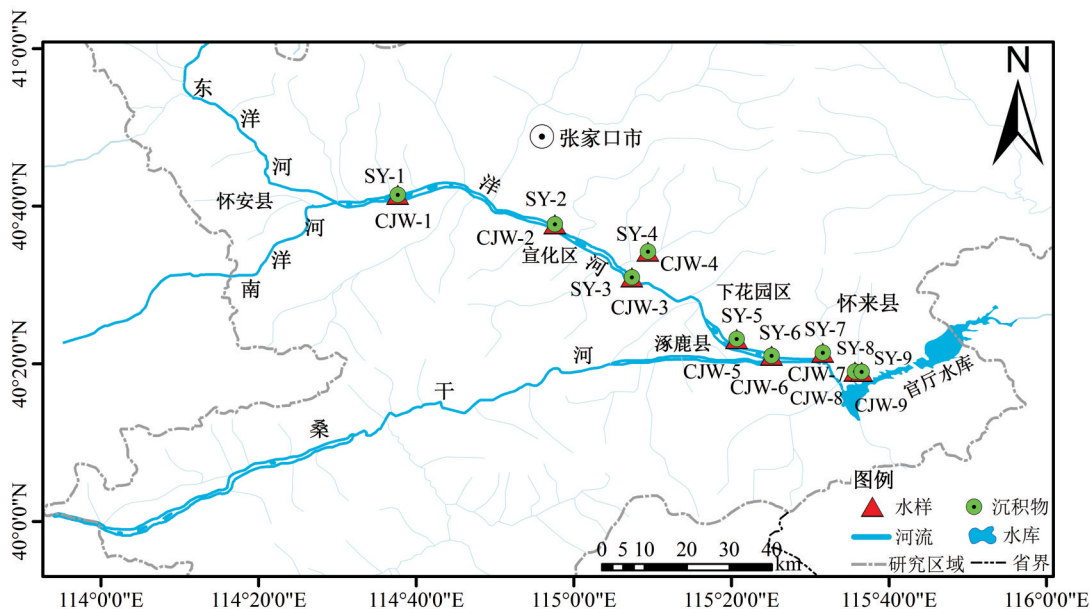


图1 研究区采样点位示意图

Fig. 1 Distribution of samples in study area

δ-HCH、Chlorothal、Heptachlor、Aldrin、Heptachlor-epoxide、oxy-chlordan、Trans-chlordan、o,p'-DDE、α-endosulfan、Cis-chlordan、p,p'-DDE、Dieldrin、o,p'-DDD、Endrin、β-endosulfan、p,p'-DDD、o,p'-DDT、Endosufan-sulfate、p,p'-DDT;回收率指示剂为2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCB209);硅胶(青岛海洋化工厂分厂,分析纯);氧化铝(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);无水硫酸钠(天津市福晨化学试剂厂,分析纯);氮气(武钢氧气气瓶检验厂,99.999%);二氯甲烷、正己烷、丙酮(美国TEDIA公司,农残级)。

2) 预处理

液体样品:参考美国环境保护局水样预处理方法(USEPA3510C),首先通过量筒准确量取500 mL地表水于1 L分液漏斗内,利用微量针向分液漏斗中分别加入一定量的回收率指示剂[四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCB209)],随即再加入30 mL二氯甲烷试剂并混合振荡5 min,完成后用圆底烧瓶收集萃取液,该过程重复3遍,完成后加入数片洗净的铜片和无水硫酸钠分别用于脱硫和去除水分;收集的萃取液减压浓缩至5 mL,随后转移至体积比为2:1的硅胶/氧化铝玻璃层析柱内净化(硅胶和氧化铝已事先用正己烷活化),并用30 mL二氯甲烷与正己烷的混合液(体积比为2:3)的洗脱液淋洗净化柱;收集的淋洗液再次减压浓缩至0.5 mL,随后加入3 mL正己烷替换浓缩至0.5 mL;利用滴管将浓缩液转移至2 mL棕色细胞瓶内,并用柔和氮气(99.999%)浓缩至0.5 mL左右,微量针加入20 ng五氯硝基苯内标物,放置于-20℃冰箱冷冻保存待测。

