

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险

阳宇翔¹, 刘昕宇², 詹志薇^{1,3}, 解启来^{1*}, 汤嘉骏¹, 欧阳培毓¹, 陈镇新¹, 徐晨¹

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 珠江流域水环境监测中心, 广州 510611; 3. 东莞市环境保护局, 东莞 523009)

摘要: 利用固相萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPE-GC-MS)检测了粤桂水源地 7 个采样点水样中 16 种有机氯农药(OCPs)的浓度,分析了研究区 OCPs 的污染特征;利用 Burr III 型分布构建了 8 种 OCPs 的物种敏感度分布曲线,并计算出不同 OCPs 对淡水水生生物的 HC₅(hazardous concentration for 5% species)值,最后应用安全阈值法评价了 OCPs 对水生生物的生态风险.结果表明,OCPs 的浓度在 6.64 ~ 34.19 ng·L⁻¹之间,平均值为 16.76 ng·L⁻¹,HCHs 和 DDTs 及其降解产物在污染物中的贡献比例较大. HCHs 主要来自家庭杀虫剂中的林丹,DDTs 主要来自三氯杀螨醇的污染或历史残留. 脊椎动物对 OCPs 的耐受性高于无脊椎动物, α -硫丹对水生植物和微生物的影响较大, p,p' -DDT 对脊椎动物和无脊椎动物的影响较大. 粤桂水源地 OCPs 对水生生物没有显著的生态风险,但 DDTs 和 α -硫丹对水生生物存在较高的潜在风险,应加以重视.

关键词: 粤桂水源地; 有机氯农药; 污染特征; 物种敏感度分布; 安全阈值法; 生态风险评估

中图分类号: X52; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2131-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.016

Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi

YANG Yu-xiang¹, LIU Xin-yu², ZHAN Zhi-wei^{1,3}, XIE Qi-lai^{1*}, TANG Jia-jun¹, OUYANG Pei-yu¹, CHEN Zhen-xin¹, XU Chen¹

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Monitoring Centre of Pearl River Valley Aquatic Environment, Guangzhou 510611, China; 3. Environmental Protection of Dongguan, Dongguan 523009, China)

Abstract: The concentrations of 16 organochlorine pesticides (OCPs) in 7 water samples collected from different sites of water source areas of Guangdong and Guangxi were detected by SPE-GC-MS, and then the pollution characteristics were analyzed. This study established species sensitivity distribution(SSD) curves with Burr III distribution model. In the meantime, HC₅ values were calculated by BurliOZ software, which were used to evaluate the toxicity effects of OCPs towards aquatic organisms. Finally, margin of safety concentration values were calculated to assess the ecological risk. The results showed that the concentration of OCPs varied from 6.64 to 34.19 ng·L⁻¹, with a mean value of 16.76 ng·L⁻¹, while HCHs and DDTs contributed a lot. HCHs were predominately originated from lindane, which is a component in household insecticide, while DDTs were from dicofol contamination or historical residues. Vertebrates could stand severer toxicity in comparison with invertebrates. α -endosulfan showed a greater toxicity towards aquatic plants and microorganisms than others, while p,p' -DDT turned out to be the most hazardous pollutant to vertebrates and invertebrates among the 16 OCPs studied. Generally speaking, OCPs in study areas didn't show conspicuous ecological risks towards aquatic organisms, DDTs and α -endosulfan, however, are still worth paying close attention due to their high potential risks.

Key words: water source areas of Guangdong and Guangxi; organochlorine pesticides; pollution characteristics; species sensitive distribution(SSD); margin of safety; ecological risk assessment

水源地是提供清洁、优质和充足水源的生态环境基础^[1],通常作为珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵场乃至人群饮用水的供水来源.然而,美国环保署(United States Environment Protection Agency, US EPA)在水中已检测出2 000多种有机污染物^[2],这对水生生物的生存和人群的健康构成了严重威胁.

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)种类繁多,由于其具有持久性、生物累积性和生物毒性而受到国际社会的广泛关注^[3]. OCPs 在高温

时易挥发,可在大气中进行长距离迁移.有研究发现亚洲来源的 OCPs 可能跨越太平洋,影响到太平洋西岸和北极地区^[4,5],可能引发全球性的环境问题.20 世纪 70 年代,我国使用的主要 OCPs 是六六六(HCHs)和 DDTs^[6],尽管从 1983 年起我国就开始禁用这些农药,但至今在水体和土壤中仍有残留,其

收稿日期: 2015-10-15; 修订日期: 2016-01-20

基金项目: 广东省科技计划项目(2014A020216035)

作者简介: 阳宇翔(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为有机污染控制技术,E-mail: dqhwxwlyyx@163.com

* 通讯联系人,E-mail: xieql@scau.edu.cn

危害不容忽视^[7].

当前,我国已有部分学者^[8,9]对水源地中 OCPs 含量、分布及其健康风险进行了研究,但对生态风险的评估国内外鲜有报道. 生态风险评价 (ecological risk assessment, ERA) 是指生态系统受到一个或多个胁迫因素影响后,对不利生态影响出现的可能性进行的评估^[10],其过程包括暴露评价、剂量-效应评价和风险表征^[11]. 暴露评价是对环境暴露浓度 (exposed environmental concentration, EEC) 进行检测,并据其结果进行初步判断的过程; 剂量-效应评价是使用无观察效应浓度 (no observed effect concentration, NOEC) 和 EC_{50} (EL_{50}) 分别外推慢性和急性风险阈值^[13],常用的是物种敏感度分布法 (species sensitivity distribution, SSD); 风险表征是通过定性或定量计算评估风险的大小,这一步骤有多种方法.

本研究以粤桂 7 个水源地为研究对象,采用固相萃取-气相色谱/质谱法 (SPE-GC/MS) 测定水体中 16 种 OCPs 浓度水平,分析其污染特征; 利用

SSD 分析其中 8 种 OCPs 对水源地水生生物潜在的生态效应毒害和敏感性差异; 并结合暴露水平和毒性数据,应用安全阈值法 (margin of safety, MOS) 表征生态风险,以期相关部门提供水源地保护的科学依据.

