

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

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

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138)	
《环境科学》征稿简则 (1155)	
信息 (824, 853, 883)	

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析

谢正兰¹, 孙玉川^{1,2*}, 张媚¹, 余琴¹, 徐昕¹

(1. 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 为研究有机氯农药 (OCPs) 在重庆南山老龙洞地下河流域表土中的分布趋势、组成特征、来源及污染水平, 采用气相色谱-微池电子捕获检测器 (GC- μ ECD) 分析了 6 个代表性表层土样中 20 种 OCPs。结果表明, 研究区表层土壤中 20 种 OCPs 均有不同程度检出, 其中 (除 DDE、顺式氯丹、反式氯丹、狄氏剂) 16 种检出率高达 100%, 氯丹类和 DDTs 是主要污染物, 不同采样点有机氯农药含量差异较大。OCPs 总量变化范围在 $5.57 \sim 2\,618.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 平均值为 $467.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与国内外其它区域相比, 研究区表层土壤中 HCHs 和 DDTs 含量处于中上水平。有机氯农药总量和 HCHs、DDTs、氯丹类农药总量分布具有相似的空间变化趋势, 均为: 上游 > 中游 > 下游, 并且上游与中、下游的差距尤为显著。来源分析表明, HCHs 主要来源于林丹的使用, DDTs 既来源于历史农药残留, 也来源于近期工业 DDT 的非法使用和三氯杀螨醇的输入, 氯丹主要来自历史残留和大气沉降。结合中外土壤质量标准, 新力村土壤属于有机氯农药严重污染土壤, 下龙井湾、夏家咀和赵家院子土壤受到有机氯农药轻度污染, 龙井旁和高中寺土壤属于无污染土壤。

关键词: 有机氯农药; 表层土壤; 分布特征; 来源; 岩溶地下河

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-0900-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.014

Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin

XIE Zheng-lan¹, SUN Yu-chuan^{1,2*}, ZHANG Mei¹, YU Qin¹, XU Xin¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Six typical surface soil samples were taken in Laolongdong underground river basin, and 20 OCPs were analyzed by gas chromatography equipped with micro-⁶³Ni electron capture detector. The purpose of this study was to investigate the distribution, composition and source of organochlorine pesticides (OCPs) in the surface soil of Laolongdong underground river basin, and to further evaluate the pollution level. The results showed that 20 OCPs were inordinately detected in the soil samples and the detection rate of 16 OCPs (except for *p,p'*-DDE, *cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, dieldrin) was 100%. Moreover, the CHLs and DDTs were the main contaminants, and there were obvious differences in the concentrations of organochlorine pesticides between different sampling points. The concentration range of total OCPs was $5.57 \sim 2\,618.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ with a mean of $467.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Compared with other regions both at home and abroad, the concentrations of HCHs and DDTs in the surface soil samples of the studied area were arranged from high to middle levels. The total concentrations of OCPs, HCHs, DDTs and CHLs had a similar variation tendency in spatial distribution, upstream > midstream > downstream, and the concentrations of OCPs in upstream were obviously higher than those in midstream and downstream. Source analysis indicated that the HCHs mainly came from the use of lindane. DDTs in soil came from not only the early residues but also recently illegal use of industrial DDTs and the input of dicofol. In addition, chlordane was mainly from the early residues and atmospheric deposition. Compared with the Environmental Quality Standard for Soils of China and Netherlands, the level of OCPs in Xinli village soil was categorized as highly polluted, but the levels of OCPs in Longjing bay, Xia spit, and Zhao courtyard soils were classified as slightly polluted, while the Longjing adjacency and gaozhong temple soils belonged to unpolluted ones.

Key words: organochlorine pesticides (OCPs); surface soil; distribution characteristics; source; karst underground river

有机氯农药 (OCPs) 是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素, 主要包括六六六 (HCH)、

收稿日期: 2015-09-04; 修订日期: 2015-10-24

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: 谢正兰 (1989), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶学与环境变化, E-mail: 18781669822@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunyc@swu.edu.cn

滴滴涕(DDT)、氯丹、狄氏剂、艾氏剂、六氯苯等。OCPs 具有高效、低成本、广谱杀虫和使用方便等特点,在我国 20 世纪 50~80 年代曾大量使用,但由于其在环境中的长期残留性、生物蓄积性和高毒性等特征^[1],我国于 1983 年开始禁止其生产和使用^[2],因其自身的结构特性,难以分解,以及近期农业活动中可能存在非法施用,至今环境中仍有大量检出^[3]。农业上施用的有机氯农药大部分残留在土壤当中,大气中也有部分有机氯农药通过迁移扩散、干湿沉降输入土壤^[4],因此,土壤是 OCPs 的主要汇集区,研究土壤中有机氯农药的残留特征具有重要意义。

在我国西南岩溶区,可溶岩尤其是碳酸盐岩造壤能力低,加上强烈的岩溶作用造成地表、地下双层结构,形成“土在楼上,水在楼下”的水土资源分布空间基本格局^[2]。岩溶区特殊的二元结构,基岩大片裸露,土被不连续,土层浅薄,导致土壤层的天然保护和过滤作用较弱;降低了土层对污染物的缓冲、净化作用,加上大量落水洞、漏斗、竖井和裂隙等岩溶形态发育,地下水系统极易受到地表污染物的影响。目前,国内对土壤中有机氯农药的研究主要集中在东部非岩溶区^[5~7],而在岩溶区土壤中有机氯农药的研究相对较少。重庆南山老龙洞地下河是西南岩溶区的一条典型地下河,师阳等^[8]和徐昕等^[9]已对这条地下河水体和沉积物中有机氯农药的污染特征进行了相关研究,因此,本文选择南山老龙洞地下河流域为研究对象,分析流域洼地内农田表层土壤中有机氯农药的残留量、分布、组成特征及主要来源,并对土壤中有机氯农药的污染水平

作出初步评价,有助于进一步了解岩溶地下河系统有机氯农药的环境污染状况。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