固体样品:参考美国环境保护局土壤样品中有机氯农药的预处理方法。首先,将沉积物样品放置室内2~3 d直至风干,去除样品中大的石块和植物根系,研磨后过孔径0.147 mm分子筛。准确称取10 g处理好的土壤样品于用二氯甲烷抽提过的滤纸筒内,并加入1 g左右高温烘烤过的无水硫酸钠以及20 ng回收率指示剂[四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCB 209)],随后加入150 mL的二氯甲烷抽提24 h,保证每小时循环抽提1次,抽提完后萃取液的后续处理步骤与液体样品处理方法一致。

3) 测试方法

分析测试方法参考美国EPA8080A,实行三级质量保证与质量控制,即回收率指示剂、空白样品

和平行样品控制样品质量。利用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD,美国Agilent7890)检测样品中23种有机氯农药(OCPs),其中色谱柱为DB-5石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气(99.999%),待测样品以不分流的方式进样2 μL,进样口温度维持在290℃,且检测器温度为300℃,升温程度为:100℃保持1 min,以4℃·min⁻¹升温至200℃,2℃·min⁻¹升温至230℃,再以8℃·min⁻¹升温至280℃,保持15 min,总分析时间为53.3 min。依据3倍的信噪比(S/N),该分析方法最低检测限范围为0.001~0.005 ng·g⁻¹,样品中四氯间二甲苯和十氯联苯的回收率范围分别为67%~102%和65%~112%。

1.2.2 各种化学指标 包括pH、总有机碳(total organic carbon, TOC)、阴阳离子和重金属等化学指标均在河北省保定地矿实验中心完成。测试前,利用0.22 μm亲水性PTFE过滤器(安谱, CNW)过滤的过滤液装入用去离子水洗净的聚乙烯塑料瓶内;风干后的土壤样品研磨过孔径0.147 mm分子筛,称取一定量的样品装入密实袋内。

1.3 河水与沉积物间硫丹的交换通量

本研究参考元学奎等^[17]和Martinez等^[18]对水体中有机氯农药和多氯联苯类物质的迁移规律,硫丹在河水-沉积物间的交换通量采用下式进行估算:

$$F_{is/w} = K_{fi} \times (C_{ipw} - C_{iw})$$

式中: $F_{is/w}$ 为物质*i*的河水与沉积物间净交换通量($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); K_{fi} 为物质*i*的河水与沉积物之间的质量传输系数(m/d); C_{ipw} 为物质*i*在间隙水中的质量浓度(ng/m^3); C_{iw} 为物质*i*在河水中质量浓度(ng/m^3)。其各参数的推算公式见表1。

1.4 硫丹在水体中风险评价

由于美国环保局与加拿大卫生部都认为硫丹不具有致癌性,因此关于其风险评价的讨论重点是其非致癌的风险评价。通过剂量-效应关系并同时使用参考剂量(*RfD*)方法共同用于风险评价。

$$\text{硫丹的非致癌风险指数定义: } HI = \frac{CDI}{RfD}$$

式中:*RfD*为污染物质参考剂量;其中α-硫丹的*RfD*为 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;β-硫丹的*RfD*为 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; *CDI*的推算过程见表2。美国环境保护局定义非致癌风险比值超过1时对人体有害^[19]。

