

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019043001

栾晓琳, 乔田峰, 吕敏, 等. 近百年来大辽河口潮间带中滴滴涕 (DDTs) 的沉积记录及其对人类活动的响应 [J]. 环境化学, 2020, 39(1): 119-127.

LUAN Xiaolin QIAO Tianfeng, LYU Min, et al. Sediment records of DDTs in intertidal sediment core of Daliao River Estuary and their responses to anthropogenic activities in the past century [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 119-127.

近百年来大辽河口潮间带中滴滴涕 (DDTs) 的沉积记录及其对人类活动的响应*

栾晓琳^{1,3} 乔田峰² 吕敏¹ 廖春阳⁴ 王东启⁵ 刘东艳¹ 陈令新^{1**}

- (1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003;
2. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台, 264005; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049;
4. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;
5. 华东师范大学地理科学学院, 上海, 200241)

摘要 滴滴涕 (DDTs) 在中国农业生产中的使用已被禁止 30 多年, 但仍在多种环境介质中有检出。潮间带作为陆地与海洋交汇区, 是污染物在环境中重要的汇。为全面了解近百年来大辽河口潮间带中 DDTs 的沉积特征, 本研究通过在大辽河口潮间带采集柱状沉积物样品, 结合定年结果, 揭示了近百年来大辽河口潮间带柱状沉积物中 DDTs 的污染特征, 并对其潜在风险、源趋和影响因素进行了分析。结果显示, 大辽河口潮间带柱状沉积物中 DDTs 浓度范围为 0.313—4.116 ng·g⁻¹ (中值: 2.061 ng·g⁻¹), 以 *p,p'*-DDTs 为主要污染物。1988—1996 年为沉积物中 DDTs 污染高峰期 (3.436—4.116 ng·g⁻¹), 与 1971—1981 年农药生产高峰期相对应, 且存在约 15 年的延迟。2000 年以后, 辽宁省可能存在工业 DDT 的使用, 且与疾病防控有关。经风险评估发现, DDT 和 DDE 在 0—110 cm 范围内均极少 (<25%) 对底栖生物产生负效应, 而 DDD 和总 DDTs 在 0—44 cm 范围内偶尔 (25%—50%) 对底栖生物产生负效应。DDTs 的特征比值分析表明, 大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 主要来源于工业 DDT 的历史污染而非三氯杀螨醇的使用。DDT 降解产物在深层 (62—110 cm) 以 DDE 为主, 而在浅层 (0—62 cm) 以 DDD 为主。1971 年后人为活动导致 TOC 含量的增加是促使大辽河口潮间带沉积物由好氧环境转变为厌氧环境的重要因素。此外, 大辽河口潮间带沉积物中 DDTs 浓度与沉积物性质 (总氮 (TN)、总磷 (TP) 和总有机碳 (TOC)) 具有极显著相关性 ($P < 0.01$), 且与辽宁省 GDP、城市化率和农业总产值等人为活动具有极显著正相关性 ($P < 0.01$)。综上, 由潮间带沉积柱中 DDTs 的浓度和组成反映出人类活动直接或间接影响了潮间带中污染物的存在和归趋。

关键词 大辽河口潮间带, 沉积柱, 滴滴涕, 分布特征, 风险评价, 源趋分析, 影响因素。

Sediment records of DDTs in intertidal sediment core of Daliao River Estuary and their responses to anthropogenic activities in the past century

LUAN Xiaolin^{1,3} QIAO Tianfeng² LYU Min¹ LIAO Chunyang⁴ WANG Dongqi⁵

2019 年 4 月 30 日收稿 (Received: April 30, 2019).

* 科技部基础调查专项 (2014FY210600), 国家自然科学基金 (41601525, 21677167), 山东省自然科学基金 (ZR2016DB07), 中央组织部“青年千人计划”和环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金 (KF2017-11) 资助。

Supported by the Basic Special Program of Ministry of Science and Technology of China (2014FY210600), the National Nature Science Foundation of China (41601525, 21677167), the Nature Science Foundation of Shandong Province (ZR2016DB07), the Thousand Young Talents Program of China and Open Fund of State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (KF2017-11).

** 通讯联系人, Tel: 0535-2109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0535-2109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

LIU Dongyan¹ CHEN Lingxin^{1**}

(1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China; 2. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 5. School of Geographical Sciences, East China Normal University, Shanghai, 200241, China)

Abstract: Dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) are still detected in various environmental matrices, although their usage in agriculture has been banned for about 30 years in China. Intertidal zone, as the intersection area of land and sea, is the final sink for contaminants. To comprehensively understand the deposition features of DDTs in intertidal sediment of Daliao River Estuary, a sediment core was sampled in this study. Combined with the dating data, the distribution, potential risk, source and fate of DDTs were investigated. The results showed that DDTs concentrations ranged from 0.313 ng·g⁻¹ to 4.116 ng·g⁻¹ (median: 2.061 ng·g⁻¹), with *p,p'*-DDTs being the major components. Interestingly, the peak of DDTs concentrations (3.436—4.116 ng·g⁻¹) during 1988—1996 corresponded well with the peak of pesticide production during 1971—1981, and a 15-year-round time lag was observed between these two peaks. Possible usage of technical DDT was implied after year 2000 for the control and prevention of disease in Liaoning Province. The risk assessment of DDTs revealed that concentrations of DDT and DDE in sediment core rarely (<25%) showed negative effect, while concentrations of DDD and total DDTs in the depth of 0—44 cm occasionally (25%—50%) showed negative effect. The specific ratios of DDTs demonstrated that DDTs in the intertidal sediments were mainly from historical use of technical DDT rather than the use of dicofol. DDE and DDD were the main degradation products of DDT in the deeper layer (62—110 cm) and shallower layer (0—61 cm), respectively. Further analysis revealed that the increased TOC content caused by human activities after year 1971 was the main reason that led the sediment environment changing from aerobic environment to anaerobic environment. What's more, DDTs concentrations in sediment core had strong positive correlations with sediment properties (TN, TP and TOC) ($P < 0.01$), and also had a significant positive correlation with anthropogenic activities (such as GDP, urbanization and total agricultural output value) ($P < 0.01$). Therefore, the results of the concentrations and compositions of DDTs in intertidal sediment core could reflect the direct and indirect influence of human activities on the occurrence and fate of contaminants in intertidal sediment.

