

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氮氨异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估

韦燕莉^{1,2}, 鲍恋君^{1*}, 巫承洲^{1,2}, 曾永平¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为探讨快速城市化区域杀虫剂的分布特征, 19 种被忽视的杀虫剂, 即苯基吡唑类 (氟虫脒)、氯丹、硫丹、九氯、六氯苯、七氯、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、甲氧滴滴涕及其代谢产物被用来分析在珠江三角洲 (珠三角) 及其周边区域 229 个土壤样品中的浓度水平和空间分布。结果表明, 高浓度的杀虫剂主要集中在珠三角中心地区, 而低浓度的杀虫剂则分布在珠三角周边区域, 这个分布模式与国民生产总值和人口密度的分布相似, 表明社会经济因素对杀虫剂的分布有一定的影响。此外, 在城市化发展进程中, 土地使用类型的转变也可能会导致原城镇农耕地变成现城市居民区, 从而使得禁用农药在珠三角中心区域浓度高。来源分析表明在珠三角及其周边区域土壤存在工业氯丹的新输入源。氟虫脒由于半衰期比较短, 在很大部分的土壤样品中转化成了氟虫脒磺和氟虫脒硫醚。对土壤中 19 种杀虫剂进行人体风险评估发现, 6 个在高人口密度区域收集的样品对人体有潜在的致癌或非致癌风险。因此这些被忽视的杀虫剂在将来环境研究中需要引起关注。

关键词: 土壤; 杀虫剂; 珠三角; 城市化; 风险评估

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3821-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.10.026

Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region

WEI Yan-li^{1,2}, BAO Lian-jun¹, WU Cheng-zhou^{1,2}, ZENG Eddy Y.¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To examine the distribution patterns of organic contaminants in rapidly urbanizing regions, the levels and spatial distributions of 19 overlooked insecticides, i. e., phenyl-pyrazole class (fipronil), chlordane, endosulfan, nonachlor, hexachlorobenzene, heptachlor, dieldrin, aldrin, endrin, methoxychlor and their metabolites, were examined in 229 soil samples collected from the Pearl River Delta (PRD) and surrounding areas. The results indicated that higher insecticide levels distributed in the central PRD, while lower levels congested in the surrounding areas. The similar spatial patterns between the levels of insecticides and economic prosperity or population density demonstrated that social-economic factors may have dictated the spatial patterns of insecticides. In addition, the changing of land-use types during urbanization processes, e. g., historical plowlands have been converted into residential landscapes, resulted in high concentrations of banned insecticides in metropolis of the central PRD. Source diagnostics indicated that new inputs of technical chlordane products existed in the PRD and surrounding areas. Fipronil was degraded into fipronil sulfone and fipronil sulfide in most soil samples because of its low half-life in soil. Finally, a risk assessment of 19 insecticides in soil for human health suggested that six samples collected from the major administrative districts with dense population had potential cancer or non-cancer risk to human health. Therefore, these overlooked insecticides should be concerned in future environmental research.

Key words: soil; insecticides; Pearl River Delta; urbanization; risk assessment

随着经济的快速发展, 城市化水平的不断提高, 区域中的城市逐渐由单个个体演变成以大城市为中心向周围地区辐射的城市群。在城市演化过程中, 原城镇及其周边农耕地成为现城市居民、工业或商业用地; 工业由原城镇中心转移至现城市周边区域。同时, 伴随着人类活动产生的有机污染物的空间格局也可能发生了变化, 从而使得居住于城市群中密集的人们暴露于未知的健康风险。因此, 城市化发展如何影响区域环境有机污染物的分布状况? 哪一些区域会存在潜在的健康风险? 都是值得深入研究的问题。

珠江三角洲 (珠三角) 位于中国南部的沿海地区, 是中国城市化发展的先驱者。它的中心区域, 即广州、佛山、中山、深圳、珠海和东莞, 在历史上也是农业发展的先导者。在改革开放近 35 年, 这些地区的大部分土地转变了其使用类型。而珠三角周边的其他行政区域由于地理位置上的差异, 如肇庆、清远、惠州、江门、云浮、阳江、河源、韶关和汕尾

收稿日期: 2014-03-14; 修订日期: 2014-04-17

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所“一三五”布局项目 (Y234081001); 国家自然科学基金项目 (41121063)

作者简介: 韦燕莉 (1984 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染物的环境归趋, E-mail: weiyanni@gig.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: baolj@gig.ac.cn

的城市化水平 and 经济程度比珠三角中心区域低. 因此珠三角及其周边地区是研究上述问题的理想区域.

本课题组之前的研究发现,珠三角及其周边土壤中多环芳烃的浓度水平与经济发展状况及城市化程度有很好的相关性^[1]. 与由于化石燃料的不完全燃烧、石油泄漏或者造岩活动产生的多环芳烃^[2]不同,杀虫剂完全受人为因素的影响,主要应用于粮食作物与蔬菜害虫的控制以及城市卫生的防治. 因此研究不同经济水平区域的杀虫剂,可以充分认识城市化发展对其分布的影响. 前人的研究多数集中在应用较广泛的六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)^[3~11];而对苯基吡唑类、七氯、九氯、硫丹和氯丹等杀虫剂的相关报道则比较少^[12~14]. 虽然六氯苯、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂等杀虫剂已被禁用^[15],但是它们及代谢产物(异狄氏剂酮、异狄氏剂醛、环氧七氯)由于其持久性,现广泛存在于环境中;硫丹和氟虫腈虽然被限用,但仍被允许使用于蔬菜、小麦和水稻等的害虫防治. 这些禁用、限用或正使用的杀虫剂,有着 HCHs 和 DDTs 类似的化学性质,能通过食物、呼吸、表皮吸收等暴露途径威胁人类健康^[16~18]. 因此,研究土壤中较少被关注的杀虫剂有助于进一步认识区域的潜在健康风险.

