

# 江苏省代表性水源地持久性有机污染物 污染特征及风险评价

程逸群<sup>1</sup>, 王龙飞<sup>1</sup>, 胡晓东<sup>2</sup>, 徐季雄<sup>2</sup>, 李 轶<sup>1\*</sup>

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098;

2. 江苏省水利科学研究院, 江苏 南京 210017)

**摘要:**为确定江苏省 6 个代表性水源地中有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs)、多氯联苯 (Polychlorinated phenyls, PCBs) 以及多溴联苯醚 (Poly brominated diphenylethers, PBDEs) 的季节性分布情况、来源以及其对环境的生态风险, 分别于 2018 年 12 月、2019 年 3 月以及 2019 年 6 月采集 6 个代表性水源表层水体和表层沉积物样品, 采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析了 19 种 OCPs、17 种 PCBs 和 8 种 PBDEs 质量比。

**关键词:**水源地; 持久性有机污染物; 分布规律; 生态风险评价

中图分类号: Q958 文献标识码: A 文章编号: 1007-7839(2020)04-0001-09

## Characteristics and risk assessment of persistent organic pollutants in representative drinking water sources in Jiangsu Province

CHENG Yiqun<sup>1</sup>, WANG Longfei<sup>1</sup>, HU Xiaodong<sup>2</sup>, XU Jixiong<sup>2</sup>, LI Yi<sup>1\*</sup>

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, Jiangsu;

2. Jiangsu Institute of Water Resources and Hydropower Research, Nanjing 210017, Jiangsu)

**Abstract:** In order to determine the seasonal distribution, sources, and its ecological risks to the environment of Organochlorine pesticides (OCP), Polychlorinated biphenyls (PCBs), and Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in six representative water sources in Jiangsu Province, samples of surface waters and surface sediments from six representative water sources were collected in December 2018, March 2019 and June 2019, respectively. The concentrations of 19 OCPs, 17 PCBs and 8 PBDEs were analyzed by GC-MS.

**Key words:** drinking water sources; persistent organic pollutants; distribution law; ecological risk assessment

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, 简称 POPs) 是一种合成的、可以通过任何途径传播、长时间存在于环境中, 通过食物链在人体内富集, 到达一定程度会对人体造成危害的化学物质。它具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和

高毒性, 具有很强的致癌、致畸、致突变效应<sup>[1]</sup>。POPs 具有很强的亲脂性, 易富集于生物体各器官。即使 POPs 在环境中含量极低, 但其可通过食物链、食物网富集在人体内, 在生物体内含量可比环境介质中含量高出 800 ~ 1 000 万倍, 对中枢系统、外围

收稿日期: 2019-11-12

基金项目: 江苏省水利科技项目 (2018030); 江苏省科技厅创新能力建设计划一省属公益类科研院所自主科研经费项目 (BM2018028)

作者简介: 程逸群 (1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制、新型污染防治技术。E-mail: cyqq11@163.com

通信作者: 李轶 (1975—), 男, 教授, 研究方向为水环境治理、水生态保护与非常规水资源利用技术。E-mail: envly@hhu.edu.cn

神经系统造成损害,并引发癌症等疾病<sup>[2]</sup>。2001 年 5 月国际社会签署了《斯德哥尔摩公约》,该公约严格禁止含 POPs 特性的 12 种化学物质的使用,其中包含有艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、氯丹、灭蚁灵、七氯、毒杀酚、六氯苯、多氯联苯(PCBs,共 209 种)、多氯代二苯并一对二噁英和多氯二苯并呋喃。

有机氯农药(Organ chlorine pesticides, OCPs)、多氯联苯(Polychlorinated phenyls, PCBs)以及多溴联苯醚(Poly brominateddiphenylethers, PBDEs)是三类典型的 POPs。OCPs 曾在我国 20 世纪 60 年代的农业生产活动中大量使用,虽然在 20 世纪 80 年代起部分 OCPs,如六六六和滴滴涕已经被禁止使用,但由于其长期残留性,至今仍能于水体、土壤、空气等介质中检测得到<sup>[3]</sup>。PCBs 是目前已检测到的环境污染物质中最具致癌性的物质之一,我国于 1965 年开始生产多氯联苯,以三氯联苯和五氯联苯为主<sup>[4]</sup>,主要在工业上用作热载体、绝缘油和润滑油等。PBDEs 属于溴系阻燃剂的一类,广泛用于电子、纺织等领域。研究发现,PBDEs 可引起人体甲状腺的增生,同时还具有一定的致癌性。水源地安全问题与人类健康、社会后续发展息息相关。近年来已有研究者逐渐开展水源地的 POPs 赋存情况的研究,如刘贵春<sup>[5]</sup>对上海市重要水源地进行检测,发现长江口处水源地的表层沉积物中可以检测出约 20 多种 OCPs 和多环芳烃(PAHs)。阳宇翔<sup>[6]</sup>在粤桂地区的 7 个水源地中检测出 16 种 OCPs,部分物质检出率为 100%。

