

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)

北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)

2006~2010年珠三角地区 SO₂ 特征分析 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)

环境空气 PM_{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)

燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 裴冰(1544)

南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)

基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)

贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)

东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)

河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)

石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)

旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 孙玉川,王永启,梁作兵,袁道先(1605)

山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)

摇蚊幼虫扰动下沉沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)

南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)

不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)

荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)

黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 陈亚楠,袁玲(1655)

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)

化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 张灿,刘文君,史文,安代志,白森,徐稳(1674)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)

丁二酸改性茶油树木屑吸附附的研究 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)

SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)

TiO₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)

基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)

分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)

通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)

生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)

百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)

异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)

菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)

短短芽胞杆菌及其芽胞对苜蓿的降解 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)

垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)

不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)

山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)

施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)

宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 张文超,吕森林,刘丁或,刘品威,米持真一,王效举,王青耀(1810)

宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)

长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)

矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 李君剑,刘峰,周小梅(1836)

三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 肖焯,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)

钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)

石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)

可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)

绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)

硫酸对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)

臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 李苗苗(1888)

某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)

《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影 响

孙玉川^{1,3}, 王永啟², 梁作兵¹, 袁道先^{1,3}

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 3. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 选取典型表层岩溶泉域内的土壤剖面 and 表层岩溶泉水为研究对象, 采用气相色谱 (GC- μ ECD) 对土壤和地下水中的有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 进行定量分析, 研究了有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移以及对地下水的影 响。结果表明, 研究区所有土壤剖面中, HCHs 和 DDTs 均有检出。HCHs 和 DDTs 的含量范围分别为: 0.77 ~ 18.3 ng·g⁻¹ (平均 5.16 ng·g⁻¹) 和 0.34 ~ 226 ng·g⁻¹ (平均 16 ng·g⁻¹)。研究区土壤中的 HCHs 和 DDTs 峰值主要出现在土壤亚表层。在一年的观测期间, 4 个表层岩溶泉中均有 HCHs 和 DDTs 检出。泉水中 HCHs 和 DDTs 的含量范围分别为: 2.09 ~ 60.1 ng·L⁻¹ (平均 12 ng·L⁻¹) 和 N. D ~ 79.8 ng·L⁻¹ (平均 9.16 ng·L⁻¹)。后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉的 HCHs 和 DDTs 含量以及水房泉中的 HCHs 含量均呈现出雨季高于旱季的特点。泉水中的 HCHs、DDTs 含量与泉域内土壤中的 HCHs、DDTs 含量并没有很好的对应关系。研究表明, TOC、土壤含水量、黏粒含量、pH 均对后沟泉域土壤中有有机氯农药垂直迁移产生抑制作用, 致使后沟泉域土壤中有有机氯农药含量虽然在 4 个泉域中最高, 但泉水中的含量却最低。而在水房泉泉域, 这 4 个因素对有机氯农药的垂直迁移均没有抑制作用, 因此水房泉泉域土壤中有有机氯农药含量虽然最低, 但泉水中有有机氯农药的含量却较高。

关键词: 有机氯农药; 表层岩溶泉; 土壤剖面; 垂直迁移; 地下水

中图分类号: X131; X523; X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1605-10 DOI: 10.13227/j.hjcx.2015.05.013

Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater

SUN Yu-chuan^{1,3}, WANG Yong-qi², LIANG Zuo-bing¹, YUAN Dao-xian^{1,3}

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources; Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Five soil profiles and four typical epikarst springs were selected in Nanchuan District, Chongqing Municipality as objects of the study on vertical migration of organochlorine pesticides (OCPs) in the soils and its impact on groundwater. OCPs in soil and epikarst spring water samples were quantitatively analyzed by gas chromatography. The results showed that HCHs and DDTs were detected in all the 5 soil profiles, varying in the range of 0.77-18.3 and 0.34-226 ng·g⁻¹, and averaging 5.16 and 16 ng·g⁻¹ in concentration, respectively. The highest concentrations of HCHs and DDTs were found in the subsoil (10-40 cm) in most sampling sites. The detection ratios of HCHs and DDTs in four springs were 100%. The concentrations of HCHs and DDTs fluctuated greatly in epikarst spring water during the one-year observation, and the concentration ranged from 2.09 to 60.1 and from N. D. to 79.8 ng·L⁻¹, with a mean value of 12 and 9.16 ng·L⁻¹, respectively. The concentrations of HCHs and DDTs in Hougou, Baishuwan and Lanhuagou spring in rainy season were all higher than those in dry season in these three epikarst springs. There were no good corresponding relationship between HCHs and DDTs contents in spring water and those in corresponding spring catchment soil. TOC, soil water content, clay content and pH all inhibited the vertical migration of OCPs in Hougou spring catchment, which led to the lowest content of OCPs in spring water, although the OCPs content in Hougou spring catchment soils was the highest in the four spring catchments. However, the four factors didn't inhibit the vertical migration of OCPs in Shuifang spring catchment, which led to higher OCPs content in spring water, although the OCPs content in spring catchment soils was the lowest in the four spring catchments.

Key words: organochlorine pesticides; epikarst spring; soil profile; vertical migration; groundwater

由于有机氯农药 (OCPs) 具有高稳定性以及强烈的致癌、致畸、致突变作用, 对人类和生态系统构成潜在危害, 已被各国环保部门列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中^[1,2]。虽然大多数国家已于 20 世纪 80 年代禁止有机氯农药的生产和使用, 环境中的有机氯农药残留已大大降低, 但仍有研究

发现其在环境中较高的残留^[3,4]。OCPs 可通过干

收稿日期: 2014-11-03; 修订日期: 2014-11-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2013B021); 西南大学博士基金项目 (SWU110258); 应对全球气候变化地质调查综合研究项目 (12120113006700); 重庆市科委院士专项 (cstc2013jcyjys20001)

作者简介: 孙玉川 (1978 ~), 男, 博士, 主要研究方向为岩溶环境学、有机地球化学, E-mail: sunyc@swu.edu.cn

湿沉降、扩散、质流等,由大气、水体转移至土壤中,土壤对 OCPs 有巨大的容纳能力,并且可作为二次污染源将污染物重新排放到大气和地下水中. 近年来,国内对土壤中 OCPs 的分布特征和来源解析进行了大量研究^[5-9],但大多集中在土壤表层. 研究 1 m 深土壤剖面中的 OCPs,可以揭示非常有用的信息,比如影响 OCPs 在土壤中的滞留、分配、传输以及归趋等的因素. 然而对 OCPs 的垂直分布研究较少,并且现有的研究主要集中在非岩溶区^[11,12]. 关于岩溶区中的这方面研究还较少. 岩溶地区由于其双层空间介质结构,以及土层较薄,厚度不均一,且覆盖不连续^[13,14],降低了土层对污染物的缓冲、净化作用,致使土壤中的污染物极易进入地下水中,直接威胁到岩溶地区饮水安全. 因此,本文以表层岩溶带为研究区,把土壤和地下水作为一个有机整体,分析 OCPs 在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移规律,地下水中 OCPs 动态变化规律及控制因素,以更好地评估土壤的生态风险,了解表层岩溶泉水的污染机制,以期为合理开发、利用与保护岩溶地下水提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于重庆市南川区,地处大娄山脉西北侧($N28^{\circ}46' \sim 29^{\circ}30'$ 和 $E106^{\circ}54' \sim 107^{\circ}27'$),气候属亚热带季风气候,年均温度 $16^{\circ}C$,年均降雨量 1185 mm ,集中分布于每年的 4~10 月^[15]. 选取该区的柏树湾泉、兰花沟泉、后沟泉和水房泉等 4 个典型表层岩溶泉和泉域内的 5 个土壤剖面为研究对象(图 1). 这 4 个泉均为四季长流泉,其中,后沟泉海拔约 563 m ,泉域内农业活动强烈,土壤类型为黄壤,成土母质为来自石灰岩的化学风化物;柏树湾泉海拔约 783 m ,泉域内植被主要是马尾松树林,土壤为黄壤,成土母质为来自石灰岩的化学风化物;兰花沟泉海拔约 736 m ,泉域内分布有稀疏的马尾松林以及种植红薯、玉米、水稻和蔬菜等农作物的农田,土壤为黄壤,成土母质为来自石灰岩的化学风化物;水房泉位于金佛山国家自然保护区,海拔约 2090 m ,土壤为黄棕壤,成土母质可能来源于页岩的化学风化物.