表 1 交换通量的推算公式
Tab. 1 Calculation formulae of exchange flux

公式	参数
$K_{\text{fi}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{z}{D_b \times K_{\text{oc}} \times f_{\text{oc}} \times \rho}}$	β 为底栖的边界层系数(0.518 m/d, $R^2=0.99$); z 为扰动深度(0.1 m) ^[20] ; D_b 为生物的扩散系数(9.56×10^{-7} m ² /d) ^[20] ; K_{oc} 为有机碳的分配系数(L/kg); f_{oc} 为有机碳实测值(kg/kg); ρ 取官厅水库中沉积物的密度 ^[21] , 计算可得其干密度为 1.47 kg/L。
$C_{\text{ipw}} = \frac{C_s}{K_d} \times 10^6$	C_s 为硫丹在沉积物中的含量; K_d 为河水与沉积物之间的分配系数(L/kg)。
$K_d = K_{\text{oc}} \times f_{\text{oc}}$	—
$\log K_{\text{oc}} = a \times \log K_{\text{ow}} + b$	a 和 b 参考 Nguyen 等 ^[22] 研究, 取 $a=0.94$, $b=-0.43$, $R^2=0.98$ 。 α -硫丹, β -硫丹, 硫丹硫酸盐的 $\log K_{\text{ow}}$ 由于没有查到, 取 α -硫丹(3.13), β -硫丹(3.13), 硫丹硫酸盐为(3.66) ^[23] 。

表 2 CDI 推算相关公式^[19]
Tab. 2 Calculation formulae of CDI^[19]

接触方式	公式	参数
饮用河水	$CDI = \frac{C_w \times IR_w \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$	CDI 为人体日均暴露量; C_w 为水体污染物的浓度(mg/L); IR_w 为水中提取速率(成人: 2.2 L/d; 儿童: 0.74 L/d); ABS 为胃肠吸收系数, 取 0.1; EF 为暴露频率(365 d/a); ED 为暴露期(30 a); BW 为人体平均体重(成人: 61.5 kg; 儿童: 15 kg); AT 为暴露时间(10 950 d)。
皮肤接触河水	$CDI = \frac{I \times SA \times EF \times FE \times ED}{BW \times AT \times f}$ $I = 2 \times 10^{-3} \times k \times C_w \times \sqrt{\frac{6 \times \tau \times TE}{\pi}}$	I 为每次洗澡时皮肤对污染物的吸附量, (mg/cm ²); SA 为皮肤与污染介质接触的表面积(成人: 0.53 m ² ; 儿童: 0.265 m ²); FE 为洗澡的频率, 取(0.3 次/d); f 为肠道吸收的比率(量纲为 1); k 为皮肤吸附的数值, (0.001 cm/h); τ 为延滞时间, 1 h; TE 为洗澡的时间, 0.4 h;
皮肤接触沉积物	$CDI = \frac{C_s \times Fadh \times SA \times ABS \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$	C_s 为污染物在沉积物中的浓度; $Fadh$ 为沉积物对污染物的黏附系数(取 1 mg·cm ⁻² ·d ⁻¹); CF 为单位的转化系数(取 10 ⁻⁶ kg/mg); EF 为暴露频率(取 365 d/a)。

2 结果与讨论

2.1 地表水和沉积物中硫丹的含量

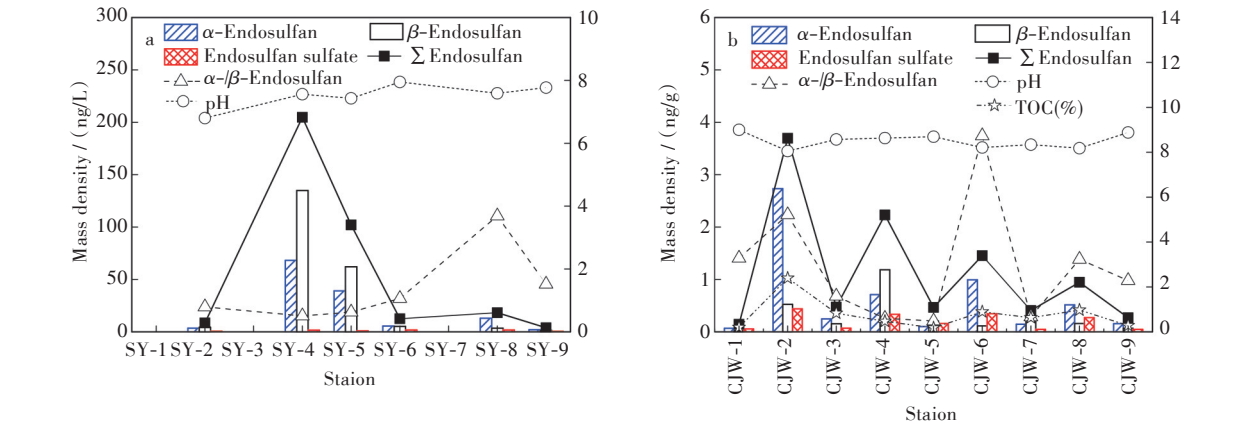
图 2 为研究区地表水与沉积物中硫丹的含量分布特征。如图 2 所示, 所有采样点中硫丹均被检出, 表明研究区水体环境中硫丹普遍存在, 其中, 地表水和沉积物中 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸盐、总硫丹的含量范围(平均值)分别为 2.00~68.28 (21.88), 1.32~134.86 (35.23), 0.57~1.82 (1.23), 3.88~204.79 (58.34) ng/L 和 0.07~2.73 (0.63), 0.02~1.19 (0.29), 0.05~0.44 (0.20), 0.15~3.70 (1.12) ng/g。由表 3 可知, 研究区地表水中硫丹含量普遍高于广州珠江、安徽巢湖以及官厅水库; 沉积物中硫丹含量普遍高于太湖梅梁湾、桂林漓江以及官厅水库, 该对比结果表明, 相比于国内其他地区, 本研究区水体中硫丹的含量相对较高。