江苏省境内水系发达,湖泊众多,水资源丰富,是全国农业最发达的地区之一。20 世纪 60 年代曾大量使用杀虫剂,残留的杀虫剂对饮用水有潜在威胁。同时,过度频繁的区域活动导致水资源的利用程度不断加大,水污染情况日益严重,水源地水质仍存在一定的安全风险,饮用水水源地的微污染问题已经逐渐成为社会关注的热点问题<sup>[7]</sup>。于英鹏等<sup>[8]</sup>人对太湖流域水源地的 PAHs 和 PCBs 进行监测分析,发现水源地中 PAHs 单体质量比水平差异大,部分研究区域存在一定的健康风险。不同月份的 PCBs 类物质质量比有明显差异,夏季污染物质量比高于春季。本研究针对目前江苏省城市水源地 POPs 造成的潜在安全问题,选取 POPs 代表类物质 OCPs、PCBs 以及 PBDEs,研究其在苏北、苏中、苏南地区典型城市水源地中的赋存情况。在阐明水源地 POPs 的分布特征的基础上,对水源地常见

污染物进行溯源分析及风险评价,为江苏省代表性水源地 POPs 污染防治和后续环境治理提供科学依据和技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 药品试剂及仪器设备

试剂:OCPs 标准物质包含艾氏剂、ALPHA-六六六、BETA-六六六、林丹(R-六六六)、D-六六六、顺式 A-氯丹、反式氯丹、2,2-双(4-氯苯基)-1,1-二氯乙烯、2,2-双(对氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷、狄氏剂、ALPHA-硫丹、BETA-硫丹、硫丹硫酸酯、异狄氏剂、外环氧七氯、甲氧氯、p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDD(Accustandard 公司,美国,货号:M—8081—SC)。PCBs 标准物质包含 PCB-28、PCB-52、PCB-77、PCB-81、PCB-126、PCB-114、PCB-101、PCB-105、PCB-118、PCB-123、PCB-167、PCB-138、PCB-157、PCB-156、PCB-169、PCB-180、PCB-189(Accustandard 公司,美国,货号:S—19605—T)。PBDEs 标准物质包含 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183(Accustandard 公司,美国,货号:BDE—CM)。

甲醇、正己烷、二氯甲烷均为色谱级,购于国药集团化学试剂有限公司;丙酮为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯为色谱级,购于江苏强盛功能化学股份有限公司。

仪器:固相萃取仪(Supelco 公司,美国);固相萃取柱(SOPELLEAN ENVI-18, Supelco 公司,美国);氮吹仪(KD200,杭州奥盛仪器有限公司)。加速溶剂萃取仪(ASE350 Thermo 公司,美国)。冷冻干燥仪(Labconco 公司,美国)。气相色谱—三重四级杆串联质谱仪(TSQ Quantum XLA, Thermo 公司,美国)。色谱柱为 DB—5M 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent 公司,美国)。0.45 μm 玻璃纤维滤膜(Whatman, 中国上海)。

### 1.2 样品采集

结合江苏省省内水系具体情况,共选取了 6 个代表性水源地,在各水源地饮用水取水口处设置了 6 个采样点,苏北、苏中、苏南依次为蔷薇湖水源地(34.53°N, 119.06°E)、骆马湖水源地(34.01°N, 118.14°E)、高邮湖水源地(32.75°N, 119.24°E)、三江营水源地(33.30°N, 119.70°E)、溇湖水源地(31.61°N, 119.87°E)、贡湖水源地(31.46°N, 120.38°E),采样点分布情况见图 1。于 2018 年 12 月、2019 年 3 月、2019 年 6 月对各处水源地进行