1.2 样品采集

1.2.1 剖面土壤样品采集

于 2010 年 10 月根据泉域内的土地利用类型,在 4 个表层岩溶泉域内选取了 5 个典型土壤剖面,

其中后沟泉域、水房泉泉域和柏树湾泉域各一个土壤剖面,剖面编号分别为 HG、SF 和 BSW;兰花沟泉域两个剖面分别在马尾松林地和水稻田,剖面编号分别为 LH 和 LR. 表层取 2 cm 厚的土壤($0 \sim 2\text{ cm}$ 土壤),表层以下按 10 cm 间隔采集土壤样品,取 1 cm 厚土壤(如 10 cm 深土壤,取土样的位置为 $9.5 \sim 10.5\text{ cm}$, 20 cm 深土壤,取土样的位置为 $19.5 \sim 20.5\text{ cm}$,依次类推). 样品的采集深度根据泉域土壤厚度而定,后沟泉域和柏树湾泉域内土壤较薄,分别在 60 cm (取 $59 \sim 60\text{ cm}$ 土壤)和 80 cm (取 $79 \sim 80\text{ cm}$ 土壤)挖到基岩,而水房泉泉域和兰花沟泉域内马尾松林地和水稻田土层较厚,这 3 个土壤剖面取至 100 cm 深. 采集的新鲜土样置于聚乙烯封口袋内,尽快带回实验室,贮存在 $-26^{\circ}C$ 冰箱内直至分析. 各采样点位置见图 1.

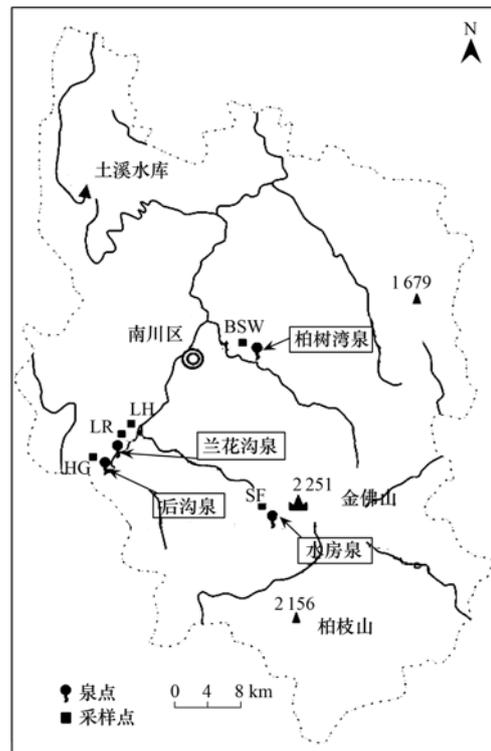


图 1 研究区及取样点位置示意

Fig. 1 Locations of the study area and sampling sites

1.2.2 泉水样品采集

2010 年 10 月至 2011 年 10 月对表层岩溶泉水进行为期 1 a 的每月取样监测. 采样时,用 1 L 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶直接在泉口采集. 水样置于便携式冰箱中避光冷藏运输,尽快送达实验室,放入冰箱于 $4^{\circ}C$ 冷藏保存,于 7 d 内完成前处理. 其中,后沟泉、柏树湾泉和兰花沟泉分别采集了 11 个样品,水房泉采集了 9 个样品. 采样点

位置见图 1.

1.3 试剂和材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯均为农残级,购自美国 Fisher 公司. 玻璃纤维膜(Whatman GF/F,有效孔径 $0.7\ \mu\text{m}$)于 450°C 马弗炉中灼烧 6 h,无水硫酸钠(分析纯)于 550°C 马弗炉中灼烧 8 h,分别置于干燥器中冷却密封备用;脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干,密封干燥备用.

10 种有机氯混标: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、 o,p' -DDE、 o,p' -DDD、 o,p' -DDT,购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;两种回收率指示物:TCMX(2,4,5,6-四氯间二甲苯)和 PCB209(十氯联苯),购自美国 Supelco 公司.

1.4 样品处理与分析

1.4.1 土壤理化指标

分析及结果参考文献[16].

1.4.2 土壤样品中 OCPs 提取

土样中有机氯农药残留的提取采用 EPA3540 方法进行. 土样风干后,磨碎过 60 目筛. 准确称取 10 g 已研磨土壤样品,加 10 g 焙烧过的无水硫酸钠,混匀后用滤纸包样,加入回收率指示物,活化铜片脱硫,用二氯甲烷连续提取 24 h. 提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 2 mL,加 5 mL 的正己烷置换溶剂,然后转入硅胶/氧化铝层析柱分离净化. 净化后的液体用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL,加入 4 μL 内标物,放入冰箱中待测.

1.4.3 水样中 OCPs 提取

水样中有机氯农药的提取采用美国 EPA525.2 的方法进行. 取经过玻璃纤维滤膜(有效孔径 $0.7\ \mu\text{m}$)过滤的水样 1 L,装入棕色瓶中,加入回收率指示物和农残级甲醇 5 mL,摇匀,使用全自动固相萃取系统(美国 Horizon 公司, SPE-DEX 4790)萃取(C18 膜,直径 47 mm,3M 公司),提取液用 50 mL 鸡心瓶收集,经干燥、浓缩、置换溶剂后,氮吹至 0.2 mL,加入内标物,放入 -26°C 冰箱中待测.

1.5 样品检测

样品检测仪器为气相色谱仪(Agilent 7890A 配 Ni^{63} - μECD 检测器),色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱($30.0\ \text{m}\times 0.32\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$). 载气为高纯氮气,流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,尾吹气为高纯氮气,流速为 $60\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 进样口温度 250°C ,检测器温度 320°C . 升温程序为初始温度 50°C ,保持 1 min 后以 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 200°C ,然后再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速

度升温至 280°C ,保持 15 min. 无分流进样,进样量 $1\ \mu\text{L}$.

1.6 质量控制与质量保证

为保证样品分析的准确性和精密性,进行了方法空白、空白加标、基质加标分析,每分析 10 个样品同时做样品平行样的分析,并用质量控制标样监测仪器性能. 每个样品在抽提前加入回收率指示物 TCMX 和 PCB209,用于检测实验过程中的损失情况,该方法所得回收率为 85%~115%.