通过对比发现, 研究区不同河流水体中硫丹含量的差异性较大。如图 2(a) 所示, 龙洋河(SY-4)中硫丹含量最大, 通过实地考察, 发现龙洋

河两岸农业灌溉系统较为发达, 主要以漫灌形式进行, 进入到农田系统中的有机氯农药可以通过地表径流的方式随水流迁移至龙洋河内。如图 2(b) 所示, 位于张家口市郊洋河中游(CJW-2)沉积物中的硫丹含量最高, 达到 3.696 ng/g, 该现象可能是由于采样点上下游附近存在多道间隔的拦水坝, 进而降低了水体流动性, 从而导致憎水性的硫丹通过疏水分配作用在沉积物内累积; 此外, 该采样点沉积物中 TOC 含量也相对较高, 更加有利于上述过程的出现^[24]。

2.2 硫丹来源分析

2.2.1 组成分析 在实际环境中, 相对于 β -硫丹, α -硫丹更容易被降解, 因此, α -硫丹与 β -硫丹含量的比值小于 2.33 时, 可以判定其来源为早期的历史使用^[25]。从图 2(a) 中可以看出, 研究区中 83.3% 的地表水中 α - β -硫丹的比值小于 2.33, 表明地表水中的硫丹主要源自于早期的历史使用所致; 然而, 在永定河(CJW-8)处, 地表水与沉积物中其比值均大于 2.33, 这表明在永定河附近存在新使用



注:1) Σ Endosulfan= α -Endosulfan+ β -Endosulfan+Endosulfan sulfate;2)由于实验室样品污染,故SY-1,SY-3,SY-7没有列出

图2 研究区水体中硫丹含量的分布:(a)地表水,(b)沉积物

Fig. 2 Distribution of concentrations of endosulfans in study area:(a)surface water,(b)sediments

表3 与国内其他地区水体中硫丹含量对比*

Tab. 3 Comparison of endosulfan content in water in some areas of China*

地区	地表水			地区	沉积物		
	α -硫丹	β -硫丹	硫丹硫酸盐		α -硫丹	β -硫丹	硫丹硫酸盐
珠江,广州 ^[26]	0.07–8.42 (2.24)	0.03–25.00 (3.38)	0.00–2.43 (0.86)	太湖梅梁湾 ^[27]	N.D.–0.07 (0.03)	N.A.	N.D.–0.05 (0.02)
通惠河,北京 ^[28]	N.D.–153.80 (13.75)	N.D.–445.90 (67.02)	(N.D.)	漓江,桂林 ^[29]	N.D.–1.42 (0.18)	N.D.–0.16 (0.04)	N.A.
巢湖,安徽 ^[30]	N.D.–N.D.	N.D.–N.D.	N.A.	巢湖,安徽 ^[30]	N.D.–6.13 (2.21)	N.D.–0.82 (0.68)	N.A.
官厅水库 ^[14]	N.D.–2.16 (1.08)	N.D.–29.60 (9.72)	N.D.–0.75 (0.42)	官厅水库 ^[13]	N.D.–0.06 (0.02)	N.D.–0.38 (0.14)	N.A.
本研究区	2.00–68.28 (21.88)	1.32–134.86 (35.23)	0.57–1.82 (1.23)	本研究区	0.07–2.73 (0.63)	0.02–1.19 (0.29)	0.05–0.44 (0.20)