1 材料与方法

1.1 暴露评价

1.1.1 样品采集

为考察粤桂 (广东和广西) 水源地 OCPs 的污染特征,评价 OCPs 对水生生物的生态风险,于 2015 年 6 月在粤桂地区的珠海平岗水源地 (D1)、东莞东江南支流 (D2)、南宁邕江水源地 (D3)、梧州浔江水源地 (D4)、柳州柳江水源地 (D5)、玉林苏烟水库 (D6) 和桂林城北水厂水源地 (D7) 等 7 个流域内的重点水源地 (见图 1) 进行水样采集. 采集水样时将采样器瓶口浸入距水面 0.1 m 左右,自然盛满后,立即加入 NaN_3 ($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 以抑制微生物作用,再用磨口塞塞紧,用锡箔纸封口. 运回实验室在 4°C 保存.

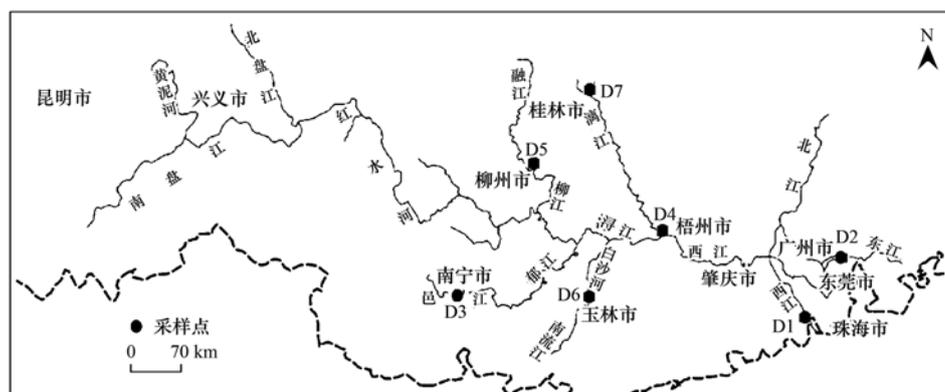


图 1 粤桂区域水源地采样点分布示意

Fig. 1 Locations of the sampling sites from the water source areas of Guangdong and Guangxi

1.1.2 样品预处理

水样经 $0.7 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤后,取 1 L 水样用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节至 pH 小于 2,加入 1% 甲醇溶液混匀. 对水样进行固相萃取的处理流程如下: 依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 丙酮、10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 C18 固相萃取小柱. 取 1 000 mL 水样,以 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速富集后,用氮气干燥 (同时抽真空) 固相萃取柱 45 min,之后用 3 mL 丙酮和 3 mL 二氯甲烷洗脱固相萃取柱中的目标物于浓缩管中,最后用氮气浓缩洗脱液至约 0.5 mL,加入一定浓度内标并用乙酸乙酯定容至 1 mL,摇匀转移待分析.

OCPs 的 GC-MS 分析条件: Agilent 7890-5975C, DB-5MS 色谱柱 (325°C , $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 采用无分流进样,进样量 $1 \mu\text{L}$; 载气为高纯氦气; 进样口温度 280°C ; 检测器温度 290°C ; 采用程序升温,初始温度 50°C ,保持 4 min,以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 300°C ,保持 5 min.

1.1.3 质量控制与质量保证

为了消除仪器干扰及更准确地反映目标化合物与响应值之间的对应关系,本研究采用内标法进行质量控制,以全扫描和选择离子模式同时采集数据,全扫描质量范围为 $45.0 \sim 550.0$. 在仪器调谐、系统自检满足要求后,对 OCPs 依次进行 10、20、50、

100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 5 个浓度梯度标样的测试,以每种化合物的特征离子峰面积与内标物质特征离子峰面积响应之比作为横坐标,以目标化合物的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与内标化合物的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 之比作为纵坐标,绘制线性回归方程,回归系数 $R^2 > 0.99$.

为验证方法的灵敏度和精密度,进行了水样加标回收实验. 混合标样为六氯苯 (HCB)、 α -六六六 (α -HCH)、 β -六六六 (β -HCH)、 γ -六六六 (γ -HCH)、 δ -六六六 (δ -HCH)、 ϵ -六六六 (ϵ -HCH)、七氯 (Heptachlor)、环氧七氯 (Heptachlor epoxide)、 p,p' -滴滴伊 (p,p' -DDE)、 p,p' -滴滴滴 (p,p' -DDD)、 p,p' -滴滴涕 (p,p' -DDT)、 o,p' -滴滴伊 (o,p' -DDE)、 o,p' -滴滴滴 (o,p' -DDD)、 o,p' -滴滴涕 (o,p' -DDT)、 α -硫丹 (α -Endosulfan) 和 β -硫丹 (β -Endosulfan) 16 种 OCPs 混标溶液,回收率指示物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯 (2,4,5,6-Tetrachloro-M-Xylene, TCMX), 内标化合物为五氯硝基苯 (pentachloronitrobenzene, PCNB). 得到的回收率在 80% ~ 98% 之间,相对标准偏差在 0.01% ~ 9.91% 之间,检出限为 0.21 ~ 3.52 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 具有较好的灵敏度和精确度. 最终结果均经回收率校正.

1.2 剂量-效应评价

SSD 法是生态风险评价中剂量-效应评价的重要方法. Raimondo 等^[12]用 291 种水生生物的 1482 组急性毒性数据构建了这些物种对水中 68 种有机物的敏感度分布,指出甲壳类对这些有机物的影响最敏感. 本研究利用 SSD 法构建淡水生物对研究区水体中 8 种 OCPs 的物种敏感度分布,计算这些 OCPs 对不同类别生物的 HC_5 值 (hazardous concentration for 5% of the species), 并分析不同类别生物对 OCPs 的敏感性.

1.2.1 SSD 法基本原理

SSD 认为,在结构复杂的生态系统中,不同物种对某一胁迫因素的敏感程度服从一定的概率分布^[13,14],绘出的图形是基于物种毒性数据的累积概率分布^[15],表示受影响物种比例随污染物浓度变化而变化的关系. 其中,5% 物种受到影响时对应的浓度值 (HC_5) 常被用于评价因子法计算得到预测无效应浓度 (predicted no effect concentration, PNEC), 进而进行风险表征^[16].

1.2.2 SSD 法步骤

SSD 的构建主要有以下 4 个步骤: ①毒性数据获取; ②物种分组和数据处理; ③SSD 参数拟合;

④ HC_5 值计算.