采样。各采样点取表层(0~0.5 m)水样 1.5 L,表层沉积物 500 g。



图1 采样点分布

在采样过程中原位检测水样的理化性质(水质分析仪 EXO2, YSI 公司, 美国), 检测参数包含水温、pH、溶解氧、电导率、氧化还原电位、浊度、叶绿素等。后加入浓硫酸调整其 pH 到 2 以下, 密封保存。表层沉积物不完全密封, 带回实验室后于  $-18^{\circ}\text{C}$  冷冻保存。

### 1.3 样品预处理

#### 1.3.1 前处理条件

水样经  $0.45\ \mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤后, 取 1.5 L 水备用。对水样进行固相萃取的流程如下: 依次用 10 ml 甲醇、10 ml 超纯水活化 C18 固相萃取小柱。取 500 ml 水样, 以  $3\sim 5\ \text{ml/min}$  的流速富集后, 真空干燥固相萃取柱 30 min, 之后用 15 ml 的乙酸乙酯洗脱固相萃取柱中的目标物于浓缩管中, 最后用微弱的高纯氮气将浓缩至近干, 然后使用正己烷/丙酮(V:V, 9:1)定至 1 ml, 摇匀转移至棕色样品瓶中待分析。

沉积物经冷冻干燥后磨碎, 过 60 目筛, 称取 2.0 g 样品, 加入 1.5 g 铜粉, 与硅藻土混合均匀以后装入 22 ml 萃取池进行萃取。然后将提取液在定量浓缩仪上浓缩至近干, 用萃取溶剂定容至 5 ml。上样转移至弗洛里硅土柱上进行净化, 首先用 5 ml 正己烷活化 SPE 小柱 5 min, 然后用正己烷-丙酮(V:V, 9:1)的混合液进行淋洗, 收集洗脱液, 吹氮浓缩至近干, 加入正己烷-丙酮(V:V, 9:1)定容至 1 ml, 过  $0.22\ \mu\text{m}$  滤膜, 摇匀转移至棕色样品瓶中待分析。

#### 1.3.2 气相色谱-质谱条件

色谱条件: DB-5M 毛细管柱( $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ); 传输线温度:  $290^{\circ}\text{C}$ ; 载气: 氦气; 柱流量  $1.2\ \text{ml/min}$ ; 进样模式: 不分流进样; 进样体积:  $1\ \mu\text{L}$ ;

OCPs 检测升温程序为:  $60^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以  $30^{\circ}\text{C/min}$  升至  $180^{\circ}\text{C}$ , 再以  $5^{\circ}\text{C/min}$  升至  $250^{\circ}\text{C}$ , 再以  $20^{\circ}\text{C/min}$  升至  $290^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min, 总分析时间 30 min, 进样口温度为  $270^{\circ}\text{C}$ 。

PCBs 检测升温程序为:  $60^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以  $30^{\circ}\text{C/min}$  升至  $180^{\circ}\text{C}$ , 再以  $5^{\circ}\text{C/min}$  升至  $250^{\circ}\text{C}$ , 再以  $10^{\circ}\text{C/min}$  升至  $290^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min, 总分析时间 30 min, 进样口温度为  $280^{\circ}\text{C}$ 。

PBDEs 检测升温程序为:  $90^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以  $20^{\circ}\text{C/min}$  升至  $210^{\circ}\text{C}$ , 再以  $30^{\circ}\text{C/min}$  升至  $300^{\circ}\text{C}$ , 保持 10 min, 总分析时间 20 min, 进样口温度为  $280^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: EZ 源, 碰撞气体为高纯氦气, 检测方式为 SRM 模式。

### 1.4 质量控制与质量保证

样品分析过程中参考 USEPA 和 SL 219—2013《水环境检测规范》中要求, 采用空白加标、样品加标、样品平行样等方法保证监测结果质量。本研究中表层沉积物中 OCPs 回收率范围  $6\%\sim 25\%$ , 检出限范围为  $0.004\sim 0.326\ \text{ng/g}$ , PCBs 回收率  $8\%$ , 检出限范围为  $0.043\sim 0.12\ \text{ng/g}$ , PBDEs 回收率范围为  $7\%\sim 14\%$ , 检出限范围为  $0.021\sim 0.223\ \text{ng/g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水源地水质情况分析