综上所述,本研究使用之前分析多环芳烃的样品,进一步测定珠三角及其周边区域土壤中较少被关注的 19 种历史残留及正使用的杀虫剂,填补相关杀虫剂在土壤中的数据空白,考察影响其空间分布的因素,并探讨土壤中杀虫剂对人体的潜在暴露风险.

1 材料与方法

1.1 样品采集

从 2009 年 12 月~2010 年 3 月,229 个表层土壤样品采集于珠三角及其周边区域的 15 个城市(图 1),采样的具体描述和方法在文献^[1]中给出. 大致上说,采样分为两部分,其中 160 个土壤样品按照在均分的正六边形中心区域方法采集,另外 69 个样品为了增加采样密度而随机选择在垃圾填埋区、工业区和城市居民区处采集. 所有的土壤样品按照土地使用类型分为六类,分别为农业区、林地、工业区、垃圾填埋区、城市居民区和水源地(图 1).

1.2 样品处理和仪器分析

土壤样品经过冷冻干燥之后,研磨过筛,称取约

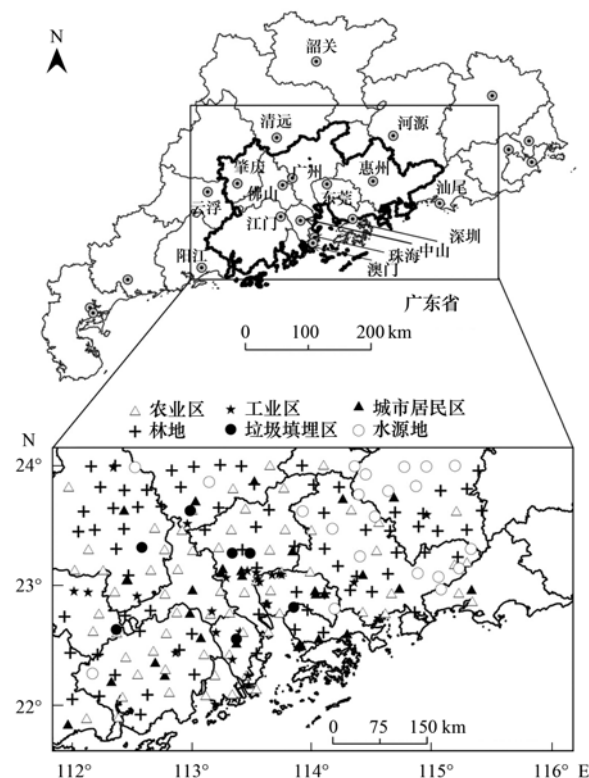


图 1 珠江三角洲及其周边土壤的采样点示意

Fig. 1 Map of the sampling sites in the Pearl River Delta (PRD) and surrounding areas

20 g,并用处理过的滤纸包好. 氟虫腈及其代谢产物的萃取步骤如下:在加入回收率指示物(4,4'-二溴八氟联苯和两个多氯联苯(PCB)化合物:PCB-191 和 PCB-204)之后,用 170 mL 正己烷:丙酮混合溶液(1:1; 体积比)索氏抽提 48 h. 抽提液浓缩并置换溶剂为正己烷,再浓缩至 1 mL 左右,过层析柱(柱子内径为 1.2 cm; 从下往上依次填充 3 g 6% 去活化硅胶,0.5 g 活性炭,1 g 无水硫酸钠),用 100 mL 的二氯甲烷进行洗脱,洗脱液浓缩置换溶剂为正己烷并浓缩至 0.5 mL,在进行仪器分析之前加入对硫磷-d₁₀作为内标. 16 种有机氯农药:在加入回收率指示物(PCB-69 和 PCB-191)之后,用 170 mL 正己烷:二氯甲烷:丙酮混合溶液(2:2:1; 体积比)索氏抽提 48 h. 抽提液浓缩并置换溶剂为正己烷,再浓缩至 1 mL,过层析柱(柱子内径为 1.2 cm; 从下往上依次填充 6 cm 3% 去活化的氧化铝,12 cm 3% 去活化硅胶,1 cm 无水硫酸钠),用 80 mL 的二氯甲烷:正己烷混合溶液(7:3, 体积比)进行洗脱. 收集、浓缩洗脱液并置换溶剂为正己烷,最后浓缩至 0.5 mL,在仪器分析之前加入内标(PCB-24 和 PCB-82).

19 种农药(氟虫腈及两种代谢产物氟虫腈硫醚和氟虫腈砒; 16 种有机氯农药: α -和 β -硫丹、 γ -和

α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、甲氧滴滴涕、六氯苯、反式和顺式九氯; 其中氟虫腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒、甲氧滴滴涕、 α -和 β -硫丹是正使用的杀虫剂及其代谢产物, 另外的 13 种则是禁用的杀虫剂及其代谢产物; 表 1) 均使用气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu 2010 GC-QP2010 plus MS; Shimadzu, Kyoto, 日本) 进行检测, 高纯氦气作为载气, 无分流自动进样 1 μ L. 氟虫腈及两种代谢产物, 采用色谱柱 DB-5HT (长 15 m, 内径 0.25 mm, 涂层膜厚度 0.10 μ m) 进行分离, 离子源为负化学源. 进样口和离子源温度分别为 290 $^{\circ}$ C 和 250 $^{\circ}$ C. 柱温箱初始温度为 60 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 按照 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至

200 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的升温速率升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 最后以 40 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温速率升至 300 $^{\circ}$ C, 保持 3 min. 反应气为甲烷, 载气流量为 1.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$. 16 种有机氯农药使用色谱柱 DB-5MS (长 60 m, 内径 0.25 mm, 涂层膜厚度 0.25 μ m) 进行分离, 离子源为电离源; 柱温箱的初始温度为 50 $^{\circ}$ C, 保留 1 min, 以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 210 $^{\circ}$ C, 继续以 2 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 240 $^{\circ}$ C, 进一步以 5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 260 $^{\circ}$ C, 再以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 最后以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 290 $^{\circ}$ C, 并保持 15.5 min. 进样口采用程序升温, 起始温度为 100 $^{\circ}$ C, 以 200 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 速率升至 290 $^{\circ}$ C (保持 45 min).