从美国环保署的 ECOTOX 数据库 (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) 获取相关物质的水生生物的急性/慢性数据. 筛选条件: ①急性数据: 暴露时间小于 10 d、在实验室环境下淡水介质中的所有生物的毒理数据; ②慢性数据: 由于慢性数据的量比急性数据少很多,故在暴露时间上不设限,其余条件与急性数据相同. 李斌等^[17]指出,急性数据虽然相对更容易得到,但它明显低估了污染物 (如多环芳烃) 的潜在风险. 因此,本研究通过慢性数据进行 SSD 的拟合. 但是,慢性数据往往无法满足构建 SSD 所需的数据量要求,经常需通过急慢性比例 (acute to chronic ratio, ACR) 进行急/慢性数据间的转换^[18]. 关于 ACR 的取值表述不一^[19-21], Lange 等^[20]对水体中 192 种污染物对水生生物毒性的 ACR 进行了计算,在研究的有机物中,ACR 最大值为 28.3, 90% 污染物对水生生物毒性的 ACR 不高于 24.5; 结合汤嘉骏等^[21]的研究及 BurrliOZ 软件的默认值,本研究的 ACR 取 10. 此外,根据 SSD 拟合的数据量和后续评价方法的要求,仅对 HCB、 α -HCH、 γ -HCH、七氯、 α -硫丹、 β -硫丹、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 这 8 种 OCPs 做后续的风险评价.

物种分组及数据处理方法较统一,见文献 [17]. 本研究选取的主要水生生物类别见表 1.

SSD 拟合有多种方法. 由于 Burr III 型分布可根据拟合实际自行转换为 ReWeibull 分布或 RePareto 分布,较为灵活. 本研究使用 Burr III 型分布拟合 SSD 曲线,该分布的拟合及 HC_5 值计算可由 BurrliOZ 软件完成.

1.3 风险表征方法

吴艳阳等^[22]对生态风险表征中常用的商值法、联合概率密度曲线分布法、概率曲线重叠法、概率密度函数积分法、商值概率分布法和安全阈值法等 6 种方法进行了比较分析. 其中,商值法最为简单,但该方法较保守,仅可用于预评估.

其余 5 种方法均为概率风险评价方法,即针对暴露时空分布条件的不同、种间以及种内个体敏感性差异等因素,以概率分布的形式描述风险计算结果,其具体的方法运用需依赖于数据分布形式^[23]. 为了减少数据之间的差异性,达到数据平滑的效果,使计算结果拟合度更高,通常需对原始数据进行对数化处理^[24]. 根据吴艳阳等^[22]的研究结果,结合水源地污染物浓度相对较低的特点,本研究选取安全阈值法对研究区水体中 OCPs 的生态风险进行定量

表 1 本研究选取的主要水生生物类别

Table 1 Major aquatic organisms selected in this study

物种类别	物种名(拉丁文)			
植物、微生物	藻类、苔藓、真菌	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	<i>Parachlorella kessleri</i>	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>
	甲壳类	<i>Daphnia magna</i>	<i>Gammarus lacustris</i>	<i>Hyalella azteca</i>
无脊椎动物	昆虫、蜘蛛类	<i>Chironomus riparius</i>	<i>Chironomus tentans</i>	<i>Chironomus dilutus</i>
	软体动物	<i>Lymnaea stagnalis</i>	<i>Physa fontinalis</i>	<i>Planorbis corneus</i>
	蠕虫	<i>Tubifex tubifex</i>	<i>Lumbriculus variegatus</i>	
脊椎动物	鱼类	<i>Lepomis macrochirus</i>	<i>Ictalurus punctatus</i>	<i>Pimephales promelas</i>
	两栖类	<i>Xenopus laevis</i>		

物种类别	物种名(拉丁文)			
植物、微生物	藻类、苔藓、真菌	<i>Spirogyra cylindrica</i>	<i>Microcystis aeruginosa</i>	<i>Scenedesmus subspicatus</i>
	甲壳类			
无脊椎动物	昆虫、蜘蛛类	<i>Pteronarcys californica</i>		
	软体动物			
脊椎动物	鱼类	<i>Poecilia reticulata</i>	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Salvelinus fontinalis</i>
	两栖类			<i>Danio rerio</i> <i>Oncorhynchus tshawytscha</i>

计算. 该法以 MOS_{10} 为指标, 综合考虑了污染物对环境中多数生物的毒性效应. 相关计算公式及判据见文献[22]. 安全阈值法的示意图 2.

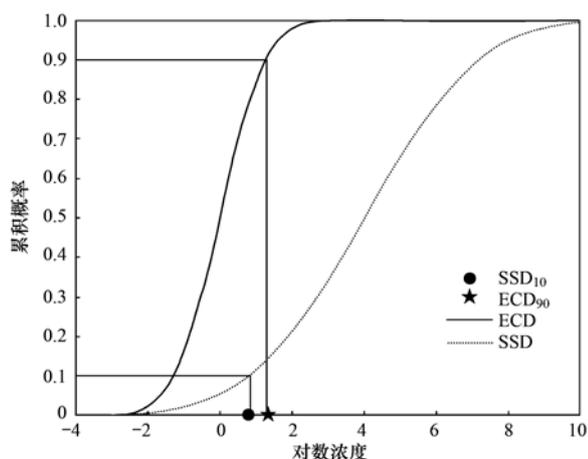


图 2 安全阈值法示意

Fig. 2 Illustration of MOS

1.4 数据处理与统计分析方法

污染特征分析的图表绘制通过 Origin 2015 完成, 剂量-效应评价和风险表征的相关检验和计算通过 BurliOZ 软件、SPSS 22.0 和 Matlab 2015a 完成.

2 结果与分析

2.1 粤桂水源地水体中 OCPs 的污染特征

粤桂水源地中 16 种 OCPs 的浓度范围及检出率见表 2. 分析可知, 水源地中 OCPs 的浓度普遍较低, 总量在 $6.64 \sim 34.19 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间; 16 种 OCPs 均有检出, 且除 HCB、 β -HCH、 o,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和环氧七氯外, 其他物质检出率均达

100%, 可能对其中的水生生物造成潜在危害. 这 16 种 OCPs 大致可分为 HCHs、DDT 及其降解产物、硫丹及其他物质 (HCB、七氯、环氧七氯) 四大类. 每类物质对总浓度的贡献及三类主要物质中各单组分的贡献比例见图 3.