表 1 为 3 次采样过程中水源地水质指标, 各水源地水质均可达 GB3838—2002《地表水环境质量标准》中 II 类水标准。

表 2 为采用主成分分析法对水质进行评价分析的结果。从表 2 可以看出影响各水源地水质的主要理化指标。其中, 蔷薇湖水源地相对于其他水源地, N 等营养物质含量较多, 表明该水源地更易受氮氮影响, 应当引起关注。同时计算各水源地综合得分排名, 排名越靠前表明污染情况越严重。贡湖水源地的综合得分呈现出明显的下降趋势, 表明该水源地水质相对于其他水源地逐渐变差, 推测原因主要是我国南方夏季高温多雨, 面源污染物更易进入河道内, 导致水质下降。总体上各水源地水质处于安全状态, 满足集中式饮用水源达标建设

表 1 水源地水质检测记录表

编 号	采样点	经纬度		采样 时间	水质检测指标							水质 类别	
		经度	纬度		温度/ ℃	pH	ρ(DO)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (μs·cm <sup>-1</sup> )	ρ(TDS)/ (mg·L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	ρ(chl-a)/ (μg·L <sup>-1</sup> )		ρ(NH <sub>3</sub> -N)/ (mg·L <sup>-1</sup> )
1	三江营 水源地	119.70°	33.30°	2018 年 12 月	19.1	9.0	11.49	271.50	55.7	16.1	1.0	0.55	Ⅱ类
				2019 年 3 月	15.7	8.8	11.26	287.30	—	66.0	18.6	0.24	Ⅱ类
				2019 年 6 月	28.5	8.6	9.42	345.20	257.9	13.8	8.1	0.4	Ⅱ类
2	高邮湖 水源地	119.24°	32.75°	2018 年 12 月	14.8	9.3	14.54	310.00	43.0	26.6	7.1	0.61	Ⅱ类
				2019 年 3 月	13.5	9.3	12.78	320.00	—	31.8	19.6	0.23	Ⅱ类
				2019 年 6 月	28.7	9.2	8.98	596.20	219.6	45.8	5.3	0.33	Ⅱ类
3	骆马湖 水源地	118.14°	34.01°	2018 年 12 月	13.0	8.6	10.73	484.40	60.4	6.3	5.8	0.47	Ⅱ类
				2019 年 3 月	12.3	8.42	12.31	493.00	—	19.0	3.6	0.04	Ⅱ类
				2019 年 6 月	29.8	8.79	10.63	777.30	241.5	9.0	7.6	0.24	Ⅱ类
4	蔷薇湖 水源地	119.06°	34.53°	2018 年 12 月	13.9	8.23	9.91	518.30	34.4	13.8	46.4	0.42	Ⅱ类
				2019 年 3 月	10.9	8.74	10.29	34.88	—	22.0	16.6	0.59	Ⅱ类
				2019 年 6 月	25.5	7.81	6.72	71.75	316.8	16.9	10.8	0.16	Ⅱ类
5	溇湖 水源地	119.87°	31.61°	2018 年 12 月	13.4	8.67	9.78	415.8	133.5	76.	45.7	0.48	Ⅱ类
				2019 年 3 月	9.7	8.74	10.29	34.9	—	22.0	16.6	0.15	Ⅱ类
				2019 年 6 月	29.4	8.09	7.97	512.1	257.2	82.6	22.0	0.32	Ⅱ类
6	贡湖 水源地	120.38	31.46°	2018 年 12 月	15.0	8.47	9.27	386	84.3	15.7	29.6	0.53	Ⅱ类
				2019 年 3 月	10.4	8.95	10.71	362.8	—	12.8	15.5	0.10	Ⅱ类
				2019 年 6 月	25.6	7.96	6.96	617.6	210.2	18.6	14.8	0.48	Ⅱ类

表 2 水源地主成分分析结果

水源地名称	主成分 1	主成分 2	综合得分 $F$ 排名		
			2018 年 12 月	2019 年 3 月	2019 年 6 月
三江营水源地	DO、温度	浊度、氨氮	2	2	3
高邮湖水源地	电导率、温度、浊度	氨氮、叶绿素	1	5	4
骆马湖水源地	DO、电导率	叶绿素	3	3	5
蔷薇湖水源地	DO、 $\text{NH}_3\text{-N}$	浊度、电导率	4	1	6
溔湖水源地	TDS、温度、pH	氨氮、叶绿素	5	6	2
贡湖水源地	温度、DO、电导率	氨氮、叶绿素	6	4	1