2 结果与讨论

2.1 HCHs 和 DDTs 含量的垂向分布及组成特征

2.1.1 HCHs 和 DDTs 含量垂向分布特征

图 2 为 HCHs 和 DDTs 的含量在研究区土壤剖面中的分布特征. 从中可知,在研究区所有土壤剖面中,HCHs 和 DDTs 均有检出. 5 个土壤剖面中, HG、LH、LR、BSW 和 SF 中 HCHs 含量范围分别为: $0.88\sim 16.6$ 、 $0.82\sim 16.9$ 、 $2.06\sim 8.48$ 、 $1.10\sim 6.73$ 和 $2.66\sim 17.6\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值分别为 6.10、5.69、3.44、3.52 和 $6.35\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 总的来说,HCHs 含量随采样深度的增加呈下降趋势,但不同的采样点 HCHs 含量的变化趋势又稍有差异. 5 个土壤剖面中,LR 剖面 HCHs 的最大含量出现在表层土壤中($0\sim 2\ \text{cm}$),而其它 4 个剖面的 HCHs 最大含量均出现在土壤的亚表层($10\sim 30\ \text{cm}$). 这可能是由于 LR 剖面的土地利用类型为水田,田中的水阻碍了 HCHs 挥发和光解所致. 研究区 5 个土壤剖面 HG、LH、LR、BSW 和 SF 中,DDTs 的含量范围分别为: $2.05\sim 248$ 、 $1.46\sim 36.6$ 、 $0.49\sim 9.65$ 、 $0.34\sim 4.9$ 和 $1.11\sim 5.7\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其平均值分别为 98、9.86、2.13、1.74 和 $2.9\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. HG 剖面, $0\sim 40\ \text{cm}$ 土层中的 DDTs 含量要远高于其它 4 个剖面. 其最高值出现在 20 cm 土层中, $20\sim 40\ \text{cm}$ 土层中,DDTs 含量明显下降. LH 剖面 $0\sim 20\ \text{cm}$ 土层中 DDTs 含量仅次于 HG 相同土层中的含量,其最大含量出现在 10 cm 土层中. LR、BSW 和 SF 剖面中,DDTs 的含量较低,但最大值均没有出现在 $0\sim 2\ \text{cm}$ 的表层土壤中.

由图 2 可知,HG 剖面 $0\sim 50\ \text{cm}$ 土层内,同一样点中 HCHs 的含量均远低于 DDTs 残留量,这是由于后沟泉域为农业用地,符合一般土壤中 DDTs 含量高于 HCHs 含量的报道^[17]. LH 和 BSW 剖面 $0\sim 10\ \text{cm}$ 土层中,DDTs 含量也均高于 HCHs 的残留量, LH 和 HG 剖面 50 cm 以下的土层中,DDTs 含量

与 HCHs 含量相近, BSW 剖面 10 cm 以下土层和 LR 剖面 20 cm 以下土层中, DDTs 的含量均低于 HCHs 的含量, SF 整个剖面中, HCHs 含量均高于 DDTs 含量, 这表明 DDTs 较易在土壤亚表层富集, HCHs 在土壤中的纵向迁移能力高于 DDTs. 造成这种现象的原因可能是由于 DDTs 分子体积较大、结构稳定, 在土壤中的吸附常数较大, 易被土壤胶体吸附, 并且 DDTs 在水中的溶解度 ($2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 大大低于 HCHs 在水中的溶解度 (水中溶解度 20°C 时为 $7.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 35°C 时为 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18], 不易随土壤

水进入到土壤深层, 这就造成了 DDTs 在浅层土壤中浓度较高, 在较深层土壤中的浓度较低分布特征. HCHs 相对于 DDTs 来讲, 分子体积与分子量均较小, 挥发性较强, 可随水蒸气蒸发而带走. 据计算^[18], 30°C 时 1 hm^2 的地面可蒸发 γ -HCH 2.38 kg , 而 DDTs 在同样条件下蒸发量仅为 0.014 kg . 因此一部分 HCHs 可从土壤表层随土壤水入渗到下层土壤直至地下水中, 另一部分可以挥发到大气中去, 所以 HCHs 在土壤表层的积累不明显, 主要富集在土壤的亚表层, 这与朴秀英等^[19]的研究结果一致.

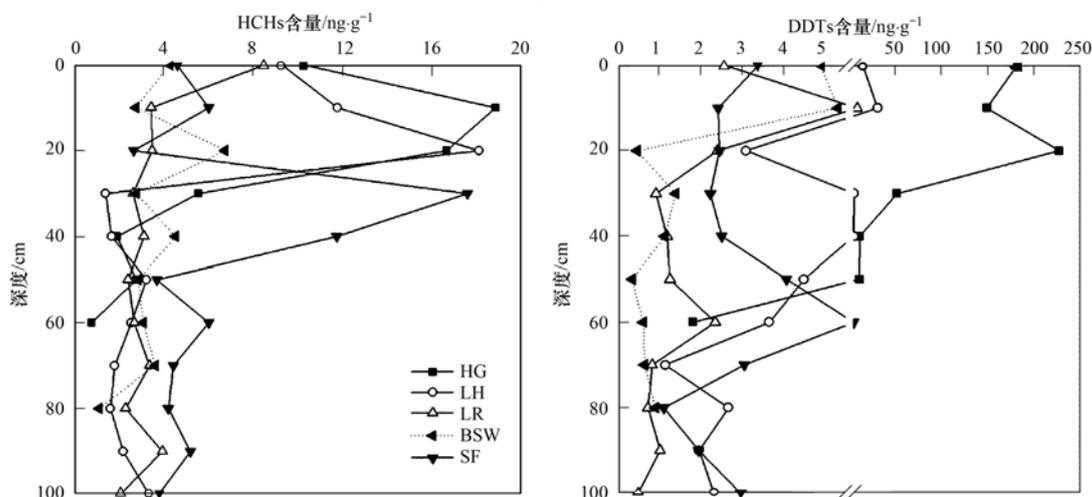


图2 HCHs 和 DDTs 在土壤剖面中的垂向分布

Fig. 2 Vertical distribution of HCHs and DDTs in the soil profiles

2.1.2 HCHs 在土壤剖面中的组成特征

图3为HCHs在研究区土壤剖面中组成特征. 从中可知, β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH在研究区所有剖面土壤中的检出率为100%, α -HCH只在HG剖面的60 cm土层和LR剖面30 cm土层中, 其含量低于检测限. 工业品中HCHs同分异构体百分组成为 α -HCH占60%~70%, β -HCH占5%~12%, γ -HCH占10%~12%, δ -HCH占6%~10%^[20]. 而林丹则几乎为纯的 γ -HCH. 从图3可知, 研究区土壤剖面中, HCHs异构体组成与工业品HCHs和林丹相比有显著差异, 这主要是由于HCHs的4个异构体在环境中的降解速度不同所致, 4个异构体在环境中的降解速度大小依次为 γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > β -HCH^[21]. 由图3可知, BSW、LR和SF土壤剖面中, HCHs异构体组成相似, 与HG、LH剖面相差较大. 在HG剖面中, 0~20 cm土层中, δ -HCH占HCHs总量的比例最高, 次之是 β -HCH, 20 cm以下土层中, β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH均占有较高的比例, δ -HCH的比例呈先减小后增加的趋势, γ -HCH