Keywords: intertidal zone of Daliao River Estuary, sediment core, DDTs, distribution feature, risk assessment, fate analysis, influencing factors.

滴滴涕 (DDTs) 是一类典型有机氯农药, 因其具有持久性、高毒性、耐生物降解和远距离运输等特点^[1-2], 而广泛存在于各种环境介质中^[3-4]. DDTs 通常为 DDT、DDD 和 DDE 三类化合物的统称, DDD 和 DDE 分别为 DDT 在厌氧降解和好氧降解条件下的主要产物, 其中 DDT 包括 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 两种同分异构体, DDD 包括 *o,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDD 两种同分异构体, DDE 包括 *o,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDE 两种同分异构体^[3]. DDTs 可在生物体内积累, 并通过食物链传递给人类, 从而给生态环境和人类健康带来不可逆转的危害. 1950 年之后, 工业 DDT 在中国被大量用于农业生产以提升粮食产量, 并于 1983 年被禁止用于农业领域^[5-6]. 2014 年其作为添加剂在船舶防污漆中的使用也被禁止. DDTs 作为三氯杀螨醇的合成前驱体, 其在三氯杀螨醇中的残留量有限定值^[7]. 目前工业 DDT 仅作为防治疟疾的这一重要用途而被许可使用.

潮间带拥有丰富的底栖生物资源, 包含藻类、多毛类动物、桡足类动物和双壳类动物等多种生物类型^[8]. 然而, 潮间带作为陆地与海洋交汇区, 也是污染物在环境中重要的汇. 大辽河口潮间带位于辽宁省

营口市,为浑河和太子河汇流后在辽东湾的人海口区域^[9].大辽河年均径流量为 $7.715 \times 10^9 \text{ m}^3$,约占辽东湾总入海径流量的 55%,在沿途流域内接受了大量工农业污染物^[10].大辽河口潮间带有著名的红海滩,是鸟类栖息和停歇的重要场所,但始终受到严重的人为因素干扰.然而近 10 年来关于大辽河口潮间带中 DDTs 的研究极少且目前尚未有在百年尺度上的相关研究,无法对大辽河口潮间带 DDTs 的污染历史和生态风险进行深入了解.因此,开展关于大辽河口潮间带沉积物中 DDTs 在百年尺度的研究,揭示其历史污染特征、生态风险和源趋行为,进一步分析影响其存在和行为的因素,可以为现在和未来潮间带环境的管理和保护提供可靠的基础资料,具有重要的意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

标准试剂:DDTs 标准样品 (p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE、 o,p' -DDE、 p,p' -DDD 和 o,p' -DDD)、回收率指示剂 (PCB65 和 PCB204) 和内标 (PCB82) 购自于 Accustandard.正己烷、二氯甲烷和丙酮均为色谱纯,购自德国默克公司.其他试剂:硅胶 (80—100 目, Merck);氧化铝 (100—200 目, Sigma-Aldrich);无水硫酸钠 (天津第三化工有限公司);硅藻土 (Thermo Fisher);滤膜 (Thermo Fisher);铜片 (分析纯, 国药集团);复合硅胶柱 (自装填).

仪器:加速溶剂萃取仪 (ASE 350, 美国 Dionex);萃取池 (Thermo Fisher, 美国);旋转蒸发仪 (Heidolph, 德国);三重四极杆型气相色谱质谱联用仪 (TSQ 8000 EVO, 美国 Thermo Fisher);元素分析仪 (varioMICRO cube, 德国 Elementar);高纯锗伽马能谱仪 (GWL-120-15-XLB-AWT, 美国 ORTEC);流动注射分析仪 (Seal Auto Analyzer III, 英国 SEAL Analytical);氮吹仪 (ST-A12, 广州石泰);超纯水系统 (Milli-Q A10, 美国 Milli-pore);马弗炉 (Neytech, 美国).

硅胶和氧化铝使用前经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h,冷却后用 3% 的超纯水去活化,密封干燥保存.无水硫酸钠使用前经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h,冷却后密封干燥保存.硅藻土和滤膜经加速溶剂萃取清洗后再使用.铜片经浓硫酸活化并淋洗干净后置于二氯甲烷溶剂中密封保存.实验用所有玻璃器皿在使用前分别经碱性洗液、自来水和超纯水洗涤后烘干,然后置于马弗炉中以 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 6 h.

1.2 样品采集

2014 年 9 月在大辽河口潮间带 (东经 122.161872 , 北纬 40.592200 ; 图 1) 采集 1 根沉积柱 (直径为 10 cm, 长为 110 cm).将沉积柱用不锈钢刀片以 2 cm 长度分割,经冷冻干燥,研磨过 80 目筛,低温保存.