要求。

2.2 代表性 POPs 分布特征及来源分析

2.2.1 OCPs 分布特征及来源

江苏省代表性水源地不同季节表层水体及表层沉积物中 OCPs 分布特征见表 3。江苏省代表性水源地的表层水体中无 OCPs 的检出。2018 年 12 月与 2019 年 3 月表层沉积物中主要检出的为 DDTs。DDTs 主要由 p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT 和 o,p'-DDD、o,p'-DDE、o,p'-DDT 共 6 种异构体组成,本次研究中主要检测出 p,p'-DDE 和 p,p'-DDT。其中 p,p'-DDT 的检出率为 70%,p,p'-DDE 的检出率为 92%。3 次采样检测中,p,p'-DDE 质量比在 NF~23.7ng/g 之间,p,p'-DDT 质量比在

NF~69.6ng/g 之间。2019 年 6 月表层沉积物中除了 p,p'-DDE、p,p'-DDT 外,检测出了硫丹硫酸酯、Beta-硫丹以及甲氧氯等 3 种 OCPs,质量比在 9.0~10.6 ng/g 之间。

除贡湖水源地外,6 个水源地采样点在 12 月检测出的 DDTs 总量均高于 3 月检测量。推测原因可能是 12 月温度较低,使得污染物的降解和迁移挥发较 3 月慢,故污染物在沉积物中累积量较高。相对于 12 月和 3 月,6 月检测出的污染物种类更多,推测原因可能是夏季雨水充沛,大气中的颗粒沉降和地表径流冲刷导致表层土壤进入河道,外源物质汇水量增大,造成污染物种类增多。

从地理位置来看,三江营水源地、高邮湖水源

表 3 水源地表层沉积物中 OCPs 分布特征 单位:ng/g

采样点	采样时间	W(p,p'-DDT)	W(p,p'-DDE)	W(硫丹硫酸酯)	W(Beta-硫丹)	W(甲氧氯)
三江营水源地	2018.12.	12.6	21.8	NF	NF	NF
	2019.3	3.9	21.1	NF	NF	NF
	2019.6	—	—	—	—	—
高邮湖水源地	2018.12.	13.2	22.4	NF	NF	NF
	2019.3	—	—	—	—	—
	2019.6	9.7	23.7	10.6	NF	9.2
骆马湖水源地	2018.12.	NF	0.4	NF	NF	NF
	2019.3	1.9	11.6	NF	NF	NF
	2019.6	—	—	—	—	—
蔷薇湖水源地	2018.12.	NF	0.9	NF	NF	NF
	2019.3	1.8	10.2	NF	NF	NF
	2019.6	—	—	—	—	—
溇湖水源地	2018.12.	NF	9.5	NF	NF	NF
	2019.3	—	—	—	—	—
	2019.6	NF	25	9.0	NF	NF
贡湖水源地	2018.12.	2.0	14.8	NF	NF	NF
	2019.3	69.6	19.6	NF	NF	NF
	2019.6	8.6	NF	NF	14.1	NF

注:—表示数据缺失,NF 表示 Not Found。

地以及贡湖水源地污染物种类多,总量高。三江营水源地、高邮湖水源地以及贡湖水源地分别位于江苏省中部和南部,附近农田分布较广,农业发达,雨水充沛。因此污染物总量高可能是人为因素导致,农田间大量喷洒农药,农药残留于土壤中,经过雨水的冲刷,残留的农药进入河道,大部分残留的农药会随着土壤一起进入水环境中。同时由于有机氯农药具有很强的疏水性,在释放到水中后,会有一部分有机氯农药与水体中的悬浮颗粒结合沉降到水底,以表层沉积物的形式存在。这与蒋豫等人的观测结果有一定的相似性,蒋豫等人发现太湖流域贡湖水源地附近检测出的 DDTs 类污染物占全部检出 OCPs 的 0.5% ~ 65.9%,并且 DDTs 主要检出物是 p,p'-DDE、p,p'-DDT 以及 p,p'-DDD,这表明 DDTs 类污染物是贡湖水源地的主要 OCPs 污染物<sup>[9]</sup>。