表 1 19 种杀虫剂在珠江三角洲及其周边区域土壤中的检出频率、浓度和加标回收率

Table 1 Detection frequencies, concentrations and recoveries of 19 insecticides in soil from the Pearl River Delta and surrounding areas				
项目	DF/%	浓度范围(以干重计) /ng $\cdot$ g $^{-1}$	平均值 $\pm$ SD(以干重计) /ng $\cdot$ g $^{-1}$	回收率 $\pm$ SD/%
禁用的杀虫剂及其代谢产物				
七氯	11	nd ^a ~ 3.2	0.11 $\pm$ 0.29	56 $\pm$ 12
环氧七氯 A	5.2	nd ~ 2.7	0.08 $\pm$ 0.34	88 $\pm$ 20
环氧七氯 B	3.9	nd ~ 62	0.30 $\pm$ 4.1	73 $\pm$ 15
γ -氯丹	12	nd ~ 6.4	0.13 $\pm$ 0.48	82 $\pm$ 11
α -氯丹	13	nd ~ 36	0.63 $\pm$ 3.0	90 $\pm$ 19
六氯苯	21	nd ~ 19	0.44 $\pm$ 1.7	63 $\pm$ 14
艾氏剂	0.9	nd ~ 1.1	0.01 $\pm$ 0.10	60 $\pm$ 17
狄氏剂	11	nd ~ 2.7	0.12 $\pm$ 0.36	52 $\pm$ 11
异狄氏剂	11	nd ~ 3.0	0.12 $\pm$ 0.38	71 $\pm$ 23
异狄氏剂醛	11	nd ~ 6.7	0.21 $\pm$ 0.74	76 $\pm$ 18
异狄氏剂酮	5.2	nd ~ 1.4	0.07 $\pm$ 0.16	68 $\pm$ 17
反式-九氯	11	nd ~ 12	0.26 $\pm$ 1.3	88 $\pm$ 20
顺式-九氯	26	nd ~ 30	0.67 $\pm$ 2.6	90 $\pm$ 27
正使用的杀虫剂及其代谢产物				
甲氧滴滴涕	5.2	nd ~ 1.8	0.08 $\pm$ 0.18	58 $\pm$ 16
α -硫丹	4.8	nd ~ 88	0.46 $\pm$ 5.8	86 $\pm$ 28
β -硫丹	23	nd ~ 28	0.58 $\pm$ 2.5	104 $\pm$ 23
氟虫腈	5.4	nd ~ 6.5	0.15 $\pm$ 0.62	88 $\pm$ 24
氟虫腈硫醚	9.0	nd ~ 6.5	0.16 $\pm$ 0.58	72 $\pm$ 15
氟虫腈砒	14.1	nd ~ 13.3	0.30 $\pm$ 1.25	72 $\pm$ 18
禁用杀虫剂 ^{b,f}	38	nd ~ 65	3.2 $\pm$ 6.7	
正使用杀虫剂 ^{c,f}	66	nd ~ 88	1.74 $\pm$ 6.7	
$\sum_{16}$ OCP ^{d,f}	87	nd ~ 90	4.3 $\pm$ 9.2	
$\sum$ FIP ^{e,f}	14.9	nd ~ 21.3	0.62 $\pm$ 2.1	
$\sum_{19}$ Insecticide ^f	88	nd ~ 90	4.9 $\pm$ 9.5	

a) 没有被检出;b) 包括 γ -和 α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、六氯苯、反式和顺式九氯;c) 包括 α -和 β -硫丹、甲氧滴滴涕、氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚;d) 包括 α -和 β -硫丹、 γ -和 α -氯丹、七氯、环氧七氯 A 和 B、狄氏剂、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、甲氧滴滴涕、六氯苯、反式和顺式九氯;e) 包括氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚;f) 在一个样品中至少有一个化合物高于报告检测限

1.3 质量保证与质量控制(QA/QC)

每分析 17 个野外样品的同时,分析一套 QA/QC 样品,包括过程空白、基质空白、空白平行样、

空白加标、基质加标、基质空白平行样和样品平行样共 7 个. 野外样品和 QA/QC 样品均加入回收率指示物. 在仪器分析过程中,每分析 12 个样品(包

括野外样品、QA/QC 样品),分析一次已知浓度的标准样品,如果此标准品所测出的浓度与其实测浓度偏差达到 20%,则重新调谐仪器并建立标准曲线.所有目标化合物在空白加标和基质加标中的回收率[平均值 $\pm$ 标准偏差(SD)]从 52% $\pm$ 11%~104% $\pm$ 23%(表 1).回收率指示物 4,4'-二溴八氟联苯、PCB-69、PCB-191 和 PCB-204 的回收率(平均值 $\pm$ SD)分别为 57% $\pm$ 17%、124% $\pm$ 20%、84% $\pm$ 23%和 70% $\pm$ 18%.报告检测限(RL)定义为标准曲线最低点浓度乘以样品浓缩体积再除以样品量.氟虫腈及其代谢产物和 16 种有机氯农药的 RLs 的范围分别为 0.08~0.17 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 0.17~0.36 ng $\cdot$ g $^{-1}$.