表 2 研究区水源地 OCPs 的浓度特征及检出率¹⁾

Table 2 Concentration characteristics and detection rates of OCPs in study areas

化合物	浓度范围 $/\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值 $/\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	检出率 $/\%$
HCB	ND ~ 1.00	0.34	57.14
α -HCH	0.22 ~ 3.18	1.42	100
β -HCH	ND ~ 1.21	0.33	42.86
γ -HCH	0.11 ~ 1.67	0.84	100
δ -HCH	0.66 ~ 5.70	2.25	100
ε -HCH	0.14 ~ 4.57	2.30	100
\sum HCHs	4.43 ~ 12.50	1.24	—
o,p' -DDE	ND ~ 2.91	1.39	100
p,p' -DDE	0.05 ~ 0.65	0.29	100
o,p' -DDD	ND ~ 2.03	0.85	71.43
p,p' -DDD	0.09 ~ 1.90	0.92	100
o,p' -DDT	ND ~ 4.86	1.92	57.14
p,p' -DDT	ND ~ 0.80	0.33	71.43
\sum DDTs 及其降解产物	0.15 ~ 12.88	0.95	—
α -硫丹	0.03 ~ 1.65	0.53	100
β -硫丹	0.14 ~ 2.79	1.30	100
\sum 硫丹	0.18 ~ 4.10	0.91	—
七氯	0.14 ~ 2.08	1.03	100
环氧七氯	ND ~ 1.92	0.74	71.43
\sum OCPs	6.64 ~ 34.19	16.76	—

1) ND 表示未检出, 下同

图 3(a) 是 4 大类 OCPs 在总量中的贡献比例, 所有采样点 HCHs 和 DDTs 及其降解产物 (DDDs 和 DDEs) 的比例基本在 70% 以上, 玉林苏烟水库仅

HCHs 对总体的贡献就超过 90%，说明这两类物质是粤桂水源地 OCPs 污染的主要贡献者。

图 3(b) 是 HCHs 中各单体的贡献比例。有研究表明，可以用 α -HCH/ γ -HCH 的比值来解析水体中 HCHs 的来源。若比值在 4~7 之间，则 HCHs 主要是工业来源，小于 4 时主要来自林丹的使用^[25-28]。 β -HCH/ $(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值可用于识别 HCHs 的历史使用情况^[28]。当比值小于 0.5 时，说明近期有林丹的使

用或有大气中的源输入，当比值不低于 0.5 时，HCHs 来源于历史残留的工农业使用^[28,29]。每个采样点的比值见表 3。分析可知，所有采样点的 HCHs 主要来自于林丹。考虑到林丹在农业上早已禁用，推测可能是采样点沿岸家庭所用杀虫剂中所含的林丹所致。其中一部分直接随生活污水排入水体，另一部分先挥发到大气中，在其大气寿命内经过一定距离的迁移，最终随干、湿沉降进入水体。