DDT 在厌氧条件下会代谢为 DDD,而在好氧的情况下则会代谢为 DDE。常用 (DDE + DDD) 与  $\Sigma$  DDT 的比值来判断某一地区是否有新的 DDT 输入。如果某一地区存在着持续的 DDT 输入,则 DDT 的水平就会维持在相对较高的状态;如果不存在 DDT 的输入,则 DDTs 就会被降解,含量不断降低,相应产物的含量会不断升高<sup>[10]</sup>。当 (DDE + DDD) 与  $\Sigma$  DDT 的比值小于 1 时,表示近期内有 DDT 的输入,而当比值大于 1 时,则表示 DDT 母体大部分已降解,环境中现存的属于早期残留<sup>[11]</sup>。计算发现三江营水源地、高邮湖水源地、蔷薇湖水源地、溧湖水源地的 (DDE + DDD) 与 DDT 的比值大于 1,表明该研究区域内的 DDT 母体大部分已经降解,环境中现存的污染物主要来自于历史残留。而 3 月贡湖水源地的 (DDE + DDD) 与 DDT 的比值小于 1,暗示其可能存在新的 DDT 输入,这也与贡湖水源地 3 月的 DDT 含量最高相符,推测较大可能性是来自于农田土壤中的残留 DDT。各水源地的 DDD 与 DDE 的比值小于 1,说明水体降解环境以好氧降解为主,这与水源地水体流动性强,含氧量较高有关。

#### 2.2.2 PCBs 分布特征及来源

PCBs 分布特征见表 4。各水源地表层水样无 PCBs 的检出,表层沉积物中主要检出的污染物是 PCB-52。检出率为 100%,12 月的 PCB-52 质量比在 0.8 ~ 21.7 ng/g 之间,3 月质量比在 18.4 ~ 47.4 ng/g 之间,6 月各水源地中均为检测出 PCB-52。

3 月水源地的 PCB-52 质量比均比 12 月水源地

的高,并且骆马湖水源地和贡湖水源地于 3 月出现了 PCB-52 质量比大幅增加的情况,主要是考虑人为活动的影响。目前我国对 PCBs 的使用主要有 3 种方式:封闭式使用,主要应用于电力电容器和变压器;半封闭式使用(如导热油、液压油、液体绝缘电缆等),以及开放式使用(如润滑油、表面涂料、增塑剂等)。本研究中的水源地检测出的污染物以 PCB-52 为主,主要是来源于进口与国产电容器拆卸中 PCBs 的迁移以及油漆添加剂等,也有可能是来自变压器油污染物<sup>[12]</sup>。骆马湖水源地和贡湖水源地附近人类活动频繁,有发达的渔业养殖业,3 月份开始的渔业活动可能会导致渔船的油类污染物进入到自然水体。由于 PCBs 的亲脂性,PCBs 更易吸附于悬浮颗粒上,随水流沉降进入表层沉积物中,导致这 2 个采样点的 PCB-52 的质量比升高。姚威风<sup>[13]</sup>对贡湖的研究也同样发现,PCB-52 的检出率位于第一,主要因为该区域受电力设备中的绝缘油或浸渍油影响较大。

#### 2.2.3 PBDEs 分布特征及来源

由于本次研究中 PBDEs 的质量比低于检测限,因此不做讨论。

### 2.3 江苏省代表性水源地 POPs 生态风险评价

#### 2.3.1 OCPs 生态风险评价

我国 GH3838—2002《地表水环境质量标准》对 DDTs 标准的要求是低于 1 000 ng/L,各水源地中的 DDTs 均未超过国家规定标准,表明水源地水体中 DDTs 均符合我国地表水环境标准。

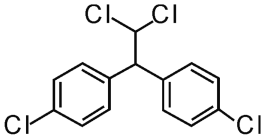
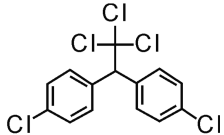
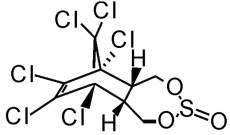
由于我国针对沉积物中的有机污染物评价标准较为单一,且沉积物由于所含的污染物种类较多,生物效应的差异较大,因此对沉积物中的污染物进行风险评估具有一定的困难。因此本文引入美国学者 Long 等<sup>[14]</sup>提出的沉积物环境质量标准。该标准为美国、加拿大等国环保机构长期使用,并被 USEPA 定为美国国家标准。该方法是根据沉积物中目标污染物的质量比来预估生物毒性效应概率,沉积物中的有机物可以分为 2 个界限,分别为毒性效应低值 (effects range low, ERL)、毒性效应中值 (effects range median, ERM),此外还有产生效应的临界含量 (TEL) 和必然产生效应的临界含量 (PEL)。当目标污染物质量比小于 ERL 的时候,其生物毒性效应概率小于 10%;当目标污染物质量比大于 ERM 的时候,其生物毒性效应概率大于 50%;当目标污染物质量比介于两者之间的时候,指示其生物毒性效应概率为 10% ~ 50%。而在 TEL 值