老龙洞地下河位于重庆市区东南面南岸区与巴南区境内(图 1),北纬 $106^{\circ}37'30''$,东经 $29^{\circ}32'30''$,年均降雨量 1 082 mm,降雨主要集中在 4~9 月,为亚热带湿润气候。研究区处于川东平行岭谷区,整体地貌类型为背斜低山,地势总体为北高南低,区内植被以亚热带常绿阔叶林为主,土壤为黄壤和石灰土。

老龙洞地下河流域南北部分别呈现“一山三岭两槽”和“一山二岭一槽”岩溶景观,区域背斜轴部地层为三叠系下统嘉陵江组(T_{1j})碳酸盐岩,背斜两翼为三叠系中统雷口坡组(T_{2L})碳酸盐岩和三叠系上统须家河组(T_{3xj})地层。碳酸盐岩易遭受溶蚀,流域内广泛分布着岩溶洼地、岩溶裂隙、落水洞、表层岩溶泉等。整个地下河流域面积大约为 12.6 km^2 ,农业用地约 2 km^2 ,主要集中在岩溶洼地内。

1.2 样品采集

2013 年 1 月按地下河流域上、中、下游于岩溶洼地内的农田,采集 0~20 cm 表层土壤样,3~5 个点混合均匀作为一个采样点,采集约 1 kg 土样,共采集表层土壤样 6 个(图 1)。样品立即带回实验室除去表面石子、根等杂物,室内自然风干,风干好的土样过 60 目筛,置于聚乙烯封口袋内,放入 -20°C 冰箱保存至分析。

1.3 试剂与材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷试剂均为农

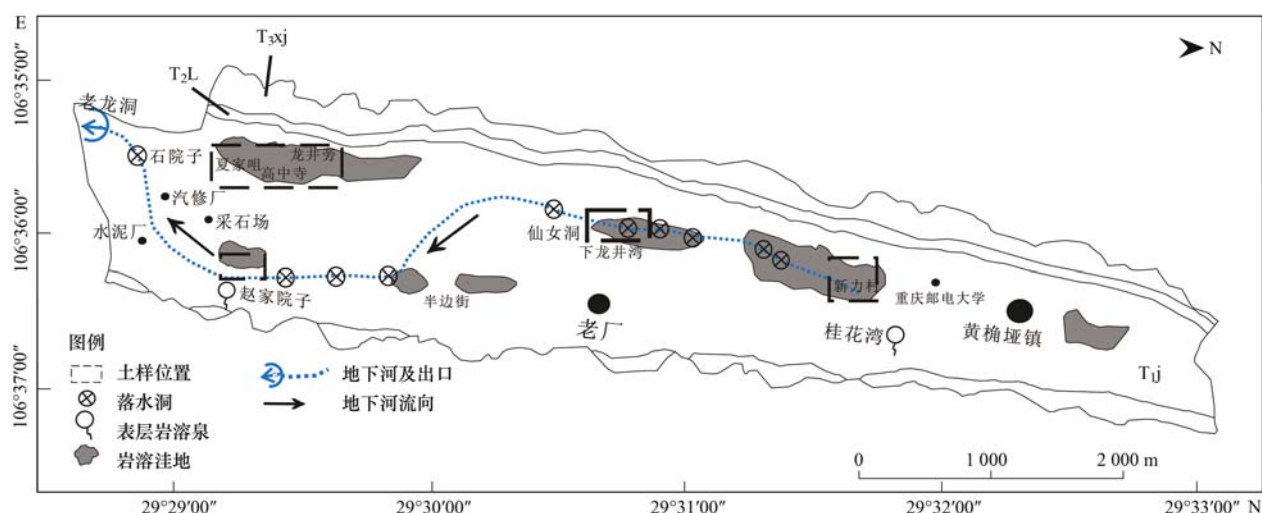


图 1 研究区位置和表层土壤采样位置

Fig. 1 Location of the study area and the sampling sites of surface soil

残级,购自美国 Fisher 公司. 无水硫酸钠(分析纯)于 550℃ 马弗炉中灼烧 8 h 后,置于干燥器中冷却备用. 脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干,密封干燥备用. 硅胶经二氯甲烷抽提 72 h,于 60℃ 烘干,烘干后经 130℃ 活化 24 h,待冷却至室温后加入 3% 的超纯水活化. 氧化铝经二氯甲烷抽提 72 h,于 60℃ 烘干,用马弗炉于 450℃ 活化 12 h,待冷却至室温后加入 3% 的超纯水活化.

20 种有机氯混标: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT、HCB、七氯、顺式氯丹、反式氯丹、环氧七氯、氧化氯丹、灭蚊灵、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、异艾氏剂、甲氧滴滴涕购自德国 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

土样经自然风干后,磨碎过 60 目筛. 准确称取 10 g 已研磨土壤样品,加入 10 g 无水硫酸钠粉末使其与样品混合均匀,将混匀后的样品用滤纸包裹成圆柱形,加入回收率指示物 (TCMX、PCB209),放入索氏抽提器的抽滤筒中进行抽提. 在 250 mL 平底烧瓶中加入 150 mL 二氯甲烷和 2 g 活化铜片,恒温水浴连续提取 24 h. 回流速度控制为 5 ~ 6 次·h⁻¹,冷却循环水温度控制为 8℃. 24 h 后取下样品,用旋转蒸发仪把收集到的提取液浓缩为 5 mL,然后转入硅胶/氧化铝层析柱分离净化. 层析净化柱采用湿法装柱,由上至下依次装入 2 cm 无水硫酸钠、4 cm 氧化铝、8 cm 硅胶、1 cm 无水硫酸钠和少许脱脂棉. 待浓缩后的提取液过柱后用 15 mL 正己烷冲洗柱壁,待液体与无水硫酸钠平行,再加入 70 mL 正己烷和二氯甲烷(7:3, 体积比)混合液淋洗柱体. 洗脱液浓缩至 2 mL,转至 50 mL 鸡心瓶中,再用旋转蒸发仪浓缩至 0.8 mL,转入细胞瓶中. 用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL,加入 5 μ L 内标物冷冻待测.