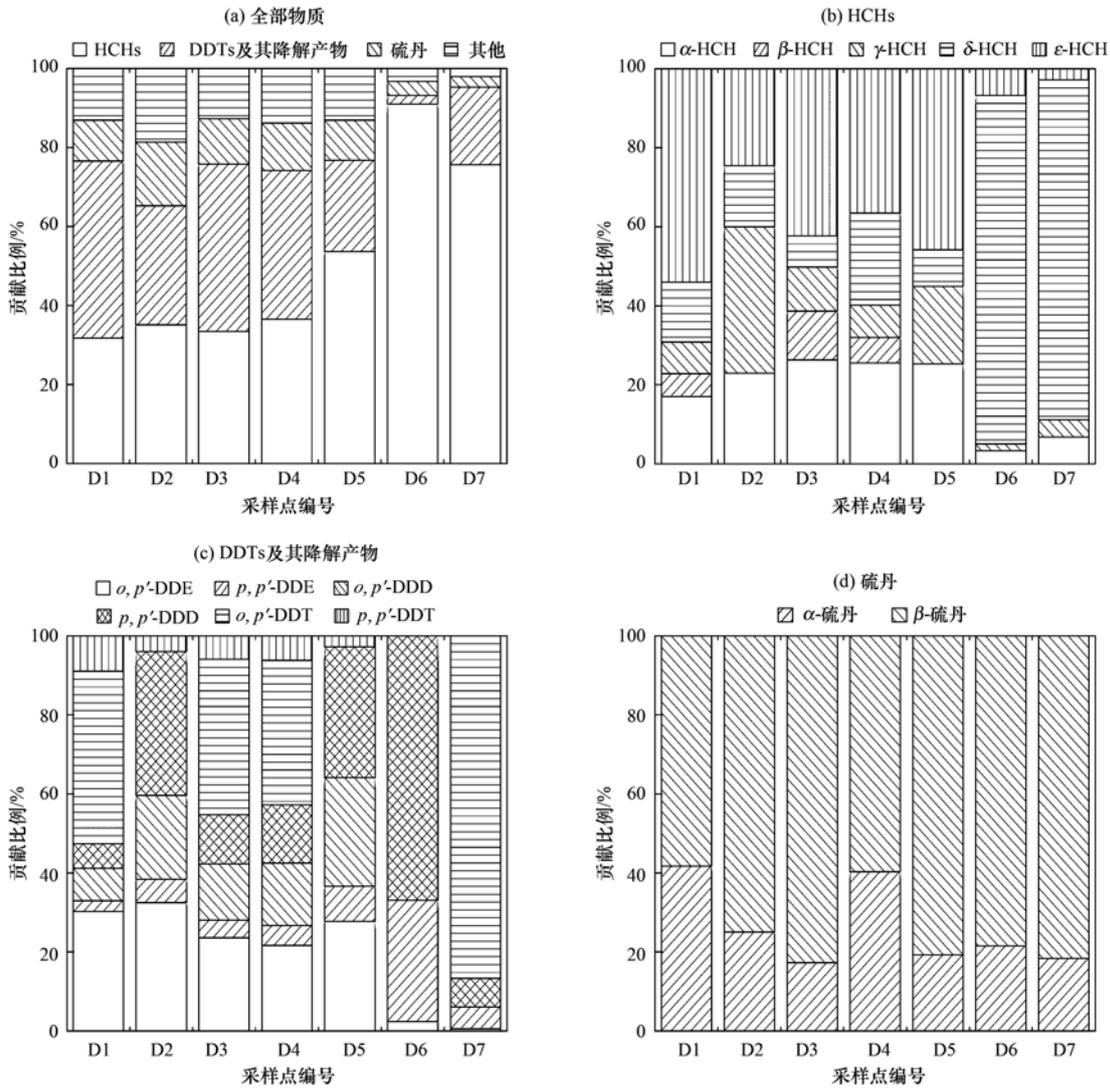


图 3 研究区水源地 OCPs 的组成特征

Fig. 3 Composition characteristics of OCPs in study areas

表 3 研究区水源地 HCHs 来源分析

Table 3 Source identification of HCHs in study areas

采样点编号	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
α -HCH/ γ -HCH	2.14	0.62	2.36	3.12	1.28	1.99	1.57
β -HCH/ $(\alpha + \gamma)$ -HCH	0.23	0	0.33	0.19	0	0	0

DDT 类各单体的贡献见图 3(c)。DDTs 包括 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 两种同分异构体，在厌氧条件

下通过微生物降解为 DDD，在好氧条件下转化为 DDE^[25]。有研究指出， o,p' -DDT/ p,p' -DDT 可用来

反映环境中是否存在三氯杀螨醇的 DDTs 污染源. 工业品 DDTs 的比值在 0.2 ~ 0.3 之间, 而三氯杀螨醇中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值在 1.3 ~ 9.3 之间或者更高^[31]. 此外, 还可通过 (DDD_s + DDE_s)/DDT_s 比值分析其降解情况, 若该比值大于 1 则说明 DDT 母体已大部分降解, 属于历史污染; 若该比值 < 1, 说明母体 DDT 占优势, DDT 农药施用时间较短或有新源的输入^[32]. 据表 4 中的数据分析得知, D1 (珠海平岗水源地)、D3 (南宁邕江水源地)、D4 (梧州浔江水源地) 中的 DDT 类来源于三氯杀螨醇污染. D1、D7 (桂林城北水厂水源地) 中近期可能有新的 DDTs 源输入, 由于 DDTs 已在农业上禁用了 30 多年, 推测是由于 DDTs 化学性质较稳定, 在这些地区的大气、土壤等环境介质中残存较

多, 随大气沉降和地表径流、冲刷作用进入水体. D2 (东莞东江南支流)、D3、D4 和 D5 (柳州柳江水源地) 采样点中的 DDTs 均是历史污染的残留. 其中, D2 和 D5 的比值相对较高, 说明 DDTs 降解程度较高, 这两个采样点均在城区内部, 较好地体现了东莞和柳州地区土地利用类型由传统的农业用地转向城市用地的历史变迁. D6 (玉林苏烟水库) 位于经济欠发达的农业区, 该地未检出 DDTs, 已完全降解为 DDD_s 和 DDE_s. 而刘昕宇等^[33]对该地的研究却发现, 苏烟水库的有机磷农药浓度较高. 这在一定程度上反映了我国农药由高毒难降解农药 (如有机氯农药) 到高毒易降解农药 (如部分有机磷农药) 再到低毒易降解农药 (新型农药) 的发展历程.

表 4 研究区 DDTs 的来源及降解程度分析

Table 4 Source identification of DDTs and their biodegradation level in study areas

采样点编号	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
o,p' -/ p,p' -DDT	4.86	0	6.63	5.89	0	—	—
(DDD _s + DDE _s)/DDT _s	0.90	23.99	1.21	1.34	35.05	—	0.15

图 3(d) 给出了粤桂水源地 7 个采样点两种硫丹的贡献比例, 由于 β -硫丹较 α -硫丹降解慢^[34], 所有采样点的 β -硫丹浓度均高于 α -硫丹. 几乎所有水生生物对硫丹都非常敏感^[34], 7 个采样点中两种结构的硫丹均有检出, 需要加以重视.

2.2 SSD 拟合结果

用 BurrliOZ 软件拟合的 8 种 OCPs 的 SSD 曲线参数及计算的 HC₅ 值见表 5. 由于 HC₅ 值越小, 毒性效应越大, 8 种 OCPs 对水生生物的毒性由大至小为: α -硫丹 > p,p' -DDT > p,p' -DDE > β -硫丹 > 七氯 > HCB > γ -HCH > α -HCH. 从数据充足的 γ -HCH、七氯和 p,p' -DDT 看, 无脊椎动物明显比脊椎动物敏感, 这与随自然界食物链营养级增高, 富集作用更加明显、耐受能力更强的理论相符合^[17]. 从具体的 HC₅ 值来看, 除 HCB、 α -HCH 和 γ -HCH 外, 其余 5 种污染物对全部物种的 HC₅ 值均低于 1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明这些物质对生态系统的影响较大, p,p' -DDE、 p,p' -DDT 和 α -硫丹的 HC₅ 值不高于 0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明这 3 种污染物对水生生物的毒性很大, 尤其是 α -硫丹, HC₅ 值极小, 需重点关注. 对脊椎动物而言, 毒性效应由大至小为: p,p' -DDT > γ -HCH > 七氯 > HCB > α -HCH; 对无脊椎动物而言, 毒性效应由大至小为: p,p' -DDT > p,p' -DDE > β -硫丹 > 七氯 > α -硫丹 > γ -HCH. 从已有数据看, OCPs 对全部物种的毒性与无脊椎

动物和脊椎动物不同. 对全部物种而言, α -硫丹的毒性最大, 其次是 DDTs 和 HCHs; 而对无脊椎动物和脊椎动物而言, 毒性最大的是 p,p' -DDT. 由此可知, 受 α -硫丹影响较大的是除脊椎动物和非脊椎动物外的生物, 包括藻类、苔藓、真菌等植物和微生物.

2.3 风险表征结果

水体中的污染物类型较多, 污染物的联合毒性及混合风险算法的研究已成为热点问题, 最常使用的联合毒性风险计算方法是浓度加和模型及独立作用 (效应加和) 模型^[35]. 然而 OCPs 的联合毒性非常复杂, 作用模型尚不明确^[36], 可能的联合毒性包括拮抗作用、效应相加作用等^[37,38], 并不统一. 因此本研究仅计算单一污染物的生态风险, 不涉及混合污染物的风险表征.