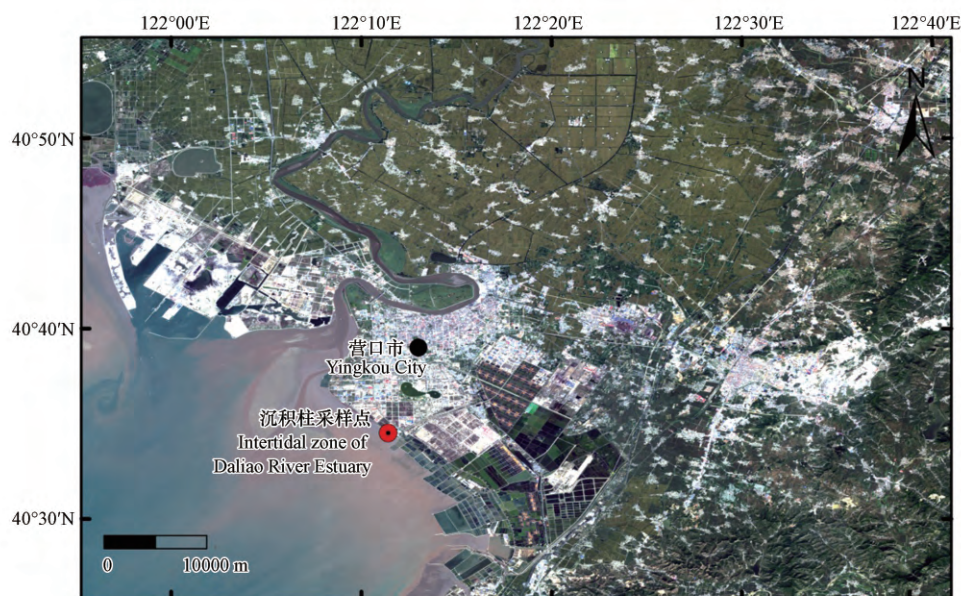


图 1 大辽河口潮间带沉积柱采集站位图

Fig.1 Sampling station of sediment core in intertidal zone of Daliao River Estuary

1.3 样品前处理和检测

沉积物中总氮、总磷、总有机碳含量分别用元素分析仪、流动注射仪和高温外热重铬酸钾氧化-容量法进行测定,并采用高纯锆伽马能谱仪对沉积物进行测年分析。

OCPs 分析过程如下:称取 5.00 g 沉积物样品与硅藻土均匀混合,置入萃取池中,加入 20 ng 的 PCB65 和 PCB204.采用加速溶剂萃取法(ASE)在 100 °C 的温度和 1500 psi 的压力条件下对沉积物进行提取,提取溶剂为的正己烷/二氯甲烷混合溶液(体积比 1:1).提取液经活化铜片脱硫后,旋转蒸发浓缩.浓缩提取液经自装填复合硅胶氧化铝柱(从下至上分别为氧化铝:硅胶:硫酸钠,体积比 3:3:1)进行分离净化,再用 40 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶液对目标物进行洗脱.最后将洗脱液浓缩定容至 50 μL ,加入定量内标 PCB82 待测。

气相色谱质谱联用仪(GC-MS/MS)的检测分析条件如下:进样量为 1 μL ;进样模式为无分流进样;载气为氦气,恒定流速 1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度为 270 °C;程序升温:初始温度 40 °C(保持 1.5 min),以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 90 °C(保持 1.5 min),以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 180 °C,再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 280 °C,最后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 300 °C(保持 5 min);色谱柱为 DB-5MS(30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);传输线温度为 280 °C;离子源为 EI 源;离子源温度为 300 °C;检测模式为选择反应监测扫描(SRM);定量、定性离子对: p,p' -DDT 为 235/165.1、236.8/165, o,p' -DDT 为 235/165.1、236.8/165, p,p' -DDE 为 246/176.1、317.8/248, o,p' -DDE 为 246/176.1、317.8/246, p,p' -DDD 为 235/165.1、236.8/165 和 o,p' -DDD 为 235/165.1、236.8/199。

1.4 质量控制与保证

在前处理过程中,每个批次(10 个沉积物样品)设置 1 个过程空白,过程空白中均无 DDTs 的检出,说明实验环境和前处理流程均未受到 DDTs 的污染.所有沉积物样品在提取前均加入回收率指示剂 PCB65 和 PCB204,平均回收率为 90%.为确保仪器的稳定性,在 DDTs 的定性定量检测过程中,每测 1 个批次插入 1 个混合标准溶液,并将其定量结果偏差控制在 20% 的范围内.方法检测限(MDL)采用 10 倍信噪比进行计算, p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE、 o,p' -DDE、 p,p' -DDD 和 o,p' -DDD 的 MDLs 分别为 0.401、0.424、0.352、0.278、0.335、0.361 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 污染特征

如图 2 所示,大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度范围为 0.313—4.116 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (中值:2.061 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).其中 p,p' -DDTs 含量较高,占总浓度的 75.9%—91.4%;而 o,p' -DDTs 含量较低,仅占总浓度的 8.6%—24.1%.2007 年 DDTs 浓度为 3.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与 Tan 等^[11]于同年在辽河口采集的表层沉积物中 DDTs 平均浓度 3.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 相吻合.总体上,大辽河口潮间带沉积物中的 DDTs 污染水平与 Da 等^[12]于 2012 年在黄河口潮间带采集的沉积物中 DDTs(0.2—11.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 浓度水平相当,但比 Liu 等^[13]于 2004 年在长江口潮间带(0.9—33.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Wu 等^[14]于 2009 年在九龙江口潮间带(0.2—521.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 以及 Peng 等^[15]于 1997 年在珠江口潮间带(19.2—26.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 所采集沉积物中 DDTs 的浓度水平低.从图 2 左图中可以看出,大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度在 1975 年前主要在 1.4 \pm 0.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 浓度范围内波动,从 1975 年后呈现上升趋势,直至 1988 年 DDTs 浓度上升到最高点,而后在 1988—1996 年期间保持相对稳定,随后在 1996—2004 年期间呈现下降趋势,在 2004—2008 年期间再次上升后又在 2008—2014 年期间降低.大辽河口潮间带沉积物中 DDTs 浓度在 1975—2004 年呈现先增后降的峰型与辽宁省历史上农药的使用具有密不可分的关系.如图 2 所示,辽宁省的农药生产量在 1949—2015 年期间同样呈现先波动增长,再迅速增长后保持相对平稳,而后迅速下降再波动上升和下降的趋势。