1.4 数据分析

土壤中杀虫剂的浓度都经过标准化到样品干重、空白校正,但未经过回收率校正.在浓度和组成分析时,如果目标物没有被检测到或者被检测到但浓度低于 RL,那么其在土壤中的浓度分别以 0 或 1/2 RL 表示.来源分析中不包括未检测到目标物的样品.本研究使用 ArcGIS version 10.0 (ESRI, Redlands, 美国)结合普通克里格插值方法对目标物浓度的空间分布作图^[19].不同土地使用类型和行政区域中杀虫剂浓度统计分析均在 SPSS version 13.0 (IBM, Chicago, 美国)中进行.两组杀虫剂浓度数据之间的比较使用 Welch's *t*-test 进行检验,当 $P < 0.05$ 时,表明两组浓度数据之间存在显著性差异.

2 结果与讨论

2.1 杀虫剂的残留状态

珠三角及其周边土壤中 19 种杀虫剂总的检出率(在一个样品中至少有一个杀虫剂高于报告检测限)为 88%,单个杀虫剂的检出率范围为 0.9%~26%.顺式九氯检出率最高(26%),依次是 β -硫丹(23%)、六氯苯(21%)和氟虫腈砒(14.1%).而艾氏剂(0.9%)、环氧七氯 B(3.9%)、 α -硫丹(4.8%)、环氧七氯 A(5.2%)、异狄氏剂酮(5.2%)、甲氧滴滴涕(5.2%)和氟虫腈(5.4%)的检出率都低于 6%(表 1).19 种杀虫剂总和($\sum_{19}$ Insecticide)在土壤样品中的浓度范围和平均值分别为没有检测出(nd)~90 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 4.9 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 9.5$ ng $\cdot$ g $^{-1}$.与珠三角(广州、佛山和东莞)土壤中 DDTs 浓度(82 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 128$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[20]

比较,本研究所检测的 19 种杀虫剂浓度较低($P < 0.05$).

另一方面,禁用的杀虫剂及其降解产物的浓度(3.2 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 6.7$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)高于正使用杀虫剂及其降解产物的浓度(1.74 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 6.7$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)($P < 0.05$;表 1).其中,氯丹(α -氯丹 + γ -氯丹)的浓度范围和平均值分别为 nd~36 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 0.77 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 3.1$ ng $\cdot$ g $^{-1}$,这与 2012 年珠三角[广州、东莞、佛山、中山和深圳;平均值(范围):0.94 ng $\cdot$ g $^{-1}$ (0.24~3.8 ng $\cdot$ g $^{-1}$)]^[13]、2009 年福建省木兰河和秋芦流域(0.95 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 0.93$ ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 0.72 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 0.43$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[21]、武汉土壤中(0.48 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 1.42$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[22]所测得的氯丹浓度相当($P > 0.05$).同样地,硫丹(α -硫丹 + β -硫丹)的浓度(1.03 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 6.3$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)与 2009 年武汉(1.28 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 4.3$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)、福建省木兰河和秋芦流域(1.57 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 2.4$ ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 2.1 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 3.9$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[21]土壤中的浓度也相当($P > 0.05$)^[22],但低于 2012 年珠三角(平均值:2.4 ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[13]、2009 年江苏省淮安市土壤中(2.3 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 6.4$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[23]所测得的浓度($P < 0.05$);高于 2005 年全国范围内土壤中的浓度(平均值:0.12 ng $\cdot$ g $^{-1}$)($P < 0.05$)^[24].数据比较结果表明珠三角及其周边区域土壤中氯丹和硫丹的污染程度处于中国的中间水平.

氟虫腈及其代谢产物氟虫腈砒和氟虫腈硫醚的平均浓度分别为 0.15 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 0.62$ ng $\cdot$ g $^{-1}$ 、0.30 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 1.25$ ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 0.16 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 0.58$ ng $\cdot$ g $^{-1}$.虽然氟虫腈及其代谢产物在土壤中的检出率和浓度并不高,但是有相关报道表明,在广州地区的河涌沉积物中,氟虫腈及其代谢产物被频繁检出.而且氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚在沉积物中的总浓度(平均值:12.9 ng $\cdot$ g $^{-1}$)^[25]比土壤中的浓度高(0.62 ng $\cdot$ g $^{-1} \pm 2.1$ ng $\cdot$ g $^{-1}$)($P < 0.05$).这可能是由于氟虫腈的土壤/水分配系数比较小(825 $\pm$ 214)^[26],土壤中的氟虫腈易随着雨水冲刷而被带入河流水体并进一步沉积到沉积物中.

2.2 来源解析

在工业氯丹中, α -氯丹/ γ -氯丹的比值约为 0.77^[27].研究表明,环境中的 γ -氯丹比 α -氯丹更容易降解.因此,通常认为 α -氯丹/ γ -氯丹大于 1 时,氯丹为历史工业氯丹来源^[28].在本研究中,土壤中 α -氯丹/ γ -氯丹的比值为 4.7 $\pm$ 6.8.其中,大约有 52%的土壤样品中 α -氯丹/ γ -氯丹的比值小于 1,主要分布在城市居民区、农业区及工业区,表明在这些区域

中工业氯丹仍在使用的, 而且, 在大约 7% ~ 32% 的城市居民区、农业区和工业区的土壤样品中环氧七氯 (环氧七氯 A + B)/七氯的比值均低于 1, 进一步说明这 3 种使用类型土壤中可能存在氯丹类产品的的新输入源。