表 4 水源地中表层沉积物中 PCBs 分布特征

采样点	采样时间	PCB-52/(ng·g <sup>-1</sup> )
三江营水源地	2018 年 12 月	0.9
	2019 年 3 月	18.4
	2019 年 6 月	—
高邮湖水源地	2018 年 12 月	0.8
	2019 年 3 月	—
	2019 年 6 月	NF
骆马湖水源地	2018 年 12 月	1.1
	2019 年 3 月	47.4
	2019 年 6 月	—
蔷薇湖水源地	2018 年 12 月	0.9
	2019 年 3 月	10.9
	2019 年 6 月	—
溧湖水源地	2018 年 12 月	9.7
	2019 年 3 月	—
	2019 年 6 月	NF
贡湖水源地	2018 年 12 月	21.7
	2019 年 3 月	36.0
	2019 年 6 月	NF

注:—表示缺失数据,NF 表示 NotFound。

表 5 水源地中持久性有机污染物结构式

化合物	英文名	CAS	结构式
滴滴伊	p,p'-DDE	72-54-8	
滴滴涕	p,p'-DDT	50-29-3	
Beta-硫丹	Endosulfan II	33213-65-9	

(续表 5)

化合物	英文名	CAS	结构式
硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	1031-07-8	
甲氧氯	Methoxychlor	72-43-5	
PCB-52	2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	35693-99-3	

与 PEL 值中,目标污染物浓度低于 TEL 值则说明生物毒性效应较少发生,若高于 PEL 值则说明生物毒性效率频繁发生。

表 6 USEPA 沉积物中 OCPs 的环境质量标准 单位:ng/g

OCPs	ERL 值	ERM 值	TEL 值	PEL 值
p,p'-DDE	2.2	27.0	2.07	3.74
p,p'-DDT	1.0	7.0	1.19	4.77
DDTs	3.0	46.1	3.89	51.70

利用该指数对水源地沉积物中的污染物进行评估显示:p,p'-DDT 质量比大于 ERL 值与 TEL 值的比例均为 70%,p,p'-DDT 质量比均未高于 ERM 值,质量比大于 PEL 值的比例为 80%。DDTs 质量比高于 ERL 和 TEL 值的采样点约占 80%、80%,表现为偶尔产生负面生态效应影响。其中,三江营水源地、高邮湖水源地和贡湖水源地的 p,p'-DDT 质量比高于 ERM 和 PEL 值,必然频发不利生物效应影响,表现出较高的风险效应,可能对水源地的生态系统健康存在威胁。

由以上分析可以看出,尽管江苏省各水源地的目标污染物质量比在不同月份有一定的变化,但大部分水源地产生负面生态效应的概率极低。三江营水源地、高邮湖水源地和贡湖水源地产生负面生态效应的概率较高,应当对此区域的 DDT 类农药重点关注。

### 2.3.2 PCBs 生态风险评价

水源地表层水样中的 PCBs 质量比均低于检出限,故本研究不讨论表层水中的生态风险。本研究依据环境质量标准中的风险评价值对水源地沉积物中的 PCBs 进行风险评估。首先根据北美海岸和

河口沉积物的大量数据,并对一种虾类进行生物毒性试验,总结了沉积物中 PCBs 的环境风险质量评价标准,见表 7。

表 7 USEPA 沉积物环境质量标准 单位:ng/g

PCB	ERL 值	ERM 值
PCB-52	2.2	27

将各水源地中检测出的 PCB-52 浓度和表 7 对比,可以看出骆马湖水源地和贡湖水源地中 PCB-52 质量比远远高于 ERM 值,表明这两处水源地存在一定的生态风险,而其他水源地中的 PCB-52 质量比远远低于 ERM 值,表明各水源地沉积物中 PCB52 的生态风险较低。