根据美国 EPA 检测 OCPs 的标准方法,采用气相色谱仪,配微池电子捕获检测器(Agilent 公司, HP-7890 配 Ni⁶³- μ ECD 检测器),色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30.0 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m). 载气为高纯氮气,流速为 1 mL·min⁻¹,尾吹气为高纯氮气,流速为 60 mL·min⁻¹. 进样口温度 250℃,检测器温度 320℃. 升温程序为初始温度 50℃,保持 1 min 后以 20℃·min⁻¹升温至 200℃,然后再以 10℃·min⁻¹

的速度升温至 280℃,保持 15 min. 无分流进样,进样量 1 μ L.

1.5 质量控制与质量保证

所有样品分析测试均实行三级质量保证和质量控制. 用回收率指示物(TCMX 和 PCB209)和空白样品控制样品预处理过程中的质量,所有数据均经回收率校正. 实验结果显示样品回收率为 75% ~ 115%,方法检出限为 0.5 ~ 3.1 ng·g⁻¹,空白中没有检测到所测目标物.

2 结果与讨论

2.1 地下河流域表层土壤有机氯农药的含量分布特征

为了便于分析土壤中 OCPs 的组成特征,本研究将 20 种 OCPs 进行归类, HCHs 为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 含量之和; DDTs 为 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT 含量之和; 由于氧化氯丹和环氧七氯分别是氯丹和七氯的代谢产物,因此本文将七氯和氯丹以及它们的代谢产物合称为氯丹类化合物(简称为 CHLs),即 CHLs 为七氯、顺式氯丹、反式氯丹、环氧七氯、氧化氯丹含量之和; 异艾氏剂和艾氏剂是同分异构体,异狄氏剂和狄氏剂也是同分异构体,艾氏剂在环境中能转化为狄氏剂,异艾氏剂在环境中也能转化为异狄氏剂,因此本文将这 4 种有机氯农药合称为艾氏剂类化合物(简称为 ALDs)^[10].

土壤样品所检测的 20 种 OCPs 均有不同程度的检出,其中(除 DDE、顺式氯丹、反式氯丹、狄氏剂)16 种有机氯农药的检出率为 100%,表明有机氯农药在研究区土壤中普遍存在. 地下河流域表层土壤中 OCPs 的含量分析结果见表 1. 从中可知, OCPs 含量范围为 5.57 ~ 2 618.57 ng·g⁻¹,平均值为 467.28 ng·g⁻¹. 不同种类有机氯农药的含量差异较大,其中 CHLs 和 DDTs 是土壤中 OCPs 的主要组成成分,二者均值比例分别为 79.44% 和 10.36%. 有机氯农药的变异系数较高,即离散程度较大,表明不同采样点有机氯农药的含量有较大差异.

与国内外其它区域表层土壤中 HCHs 和 DDTs 含量相比较(表 2),可以看出,研究区表层土壤 HCHs 含量远高于重庆南川岩溶泉域、青藏高原湖泊流域和四川卧龙自然保护区土壤也高于重庆青木关地下河流域、上海农田、广州蔬菜地和北京市土壤及香港农田、德国中部农田和希腊填埋场周边土壤,但远低于东北地区、天津农区和印度

德拉敦稻田土壤。研究区表层土壤 DDTs 含量远低于东北地区和天津农区土壤,也低于北京市、广州蔬菜地和印度德拉敦稻田土壤,高于重庆南川岩溶泉域、青藏高原湖泊流域、四川卧龙自然保护区、香港农田和希腊填埋场周边土壤,与重庆青木关地下河流域、上海农田和德国中部农田土壤接近。由此可见,研究区表层土壤 HCHs 和 DDTs 含量处于中上水平。

表 1 地下河流域表层土壤有机氯农药含量及组成

Table 1 Concentrations and composition of OCPs in surface soil of underground river basin					
有机氯农药	含量范围 /ng·g ⁻¹	平均值 /ng·g ⁻¹	均值比例 /%	标准偏差 /ng·g ⁻¹	变异系数 /%
HCHs	0.30 ~ 80.96	16.96	3.63	31.66	187
DDTs	0.59 ~ 191.60	48.43	10.36	77.12	159
CHLs	1.00 ~ 2 204.64	371.20	79.44	898.21	242
ALDs	0.27 ~ 57.58	11.66	2.50	22.56	193
灭蚊灵	0.34 ~ 5.50	2.36	0.51	1.85	79
甲氧滴滴涕	1.04 ~ 47.94	10.72	2.29	18.57	173
六氯苯	0.11 ~ 30.36	5.95	1.27	11.98	201
OCPs	5.57 ~ 2 618.57	467.28	100.00	1 054.83	226

表 2 国内外不同地区表层土壤中有机氯农药残留量¹⁾/ng·g⁻¹

Table 2 OCPs residues in surface soil in China and different regions all over the world/ng·g ⁻¹				
土壤来源	年份	HCHs	DDTs	文献
重庆青木关地下河流域土壤	2010	0.55 ~ 26.54(4.05)	4.31 ~ 213.50(41.76)	[11]
重庆南川岩溶泉域土壤	2009	0.44 ~ 3.19	1.21 ~ 70.72	[10]
青藏高原湖泊流域土壤	2007	0.06 ~ 0.74	nd ²⁾ ~ 0.17	[12]
四川卧龙自然保护区土壤	2005	0.15 ~ 1.35	0.34 ~ 3.15	[13]
东北地区	2006	136 ~ 51 800	72 ~ 28 200	[14]
天津农区土壤	2000	386.5 ~ 4 689	628 ~ 2 840.5	[15]
北京市土壤	2003	1.36 ~ 48.8	0.77 ~ 2 178.56	[16]
上海农田土壤	2007	nd ~ 10.38	0.77 ~ 247.45	[17]
广州蔬菜地土壤	2002	0.14 ~ 42.31	3.58 ~ 831.32	[18]
香港农田土壤	2002 ~ 2003	2.5 ~ 11.0	nd ~ 5.7	[19]
德国中部农田土壤	1995 ~ 1996	5.3 ~ 10.0(7.5)	23.7 ~ 173(72)	[20]
印度德拉敦稻田土壤		122 ~ 638(326)	13 ~ 238(117)	[21]
希腊填埋场周边土壤	2006	1.55 ~ 10.1	0.41 ~ 106	[22]
重庆南山地下河流域土壤	2013	0.30 ~ 80.96(17.0)	0.59 ~ 191.60(48.43)	本研究