有随土壤剖面加深而增加的趋势, β -HCH所占的比例在整个剖面中变化幅度不大, 这可能是由于 β -HCH和 δ -HCH相对较稳定, 而 γ -HCH易光解, 并且在土壤中的吸附系数较低, 水溶性较高, 使得表层土壤中 γ -HCH比例较低, 下层土壤中比例较高. 由于 δ -HCH的 K_{oc} (6.6×10^3)^[18]值是HCHs的4个异构体中最大的, 说明其向下的迁移性能最弱, 容易被吸附, 但是 δ -HCH的溶解度 ($31.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18]又是HCH的4个异构体中最大的, 表明 δ -HCH在土壤剖面中的分布特征明显地受到有机碳含量和土壤含水量的控制, 因此 δ -HCH在土壤中的分布规律并不明显. LH剖面中, δ -HCH占HCHs比例随土壤剖面加深有逐渐增大的趋势, α -HCH的比例随土壤剖面加深而逐渐降低, 而 β -HCH和 γ -HCH的比例在土壤剖面中的变化趋势恰好相反. γ -HCH在BSW、LR和SF剖面中占HCHs的比例均较大, 除BSW剖面中0~2 cm土层中的比例较低为34.94%外, 其余所有土壤剖面检测的土层中, γ -HCH的比例均超过50%, 是HCHs的主要组成成分. 由于 γ -HCH较

α -HCH 易降解, 并且在一定的条件下会转化为 α -HCH, 因此, HCHs 在降解过程中, α/γ -HCH 的比值会越来越大. 图 4 为研究区土壤剖面中 HCHs 异构体比值. 从中可知, HG 和 LH 剖面中, α/γ -HCH 比值比较分散, 均呈现表层土壤中比值较大, 底层土壤中比值较小的特点, 这可能是 γ -HCH 的溶解度 ($7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 比 α -HCH ($1.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 大^[18], 易溶于土

壤水迁移的造成的, 并且这两个剖面的 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值较高, 平均值均大于 0.5, 而 SF、LR 和 BSW 剖面中, α/γ -HCH 比值比较接近, 平均值均小于 0.13, 并且这 3 个剖面土壤中 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 比值均小于 0.5, 这表明 HCHs 在后沟泉域和兰花沟马尾松林地中的降解程度要大于柏树湾泉域、水房泉泉域和兰花沟泉域水稻田.

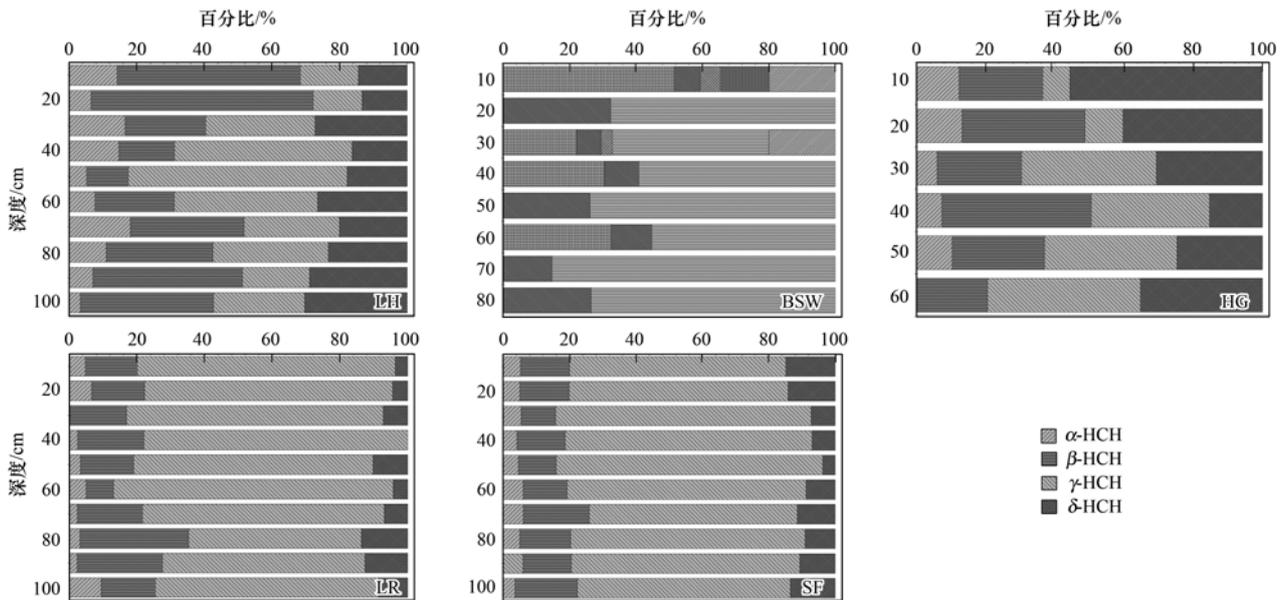


图 3 HCHs 在土壤剖面中的组成特征

Fig. 3 Composition characteristics of HCHs in soil profiles

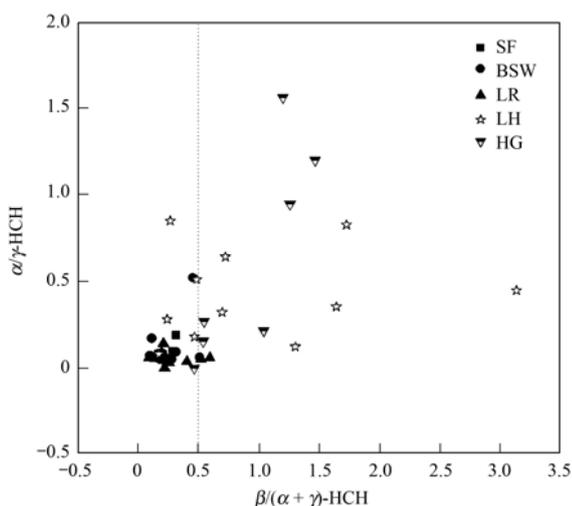


图 4 不同土壤剖面中 HCHs 异构体比值

Fig. 4 Isomer ratios of HCHs in different soil profiles

2.1.3 DDTs 在土壤剖面中的组成特征

图 5 为 DDTs 在土壤剖面中的组成特征, 图 6 为土壤剖面中 DDTs 的异构体比值. 工业 DDT 中包含质量分数为 75% 的 p, p' -DDT、15% 的 o, p' -DDT、