注:*()中值为平均值;N.A.表示无数据;N.D.表示未检出;地表水:ng/L;沉积物:ng/g

的硫丹输入。此外,大部分沉积物中 α/β -硫丹也小于2.33,表明沉积物中残留的硫丹也主要来自于早期的历史使用。

2.2.2 净交换通量分析 图3为研究区内硫丹在河水与沉积物间的净交换通量值分布图。从图中可以看出, α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸盐的净交换通量值均大于0,即硫丹在水体中的交换方向为沉积物到河水,该结果表明研究区河水中存在的硫丹可能是由河流沉积物释放所致。其中, α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸盐的净交换通量顺序为 α -硫丹> β -硫丹>硫丹硫酸盐,表明相对于 β -硫丹,转移至沉积物中的 α -硫丹更容易再次释放至河水中,这与朱恒研究的关于 α -硫丹在土壤介质中的解吸附行为结果一致^[9]。此外,沿河水水流流动方向,其交换通量值也随之下降。在洋河中游(SY-2/CJW-2)处,河水与沉积物间硫丹的净交换通量值最高,这与该河段建设的多级拦水坝有关,截留的沉积物提高了底泥对河水中硫丹的吸附能力,使得底泥

成为河水中硫丹的“储库”^[31],后通过沉积物向河水中释放硫丹。

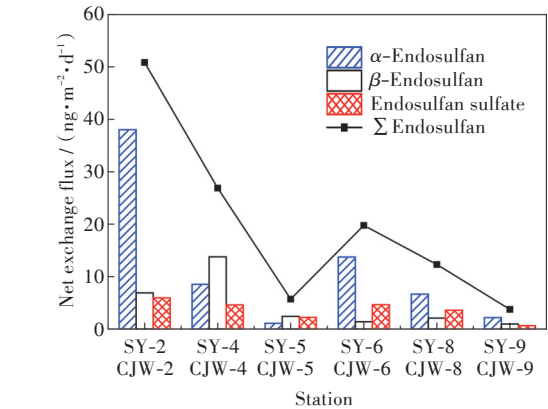


图3 硫丹在河水与沉积物间净交换通量

Fig. 3 Net exchange flux endosulfans between river water and sediments

2.2.3 相关性分析 表4为水体中硫丹与其对应的其它主要化学指标(包括TOC、重金属、阴阳离子等)的相关性。从表4中可以看出,沉积物中硫

表 4 地表水与沉积物中硫丹与主要化学指标的相关性^a

Tab. 4 Correlation between endosulfans and main chemical indexes in surface water and sediments^a