而对于硫丹, 本研究中 α -硫丹/ β -硫丹的值为 0.33 ± 0.31 , 最高值为 0.69, 远远低于工业中 α -硫丹/ β -硫丹的比值 (2.33)^[29], 表明珠三角及其周边区域中土壤没有硫丹的新输入源。氟虫腈在土壤中的降解产物主要是氟虫腈砒和氟虫腈硫醚^[30~33], 在本研究中发现氟虫腈砒和氟虫腈硫醚的浓度和检出率比氟虫腈高, 这与广州车陂涌沉积物中测定的氟虫腈 (平均浓度: $1.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 及氟虫腈砒 (平均浓度: $7.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和氟虫腈硫醚 (平均浓度: $3.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的结果相一致^[25], 这表明施用到环境中的氟虫腈已经大量转化为氟虫腈砒和氟虫腈硫醚。这个结果也进一步体现了氟虫腈在土壤中半衰期比较短的特性 (132 d)^[34]。

2.3 杀虫剂的空间分布特征及影响其分布的因素

$\sum_{19} \text{Insecticide}$ 的平均浓度在不同土地使用类型中有显著性差异 (多参数比较, $P < 0.05$), 且大小按照: 垃圾填埋区 > 城市居民区 > 农业区 > 工业区 > 林地 > 水源地 (图 2) 顺序分布。生活中, 农药被用来控制腐烂的生活垃圾及不同类型的垃圾长久堆积而繁殖的苍蝇等害虫, 从而导致 19 种杀虫剂在垃圾填埋区土壤中的浓度高于另外 5 种土地使用类型。之外, 珠三角湿热的气候有助于蚊子和白蚁等害虫的迅速繁殖。在城市居民区, 农药被频繁施用以防止蚊子等害虫, 从而使得城市居民区土壤中的

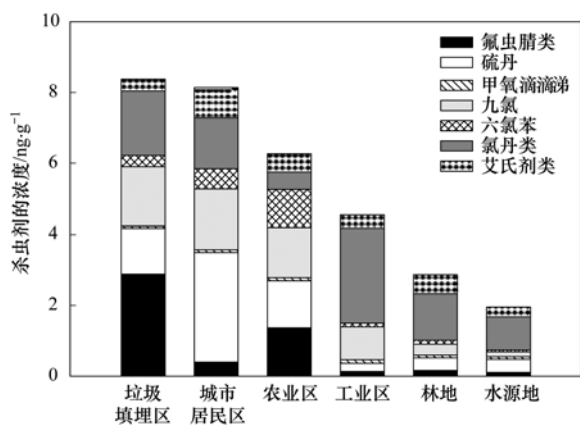


图 2 杀虫剂在珠江三角洲及其周边土壤不同土地使用类型中的浓度

Fig. 2 Soil insecticide concentrations in different land-use types in the Pearl River Delta and surrounding areas

$\sum_{19} \text{Insecticide}$ 比农业区的浓度高。其中, 氟虫腈类 (氟虫腈、氟虫腈砒和氟虫腈硫醚; 34%)、硫丹 (α -硫丹和 β -硫丹; 38%) 分别在垃圾填埋区和城市居民区占较高比例。氯丹及其降解产物 (七氯、环氧七氯 A、环氧七氯 B、 γ -氯丹和 α -氯丹) 则在工业区 (59%)、林地 (46%) 和水源地 (48%) 所占的比例比另外的杀虫剂高 (图 2)。总的来说, 正使用的杀虫剂及其代谢产物的含量在垃圾填埋区 (50%)、城市居民区 (44%) 和农业区 (44%) 的比例比在另外 3 种使用类型的土壤, 如水源地 (28%)、林地 (21%) 和工业区 (10%) 高。禁用杀虫剂在珠三角及其周边区域不同土地使用类型土壤中均占主导地位 (50% ~ 90%), 这也说明禁用杀虫剂及其代谢产物的存在不可忽略。

从行政区域上看, 珠三角及其周边地区土壤中的杀虫剂含量差别比较大 (多参数比较, $P < 0.05$), 其中广州土壤中 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 的浓度最高 ($11.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 19.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次是中山 ($8.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 11.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 佛山 ($7.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 7.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 最小值出现在河源 ($1.54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 1.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) [图 3(a)]。从不同的行政区域所含不同

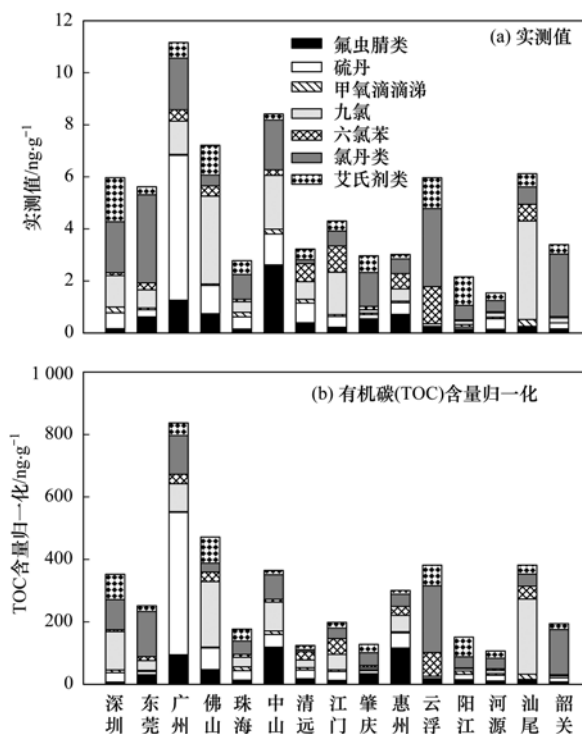


图 3 不同类型杀虫剂在珠三角及其周边地区土壤中 15 个行政区域的浓度

Fig. 3 Concentrations of different classes insecticides in fifteen administrative districts from the Pearl River Delta and surrounding areas

类型的杀虫剂可以看出,不同的行政区域杀虫剂的施用模式不一样,其中广州以硫丹为主,而佛山、汕尾以九氯为主,东莞、云浮和韶关则施用氯丹类化合物为主[图 3(a)]. 由图 3(a)可以看出,正使用的杀虫剂及其代谢产物的量在 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 浓度最高的广州占主要贡献(61%),而禁用的杀虫剂及其代谢产物则在别的行政区域有比较高的比例(60%~90%).