5% 的 p, p' -DDE, 以及小于 0.5% 的 p, p' -DDD 和其它物质^[22]. 由图 5 可知, LH 剖面 0 ~ 90 cm 土层与 HG 剖面中 DDTs 的组成与工业 DDTs 的组成相似, 并且由图 6 可知, LH 剖面 0 ~ 90 cm 土层与 HG 剖面中的 DDT/(DDD + DDE) 比值均大于 0.5, 这均表明兰花沟泉域马尾松林地和后沟泉域耕地中可能仍有新的工业 DDT 在使用. 在 HG 剖面中, p, p' -DDT 占 DDTs 比例均最大, 其比例均超过了 70%. 30 cm 以下土层中 p, p' -DDT 的比例呈随土层加深而降低的趋势, 同时 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 的比例有增大的趋势, 表明在 HG 剖面中, 随土壤剖面加深, p, p' -DDT 发生了降解反应, 生成了 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD. 此外由图 6 可知, 除 60 cm 土层中 DDE/DDD 小于 1 和 30 cm 土层中接近于 1 外, 其余土层中的 DDE/DDD 比值均大于 1, 表明在 HG 剖面 0 ~ 50 cm 土层中, p, p' -DDT 主要是在好氧条件下降解为 p, p' -DDE, 这可能是由于后沟泉域土层较薄, 在加上人为翻耕的影响使得 50 cm 的土层中仍处于好氧环境, 而 60 cm 土层中则在厌氧条件下通过还原

反应脱氯生成 p,p' -DDD. 在 LH 剖面中,除 100 cm 土层中 p,p' -DDT 占 DDTs 的比例较低外,其余土层中,其比例均超过了 50%. 随采样深度增加, p,p' -DDT 的比例呈减小的趋势, p,p' -DDD 的比例呈增加趋势. 由图 6 可知,LH 剖面中除 0~2 cm 土层中,DDE/DDD 比值大于 1 外,其余土层中的比值均小于 1,表明在 LH 剖面中 p,p' -DDT 主要在厌氧条件下转化为 p,p' -DDD. 由图 5 可知,在 BSW、LR 和 SF 剖面中,DDTs 的组成特征有一定的相似性,表层土壤中均检测到 p,p' -DDT,下部土壤中的 p,p' -DDT 含量均低于检测限. BSW 剖面中,20 cm 以上土层中,DDTs 组成变化较大,20 cm 以下的土层中, p,p' -DDD 均为主要组分,30 cm 以下的土层中, p,p' -DDT 的含量均低于检测限. 此外由图 6 可知,BSW 剖面 20 cm 以下的土层中,DDE/DDD 比值均

小于 1,表明在 BSW 剖面 20 cm 以下的土层中 p,p' -DDT 主要是在厌氧条件下降解为 p,p' -DDD, p,p' -DDT 在 0~30 cm 的土层中已降解完全. LR 剖面中,除 10 cm 土层中 p,p' -DDD 的比例较低外,其余土层中 p,p' -DDD 所占的比例超过 72%. 60 cm 以下的土层中,已检测不到 p,p' -DDT,此外由图 6 可知,LR 剖面中的 DDE/DDD 比值均小于 1,表明在 LR 剖面中, p,p' -DDT 主要发生的是厌氧条件下的降解反应. 在 SF 剖面中, p,p' -DDT 在 0~2 cm 土层中比例较大,为 28.27%,随土壤剖面加深, p,p' -DDT 比例逐渐降低,70 cm 以下的土层中, p,p' -DDT 的含量已低于检测限. SF 剖面中, p,p' -DDD 是主要组分,其比例均超过了 48%,由图 6 可知,SF 剖面中的 DDE/DDD 比值均小于 1,表明在 SF 剖面中,主要发生的是 p,p' -DDT 在厌氧条件下转化为 p,p' -DDD.

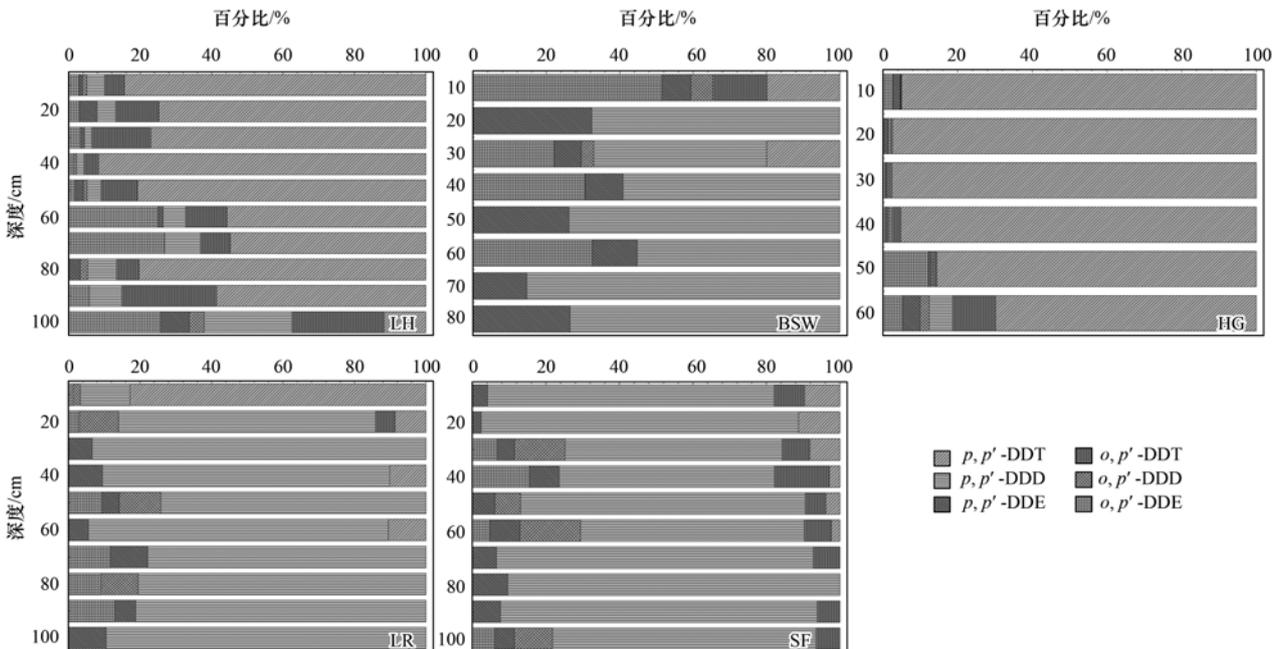


图 5 DDTs 在土壤剖面中的组成特征

Fig. 5 Composition characteristics of DDTs in soil profiles

2.2 泉水中有机氯农药的分布特征及影响因素

2.2.1 表层岩溶泉水中有机氯农药的含量和污染程度

表 1 为 4 个表层岩溶泉水中有机氯农药组成和含量. 从中可知,水房泉、柏树湾泉和兰花沟泉中 HCHs 和 DDTs 均有检出,后沟泉中除 p,p' -DDE 个别月份低于检测限外,其余均有检出. 其中 α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 在 4 个表层岩溶泉水每个月均有检出,后沟泉水中, β -HCH 每个月均有检出. 在一年的观测期间,泉水中 HCHs、DDTs 含量变化较大,后沟

泉、柏树湾泉、兰花沟泉和水房泉中 HCHs 的含量范围分别是: 2.19 ~ 17.9、2.09 ~ 33.3、3.18 ~ 32.5 和 4.65 ~ 60.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其平均值分别为: 9.18、11.7、9.95 和 18.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,DDTs 的含量范围分别是: N. D ~ 43.1、1.09 ~ 79.8、0.31 ~ 22.1 和 N. D ~ 14.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其平均值分别为: 7.52、16.5、7.46 和 4.57 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 以上结果表明表层岩溶泉水中的有机氯农药污染普遍存在. 由表 1 可知,在 1 a 的观测期间,柏树湾泉中的 OCPs 浓度的平均值最高,次之是水房泉,后沟泉和兰花沟泉中的