2000 年以前,农药从生产和销售到在潮间带沉积物中检出存在长达 15 年左右的时间延迟,而 2000 年之后,农药从生产和销售到在潮间带沉积物中检出的时间延迟明显缩短,这一现象一方面说明 DDTs 作为一类典型持久性有机污染物能够长时间的存在于环境中,在农业生产过程中释放到大气和土壤介质中,而随着降雨侵蚀、表面径流及河流输入等自然过程缓慢汇入到潮间带环境中;另一方面说明

2000年前可能存在农药在生产后没有及时使用而是储存几年后再使用这种情况. Lebeuf 等^[16] 先前在加拿大劳伦斯河口也发现有有机氯农药从生产销售到在环境中检出存在 10 年左右的时间延迟现象. 因我国在 1950—1983 年期间曾大范围地使用工业 DDT 以提高农业生产量, 因此在 1980—2000 期间沉积物 DDTs 的浓度变化趋势在我国具有普遍性, Shen 等^[17] 在内蒙古乌梁素海发现 DDTs 在 1990—2000 年期间达到高峰, 同样 Yuan 等^[18] 在云贵高原的阳宗海发现 DDTs 在 1980—2000 年期间达到高峰且峰型与本文较为相似.

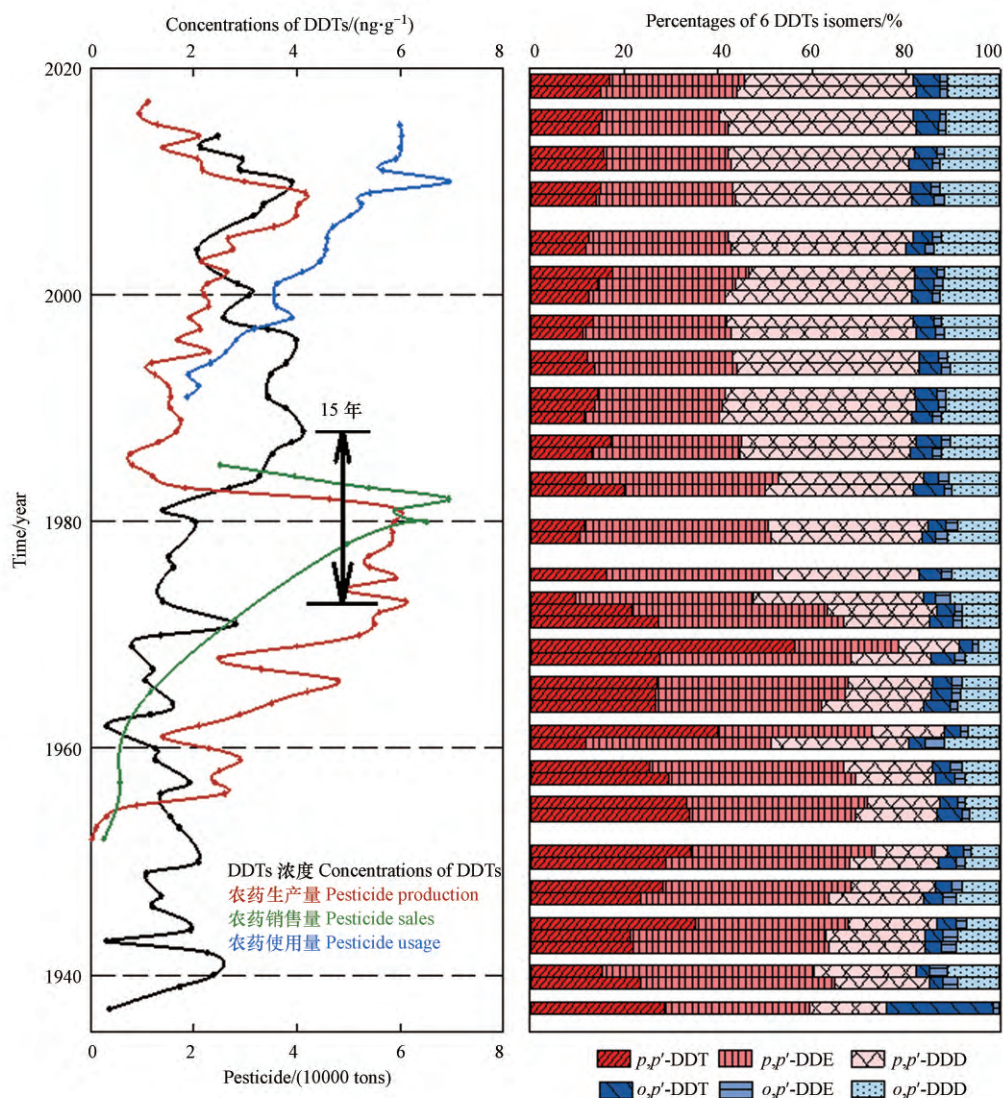


图2 大辽河口潮间带沉积物 DDTs 浓度随时间变化的垂直分布特征
以及 1949—2014 年期间辽宁省农药生产量和销售量的变化趋势

Fig.2 Vertical distribution feature of DDTs in sediment core and the trends in the production, sales, and usage of pesticide in Liaoning Province during the period of 1949—2014