将环境暴露数据进行常用对数转换后, 进行正态分布检验, 见表 6. 8 种 OCPs 数据的正态检验值 P 均大于 0.05, 说明对数化后的环境暴露数据满足正态分布. 计算各个污染物对不同类别物种的安全阈值 MOS₁₀, 结果见表 7.

表 7 的数据显示, OCPs 对全部水生生物的安全阈值从小到大排序为: α -硫丹 < β -硫丹 < p,p' -DDT < p,p' -DDE < 七氯 < γ -HCH < HCB < α -HCH, 对脊椎动物的安全阈值排序为: p,p' -DDT < 七氯 < γ -HCH < HCB < α -HCH, 对无脊椎动物的安全阈值排

序为: p, p' -DDT < 七氯 < p, p' -DDE < β -硫丹 < γ -HCH < α -硫丹. 对于全部物种而言, α -硫丹与其他 OCPs 相比, 安全阈值最接近 1, 说明其对水生生物的潜在风险最高; 对于脊椎动物和无脊椎动物,

DDTs 的潜在风险最高, 这与剂量-效应评价结果一致, 需要有关部门注意. 但全部安全阈值均远大于 1, 说明两分布没有重叠, OCPs 对研究区的水生生物没有显著的生态风险.

表 5 8 种 OCPs 的 SSD 拟合参数及 HC_5 值¹⁾

Table 5 SSD parameters and HC_5 values of 8 organophosphorus pesticides

污染物名称	全部物种		脊椎动物		无脊椎动物	
	拟合曲线与参数	HC_5 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合曲线与参数	HC_5 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合曲线与参数	HC_5 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
HCB	ReWeibull $\alpha=3.77, \beta=0.48$	1.62	ReWeibull $\alpha=5.52, \beta=0.48$	3.63	—	—
α -HCH	ReWeibull $\alpha=17.60, \beta=0.47$	43.07	ReWeibull $\alpha=15.01, \beta=0.42$	45.40	—	—
γ -HCH	Burr III $b=4.48, c=0.43, k=3.51$	2.23	Burr III $b=2151.09, c=4.32, k=0.09$	0.97	ReWeibull $\alpha=2.54, \beta=0.36$	0.64
七氯	Burr III $b=2.94, c=0.86, k=1.58$	0.39	Burr III $b=2.16, c=0.97, k=2.91$	1.18	ReWeibull $\alpha=1.30, \beta=0.60$	0.24
α -硫丹	Burr III $b=47.28, c=0.72, k=0.49$	0.0087	—	—	Burr III $b=41.18, c=0.80, k=0.80$	0.40
β -硫丹	ReWeibull $\alpha=1.39, \beta=0.41$	0.16	—	—	RePareto $\chi=550, \theta=0.38$	0.19
p, p' -DDE	ReWeibull $\alpha=1.07, \beta=0.45$	0.10	—	—	ReWeibull $\alpha=0.75, \beta=0.56$	0.08
p, p' -DDT	Burr III $b=0.002, c=0.38, k=13.67$	0.08	ReWeibull $\alpha=1.57, \beta=0.49$	0.27	Burr III $b=0.006, c=0.39, k=7.14$	0.03

1) “—”表示数据量不足, 无法构建 SSD

表 6 环境暴露数据的对数正态分布检验

Table 6 Log-normal distribution test for environmental exposure data

污染物	环境暴露浓度的对数转换值					
	样本数	最小值	最大值	均值	标准偏差	正态检验值 P
HCB	7	-0.98	0.00	-0.59	0.42	0.20
α -HCH	7	-0.67	0.50	-0.01	0.44	0.20
γ -HCH	7	-0.97	0.22	-0.24	0.48	0.11
七氯	7	-0.86	0.32	-0.13	0.43	0.19
α -硫丹	7	-1.49	0.22	-0.55	0.62	0.20
β -硫丹	7	-0.84	0.45	-0.08	0.51	0.20
p, p' -DDE	7	-1.32	-0.19	-0.70	0.42	0.20
p, p' -DDT	7	-1.37	-0.10	-0.73	0.57	0.20

表 7 OCPs 对物种的安全阈值 MOS_{10}

Table 7 MOS_{10} of OCPs towards different species

项目	物种类别	有机氯农药							
		HCB	α -HCH	γ -HCH	七氯	α -硫丹	β -硫丹	p, p' -DDE	p, p' -DDT
$SSD_{10}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	全部物种	2 806.76	75 331.07	5 364.55	735.44	64.53	293.42	184.31	162.38
	脊椎动物	6 319.99	84 645.43	5 762.33	1 782.07	—	—	—	456.98
	无脊椎动物	—	—	1 311.61	380.47	1 227.41	1 218.28	132.78	68.94
$ECD_{90}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	—	0.82	3.59	1.96	2.45	1.97	3.29	0.74	1.55
MOS_{10}	全部物种	3 161.59	21 041.38	2 261.69	278.90	36.74	78.32	267.45	162.20
	脊椎动物	7 118.96	23 643.05	2 429.40	675.81	—	—	—	456.47
	无脊椎动物	—	—	552.98	144.25	698.86	325.20	192.68	68.87

3 讨论

3.1 毒性数据和 SSD 拟合方法的选择

毒性数据的选择和处理是构建 SSD 曲线的基

础, 是后续评价的前提. ACR 虽然能够将急性数据转换为慢性数据, 使数据更能代表污染物对水生生物的影响, 但并不能取代真正的慢性毒性数据, 而 ACR 的取值众说纷纭. 就 OCPs 而言, 有研究提出

ACR 应取 100^[19], 也有学者指出, 93% 的污染物的 ACR 低于 25^[39]. 可见 ACR 的选取将很大程度上影响最后毒性数据的取值. Duboudin 等^[40]对 11 种污染物的研究进一步表明, ACR 方法虽然有明显的优点, 但利用该法得到的数据计算重要指标 HC₅ 值时, 与用慢性毒性数据的计算值相比会出现 1.6 ~ 4.4 倍的偏差. 因此, 应当重视对物种慢性毒性实验的开展和研究, 这不但可使数据更加贴近污染的实际状况, 也能更全面地评价污染物对各类水生生物的毒性效应.