从空间分布来看,除了云浮和汕尾,高浓度的 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 主要集中在珠三角中心区域,也就是深圳、东莞、广州、佛山和中山(图 4),而低浓度则出现在珠三角的周边区域. 这与珠三角及其周边区域的国民生产总值及人口密度的分布规律基本上一致,但却与 2010 年单位面积农药施用量的空间分布恰恰相反[图 5(a)]. 这可能是由于雨水冲刷被混凝土包围的土壤中农药的效率比疏松土壤的低,因此在城市化水平高的区域,农药在一定程度上被固定在土壤中,降低了向其它环境介质的迁移比例,使其浓度偏高. 根据统计年鉴资料发现^[35],在 2001

年,广州、东莞、佛山和中山水土流失的面积占总面积的比例分别为 2.2%、1.5%、3.0% 和 2.4%,比云浮(29%)和河源(11.6%)低,进一步表明农药在大城市土壤中随雨水流失的量比边远区域低. 这现象可能反映了区域的城市化发展能够影响杀虫剂的分布. 之外,除了云浮和汕尾,禁用的杀虫剂及其代谢产物在珠三角中心区域浓度也比别的区域高[图 5(b)]. 历史上,珠三角中心区域是典型的农业区,其经济水平比周边区域高,因此,在氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂等被禁用之前,中心区域的农民比周边区域的更有可能购买并使用这些现禁用的杀虫剂. 而事实上,在 2002 年,氯丹在原广州市周边农作用地和水稻耕地土壤中的平均浓度是 $1.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.78 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[36],这与本研究在广州土壤中所测得浓度相当($1.79 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 7.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)($P > 0.05$). 而从地图上可以观察到,大部分的广州市周边区域自 2002~2010 年,已经由农业用地变成了城市居民区. 这一结果表明禁用的农药浓度在中心区域高也是由于城市化进程中土地使用类型的转变所造成.

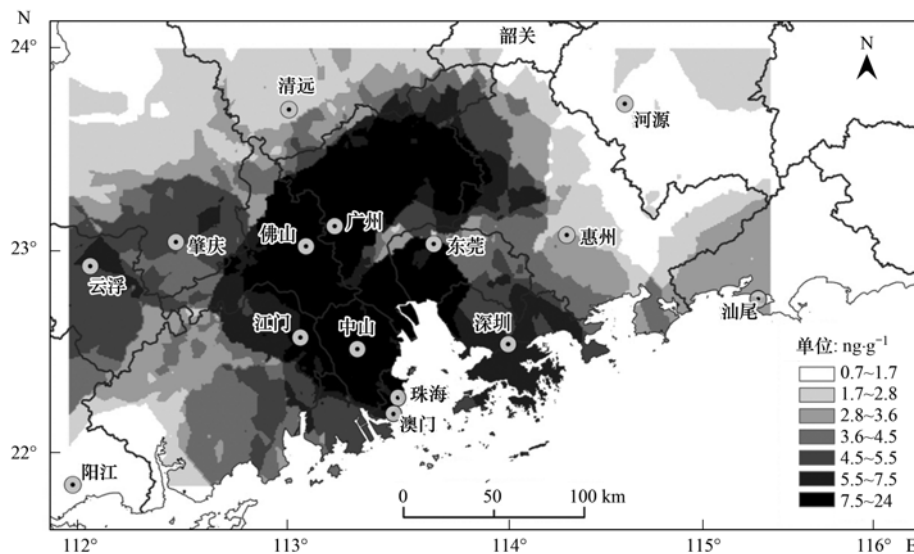
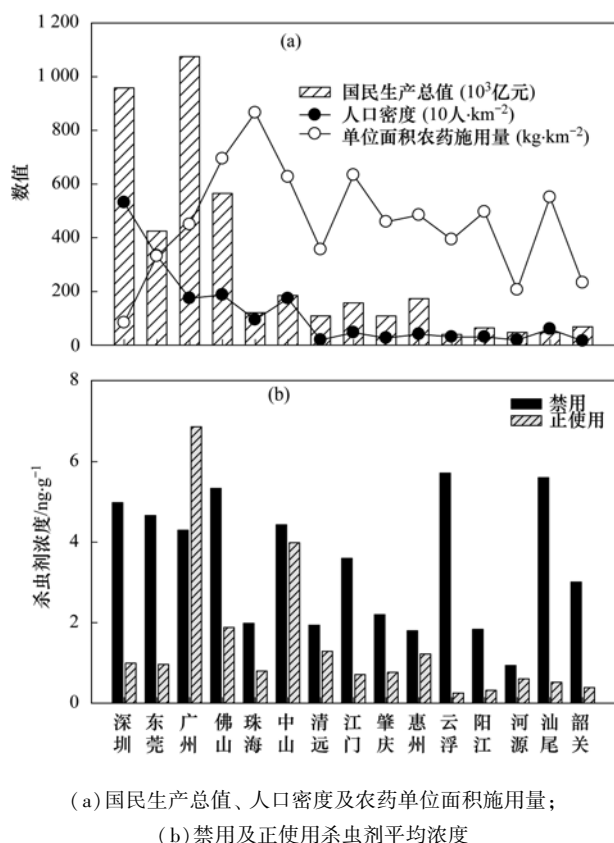


图 4 19 种杀虫剂浓度的实测值在珠江三角洲及其周边地区土壤中的空间分布

Fig. 4 Map of spatial distributions of 19 insecticide concentrations in soil from the Pearl River Delta and surrounding areas