值得注意的是, 2000 年之后 DDTs 在沉积柱中的浓度水平仍与农药生产量相关 ($P < 0.05$, $r = 0.781$; 图 2), 说明近年来可能仍存在工业 DDT 的使用和排放. 与 2010 年 DDTs 浓度检出峰值对应的是, 辽宁省的农药生产量和使用量在 2009 年和 2010 年分别再次达到峰值. 经调查发现, Yang 等^[19] 在青藏高原采集的沉积柱中 DDTs 同样在 2000—2010 年之间出现峰值, Wang 等^[20] 于 2011 年在珠江三角洲采集的沉积柱中 DDTs 也在表层 (0—10 cm) 呈现浓度上升的现象. 工业 DDT 主要用于疟疾的防治, 而 2008—2013 年期间, 辽宁省乃至全国疟疾的发生情况较为稳定, 并无疟疾局部爆发情况的发生^[21-22], 因此 DDTs 在多个地区沉积柱中于 2000 年后再次出现浓度高峰说明存在其他事件的发生而增加了工业 DDT 的使用. 考虑到在养猪场和养鸡场等场所, 工业 DDT 常作为化学防治手段杀灭蚊虫以达到阻断传染病

传播和帮助畜禽生长发育的目的^[23],本研究中 DDTs 在 2010 年的检出峰值可能与 2009 年开始爆发的全球性甲型流感病毒有关,由于家畜和家禽均可携带和传播该类病毒,为达到疾病防控目的而增加了工业 DDT 的使用。

2.2 风险评价

为评估大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度的生态风险,本文采纳了加拿大环境部长理事会(Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME)为保护海洋和河口底栖生物而提出的沉积物质量标准^[24].该标准分别给出了 DDT (*p, p'*-DDT 和 *o, p'*-DDT)、DDE (*p, p'*-DDE 和 *o, p'*-DDE)、DDD (*p, p'*-DDD 和 *o, p'*-DDD) 和总 DDTs (DDT、DDE 和 DDD) 的临时沉积物质量基准值 (interim sediment quality guideline, ISQG) 和可能效应浓度值 (probable effect level, PEL),若沉积物中目标污染物浓度低于 ISQG,说明沉积物中目标污染物极少 (<25%) 会对底栖生物产生负效应;若沉积物中目标污染物浓度高于 ISQG 而低于 PEL,说明沉积物中目标污染物偶尔 (25%—50%) 会对底栖生物产生负效应;若沉积物中目标污染物浓度高于 PEL,说明沉积物中目标污染物经常 (>50%) 会对底栖生物产生负效应。

如图 3 所示,大辽河口潮间带沉积柱中 DDT 和 DDE 在 0—110 cm 深度范围内的浓度均低于 ISQG,表明 DDT 和 DDE 的浓度极少 (<25%) 对该范围内的底栖生物产生负效应.而在 0—44 cm 深度范围内,即对应辽宁省历史农药生产高峰期直至 2010 年,DDD 和总 DDTs 的浓度略高于 ISQG 值但低于 PEL 值,表明 DDD 和总 DDTs 的浓度偶尔 (25%—50%) 会对栖息在 0—44 cm 深度处的生物产生负生物效应.DDD 和总 DDTs 浓度极少 (<25%) 会对在其它深度范围内的底栖生物产生负效应.总体来说,大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度在 0—110 cm 深度范围内处于相对较低的负生物效应水平.然而,上世纪七八十年代农药的大量使用和近些年内农药的紧急使用均造成以后较长时期 DDTs 持续不断地进入到潮间带环境中,长期暴露风险仍不可忽视。

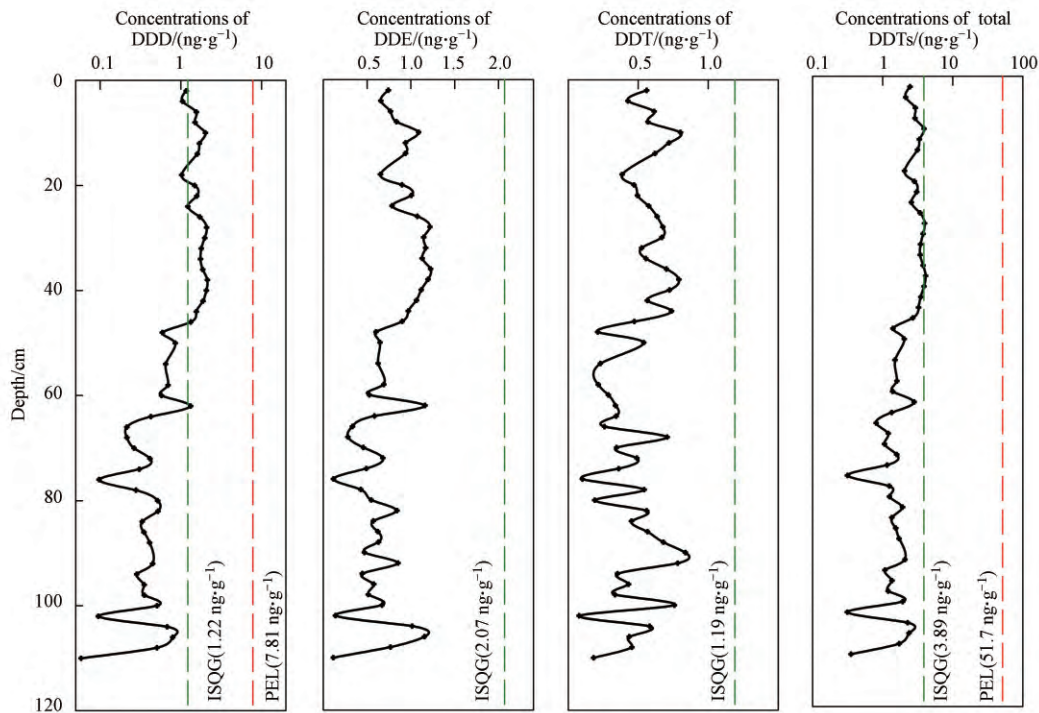


图 3 大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度与沉积物质量标准的对比

Fig.3 Comparisons of DDTs concentrations with sediment quality guideline

2.3 源趋及影响因素分析

据报道,我国环境中 DDTs 有以下几种来源:(1)上世纪五十年代至八十年代在农业生产过程中大量使用工业 DDT 导致的土壤污染,在后期经过土地复垦和降雨侵蚀再次释放到其他环境介质中,成为二次污染源,也是目前环境中 DDTs 的主要来源^[4]; (2)工业 DDT 在病媒防治方面的紧急使用仍受到国