1) 括号内为平均值; nd 表示低于检测限

新力村和下龙井湾采样点分别位于地下河流域上游和中游河段,龙井旁、高中寺、夏家咀和赵家院子采样点则位于下游河段,将新力村和下龙井湾土壤中有机氯农药的检测值分别代表地下河上、中游土壤的污染状况,其它 4 个采样点土壤的均值则代表下游土壤的污染,其结果如图 2 所示,对比不同河段土壤中有有机氯农药含量发现,有机氯农药总量和 HCHs、DDTs、氯丹类农药总量分布具有相似的空间变化趋势,均为:上游 > 中游 > 下游,并且上游与中、下游的差距尤为显著。此检测结果可能与地下河流域不同河段的区域位置有关。地下河流域上游主要分布有黄桷埡镇中心、重庆邮电大学及其附近区域,经济较为发达,属于人口集聚区。此地区农

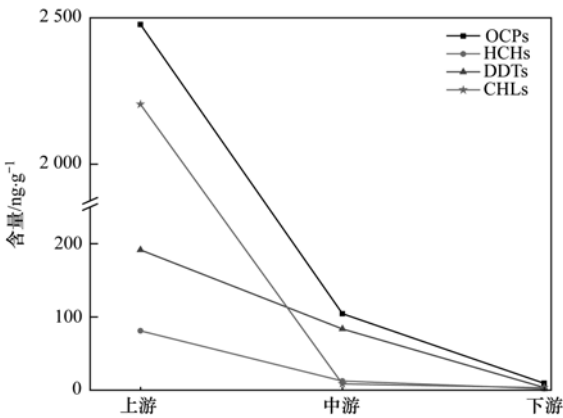


图 2 地下河不同河段土壤中有有机氯农药含量

Fig. 2 Concentrations of OCPs in soil of different sections of the underground river

业活动以种植蔬菜为主,并且大部分蔬菜产品用于出售,因此,为了保证蔬菜高产,耕作过程中将大量使用农药以防病虫害.有机氯农药曾在农药历史上占主导地位,并且,自然状态下,其降解较慢,于是随着时间的推移,土壤中有机氯农药逐渐累积,最终导致上游地区土壤中有机氯农药残留量高.地下河流域中、下游地区人口稀疏,农业活动以种植蔬菜和粮食作物为主,农业产品主要用于自给,因此,耕作过程中农药使用量较少,此区域土壤中有机氯农药残留量较低.

2.2 土壤中有机氯农药的组成特征及来源分析

2.2.1 HCHs

HCHs 的 4 种异构体在各采样点的含量如表 3 所示,从中可知,HCHs 各异构体在研究区不同采样点的含量存在着明显差异. HCHs 含量范围在 0.30 ~80.96 ng·g⁻¹之间,其中新力村土壤含量最高,下

龙井湾土壤次之,然后是土壤含量相接近的夏家咀和赵家院子,龙井旁和高中寺土壤含量最低.从图 3 可以看出,新力村、龙井旁和高中寺土壤中 β -HCH 占 HCHs 的百分比最大,下龙井湾土壤中 β -HCH 与 δ -HCH 分别占 HCHs 的百分比相接近且较大,夏家咀和赵家院子土壤中,HCHs 的 4 种异构体所占百分比较为接近.可见土壤样品中 HCHs 各异构体所占比例存在一定差异, β -HCH 和 δ -HCH 是研究区土壤中 HCHs 的主要组成成分,而 HCHs 最初进入土壤时 α -HCH 或 γ -HCH 含量最高, β -HCH 和 δ -HCH 含量相对较低.这是由于异构体间稳定性差异造成的,HCHs 进入土壤后,结构较为不稳定的 α -HCH 或 γ -HCH 容易发生降解,并且其降解过程中可能转化为 β -HCH,此外, β -HCH 和 δ -HCH 的物理化学性质较为稳定,难于降解,因此随着时间的推移,最终在土壤中占优势的可能是 β -HCH 和 δ -HCH^[23,24].

表 3 表层土样中 HCHs 含量/ng·g⁻¹
Table 3 Concentrations of HCHs in surface soil sample/ng·g⁻¹

有机氯农药	采样点					
	新力村	下龙井湾	龙井旁	高中寺	夏家咀	赵家院子
α -HCH	14.64	1.65	0.04	0.02	0.68	1.17
β -HCH	34.46	5.27	0.55	0.15	0.96	0.88
γ -HCH	8.76	0.57	0.06	0.03	1.07	0.59
δ -HCH	23.10	4.97	0.25	0.10	1.11	0.68
$\sum$ HCHs	80.96	12.46	0.90	0.30	3.82	3.32
α -/ γ -HCH	1.67	2.89	0.67	0.67	0.64	1.98
β -/(α + γ)-HCH	1.47	2.37	5.5	3.00	0.55	0.50

环境中的 HCHs 主要来自工业 HCHs 和林丹的使用,工业 HCHs 各异构体含量分别为 α -HCH 60% ~70%、 β -HCH 5% ~12%、 γ -HCH 10% ~12%、 δ -HCH 6% ~10%、其它异构体 3% ~4%^[25],而林丹主要成分为 γ -HCH(质量分数 >90%).工业 HCHs 中 α -/ γ -HCH 值一般在 3 ~7 之间,而林丹中 α -/ γ -HCH 值接近于 0,由于 α -HCH 的半衰期比 γ -HCH 长,并且 γ -HCH 在一定条件下将转化为 α -HCH,因此,可用 α -/ γ -HCH 的比值来指示环境中 HCHs 的来源特征.若土壤中 α -/ γ -HCH 值在 4 ~7 之间,表明该地区的 HCHs 主要来源于工业 HCHs,若该值小于 3,则表明该地区有林丹输入. β -HCH 化学结构具有良好的对称性,其化学和物理性质较其它异构体稳定,在 4 种异构体中最难降解,于是若土壤中 β -/(α + γ)-HCH 值大于 0.5,表明土壤中 HCHs 主要是历史污染,否则表明土壤中 HCHs 来自于近期农药的使用或大气的干湿沉降^[26,27].