但是 PCBs 在沉积物中的毒性界限会受到实验室条件以及生物受体的不同而呈现较大变化,难以界定。因此 Long 等<sup>[14]</sup>将多氯联苯的毒性分为临界效应质量比(TEC, 35 ng/g)、中等效应质量比(MEC, 340 ng/g)以及极端效应质量比(EEC, 1 600 ng/g)。如果目标污染物质量比没有超过 TEC,则可界定为基本无毒性;如果超过 EEC,可认为毒性风险较高;介于 MEC 和 EEC 之间,则可认为毒性风险大于 50%<sup>[15]</sup>。本研究中骆马湖水源地和贡湖水源地中的 PCBs 质量比高于 TEC 值,表现为轻微毒性,而其他水源地中的 PCB-52 质量比略低于 TEC 值,但是考虑到该种同系物一般占实际总量的 20%~50%左右,将其放大 5 倍后,其质量比会超过 TEC 值,而低于 MEC 值,表现为轻微毒性,并且 PCBs 可以通过食物链在生物体内富集数倍至数百倍,因此预防 PCBs 类污染任务仍旧艰巨。



### 3 结 语

在2018年12月至2019年6月研究期间江苏省6处水源地水质均维持在Ⅱ类,水质质量好且稳定。各采样点的水体中均未检测出PCBs、OCPs和PBDEs3种POPs,而在沉积物中OCPs和PCBs有不同程度检出,污染物质量比表现出地域性差异和季节性差异,江苏省南部地区和中部地区比江苏省北部地区受POPs污染的程度更大,夏季比冬季检测出的污染物种类更多,总量更大。

有机氯农药在部分水源地存在着潜在的生态风险,如高邮湖水源地和三江营水源地出现了目标污染物生物毒性效应概率高于50%,达到中等风险水平的情况,应当采取相关措施降低风险。多氯联苯类污染物生态风险较低,但是因为该污染物易通过食物链、食物网在生物体内富集,因此仍该重视该类污染物的防控。此外,人类活动对水源地安全影响极大。附近人类活动频繁,生产强度大的水源地更易受到POPs的污染。为保护水源地,应当严格控制水源地附近人类活动,设置隔离带,避免人类生活、生产导致水源地发生微污染。

通过对江苏省代表性水源地不同季节的持久性有机污染物的定量分析发现,多次试验数据存在一定的波动性。为对水源地的保护提供更加科学有效的指导,建议对江苏省水源地做进一步的研究、监测与调查,同时应该扩大调查监测范围,以便为居民的饮水安全提供重要的参数指标,保障城镇居民的饮水安全。

#### 参考文献:

- [1] 田耘,陈一清,万小卓,等. 湘江长沙段饮用水水源保护区持久性有机污染物调查及防治对策[J]. 中国环境监测, 2010(1):61-65.
- [2] 胡晴晖. 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, 2014, 34(10):2536-2544.
- [3] 高秋生,焦立新,杨柳,等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估[J]. 环境科学, 2018, 39(4):1616-1627.
- [4] 胡英,祁士华,张俊鹏,等. 重庆地下河中多氯联苯的分布特征及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(8):1685-1690.
- [5] 刘贵春. 长江口战略水源地持久性有机污染物的赋存特征及生物毒性[D]. 上海:同济大学, 2008.
- [6] 阳宇翔,刘昕宇,詹志薇,等. 粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险[J]. 环境科学, 2016, 37(6):2131-2140.
- [7] 王霞,王经顺,张绪美,等. 江苏省地级以上城市饮用水水源地环境状况调查、评估与管理对策研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(9):164-166.
- [8] 于英鹏,刘敏. 太湖流域水源地多环芳烃分布、溯源与生态风险评估[J]. 水资源保护, 2017, 133(3):82-89.
- [9] 蒋豫,魏永军,蔡永久,等. 太湖流域沉积物中有机氯农药空间分布特征及风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2019, 28(2):150-158.
- [10] 彭诗云,彭平安,孔德明,等. 湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(4):216-223.
- [11] 王元,刘桂建,刘荣琼. 巢湖湖区及入湖河流表层水体、沉积物中有机氯农药分布及风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(3):231-240.
- [12] 赵颖,王飞,葛宜虎. 汾河流域沉积物中多氯联苯的分布及生态风险评价[J]. 水资源保护, 2018, 34(5):85-91.
- [13] 姚威风. 持久性有机污染物在贡湖沉积物和水体中的分布特征及源解析[D]. 长春:吉林农业大学, 2011.
- [14] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19(1):81-97.
- [15] 计勇,陆光华,吴昊,等. 太湖北部湾多氯联苯分布特征及生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3):839-843.