际许可;(3)1950—2005 年期间,每年约有 250 吨工业 DDT 作为添加剂用于船舶防污漆的生产中^[25],随后该使用逐步受到限制并于 2014 年后全面被环境友好型防污漆替代;(4)DDTs 被用于合成三氯杀螨醇(一种有机氯杀虫剂),而致使三氯杀螨醇含有高浓度的 DDTs 杂质。

通常采用特征比值法对环境中 DDTs 来源进行判断.工业 DDT 一般由 15%—20%的 o,p' -DDT 和 80%—85%的 p,p' -DDT 构成^[26],而三氯杀螨醇含有更高含量的 o,p' -DDT.根据 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值可以对环境中 DDTs 的使用来源进行判断,当其比值范围为 0.2—0.3 时表示来源于工业 DDT 的使用,比值范围为 4.8—9.2 时表示来源于三氯杀螨醇的使用^[27-29].根据代谢产物浓度与母体浓度的比值可以判断 DDT 的降解程度,即 $(DDE+DDD)/DDT$ 大于 1.0 表示环境中 DDTs 主要来源于历史污染,小于 1.0 表示环境中 DDTs 为近期使用的结果^[28].另外,可根据 DDT 两种主要代谢物比值判断其降解环境,其中 DDD 和 DDE 分别为厌氧条件和好氧条件下的 DDT 代谢产物^[30],即 DDD/DDE 大于 1.0 表示厌氧降解为主,而小于 1.0 表示好氧降解为主。

如图 4(a)所示,大辽河口潮间带沉积柱中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值范围为 0.1—0.3(中值为 0.2),说明大辽河口潮间带中 DDTs 始终主要来源于工业 DDT 的污染而非三氯杀螨醇的使用.沉积物中 $(DDE+DDD)/DDT$ 的比值在 0—110 cm 深度范围内基本大于 1.0(图 4(b)),说明大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 主要来源于历史污染.如图 4(c)所示,在 62—110 cm 的深度范围内(1971 年前), DDD/DDE 比值小于 1.0,而在 0—62 cm 的深度范围内(1971—2014 年), DDD/DDE 比值大于 1.0,说明 DDT 在潮间带深层沉积物中以好氧降解为主而在浅层沉积物中以厌氧降解为主.Liu 等^[31]和 Zhou 等^[30]也先后报道过 DDT 在潮间带表层沉积物中以厌氧降解为主这一现象.这一变化暗示大辽河口潮间带环境在 1971 年后发生改变.经斯皮尔曼相关性分析表明,大辽河口潮间带沉积物中 DDD/DDE 与 TOC 含量之间具有极显著相关性($r=0.758, P<0.001$),而 TOC 与 GDP 和城市化率具有较强相关性($r=0.53-0.74, P<0.01$;表 1),说明 1971 年后由人类活动导致的沉积物中 TOC 含量增加致使耗氧量增大^[32],从而使近年来大辽河口潮间带沉积物由好氧环境转变成厌氧环境。

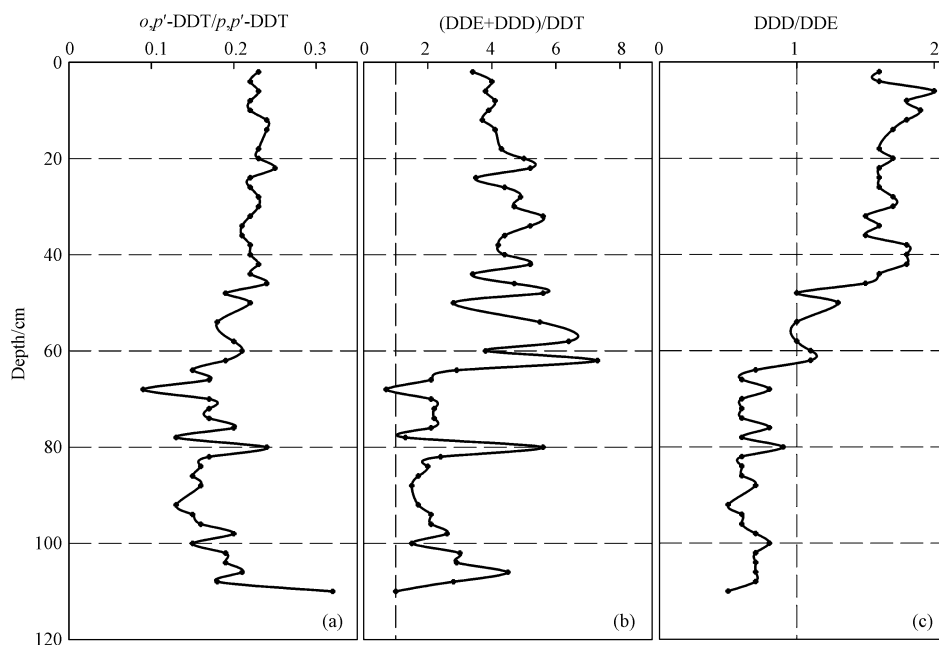


图 4 大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 的特征比值随深度变化趋势

Fig.4 Vertical trends of specific ratios of DDTs in sediment core

整体上,DDTs 在大辽河口潮间带沉积柱中的分布不但直接受农药生产量的影响(图 2),且与沉积物中 TN 和 TP 具有极显著相关性(图 5),而沉积物中 N 和 P 主要来源于生活废水和工农业废水^[33-34],说明污染物主要通过河流输入进入大辽河口潮间带沉积物中.大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 浓度与沉积物中 TOC 含量具有极显著相关性($P<0.01$),说明沉积物中各种有机质提供的作用力和比表面积有助

于 DDTs 的吸附^[35].同时,DDTs 在沉积柱中的组成与沉积柱的理化性质(如 TOC)有关,考虑到随着城市化进程导致沉积物理化性质发生变化,以上研究进一步证明沉积柱中 DDTs 的浓度和组成分布可反映人类活动对潮间带的影响.