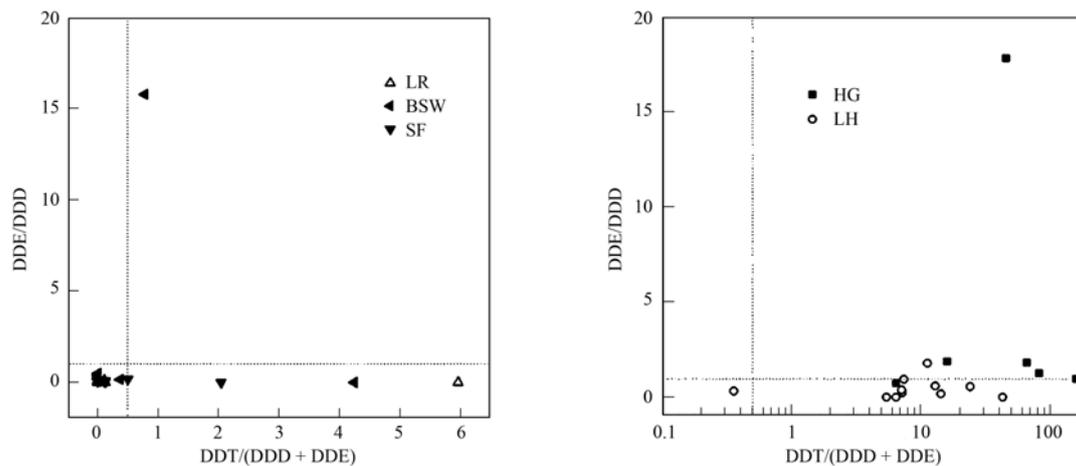


图 6 土壤剖面中 DDT 异构体比值

Fig. 6 Isomer ratios of DDTs in soil profiles

表 1 表层岩溶泉中有机氯农药组分及含量¹⁾/ng·L⁻¹Table 1 Composition of OCPs and their concentrations in epikarst spring/ng·L⁻¹

化合物	后沟泉		柏树湾泉		兰花沟泉		水房泉	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
α -HCH	0.46 ~ 8.87	3.36	0.50 ~ 3.77	1.55	0.42 ~ 3.78	1.46	0.52 ~ 11.3	3.70
β -HCH	0.15 ~ 7.34	2.91	N. D ~ 7.06	2.65	N. D ~ 21.4	4.29	N. D ~ 17.8	5.19
γ -HCH	0.41 ~ 5.01	1.63	0.50 ~ 27.2	5.12	0.23 ~ 9.69	2.81	0.49 ~ 17	4.21
δ -HCH	0.38 ~ 4.59	1.27	0.53 ~ 9.85	2.35	0.51 ~ 3.36	1.38	0.66 ~ 33.4	5.38
<i>o,p'</i> -DDE	N. D ~ 4.16	0.85	N. D ~ 30.4	4.64	N. D ~ 7.52	2.00	N. D ~ 2.15	0.54
<i>p,p'</i> -DDE	N. D	N. D	N. D ~ 57.4	5.37	N. D ~ 0.52	0.15	N. D ~ 1.14	0.27
<i>o,p'</i> -DDD	N. D ~ 1.46	0.21	N. D ~ 2.49	0.25	N. D ~ 0.12	0.01	N. D ~ 0.13	0.03
<i>p,p'</i> -DDD	N. D ~ 2.50	0.36	N. D ~ 4.10	0.40	N. D ~ 0.72	0.12	N. D ~ 0.70	0.11
<i>o,p'</i> -DDT	N. D ~ 2.73	0.26	N. D ~ 1.86	0.72	N. D ~ 1.21	0.20	N. D ~ 0.84	0.13
<i>p,p'</i> -DDT	N. D ~ 35.7	5.84	N. D ~ 12.4	5.10	N. D ~ 18.4	4.98	N. D ~ 14.5	3.49
HCHs	2.19 ~ 17.9	9.18	2.09 ~ 33.3	11.7	3.18 ~ 32.5	9.95	4.65 ~ 60.1	18.5
DDTs	N. D ~ 43.1	7.52	1.09 ~ 79.8	16.5	0.31 ~ 22.1	7.46	N. D ~ 14.8	4.57

1) N. D: 低于检测限

OCPs 浓度平均值相近. 在海拔较高的水房泉泉水中, HCHs 的平均含量要远高于其它 3 个表层岩溶泉.

我国的生活饮用水卫生标准^[23]对 HCHs 和 DDTs 所作限度规定分别为 5 000 ng·L⁻¹ 和 1 000 ng·L⁻¹, 世界卫生组织^[24]对 γ -HCH 和 DDTs 作了限度规定均为 2 000 ng·L⁻¹. 对比可知, 4 个表层岩溶泉泉水中的有机氯农药组分均没有超过中国、世界卫生组织所给的饮用水水质标准, 这表明所研究的 4 个表层岩溶泉泉水中的有机氯农药残留量相对较

低, 对人类的健康风险影响较小. 由于有关地下水有机氯农药的研究比较少, 并且所检测有机氯农药的种类不太一样, 本研究只能粗略来对比一下不同地区地下水中的有机氯农药含量. 对比表 1 和表 2 可知, 本文所研究的表层岩溶泉水中的有机氯农药含量远低于太湖流域农业区地下水和印度 Unnao 地下水中的含量, 但要高于珠江三角洲地下水、沈阳细河流域地下水和阿根廷 Pampa 地下水中的有机氯农药含量.

表 2 不同地区地下水有机氯农药含量对比/ng·L⁻¹Table 2 Comparison of organochlorine pesticides contents in groundwater in different areas/ng·L⁻¹

地理位置	OCPs 种类	含量	文献
珠江三角洲地下水	14	0.68 ~ 81.76	[25]
沈阳细河流域地下水	9	0.12 ~ 21.2	[26]
太湖流域农业区地下水	14	0.4 ~ 1 370	[27]
阿根廷 Pampa 地下水	15	3.2 ~ 10.3	[28]
印度 Unnao 地下水	21	3.30 ~ 2 976.2	[29]
表层岩溶泉	10	2.19 ~ 112.5	本研究

2.2.2 泉水中 HCHs 和 DDTs 含量变化特征

南川区的降雨主要集中在 4~10 月,占全年总降水量的 70% 左右,为雨季,11 月至来年 3 月降雨量较小,为旱季. 图 7 为 2010 年 10 月至 2011 年 10 月后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉和水房泉泉水中 HCHs、DDTs 含量动态变化. 从中可知,后沟泉泉水中 HCHs 和水房泉泉水中 DDTs,含量变化较其它泉相对平缓. 除 2011 年 10 月样品外,后沟泉的 HCHs 含量也较平

缓. 柏树湾泉和兰花沟泉的 HCHs 和 DDTs 含量变化幅度呈现出雨季大于旱季的情况. 在一年的观测期间,后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉和水房泉,泉水中 HCHs 旱季含量均值分别为: 4.84、6.88、8.36 和 13.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,雨季含量均值分别为: 11.4、10.6、11.6 和 22.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 泉水中 DDTs 旱季含量均值分别为: 5.1、8.88、6.99 和 6.18 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,雨季含量均值分别为: 8.42、18.2、7.67 和 3.76 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