结合 α -/ γ -HCH 值和 β -/(α + γ)-HCH 值可以

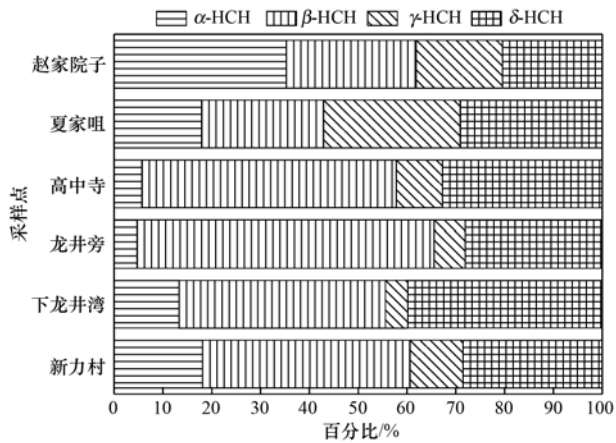


图 3 表层土样中 HCHs 组成

Fig. 3 Composition of HCHs in surface soil sample

较好地判断土壤中 HCHs 的来源途径.由表 3 可知,研究区所有表层土样的 α -/ γ -HCH 值在 0.64 ~2.89 之间,均小于 3,表明该地下河流域表层土壤中 HCHs 主要来源于林丹的使用,这可能是由于 γ -HCH 是 HCHs 异构体中唯一具有杀虫功能的,工

业 HCHs 被禁用后,林丹则作为其替代品在农业上大量使用^[7]. 同时, $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 值在 0.50 ~ 5.50 之间,只有夏家咀和赵家院子土壤中 $\beta/(\alpha + \gamma)$ -HCH 值接近 0.5,表明这两个采样点近期可能存在少量新的 HCHs 输入,而其它采样点土壤中 HCHs 主要属于历史残留.

2.2.2 DDTs

从 DDTs 的 4 种异构体在各采样点的组成特征可以看出(表 4),DDTs 含量范围为 0.59 ~ 191.60 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,只有新力村和下龙井湾土壤含量相对较高,分别为 191.60 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 83.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其它采样点的 DDTs 含量在 0.59 ~ 8.36 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. DDTs

的 4 种异构体中只有 p,p' -DDD 和 o,p' -DDT 在研究区不同采样点的含量差异较大,其含量变化范围分别为:0.10 ~ 156.98 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.17 ~ 82.43 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 4 可知,各土样中 DDTs 4 种异构体的百分比组成差异较大,新力村和赵家院子土壤组成相似, p,p' -DDD 在 DDTs 中所占比例最大(大约 80%),下龙井湾和高中寺土壤中均是 o,p' -DDT 占 DDTs 比例较大,均超过 60%,下龙井湾土壤比例更是超过 90%,而在夏家咀土壤中, p,p' -DDT 占较大比例(接近 90%),龙井旁土壤中没有检测到 p,p' -DDE, p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 三者比例接近.

表 4 表层土样中 DDTs 含量¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 4 Concentrations of DDTs in surface soil sample/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

有机氯农药	采样点					
	新力村	下龙井湾	龙井旁	高中寺	夏家咀	赵家院子
p,p' -DDE	0.66	0.16	0.00	0.00	0.00	0.04
p,p' -DDD	156.98	0.11	0.28	0.03	0.04	3.61
o,p' -DDT	4.78	82.43	0.17	1.10	0.83	0.33
p,p' -DDT	29.18	1.07	0.15	0.63	7.49	0.57
$\sum$ DDTs	191.60	83.77	0.59	1.76	8.36	4.55
p,p' -DDE/ p,p' -DDD	0.00	1.7	0.00	0.00	0.00	0.01
o,p' -DDT/ p,p' -DDT	0.16	77.04	1.13	1.75	0.11	0.58
(DDE + DDD)/DDT	5.40	0.25	1.87	0.05	0.01	6.40

1) (DDE + DDD)/DDT: (p,p' -DDE + p,p' -DDD)/ p,p' -DDT

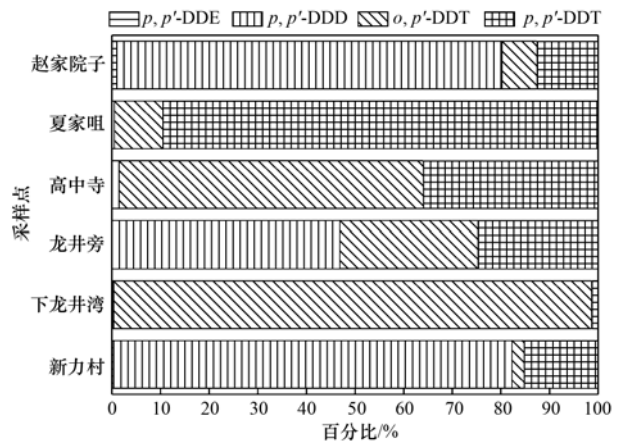


图 4 表层土样中 DDTs 组成

Fig. 4 Composition of DDTs in surface soil sample

工业 DDTs 是一种混合异构体,包含 75% p,p' -DDT、15% o,p' -DDT、约 5% p,p' -DDD、约 5% p,p' -DDE 和少量其它物质^[28]. 通常情况下, p,p' -DDT 进入环境后将发生降解,在好氧环境中降解为 p,p' -DDE,在厌氧环境中则降解为 p,p' -DDD,并且随着 DDTs 施用时间越长, p,p' -DDT 所占百分比越低,降解产物 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 所占百分比越

高. 因此,一方面 p,p' -DDE 与 p,p' -DDD 的比值可以用来反映 DDTs 的降解环境,若 p,p' -DDE/ p,p' -DDD > 1,表明该地区 DDTs 主要是在好氧环境中发生降解,反之,若 p,p' -DDE/ p,p' -DDD < 1,则表明该地区 DDTs 的降解主要是在厌氧环境中发生的^[29]. 另一方面, (p,p' -DDE + p,p' -DDD)/ p,p' -DDT 的比值可作为环境中 DDTs 来源历史的判断,若该比值大于 1,表明 DDTs 已大部分降解为 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD,DDTs 施用时间较长,属于历史污染,反之,若该比值小于 1,则表明有新的污染源存在^[30].