表 1 大辽河口潮间带沉积物中 DDTs 浓度和 TOC 含量与辽宁省人为因素间的斯皮尔曼相关性

Table 1 Spearman correlations between DDTs concentrations, TOC content and anthropogenic activities in Liaoning Province

		DDTs	TOC
国内生产总值 GDP	<i>r</i>	0.671	0.530
	<i>P</i>	0.000	0.001
城市化率 Urbanization rate	<i>r</i>	0.536	0.743
	<i>P</i>	0.000	0.000
农业总产值 Gross agricultural output value	<i>r</i>	0.685	
	<i>P</i>	0.000	

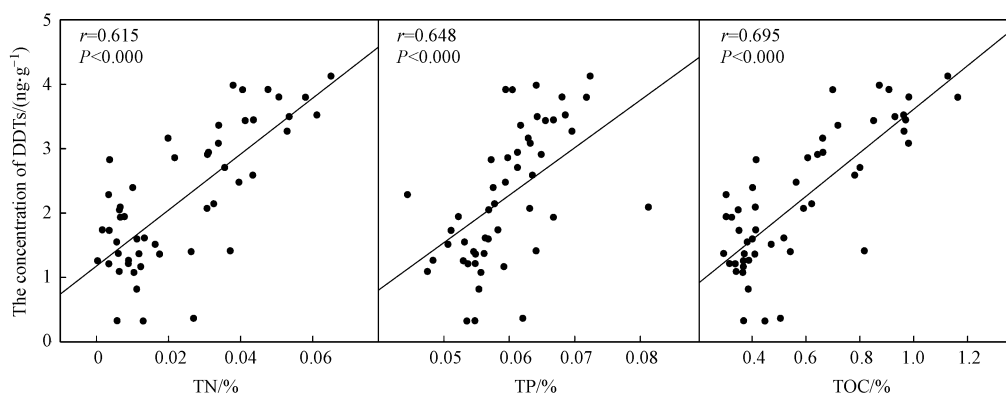


图 5 大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 与沉积物性质(TN、TP 和 TOC)间的斯皮尔曼相关性

Fig.5 Spearman correlations between DDTs concentrations and sediment properties (TN,TP and TOC) in sediment core

3 结论(Conclusion)

大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 的浓度范围为 $0.313\text{--}4.116\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (中值: $2.061\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).其中 p,p' -DDTs 占总浓度的 75.9%—91.4%, 为主要污染物.1988—1996 年为沉积柱中 DDTs 污染高峰期 ($3.436\text{--}4.116\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 与 1971—1981 年农药生产高峰期相对应, 且存在约 15 年的延迟.沉积物中 DDT 和 DDE 浓度在 0—110 cm 深度范围内均极少 (<25%) 会对底栖生物产生负生物效应, 而 DDD 和总 DDTs 浓度在 0—44 cm 深度范围内偶尔 (25%—50%) 会对底栖生物产生负生物效应.大辽河口潮间带沉积柱中 DDTs 主要来源于工业 DDT 的历史污染而非三氯杀螨醇的使用.DDT 降解产物在潮间带沉积物深层 (62—110 cm) 以 DDE 为主, 而在浅层 (0—62 cm) 以 DDD 为主, 分析发现 1971 年后人为活动的增强是导致大辽河口潮间带沉积物由好氧环境转变为厌氧环境的重要原因.本研究结果说明潮间带沉积柱中 DDTs 的浓度和组成反映出人类活动对潮间带环境以及其中污染物的存在和归趋直接或间接产生影响.

参考文献 (References)

- [1] MENG J, HONG S, WANG T, et al. Traditional and new POPs in environments along the Bohai and Yellow Seas: An overview of China and South Korea[J]. Chemosphere, 2017, 169: 503-515.
- [2] YAN S, WANG D, TENG M, et al. Perinatal exposure to low-dose decabromodiphenyl ethane increased the risk of obesity in male mice offspring[J]. Environmental Pollution, 2018, 243: 553-562.
- [3] FANG Y, NIE Z, DIE Q, et al. Organochlorine pesticides in soil, air, and vegetation at and around a contaminated site in southwestern China: Concentration, transmission, and risk evaluation[J]. Chemosphere, 2017, 178: 340-349.
- [4] LIU W X, WANG Y, HE W, et al. Aquatic biota as potential biological indicators of the contamination, bioaccumulation and health risks caused by organochlorine pesticides in a large, shallow Chinese lake (Lake Chaohu)[J]. Ecological Indicators, 2016, 60: 335-345.