另一方面,土壤有机质(TOC)的含量也是影响杀虫剂空间分布的重要因素. Hung 等^[38]发现 TOC 含量的高低会影响杀虫剂进入土壤后经过吸附被固定的比例. 还有研究表明,TOC 含量大小会影响杀虫剂在土壤中的半衰期,从而影响杀虫剂在土壤中的含量^[30]. 但在本研究中,对 $\sum_{19} \text{Insecticide}$ 与 TOC 做相关性分析发现,两者的

相关关系很弱($R^2 = 0.02$, $P < 0.05$). 这可能是由于珠三角各个区域的农药施用量不同,使得整个区域土壤中杀虫剂的浓度分布与其 TOC 含量分布存在不一致性. 之外,将土壤中杀虫剂浓度经有机碳标准化之后,各行政区域土壤中杀虫剂的含量顺序也只发生了很少的变化,即在中山土壤中,杀虫剂含量经过 TOC 标准化之后有了降低,而其在佛山和惠



(a) 国民生产总值、人口密度及农药单位面积施用量;

(b) 禁用及正使用杀虫剂平均浓度

图5 2010年珠三角及其周边不同行政区域国民生产总值、人口密度及农药单位面积施用量^[37]和禁用及正使用杀虫剂平均浓度

Fig. 5 Gross domestic production, population density and insecticide application amount per unit area^[37], and mean concentrations of banning and current-use insecticides in 2010 from different administrative districts of the Pearl River Delta and surrounding areas

州的土壤中浓度升高了,但其余行政区域的次序变化不大[图3(b)]. 总的来说,珠三角及其周边区域的杀虫剂分布主要受国民生产总值、人口密度以及城市化发展进程中土地使用类型转变的共同影响.

2.4 土壤中杀虫剂对人类健康潜在的风险

土壤中杀虫剂通过人体表皮暴露而对人类健康产生风险的评估主要参考美国环保署推荐的方法,即利用致癌因子和参考剂量来衡量污染物的致癌和非致癌风险水平^[26].

非致癌风险(HQ):

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (1)$$

致癌风险(HR):

$$HR = CDI \times CSF \quad (2)$$

$$CDI = \frac{EPC \times ABS \times SA \times AF \times FI \times ED \times CF2}{BW \times AT} \quad (3)$$

式中, $CDI [mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]$ 是慢性每天摄入速率, $RfD [mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]$ 是每一个化合物的非致癌暴露限值-参考剂量, $CSF (kg \cdot d \cdot mg^{-1})$ 是致癌风险的上限——致癌斜率因子.

$EPC (mg \cdot kg^{-1})$ 是化合物的浓度; ABS (无量纲) 是通过表皮吸附的比例, 1.5%; $SA (cm^2)$ 是表皮暴露的面积, 3300 cm^2 ; $AF (mg \cdot cm^{-2})$ 是土壤粘附在皮肤上的因子, 1 $mg \cdot cm^{-2}$; FI (无量纲) 是通过介质摄入的比例, 1; $ED (d \cdot a^{-1})$ 是暴露频率, 250 $d \cdot a^{-1}$; $ED (a)$ 是持续暴露的时间, 1 a; $CF2 (kg \cdot mg^{-1})$ 是转换因子, 为 0.000 001 $kg \cdot mg^{-1}$; $BW (kg)$ 是体重, 70 kg; $AT (d)$ 是致癌或非致癌的平均时间, 25 550 d 或 365 d. 非致癌风险系数和致癌风险水平相应的阈值分别为 1.0 和 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$.

在本研究中, 只有在东莞市工业区内采集的一个样品中发现 HQ 的累计数值 (2.3) 高于 1, 表明在这个工业区内, 19 种杀虫剂对人体存在较高非致癌风险; 对于其余样品, 19 种杀虫剂累计的 HQ 值则远远低于非致癌风险的阈值. 另一方面, 19 种杀虫剂累计 HR 数值的范围为 $0 \sim 3.9 \times 10^{-6}$, 其中有 5 个样品的累计 HR 值处于美国环保署规定的阈值范围 ($1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$) 内, 表明它们对暴露其中的人们具有一定的潜在致癌风险. 这 5 个样品分别采集于广州垃圾填埋场 (1.32×10^{-6}) 和林地 (1.08×10^{-6})、中山农业区 (2.5×10^{-6})、惠州农业区 (1.18×10^{-6}) 和东莞的垃圾填埋区 (1.01×10^{-6}). 同时, 这 5 个样品所在区域的人口密度分别为 1 740、1 740、1 730、410 和 3 300 人 $\cdot km^{-2}$, 是边远区域韶关 (154 人 $\cdot km^{-2}$)、清远 (193 人 $\cdot km^{-2}$) 的 2.1 ~ 22 倍^[37], 预示着这些区域的土壤会对更多的居民造成潜在的健康风险. 总的来说, 珠三角及其周边土壤中的 19 种杀虫剂对人体的健康风险不高, 但是少量土壤仍显示出致癌或非致癌的暴露风险. 而这些土壤恰好都分布在人口密度比较高的大城市中, 从而会对更多的居民造成健康风险. 因此, 尤其是在人口高度密集的大城市, 这些被忽视的杀虫剂需要引起更多的关注.