由表 4 可知,除下龙井湾土壤 p,p' -DDE/ p,p' -DDD 比值为 1.45,稍大于 1,其它各采样点土壤该比值均小于 1,并且几乎为 0,表明研究区表层土壤中的 DDTs 主要在厌氧环境中发生了降解,这可能是由于研究区土壤属于石灰岩风化产物,黏粒比重较大,因此,土壤通透性差,形成了厌氧环境. 研究区表层土壤的 (p,p' -DDE + p,p' -DDD)/ p,p' -DDT 比值介于 0.01 和 6.40 之间,下龙井湾、高中寺和夏家咀土壤该比值小于 1,表明这 3 个采样点土壤有新的 DDTs 输入,而新力村、龙井旁和赵家院子土

壤的比值大于 1,表明这 3 个采样点土壤中的 DDTs 属于历史污染,综上可知,研究区土壤中既有 DDTs 的历史残留,也有新的 DDTs 输入。

三氯杀螨醇是一种广谱杀螨剂,由于其杀螨活性高,成本低,基本无抗药性而被广泛应用于多种害螨的防治。在工业 DDTs 中,*o,p'*-DDT 与 *p,p'*-DDT 的比值仅在 0.2 ~ 0.3 之间,但在三氯杀螨醇中,其比值在 1.3 ~ 9.3 之间或更高,故可用 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 比值来判别环境中是否有三氯杀螨醇的输入^[31~34]。由表 4 可知,研究区内下龙井湾土壤中 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 比值高达 77.04,而新力村和夏家咀土壤中该比值较低,分别为 0.16 和 0.11,其它采样点土壤该比值则在 0.58 ~ 1.75 之间,表明下龙井湾土壤中的 DDTs 主要来源于三氯杀螨醇的输入,新力村和夏家咀土壤中的 DDTs 主要来自工业级 DDTs,其它采样点土壤中的 DDTs 可能来自工业 DDTs 和三氯杀螨醇的混合源。我国在 20 世纪 50 ~ 80 年代时期,工业 DDTs 是主要生产使用过的有机氯农药,在 1982 年后,其作为农药使用已经被限制或者禁止了,但天津一些化工厂还在生产,主要用于出口非洲,这些产品也可能非法在内地一些地方使用。综上,本研究区以农业活动为主,但某些采样点(如高中寺、夏家咀)土壤中仍含有新输入的工业 DDTs,表明研究区农业活动中在非法使用工业 DDTs。这可能与工业 DDTs 的用途及研究区的农业情况有关,工业 DDTs 作为农药主要用于防治棉田后期害虫、果树和蔬菜害虫,具有触杀、胃毒作用^[35],研究区内高中寺、夏家咀等采样点都是以种植果树和蔬菜为主,因此,近期农业活动中为了有效防治害虫,仍有可能使用工业 DDTs。

2.2.3 氯丹类化合物和灭蚁灵

氯丹和灭蚁灵是两种防治白蚁的特效药,在我国南方白蚁灾害严重地区广泛使用。工业氯丹由 140 多种不同成分组成,能在环境中持久存在的主

要有顺式氯丹(11%)、反式氯丹(13%)、七氯(5%)和反式九氯(5%)等 4 种成分^[36],主要用来杀灭白蚁,也可用作棉花、柑橘等农作物的杀虫剂。氯丹能够在全全球范围内进行长距离迁移,具有致癌、致畸、致突变、极难降解等特性,并且容易在生物体内积聚而难以排出体外,因此,我国曾在 20 世纪 80 年代禁止使用氯丹,但由于南方地区白蚁危害严重,1988 年又重新生产使用。

由表 5 可知,研究区所有采样点土壤中,氯丹类化合物和灭蚁灵全部检出。其中,氯丹类化合物的含量范围在 1.00 ~ 2 204.64 ng·g⁻¹之间,新力村表土 CHLs 含量高达 2 204.64 ng·g⁻¹,顺式氯丹和反式氯丹的含量分别为: 1 109.55 ng·g⁻¹ 和 15.60 ng·g⁻¹,而其它采样点表土 CHLs 含量仅在 1.00 ~ 8.45 ng·g⁻¹之间,其顺式氯丹和反式氯丹的含量均为: nd ~ 0.39 ng·g⁻¹,整体偏低,由此表明,新力村在农业活动中大量使用过氯丹,而其它研究点几乎没怎么使用过此类有机氯农药,但是由于迁移、扩散及大气-土壤间的交换作用,这些研究点土壤中仍然存在较低含量的氯丹。研究区土壤中灭蚁灵的含量范围为 0.34 ~ 5.50 ng·g⁻¹,各采样点表土中其含量比较接近,表明研究区内使用过灭蚁灵,但用量很少。在自然环境中,反式氯丹相对于顺式氯丹更易于降解,随着时间的推移,CC/TC 比值将逐渐增大^[37]。新输入土壤中的氯丹,其 CC/TC 比值应该接近 1,如果输入的时间越长,那么该比值就越大。由表 5 可知,新力村表土 CC/TC 比值为 71.13,远大于 1,由此表明,新力村土壤中的氯丹主要属于历史污染。

2.3 其它类有机氯农药

研究区土壤中除以上几种有机氯农药检出量高外,艾氏剂类化合物、甲氧滴滴涕和六氯苯也有明显检出。艾氏剂类化合物是高效的杀虫剂,由于其会对环境产生严重影响,20 世纪 70 ~ 80 年代被禁