- [5] LIN T, HU Z, ZHANG G, et al. Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: The importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8033-8038.
- [6] LIU L Y, MA W L, JIA H L, et al. Research on persistent organic pollutants in China on a national scale: 10 years after the enforcement of the Stockholm Convention[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 217: 70-81.
- [7] FUJII Y, HARAGUCHI K, HARADA K H, et al. Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(1): 25-31.
- [8] 叶晟, 孔飞, 李宏俊, 等. 辽河口邻近海域小型底栖生物的空间分布及季节变化[J]. *海洋学报*, 2017, 39(10): 78-89.
- YE C, KONG F, LI H J, et al. Spatial distribution and season variation of meiobenthos community in the Liaohe Estuary[J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39(10): 78-89 (in Chinese).
- [9] GAO X Y, JIAO J, DOU X P, et al. Study on sedimentation for waterway regulation of the Daliao River Estuary[C]. in *Asian and Pacific Coasts 2017: Proceedings of the 9th International Conference on APAC 2017*. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2018.
- [10] LIU J, SUN Q, MO C, et al. The pollution status and characteristics of Daliaohe Estuary and its adjacent sea area[J]. *Fisheries Science*, 2008, 27(6): 286-289.
- [11] TAN L, HE M C, MEN B, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China)[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2009, 84(1): 119-127.
- [12] DA C N, LIU G J, SUN R Y, et al. Sources and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soils from the nature reserve of the Yellow River Delta, China [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(3): 779-786.
- [13] LIU M, CHENG S, OU D, et al. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1): 168-173.
- [14] WU Y, WANG X, YA M, et al. Distributions of organochlorine compounds in sediments from Jiulong River Estuary and adjacent Western Taiwan Strait: Implications of transport, sources and inventories [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 519-527.
- [15] PENG L, DAI X, YU A. Assessment of the spatial and temporal distribution of legacy persistent organic pollutants and recommendations for sample collection from the surficial sediments of estuaries and seas in China [J]. *Chemosphere*, 2015, 119 Suppl: S138-144.
- [16] LEBEUF M, NUNES T. PCBs and OCPs in sediment cores from the Lower St. Lawrence Estuary, Canada; Evidence of fluvial inputs and time lag in delivery to coring sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1470-1478.
- [17] SHEN B B, WU J L, ZHAO Z H. A similar to 150-year record of human impact in the Lake Wuliangsu (China) watershed: Evidence from polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide distributions in sediments[J]. *Journal of Limnology*, 2016, 76(1): 129-136.
- [18] YUAN H, LIU E, ZHANG E, et al. Historical records and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediment from a representative plateau lake, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 78-88.
- [19] YANG R Q, XIE T, YANG H D, et al. Historical trends of organochlorine pesticides (OCPs) recorded in sediments across the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(1): 303-312.
- [20] WANG W, BAI J, ZHANG G, et al. Depth-distribution, possible sources, and toxic risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in different river sediment cores affected by urbanization and reclamation in a Chinese delta[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 1062-1072.
- [21] 滕聪, 雷露, 孙英伟, 等. 2008—2013 年辽宁省疟疾流行病学分析[J]. *中国血吸虫病防治杂志*, 2014, 26(2): 200-202.
- TENG C, LEI L, SUN Y W, et al. Prevalence of malaria in Liaoning Province, 2008 to 2013[J]. *Chinese Journal of Schistosomiasis Control*, 2014, 26(2): 200-202 (in Chinese).
- [22] 咸越, 刘春燕, 贺知菲, 等. 中国 2009—2014 年疟疾疫情流行特征分析[J]. *中国公共卫生*, 2017, 33(4): 517-519.
- XIAN Y, LIU C Y, HE Z F, et al. Epidemic characteristic of malaria in China: 2009-2014[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2017, 33(4): 517-519 (in Chinese).
- [23] 周军. 夏季猪场蚊虫的防控[J]. *当代畜牧*, 2009(5): 54-56.
- ZHOU J. Prevention and control of mosquitoes in pig farms in summer[J]. *Contemporary Animal Husbandry*, 2009(5): 54-56 (in Chinese).
- [24] CCME. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life; DDT, DDE, and DDD[S]. *Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1999.
- [25] YU H Y, ZHANG B Z, GIESY J P, et al. Persistent halogenated compounds in aquaculture environments of South China: Implications for global consumers' health risk via fish consumption[J]. *Environment International*, 2011, 37(7): 1190-1195.
- [26] WU Y, WANG X, YA M, et al. Distributions of organochlorine compounds in sediments from Jiulong River Estuary and adjacent Western Taiwan Strait: Implications of transport, sources and inventories[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 519-527.
- [27] QIU X, ZHU T. Using the *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT ratio to identify DDT sources in China[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(8): 1033-1038.
- [28] LIU L, BAI L, MAN C, et al. DDT vertical migration and formation of accumulation layer in pesticide-producing sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9084-9091.
- [29] LIU W, CHEN J, HU J, et al. Multi-residues of organic pollutants in surface sediments from littoral areas of the Yellow Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(6): 1091-1103.
- [30] ZHOU S, YANG H, ZHANG A, et al. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea; Implication of transport, sources and trends[J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 26-34.
- [31] LIU M, CHENG S, OU D, et al. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1): 168-173.
- [32] 王雅苹. 青岛潮间带沉积物厌氧细菌的分离培养和多样性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- WANG Y P. Study on isolation and diversity of culturable anaerobic bacteria in intertidal sediment of Qingdao [D]. Qingdao, Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [33] 赵志梅, 张雷, 郑丙辉, 等. 渤海湾沉积物中氮、磷的空间分布特征研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(4): 107-111.
- ZHAO Z M, ZHANG L, ZHENG B H, et al. Spatial distribution of phosphorus and nitrogen in core sediments of Bohai bay[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2005, 33(4): 107-111 (in Chinese).
- [34] 李学刚, 宋金明, 李宁, 等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2005, 36(6): 562-571.
- LI X G, SONG J M, LI N, et al. Source and biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in Jiaozhou bay sediments[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2005, 36(6): 562-571 (in Chinese).
- [35] RAVINDRA K, SOKHI R, VANGRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 2895-2921.