主要化学 指标	地表水				沉积物			
	α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸盐	总硫丹	α-硫丹	β-硫丹	硫丹硫酸盐	总硫丹
α-硫丹	1.000	—	—	—	1.000	—	—	—
β-硫丹	0.987**	1.000	—	—	0.359	1.000	—	—
硫丹硫酸盐	0.307	0.248	1.000	—	0.826**	0.536	1.000	—
总硫丹	0.994**	0.998**	0.275	1.000	0.944**	0.640	0.897**	1.000
pH	0.018	0.001	0.516	0.011	-0.675*	-0.130	-0.691*	-0.622
TOC	0.449	0.348	-0.970	0.377	0.932**	0.185	0.691*	0.824**
SO ₄ ²⁻	0.787	0.723	0.284	0.747	0.609	-0.104	0.600	0.491
NH ₄ ⁺	0.764	0.826*	0.250	0.808	0.144	-0.060	-0.068	0.079
NO ₃ ⁻	-0.378	-0.382	0.608	-0.376	0.949**	0.130	0.692*	0.819**
PO ₄ ³⁻	-0.335	-0.300	-0.334	-0.314	0.950**	0.302	0.654	0.868**
S	/	/	/	/	0.904**	0.149	0.690*	0.793*
Cd	/	/	/	/	-0.165	-0.166	-0.370	-0.221
Fe	-0.849	-0.890	0.140	-0.877	-0.173	-0.361	-0.388	-0.290
K	0.758	0.771	0.297	0.770	-0.203	0.472	0.097	0.013
Mn	-0.181	-0.302	0.444	-0.259	0.167	-0.346	-0.091	0.000
P	0.648	0.672	0.029	0.665	0.898**	0.174	0.541	0.775*
Cu	0.725	0.674	0.444	0.695	-0.074	-0.238	-0.305	-0.169
Pb	0.775	0.853	0.242	0.830	-0.183	-0.164	-0.339	-0.226
Hg	/	/	/	/	0.872**	0.180	0.498	0.753*
N	/	/	/	/	0.971**	0.233	0.742*	0.873**
Br	0.909*	0.902*	0.338	0.907*	*	*	*	*
Si	-0.353	-0.294	-0.373	-0.316	*	*	*	*
F	-0.648	0.672	0.029	0.665	*	*	*	*

注:^a相关性在 0.05 上显著;**相关性在 0.01 上显著;总硫丹=α-硫丹+β-硫丹+硫丹硫酸盐;/表示物质没有被检测出,*表示没有检测该物质

丹含量与 TOC 含量呈现显著的正相关性($R^2=0.824,p=0.01$),表明研究区水体沉积物中 TOC 含量对沉积物中硫丹含量的分布特征具有重要影响;另外,农田系统中的 N、P 营养元素的含量也与硫丹含量之间存在明显的相关性,证实农业生产活动对区域内水体沉积物中硫丹的分布特征具有重要影响。而地表水中硫丹的含量与所测试的对应的化学指标间并没有呈现出明显的相关性,表明研究区地表水中硫丹的含量受多种环境因素影响。

2.3 风险评价

表 5 为研究区河水和沉积物中硫丹各作用途径非致癌风险指数。由表 5 可知,硫丹对成人与儿童的非致癌风险指数均小于 1,该评价结果表明,研究区内水体中残留的硫丹对当地人危害较小。在 3 种接触方式中,硫丹非致癌风险指数大小顺序依次为:饮用河水>皮肤接触沉积物>皮肤接触河水,因此,为降低硫丹对当地人的危害,应尽量减少直接饮用研究区内河水。

表 5 官厅水库流域中硫丹各作用途径非致癌风险指数

Tab. 5 Non carcinogenic risk indexes for each affecting path of endosulfans in Guanting Reservoir area

HI	成人			儿童		
	饮用河水	皮肤接触河水	皮肤接触沉积物	饮用河水	皮肤接触河水	皮肤接触沉积物
(α-硫丹)	1.30×10 ⁻⁵	1.65×10 ⁻¹⁰	9.04×10 ⁻¹⁰	1.80×10 ⁻⁵	3.38×10 ⁻¹⁰	1.85×10 ⁻⁹
(β-硫丹)	2.10×10 ⁻⁵	2.65×10 ⁻¹⁰	4.23×10 ⁻¹⁰	2.90×10 ⁻⁵	5.44×10 ⁻¹⁰	8.67×10 ⁻¹⁰

3 结 语

1)官厅水库流域地表水与沉积物中硫丹普遍存在;总硫丹(α -硫丹+ β -硫丹+硫丹硫酸盐)在地表水中的残留范围为3.88~204.79 ng/L,均值为58.34 ng/L;在沉积物中的残留范围为0.15~3.70 ng/g,均值为1.12 ng/g。

2)研究区水体中硫丹主要源自于早期的历史使用,部分河流中仍存在新的硫丹输入源;沉积物中存在的硫丹对河水中的硫丹贡献较高;农业生产活动(包括化肥使用等)影响沉积物中硫丹的分布特征,而地表水中硫丹的含量分布受多种环境因素影响。

3)研究区内水体中硫丹对成人与儿童的非致癌风险指数均小于1,对当地人危害较小;接触风险顺序依次为:饮用河水>皮肤接触沉积物>皮肤接触河水。

参考文献

[1] FANG Y, NIE Z, DIE Q, et al. Spatial distribution, transport dynamics, and health risks of endosulfan at a contaminated site [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 538-547.