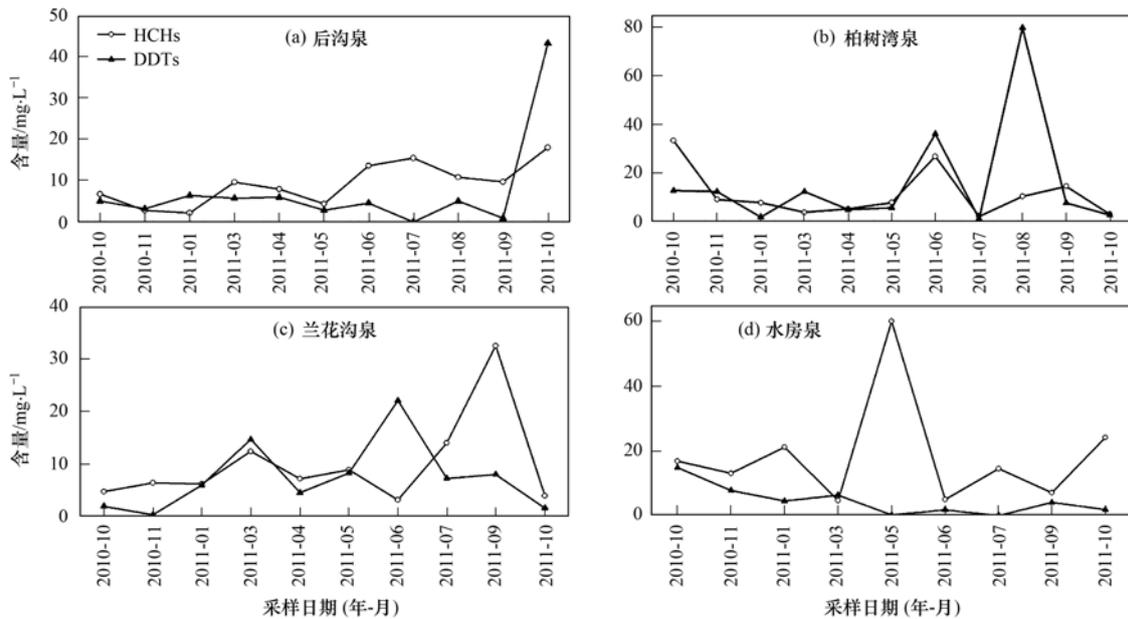


图 7 泉水中 HCHs 和 DDTs 含量动态变化

Fig. 7 Dynamic variations of HCHs and DDTs concentrations in spring water

由上可知,后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉的 HCHs 和 DDTs 含量以及水房泉中的 HCHs 含量均呈现出雨季高于旱季的特点,这可能是由于在雨季,降雨量比较大,在降雨的淋滤作用下,残存于土壤和包气带中的有机氯农药会随水体进入地下水中,同时,随着降雨量的增加,地下水位也会上升,在上升的过程中,会不断溶解岩石孔隙和裂隙中残留的有机氯农药,这均会导致表层岩溶泉水中的有机氯农药含量处于一个较高的水平. 虽然水房泉中的 DDTs 含量呈现旱季大于雨季的情况,但雨季泉水的流量要远大于旱季的流量,DDTs 的通量还是雨季大于旱季.

2.3 泉水中有机氯农药含量变化的影响因素

由以上的研究可知,赋存于腐殖质层和土壤中的有机氯农药可以随水体迁移、淋溶进入岩溶含水层中,导致表层岩溶泉水受到污染. 结合图 2 和表 1 可知,表层岩溶泉水中的 HCHs、DDTs 含量与土壤中的 HCHs、DDTs 含量并没有很好的对应关系,即

表层岩溶泉水中 HCHs、DDTs 含量最大的泉点并不和土壤中 HCHs、DDTs 含量最大的泉域对应. 从有机氯农药的施用情况来看,后沟泉域和兰花沟泉域均有农业活动,曾大量施用有机氯农药,而柏树湾泉域和水房泉泉域内没有农业活动,从未施用过农药. 这就表明,造成泉水中的有机氯农药含量不同的原因并非是泉域内的土壤中的有机氯农药施用量不同,而是有机氯农药在泉域土壤中的迁移能力不同所致. 有机污染物在土壤中的迁移能力主要受控于土壤的有机质含量、黏粒含量、pH、土壤含水量等理化性质^[30]. 对土壤中 HCHs、DDTs 含量分别与 TOC、黏粒、pH 和土壤含水量作了相关分析,结果见表 3. 从中可知,后沟泉域、柏树湾泉域和兰花沟泉域中,DDTs 含量与 TOC 呈显著的正相关关系,而与土壤的 pH 呈显著的负相关关系,后沟泉域和兰花沟泉域的 LR 剖面中的 HCHs 和 TOC 呈显著的正相关关系,与土壤中的 pH 呈显著的负相关关系. 水房泉泉域土壤中的 HCHs、DDTs 含量与 TOC、土壤

pH 值并没有呈现出一定的相关性. 已有研究表明^[31]: 土壤有机质是影响有机氯农药迁移的最主要因素之一, 因为土壤中的腐殖质、腐殖酸和富里酸等通过分子间力、氢键、配位体交换或盐键等物理化学作用, 对有机氯农药分子进行强烈吸附, 形成稳定的有机氯农药结合物, 从而影响着有机氯农药在土壤中滞留性, 有机质含量高的土壤吸附亲脂性物质的能力强, 且有机氯农药具有低水溶性和高吸附系数, 故有机氯农药很容易吸附在土壤有机质中. 另外 pH 发生改变时, 有机质的结构会发生一定的变化, 这会影响其与有机氯农药的结合, 进而影响到其对有机氯农药的吸附量, Wenzel 等^[32]的研究表明土壤 pH 值能通过修正土壤有机质的结构影响土壤有机氯农药残留的分布. 这表明, 相对于水房泉泉域而言, 后沟泉域、柏树湾泉域和兰花沟泉域内, 有机氯农药更易滞留在土壤中而不易迁移到表层泉水中, 这也从表层泉水中的有机氯农药含量上得到了证明.

土壤结构会影响水分在土壤中的移动和对农药的吸附, 土壤黏粒含量越高, 其比表面积越大, 吸附能力就越强, 有机氯农药随水分向下迁移的几率就越小, 从而在土壤上层中的滞留时间就越长^[33]. 由表 3 可知, 后沟泉域的 DDTs 含量与黏粒含量呈显著负相关关系, 而在水房泉泉域、柏树湾泉域和兰

花沟泉域马尾松林地, 土壤中的有机氯农药含量与黏粒含量并没有相关关系, 这表明 DDTs 在后沟泉域土壤中相对不易迁移至表层泉水中. 而水分对有机氯农药含量的影响主要因为水是极性分子, 同有机氯农药存在竞争吸附作用, 易被土壤胶体强烈吸附, 土壤胶体表面多被水分子包围, 吸附位较少, 因此土壤截留有机氯农药较少, 有机氯农药较易迁移, 而在较干燥的土壤中, 与有机氯农药竞争吸附位置的水分子较少, 吸附位较多, 阻碍了有机氯农药向下迁移^[33]. 由表 3 可知, 后沟泉域土壤中的 HCHs、DDTs 含量与土壤含水量呈显著负相关关系, 而在柏树湾泉域、兰花沟泉域和水房泉泉域, HCHs、DDTs 含量与土壤含水量并没有相关关系, 这一结果表明, 后沟泉域内, 土壤水分含量较低, 有机氯农药易被土壤胶体吸附, 不利于有机氯农药迁移.