表 5 表层土壤中 CHLs 和灭蚁灵含量/ng·g⁻¹

Table 5 Concentrations of CHLs and mirex in surface soil sample/ng·g⁻¹

有机氯农药	采样点					
	新力村	下龙井湾	龙井旁	高中寺	夏家咀	赵家院子
七氯	813.22	4.92	0.55	0.24	4.58	4.53
顺式氯丹(CC)	1 109.55	0.39	0.04	0.03	0.00	0.00
反式氯丹(TC)	15.60	0.39	0.11	0.04	0.00	0.00
环氧七氯	247.30	2.24	0.21	0.66	0.48	1.19
氧化氯丹	18.97	0.51	0.09	0.03	0.56	0.77
CHLs	2 204.64	8.45	1.00	1.00	5.62	6.49
灭蚁灵	5.50	2.59	0.34	1.09	1.44	3.19
CC/TC	71.13	1.00	0.36	0.75		

止生产和使用,但这类化合物在热带地区的一些发展中国家还在使用^[17]。

由表 6 可知,研究区土壤中艾氏剂类化合物的含量范围为:0.27 ~ 57.58 ng·g⁻¹,只有新力村土壤含量较高,其它采样点土壤含量变化不大,均较低,表明研究区内,除新力村外的地区没有大量使用过艾氏剂类化合物。甲氧滴滴涕属于新型有机氯类杀虫剂,其杀虫效果明显优于滴滴涕,相对于滴滴涕更易于降解,因而已成为了一种广泛使用的杀虫剂^[27]。近些年来研究发现,甲氧滴滴涕及其代谢产物的毒性涉及到神经系统、生殖系统、免疫系统、内分泌系统等多个机体系统,它对生殖系统的毒性尤为突出^[38]。由表 6 可知,甲氧滴滴涕的含量范围为:1.04 ~ 47.94 ng·g⁻¹,其中新力村和下龙井湾土壤中甲氧滴滴涕含量较高,分别为:47.94 ng·g⁻¹和 10.21 ng·g⁻¹,其它 4 个采样点土壤中甲

氧滴滴涕含量相对较低,变化范围在 1.04 ~ 2.81 ng·g⁻¹之间。表明研究区内农业活动中广泛使用过甲氧滴滴涕,新力村和下龙井湾使用量较大,其它地区使用量相对较小。环境中的六氯苯主要来自农业生产应用和工业污染,农业生产中主要利用六氯苯作拌种杀菌剂,可防治小麦腥黑穗病和秆黑穗病。由表 6 可知,六氯苯在所有表层土样中均有检出,其含量范围为:0.11 ~ 30.36 ng·g⁻¹,只有新力村土壤中六氯苯含量较高,为 30.36 ng·g⁻¹,其它采样点土壤含量均较低,含量范围为:0.11 ~ 2.25 ng·g⁻¹。六氯苯具有较低的蒸气压和较高的挥发性,持久性强,在大气中的寿命长达 80 d 甚至更久,因此,六氯苯能够在大气中充分混合与传输。由此可推断,新力村曾较大量使用过含六氯苯的杀菌剂,而其它地区土壤中的六氯苯可能主要来源于区域大气沉降。

表 6 表层土壤中其它类有机氯农药含量/ng·g⁻¹

有机氯农药	采样点					
	新力村	下龙井湾	龙井旁	高中寺	夏家咀	赵家院子
艾氏剂	17.66	0.36	0.34	0.06	0.31	1.90
异艾氏剂	38.93	3.04	0.17	0.08	0.58	1.06
狄氏剂	0.00	0.45	0.17	0.03	1.71	0.65
异狄氏剂	0.99	0.42	0.07	0.10	0.30	0.57
ALDs	57.58	4.28	0.76	0.27	2.90	4.18
甲氧滴滴涕	47.94	10.21	1.18	1.04	1.17	2.81
HCB	30.36	1.09	2.25	0.11	0.81	1.05

2.4 土壤中有机氯农药残留污染评价

根据《土壤环境质量标准》(GB 15618-95)中的相关标准(表 7)对该地下河流域土壤有机氯农药残留进行评价可知,研究区内新力村土壤中 HCHs 含量处于第二级水平,其它采样点土壤中 HCHs 含量均处于第一级水平,新力村和下龙井湾土壤中 DDTs 含量处于第二级水平,其它采样点

DDTs 含量均在第一级水平范围内。另外,参照荷兰土壤保护标准(1994),新力村土壤已经受到 HCHs、DDTs、氯丹类和六氯苯农药残留的严重污染,下龙井湾土壤受到了 HCHs、DDTs 和氯丹类不同程度的污染,夏家咀和赵家院子土壤也受到 DDTs 和氯丹类的轻度污染,只有龙井旁和高中寺土壤没有受到污染。

表 7 土壤有机氯农药残留的环境质量标准

化合物	含量范围/ng·g ⁻¹	国内外标准限值/ng·g ⁻¹	
		中国 ¹⁾ (一级/二级/三级)	荷兰 ²⁾ (无污染)
HCHs	0.30 ~ 80.96	50/500/1 000	10.0
DDTs	0.59 ~ 191.60	50/500/1 000	2.5
CHLs	1.00 ~ 2 204.64		2.5
HCB	0.11 ~ 30.36		2.5
异狄氏剂	0.07 ~ 0.99		1.0

1)《土壤环境质量标准》(GB 15618-95); 2) 荷兰土壤质量标准(NMH-1994)

对比中国和荷兰的土壤质量标准,总体而言,新力村土壤属于有机氯农药严重污染土壤,下龙井湾、夏家咀和赵家院子土壤受到有机氯农药轻度污染,

龙井旁和高中寺土壤属于无污染土壤。
岩溶区具有特殊的二元结构,基岩大片裸露,土被不连续,土层浅薄,土壤层的天然保护和过滤作用

较弱,且大量落水洞、漏斗、竖井和裂隙等岩溶形态发育,加之岩溶区水土流失严重. 因此,即使地下河流域中、下游土壤中有机氯农药残留含量较低,但是上游土壤中残留的大量有机氯农药将很容易通过裂隙、落水洞等进入地下河系统,从而对整条地下河造成污染.