SSD 拟合方法很多, 目前较普遍的做法是假设毒性数据符合某种分布并进行验证, 然而实际采集到的毒性数据通常偏离既定的假设统计分布, 得到的 SSD 参数估计不能总是取得满意的结果^[24]. 王颖等^[24]首次将非参数核密度估计方法引入 SSD 曲线的构建中, 这种方法不用事先假定分布类型, 完全以样本数据为基础, 通过直接估计获得结构关系. 但是该方法通常建立在大样本统计 ($N > 30$) 的基础上, 对小样本的密度估计并不太理想, 在研究物质较多时难以同时满足条件. 因此, 除了对该方法本身的优化和补充外, 最后的落脚点仍在慢性毒性数据的获取上.

3.2 联合毒性和混合风险计算方法的研究

如前文所述, 联合毒性和混合物生态风险的计算方法已逐渐成为研究热点. 目前有证据证明多环芳烃类的联合毒性和有机磷农药类的联合毒性符合浓度加和作用模型^[17,41~43], 有研究据此进行了水体中混合污染物的生态风险评价^[17,33,44]. 但王壮^[45]对 3 种有机磷杀虫剂联合毒性的剂量-效应分析结果却表明, 在具有不同剂量-水平和毒性大小的混合组分条件下, 浓度加和模型及效应加和模型对混合体系联合效应的预测均出现偏差. 由此可见, 同类污染物的联合毒性及其评价方法并不简单, 值得深入研究. 此外, 对不同类污染物间的联合毒性研究较多^[46~48], 但对其混合风险的表征方法却鲜见报道. 因此, 污染物的联合毒性及其混合风险的评价方法研究是环境毒理学的一个重要发展方向.

3.3 不确定性分析

不确定性贯穿于环境风险评价的整个过程^[49]. 在暴露评价阶段, 不确定性主要来自单次采样的不完全性和实验室分析中的测量误差. 水文、地理、气温、降水量、风向、风速、日照辐射量等自然现象具有不确定性^[50], 由于时间和条件限制, 本研究仅进行了一次采样, 使得研究结果只能代表一个时

期的生态风险. 有条件时, 应在枯水期、平水期、丰水期分别进行采样, 更完整深入地探讨研究区的污染物污染特征和进行风险评价, 并进行对比. 针对测量误差, 本研究主要通过加标回收实验来进行质量保证和质量控制. 剂量-效应评价的不确定性来自毒性数据和 SSD 曲线. 毒性数据的获取和 SSD 曲线拟合方式的选择在一定程度上具有主观性. 本研究在构建 SSD 曲线时采用慢性毒性数据和 ACR 转化相结合的方法, 拟合方式选择了较灵活的 Burr III 型分布, 但毒性数据的不完整和 Burr III 型分布本身的一些弊端会给研究结果带来一些误差和不确定性, 这有待于今后更加深入地研究和持续优化. 风险表征的不确定性来自方法本身的缺陷. 本研究根据数据特点选择了安全阈值法, 它带有一定的概率意义. 虽然计算更为灵活、概率意义更加明确的商值概率分布法是一种有效的风险表征方法, 但在污染物浓度较低 (小于 1 个单位) 时, 在数据对数化后会出现危害商值 (hazardous quotient, HQ) 为负的情况, 因此不适用于本研究.

4 结论

(1) 在粤桂水源地 7 个采样点中, 16 种 OCPs 的浓度在 6.64 ~ 34.19 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 16.76 ng·L⁻¹, HCHs 和 DDT 在污染物中的贡献比例较大, 超过 70%. HCHs 主要来自于家庭杀虫剂中所含的林丹, 受气象因素的影响较大. DDTs 的新来源主要是三氯杀螨醇污染, 除 D1、D3 和 D4 外, 其余采样点的 DDT 均为历史污染的残留, D2、D5 和 D6 的 DDT 降解程度较高.

(2) OCPs 对水生生物的毒性效应分析表明, 脊椎动物对 OCPs 的耐受性高于无脊椎动物. OCPs 对全部物种的毒性与无脊椎动物和脊椎动物不同. 对全部物种而言, α -硫丹的毒性最大, 其次是 DDTs 和 HCHs; 无脊椎动物和脊椎动物则对 p,p' -DDT 最敏感. 由此可知, α -硫丹对藻类、苔藓、真菌等植物和微生物影响较大.

(3) 安全阈值法的评价结果显示, 粤桂水源地 OCPs 对水生生物均没有显著的生态风险, 但 α -硫丹对全部物种的潜在风险最大, DDTs 对脊椎动物和无脊椎动物的潜在风险最大. 考虑到 DDTs 的检出浓度较高, 有关部门应当首先重点关注 DDTs, 其次是 α -硫丹.

参考文献:

[1] 余亮华. 城市水源地污染应急处置技术筛选与评估研究

- [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [2] 汪珊, 孙继朝, 张宏达, 等. 我国水环境有机污染现状与防治对策[J]. 海洋地质动态, 2005, **21**(10): 5-10.
- [3] Patlak M. Estrogens may link pesticides, breast cancer [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(5): 210A-211A.
- [4] Bailey R, Barrie L A, Halsall C J, *et al.* Atmospheric organochlorine pesticides in the western Canadian Arctic: evidence of transpacific transport [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, **105**(D9): 11805-11811.
- [5] Harner T, Shoeib M, Kozma M, *et al.* Hexachlorocyclohexanes and endosulfans in urban, rural, and high altitude air samples in the Fraser Valley, British Columbia; evidence for trans-Pacific transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(3): 724-731.
- [6] 李军. 珠江三角洲有机氯农药污染的区域地球化学研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2005.
- [7] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(9): 1411-1422.
- [8] 唐访良, 张明, 徐建芬, 等. 千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1735-1741.
- [9] 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估[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2014, **50**(6): 657-661.
- [10] Hope B K. An examination of ecological risk assessment and management practices [J]. *Environment International*, 2006, **32**(8): 983-995.
- [11] USEPA. Guidelines for ecological risk assessment [R]. EPA/630/R-95/002F. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1998. 14-15.
- [12] Raimondo S, Vivian D N, Delos C, *et al.* Protectiveness of species sensitivity distribution hazard concentrations for acute toxicity used in endangered species risk assessment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(12): 2599-2607.
- [13] Vighi M, Finizio A, Villa S. The evolution of the environmental quality concept: from the US EPA red book to the European water framework directive [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, **13**(1): 9-14.
- [14] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, *et al.* Species sensitivity distributions: data and model choice [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **45**(1-12): 192-202.
- [15] Awkerman J A, Raimondo S, Jackson C R, *et al.* Augmenting aquatic species sensitivity distributions with interspecies toxicity estimation models [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, **33**(3): 688-695.
- [16] 蒋丹烈, 胡霞林, 尹大强. 应用物种敏感性分布法对太湖沉积物中多环芳烃的生态风险分析[J]. *生态毒理学报*, 2011, **6**(1): 60-66.
- [17] 李斌, 解启来, 刘昕宇, 等. 流溪河水体多环芳烃的污染特征及其对淡水生物的生态风险 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(2): 367-374.
- [18] Chen C S. Ecological risk assessment for aquatic species exposed to contaminants in Keelung River, Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(8): 1142-1158.
- [19] Heger W, Jung S J, Martin S, *et al.* Acute and prolonged toxicity to aquatic organisms of new and existing chemicals and pesticides: 1. variability of the acute to prolonged ratio 2. relation to $\log P_{ow}$ and water solubility [J]. *Chemosphere*, 1995, **31**(2): 2707-2726.
- [20] Lange R, Hutchinson T H, Scholz N, *et al.* Analysis of the ECETOC aquatic toxicity (EAT) database II — comparison of acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(1): 115-127.
- [21] 汤嘉骏, 刘昕宇, 詹志薇, 等. 流溪河水体有机氯农药的生态风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(10): 2709-2717.
- [22] 吴艳阳, 吴群河, 罗昊, 等. 沉积物中多环芳烃的生态风险评估法研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(2): 544-556.
- [23] 胡彦兵. 烟台金城湾养殖区六六六、滴滴涕、有机锡生态风险评估模型的构建与应用 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013. 16-19.
- [24] 王颖, 冯承莲, 黄文贤, 等. 物种敏感度分布的非参数核密度估计模型 [J]. *生态毒理学报*, 2015, **10**(1): 215-224.
- [25] 郝蓉, 宋艳曦, 万洪富, 等. 南亚热带典型地区农业土壤中多环芳烃和有机氯农药研究 [J]. *生态学报*, 2007, **27**(5): 2021-2029.
- [26] 罗茵文, 张彩香, 廖小平, 等. 典型污灌区水体中有机氯农药分布及来源分析 [J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(2): 67-72.
- [27] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(24): 4373-4378.
- [28] Liu W X, He W, Qin N, *et al.* Residues, distributions, sources, and ecological risks of OCPs in the water from Lake Chaohu, China [J]. *The Scientific World Journal*, 2012, **2012**: 897697.
- [29] 刘文新, 李尧, 左谦, 等. 渤海湾西部表土中HCHs与DDTs的残留特征 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(1): 142-149.
- [30] Wang Y, Wu W J, He W, *et al.* Residues and ecological risks of organochlorine pesticides in Lake Small Baiyangdian, North China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(1): 917-929.
- [31] Qiu X H, Zhu T, Yao B, *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4385-4390.
- [32] 许国飞, 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.
- [33] 刘昕宇, 汤嘉骏, 张茨, 等. 粤桂琼区域水源地有机磷农药的生态风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(7): 1130-

- 1137.
- [34] 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.
- [35] 应光国, 彭平安, 赵建亮, 等. 流域化学品生态风险评估——以东江流域为例[M]. 北京: 科学出版社, 2012. 20-22.
- [36] Phillips P J, Nowell L H, Gilliom R J, *et al.* Composition, distribution, and potential toxicity of organochlorine mixtures in bed sediments of streams[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(3): 594-606.
- [37] 何忠文, 席贻龙, 陈艳. 硫丹和狄氏剂对多刺裸腹的毒性效应[J]. 动物学杂志, 2009, **44**(5): 86-91.
- [38] 赵天珍. 几种有机氯污染物对原生动物四膜虫的生物毒性和富集研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006. 55-56.
- [39] Kenaga E E. Predictability of chronic toxicity from acute toxicity of chemicals in fish and aquatic invertebrates[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1982, **1**(4): 347-358.
- [40] Duboudin C, Ciffroy P, Magaud H. Acute-to-chronic species sensitivity distribution extrapolation [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(7): 1774-1785.
- [41] Mileson B E, Chambers J E, Chen W L, *et al.* Common mechanism of toxicity: a case study of organophosphorus pesticides[J]. *Toxicological Sciences*, 1998, **41**(1): 8-20.
- [42] Scholz N L, Truelove N K, Labenia J S, *et al.* Dose-additive inhibition of chinook salmon acetylcholinesterase activity by mixtures of organophosphate and carbamate insecticides [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **25**(5): 1200-1207.
- [43] Bailey H C, Miller J L, Miller M J, *et al.* Joint acute toxicity of diazinon and chlorpyrifos to *Ceriodaphnia dubia* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**(11): 2304-2308.
- [44] 雷昌文, 曹莹, 周腾耀, 等. 太湖水体中5种有机磷农药混合物生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2013, **8**(6): 937-944.
- [45] 王壮. 有机污染物的混合毒性效应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007. 44.
- [46] 王云彪, 李润琴, 邓茗岑, 等. 砷与农药草甘膦、敌敌畏对秀丽隐杆线虫的联合毒性[J]. 生态毒理学报, 2013, **8**(2): 262-267.
- [47] Su L M, Zhang X J, Yuan X, *et al.* Evaluation of joint toxicity of nitroaromatic compounds and copper to *Photobacterium phosphoreum* and QSAR analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **241-242**: 450-455.
- [48] 吴宗凡, 刘兴国, 王高学. 重金属与有机磷农药二元混合物对卤虫联合毒性的评价及预测[J]. 生态毒理学报, 2013, **8**(4): 602-608.
- [49] 马禄义, 许学工, 徐丽芬. 中国综合生态风险评估的不确定性分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2011, **47**(5): 893-900.
- [50] 曾光明, 钟政林, 曾北危. 环境风险评估中的不确定性问题[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(3): 252-255.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行