3 结论

对珠三角及其周边土壤中杀虫剂的研究分析表明, 19 种杀虫剂总浓度比较低, 高浓度的杀虫剂集中分布在珠三角中心地区, 低浓度的分布在其周边地区. 杀虫剂的空间分布受到国民生产总值、人口

密度和土地使用类型转变的共同影响。来源分析表明,珠三角及其周边土壤中可能存在氯丹类产品的新输入源。珠三角及其周边土壤中的 19 种杀虫剂对人体暴露致癌和非致癌风险不高,但是仍在人口高度密集的区域发现 6 个对人体有潜在暴露风险的样品,因此土壤中这些被忽视的杀虫剂也需要引起关注。

参考文献:

- [1] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, *et al.* Association of soil polycyclic aromatic hydrocarbon levels and anthropogenic impacts in a rapidly urbanizing region: spatial distribution, soil-air exchange and ecological risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 676-684.
- [2] Yunker M B, Macdonald R W, Goyette D, *et al.* Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**(3): 181-209.
- [3] Niu L L, Xu C, Yao Y J, *et al.* Status, influence and risk assessment of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils across China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(21): 12140-12147.
- [4] Zhang A, Liu W, Yuan H, *et al.* Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang Province, China, and correlations with elevation and temperature [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(15): 6303-6308.
- [5] Zhang B Z, Yu H Y, You J, *et al.* Input pathways of organochlorine pesticides to typical freshwater cultured fish ponds of South China: hints for pollution control [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(6): 1272-1277.
- [6] 陈海红, 骆永明, 滕应, 等. 重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 302-307.
- [7] 郭森, 陶澍, 杨宇, 等. 天津地区人群对六六六的暴露分析[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 164-167.
- [8] 吴志昇, 谢光炎, 杨国义, 等. 广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(4): 1256-1260.
- [9] 余世清, 唐伟, 卢滨. 某农药厂废弃场地六六六和滴滴涕污染分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2645-2653.
- [10] 张家泉, 祁士华, 邢新丽, 等. 闽江干流沿岸土壤及河口沉积柱中有机氯农药分布特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 673-679.
- [11] Ge J, Woodward L A, Li Q X, *et al.* Composition, distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in soils from the Midway Atoll, North Pacific Ocean [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **452-453**: 421-426.
- [12] 李尧, 左谦, 刘文新, 等. 河北表层土壤中七氯残留污染现状及其空间分异特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(1): 230-234.
- [13] 迭庆纪, 聂志强, 黄启飞, 等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(2): 298-304.
- [14] Zhang A, Fang L, Wang J, *et al.* Residues of currently and never used organochlorine pesticides in agricultural soils from Zhejiang Province, China[J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**(12): 2982-2988.
- [15] 徐彦军, 刘帅刚. 我国禁用限用农药手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. 1-161.
- [16] Desalegn B, Takasuga T, Harada K H, *et al.* Historical trends in human dietary intakes of endosulfan and toxaphene in China, Korea and Japan [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(10): 1398-1405.
- [17] Silva M H, Carr Jr W C. Human health risk assessment of endosulfan: II. dietary exposure assessment [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, **56**(1): 18-27.
- [18] Silva M H, Beauvais S L. Human health risk assessment of endosulfan. I: toxicology and hazard identification [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2010, **56**(1): 4-17.
- [19] Juang K W, Lee D Y. A comparison of three Kriging methods using auxiliary variables in heavy-metal contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, **27**(2): 355-363.
- [20] Ma X X, Ran Y, Gong J, *et al.* Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **145**(1-3): 453-464.
- [21] Zhang J Q, Qi S H, Xing X L, *et al.* Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: a case study in Xinghua Bay [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(6): 1270-1275.
- [22] Zhou Q, Wang J, Meng B, *et al.* Distribution and sources of organochlorine pesticides in agricultural soils from central China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **93**(1): 163-170.
- [23] Wang B, Huang J, Lu Y, *et al.* The pollution and ecological risk of endosulfan in soil of Huai'an city, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(12): 7093-7101.
- [24] Jia H, Liu L, Sun Y, *et al.* Monitoring and modeling endosulfan in Chinese surface soil [J]. *Environment Science and Technology*, 2010, **44**(24): 9279-9284.
- [25] Li H Z, Sun B Q, Lydy M J, *et al.* Sediment-associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China; implication of a shift in pesticide use patterns [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(5): 1040-1047.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency. Baseline human health risk assessment for the harbor oil study area [EB/OL]. <http://www.epa.gov/region10/pdf/sites/harboroil/Baseline-Human-Health-Risk-Assessment-for-Harbor-Oil-Superfund-Final.pdf>, 2011-12-30.
- [27] Bidleman T F, Jantunen L M, Helm P A, *et al.* Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(4):

- 539-544.
- [28] Sovocool G W, Lewis R G, Harless R L, *et al.* Analysis of technical chlordane by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1977, **49**(6): 734-740.
- [29] Jiang Y F, Wang X T, Jia Y, *et al.* Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 989-997.
- [30] 郭敏, 单正军, 石利利. 氟虫腈在三种土壤中的降解特性研究[J]. *农药学学报*, 2008, **10**(3): 335-342.
- [31] 崔新仪, 储晓刚, 王大宁. 氟虫腈及其代谢物的研究进展[J]. *农药*, 2008, **47**(2): 87-89.
- [32] 朱国念, 吴金涛, 刘乾开, 等. 氟虫腈在模拟稻田生态系中降解途径的研究[J]. *农药学学报*, 2000, **2**(2): 52-56.
- [33] Shuai X, Chen J, Ray C. Adsorption, transport and degradation of fipronil termiticide in three Hawaii soils[J]. *Pest Management Science*, 2012, **68**(5): 731-739.
- [34] Ying G G, Kookana R. Laboratory and field studies on the degradation of fipronil in a soil [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2002, **40**(7): 1095-1102.
- [35] 广东农村统计年鉴编辑委员会. 广东农村统计年鉴 2011 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [36] Li J, Zhang G, Qi S, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **372**(1): 215-224.
- [37] 广东省统计局. 广东统计年鉴 2011 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [38] Hung C C, Gong G C, Chen H Y, *et al.* Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **148**(2): 546-554.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

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 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 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)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行