3 结论

(1)地下河流域表层土样中所检测的 20 种有机氯农药均有不同程度检出,其中(除 DDE、顺式氯丹、反式氯丹、狄氏剂) 16 种检出率为 100%. OCPs 总量变化范围在 $5.57 \sim 2\,618.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $467.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,氯丹类和 DDTs 是主要污染物,不同采样点有机氯农药含量差异较大. 与国内外其它区域表层土壤中 HCHs 和 DDTs 残留相比较,研究区表层土壤中 HCHs 和 DDTs 含量处于中上水平.

(2)有机氯农药总量和 HCHs、DDTs、氯丹类农药总量分布具有相似的空间变化趋势,均为:上游 > 中游 > 下游,并且上游与中、下游的差距尤为显著. 此检测结果可能与地下河流域不同河段的区域位置有关.

(3)研究区土壤中 HCHs 主要来源于林丹的使用,土壤中 DDTs 既来源于早期农药施用的残留,也来源于近期工业 DDT 在农业上的非法使用和三氯杀螨醇的输入. 研究区内新力村土壤中的氯丹主要来自历史残留,其它采样点土壤中的氯丹主要来自大气沉降.

(4)结合中国和荷兰的土壤质量标准,新力村土壤属于有机氯农药严重污染土壤,下龙井湾、夏家咀和赵家院子土壤受到有机氯农药轻度污染,龙井旁和高中寺土壤属于无污染土壤. 由于岩溶区地层的特殊性,上游土壤中残留的大量有机氯农药很容易进入地下河系统,从而对整条地下河造成污染.

参考文献:

- [1] Meijer S N, Shocib M, Jantunen L M M, *et al.* Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(7): 1292-1299.
- [2] 徐昕. 岩溶区不同介质中有机氯农药对比研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [3] Tao S, Liu W X, Li Y, *et al.* Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(22): 8395-8400.
- [4] 黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 等. 福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2691-2697.
- [5] Hu W Y, Huang B, Zhao Y C, *et al.* Distribution, sources and potential risk of HCH and DDT in soils from a typical alluvial plain of the Yangtze River Delta region, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, **36**(3): 345-358.
- [6] Zheng X Y, Liu X D, Liu W J, *et al.* Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(5): 743-751.
- [7] 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 等. 福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4427-4433.
- [8] 师阳, 孙玉川, 徐昕, 等. 重庆老龙洞地下河不同部位水体, 表层沉积物有机氯农药含量及组成研究[J]. *中国岩溶*, 2014, **33**(2): 238-247.
- [9] 徐昕, 孙玉川, Alam M J. 重庆老龙洞地下河流域水体有机氯农药污染及来源初步研究[J]. *中国岩溶*, 2013, **32**(2): 189-194.
- [10] 孙玉川. 有机氯农药和多环芳烃在典型岩溶区土壤中的分布特征及来源解析[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [11] 付允, 孙玉川, 毛海红, 等. 地下河流域土壤中有机氯农药分布及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(3): 517-522.
- [12] 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2680-2690.
- [13] 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): 34-40.
- [14] Wang X, Ren N Q, Qi H, *et al.* Levels, distributions, and source identification of organochlorine pesticides in the topsoils in Northeastern China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(10): 1386-1392.
- [15] Gong Z M, Tao S, Xu F L, *et al.* Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(8): 1247-1253.
- [16] Li X H, Zhu Y F, Liu X F, *et al.* Distribution of HCHs and DDTs in soils from Beijing city, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **51**(3): 329-336.
- [17] 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.
- [18] Chen L G, Ran Y, Xing B S, *et al.* Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(7): 879-890.
- [19] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究——IV. 土壤

- 中有机氯化化合物的含量和组成[J]. 土壤学报, 2006, **43**(2): 220-225.
- [20] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. Science of the Total Environment, 2001, **277**(1-3): 187-198.
- [21] Babu G S, Farooq M, Ray R S, *et al.* DDT and HCH residues in Basmati rice (*Oryza sativa*) cultivated in Dehradun (India)[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, **144**(1-4): 149-157.
- [22] Chrysikou L, Gemenetis P, Kouras A, *et al.* Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece[J]. Environment International, 2008, **34**(2): 210-225.
- [23] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(4): 470-474.
- [24] 张勇, 赵君, 李存雄, 等. 贵州省某市土壤中有机氯残留及风险评价[J]. 土壤通报, 2015, **46**(1): 217-220.
- [25] 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.
- [26] Zhang H Y, Gao R T, Jiang S R, *et al.* Spatial variability of organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in surface soils of farmland in Beijing, China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, **39**(7): 1403-1410.
- [27] 窦磊, 杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2954-2963.
- [28] 喻超, 王增辉, 王红晋, 等. 山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2461-2467.
- [29] Qiu X H, Zhu T, Li J, *et al.* Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(5): 1368-1374.
- [30] Yang L Y, Xia X H, Liu S D, *et al.* Distribution and sources of DDTs in urban soils with six types of land use in Beijing, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **174**(1-3): 100-107.
- [31] Li X H, Wang W, Wang J, *et al.* Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2008, **70**(9): 1660-1668.
- [32] Yang X L, Wang S H, Bian Y R, *et al.* Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **150**(1): 92-98.
- [33] 张家泉, 祁士华, 谭凌智, 等. 晋江流域表层土壤中有机氯农药分布特征及污染评价[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(9): 2008-2013.
- [34] 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.
- [35] 毛海红. 岩溶水文地质系统中有机氯农药的迁移机理初探[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [36] Mattina M J I, Iannucci-Berger W, Dykas L. Chlordane uptake and its translocation in food crops[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, **48**(5): 1909-1915.
- [37] Bidleman T F, Jantunen L M M, Helm P A, *et al.* Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 539-544.
- [38] 常飞, 陈必良. 环境激素类农药甲氧滴滴涕生殖毒性研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2007, **34**(2): 70-74.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 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	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

国内外公开发刊