[2] 陆光华,覃冬荃,宗永臣. 硫丹对鱼类的毒性效应研究进展[J]. *水资源保护*, 2018, 34(3): 9-16.

[3] MIR Z A, ALI S, TYAGI A, et al. Degradation and conversion of endosulfan by newly isolated *Pseudomonas mendocina* ZAM1 strain [J]. *3 Biotech*, 2017, 7(3): 211(1-12).

[4] 何琦. 挺水植物基生物炭去除硫丹的效果与机理研究[D]. 北京:中国环境科学研究院, 2018.

[5] WALSE S S, SCOTT G I, FERRY J L. Stereoselective degradation of aqueous endosulfan in modular estuarine mesocosms: formation of endosulfan γ -hydroxycarboxylate [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(3): 373-379.

[6] WALSE S S, SHIMIZU K D, FERRY J L. Surface-catalyzed transformations of aqueous endosulfan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(22): 4846-4853.

[7] 赵炎,郑国灿,朱恒,等. 紫色土对硫丹的吸附与解吸特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(9): 3464-3470.

[8] 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.

[9] 朱恒. 西南地区三种农业土壤对硫丹的吸附与解吸特征[D]. 重庆:西南大学, 2015.

[10] 王洪彬,田为民. 官厅水库上游水土保持综合治理可行性分析[J]. *河北水利水电技术*, 2002 (5):

38-39.

[11] 韩广宗. 永定河官厅水库上游水利工程和污水对地表水的影响 [J]. *河北工程技术高等专科学校学报*, 1994(4): 25-32.

[12] 杨喆,程灿,谭雪,等. 官厅水库及其上游流域水环境容量研究 [J]. *干旱区资源与环境*, 2015, 29(1): 163-168.

[13] 万译文,康天放. 官厅水库沉积物表层中的有机氯农药分布特征及风险评价 [J]. *环境监测管理与技术*, 2012, 24(3): 35-40.

[14] 万译文,康天放,周忠亮,等. 北京官厅水库中有机氯类农药的分布和来源 [J]. *生态与农村环境学报*, 2009, 25(1): 53-56, 68.

[15] 柳丽丽,李剑,李沫蕊,等. 官厅水库水体有机氯农药残留特征及健康风险评价 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 50(6): 657-661.

[16] 康跃惠,刘培斌,王子健,等. 北京官厅水库-永定河水系水体中持久性有机氯农药污染 [J]. *湖泊科学*, 2003, 15(2): 125-132.

[17] 元学奎,马召辉,王英,等. 有机氯农药在太湖水体-沉积物中的交换特征 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(12): 1958-1963.

[18] MARTINEZ A, WANG K, HORNBUCKLE K C. Fate of PCB congeners in an industrial harbor of Lake Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 2803-2808.

[19] 方利江. 甘肃及周边地区土壤中硫丹的污染特征及其环境行为与健康风险研究 [D]. 兰州:兰州大学, 2012.

[20] ERICKSON M J, TURNER C L, THIBODEAUX L J. Field observation and modeling of dissolved fraction sediment-water exchange coefficients for PCBs in the Hudson River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(2): 549-556.

[21] 苏德纯,胡育峰,宋崇渭,等. 官厅水库坝前疏浚底泥的理化特征和土地利用研究 [J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1319-1323.

[22] NGUYEN T H, GOSS K-U, BALL W P. Polyparameter linear free energy relationships for estimating the equilibrium partition of organic compounds between water and the natural organic matter in soils and sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 913-924.

[23] CASARA K P, VECCHIATO A B, LOURENCETTI C, et al. Environmental dynamics of pesticides in the drainage area of the São Lourenço River headwaters, mato grosso state, Brazil [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, 23(9): 1719-1731.