综上可知, TOC、土壤含水量、黏粒含量、pH 均对有机氯农药的迁移产生重要影响, 其中在后沟泉域土壤中, 这 4 个因素均对有机氯农药向下迁移产生了抑制作用, 这就会导致后沟泉域土壤中有机氯农药含量虽然在 4 个泉域中最高, 而表层泉水中的含量却最低的结果. 而在水房泉泉域, 这 4 个因素对有机氯农药的迁移均没有太大影响, 因此, 虽然水房泉泉域土壤中有机氯农药含量最低, 但泉水中有机氯农药的含量却较高.

表 3 土壤剖面中有机氯农药含量与土壤理化指标相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficient between OCPs contents in soil profiles and soil physicochemical indicators

项目	SF		LR		LH		HG		BSW	
	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs	HCHs	DDTs
TOC	0.213	-0.041	0.614 *	0.703 *	0.257	0.774 **	0.700 *	0.888 **	0.161	0.667 *
黏粒	0.132	0.115	0.463	0.284	0.201	0.231	-0.518	-0.745 *	-0.274	0.207
pH	-0.295	0.046	-0.823 **	-0.618 *	-0.613 *	-0.868 **	-0.633 *	-0.807 **	-0.538	-0.616 *
土壤水	0.114	-0.009	0.461	0.163	-0.073	0.098	-0.662 *	-0.808 **	0.128	0.446

1) * 表示显著水平 0.05, ** 表示显著水平 0.01

3 结论

(1) 研究区土壤剖面中, HCHs 和 DDTs 均有检出. 土壤剖面中的 HCHs 和 DDTs 峰值大多出现在土壤的亚表层. BSW、LR 和 SF 剖面中, HCHs 和 DDTs 的组成分别有一定的相似性, 分别以 γ -HCH 和 p,p' -DDD 为主, HG 和 LH 剖面, HCHs 和 DDTs 组成变化较复杂.

(2) 在 1 a 的观测期间, 泉水中的 HCHs 和 DDTs 均有检出. 柏树湾泉中的 OCPs 浓度的平均值最高, 次之是水房泉, 后沟泉和兰花沟泉中的 OCPs 浓度平均值相近. 在海拔较高的水房泉泉水中,

HCHs 的平均含量要远高于其它 3 个表层岩溶泉. 后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉的 HCHs 和 DDTs 含量以及水房泉中的 HCHs 含量均呈现出雨季高于旱季的特点.

(3) TOC、土壤含水量、黏粒含量、pH 会对有机氯农药的垂直迁移产生重要影响, 在后沟泉域土壤中, 这 4 个因素均对有机氯农药的垂直迁移产生了抑制作用, 导致后沟泉域土壤中有机氯农药含量虽然在 4 个泉域中最高, 而表层泉水中的含量却最低的结果. 在水房泉泉域, 这 4 个因素对有机氯农药的迁移均没有抑制作用, 虽然水房泉泉域土壤中有机氯农药含量最低, 但泉水中有机氯农药的含量

却较高。

参考文献:

- [1] Jones K C, De Voogt P D. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-3): 209-221.
- [2] 郑晓燕, 刘咸德, 刘文杰, 等. 卧龙自然保护区土壤中有机氯农药的浓度水平及来源分析[J]. *科学通报*, 2009, **54**(1): 33-40.
- [3] 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.
- [4] Li Y Y, Niu J F, Shen Z Y, *et al.* Spatial and seasonal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze Estuary [J]. *Chemosphere*, 2014, **114**: 233-240.
- [5] Fu S, Chu S, Xu X. Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, **66**(2): 171-177.
- [6] Zhang N, Yang Y, Tao S, *et al.* Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(3): 700-705.
- [7] Hao H T, Sun B, Zhao Z H. Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(3): 1046-1052.
- [8] 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海崇明岛农田土壤中有机氯农药残留特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2455-2461.
- [9] 赵龙, 侯红, 郭平毅, 等. 海河干流及河口地区土壤中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 542-550.
- [10] Zhang H B, Luo Y M, Li Q B. Burden and depth distribution of organochlorine pesticides in the soil profiles of Yangtze river delta region, China; implication for sources and vertical transportation [J]. *Geoderma*, 2009, **153**(1-2): 69-75.
- [11] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究 II. 空间分布及垂直分布特征[J]. *土壤学报*, 2005, **42**(6): 916-922.
- [12] 金爱芳, 何江涛, 陈素暖, 等. 北京东南郊污灌区土壤有机氯农药的垂直分布特征[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(9): 1970-1977.
- [13] 袁道先, 朱德浩, 翁金桃, 等. 中国岩溶学[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 207.
- [14] 袁道先. 对南方岩溶石山地区地下水资源及生态环境地质调查的一些意见[J]. *中国岩溶*, 2000, **19**(2): 103-108.
- [15] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2091-2098.
- [16] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 多环芳烃在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移及控制因素[J]. *土壤学报*, 2014, **51**(4): 795-805.
- [17] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 53-55.
- [18] 王连生. 有机污染物化学(下)[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 120-121.
- [19] 朴秀英, 王学军, 陶澍, 等. 有机氯农药在天津耕作土壤剖面中的分布[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(2): 26-29.
- [20] Li Y F, Macdonald R W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota; a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **342**(1-3): 87-106.
- [21] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(15): 2197-2207.
- [22] Qiu X Y, 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.
- [23] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [24] World Health Organization. Guidelines for drinking water quality vol. 1-Recommendations [M]. (2nd ed.). Geneva: World Health Organization, 1993.
- [25] 黄冠星, 孙继朝, 汪珊, 等. 珠江三角洲地下水有机氯农药分布特征的初探[J]. *农业环境科学学报*, 2008, **27**(4): 1471-1475.
- [26] 罗庆, 孙丽娜, 张耀华. 细河流域地下水中持久性有机氯污染物的健康风险评价[J]. *水土保持研究*, 2011, **18**(6): 119-124.
- [27] 李炳华, 任仲宇, 陈鸿汉, 等. 太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(5): 1714-1718.
- [28] Gonzalez M, Miglioranza K S B, Shimabukuro V M, *et al.* Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean system from the south Pampa, Argentina [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, **65**(2): 481-491.
- [29] Singh K P, Malik A, Mohan D, *et al.* Persistent organochlorine pesticide residues in Alluvial groundwater aquifers of Gangetic plains, India [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, **74**(1): 162-169.
- [30] Cheng H H. Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling [M]. Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America, 1990. 195-207.
- [31] Brunner B M, Mano D M S, Scheunert I, *et al.* Mobility of the organochlorine compound dicofol in soil promoted by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, **44**(2): 154-159.
- [32] Wenzel K D, Manz M, Hubert A, *et al.* Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **286**(1-3): 143-154.
- [33] Krauss M, Willeke W, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **110**(1): 79-88.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-lu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行