

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7

第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194)	《环境科学》征稿简则 (3222)
信息 (3256, 3284, 3323)	

水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价

王霞¹, 张青琢¹, 赵高峰^{2*}, 王晓燕^{1*}

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048; 2. 水利部信息中心, 北京 100053)

摘要: 采用 GC-MS 气相色谱与质谱联用仪, 分析了密云水库南水北调来水前高程 130 ~ 150 m 之间的淹没带表层土壤样品中 17 种有机氯农药 (OCPs) 的含量、残留特征, 讨论了有机氯农药的可能来源, 并对 OCPs 的潜在风险进行了评价。结果表明: ①密云水库淹没带土壤有机氯农药残留以六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 为主, 含量均值分别为 $1.74 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与国内其他湖区相比, $\sum \text{HCHs}$ 含量相近, $\sum \text{DDTs}$ 含量较低。②水库淹没带土壤有机氯农药残留具有一定的空间分布特征。水陆域交错处土壤 OCPs 含量普遍高于水域、陆域土壤中含量, 且存在显著性差异性。水库东部及潮河入库区、独立小流域淹没区, OCPs 残留以 DDTs 为主; 库北山前平原淹没带及库西中部淹没区 OCPs 则以 γ -HCH 残留为主; 白河入库处河滩淹没区 HCHs 及 DDTs 残留均有较高占比, 这与其污染源有关。③源解析结果表明, 淹没带土壤 HCHs 来源主要与林丹类农药的输入有关, 而 DDTs 主要来自于早期农药使用的残留。④生态风险评价表明, 水库淹没带土壤中大部分样点 OCPs 生态风险低, 白河入库区及库西中部淹没带滴滴涕有潜在风险性。

关键词: 水库淹没带; 有机氯农药 (OCPs); 六六六 (HCHs); 滴滴涕 (DDTs); 分布特征; 土壤生态风险

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3058-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201812100

Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir

WANG Xia¹, ZHANG Qing-zhuo¹, ZHAO Gao-feng^{2*}, WANG Xiao-yan^{1*}

(1. College of Resources, Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Information Center of the Ministry of Water Resources, Beijing 100053, China)

Abstract: Soil samples collected from a submerged area around Miyun Reservoir were analyzed for organochlorine pesticide (OCP) residues using GC-MS. The distribution characteristics and possible sources of OCPs were studied, as well as the potential ecological risk. The results showed the following: ① the residuals of OCPs in the surface soil were mainly hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs), and the average contents of HCHs and DDTs were $1.74 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. In comparison with other lakes and reservoirs in China, the mean value of DDT content of the soil samples from Miyun Reservoir was slightly less, whereas the mean value of HCH content was similar to other waterbodies. ② There was a distinct spatial distribution of OCPs in soils of the submerged area. Specifically, the OCP content in the water-land interlaced soil was generally higher, with distinct differences to the water or in land. In the eastern region of the reservoir and in the Chaohe River inflow area, the residues of OCPs were mainly DDTs, as was the case for the submerged soils of small isolated watersheds. The OCPs in the submerged area of the northern reservoir and the western central reservoir were mainly γ -HCH residues, while HCH and DDT residues were found in high proportions in the flooded area where the Baihe River inflows. These patterns were related to sources of pollutants; ③ the source analysis showed that sources of HCHs could be related to lindane input, while DDTs mainly derived from the early residues in the environment; ④ there was low ecological risk from OCPs in most of the samples, and a potential risk from DDT in the Baihe inflow area and in the central submerged zone of the western reservoir.

Key words: submerged area around reservoir; organochlorine pesticides (OCPs); hexachlorocyclohexanes (HCHs); dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs); distribution characteristics; ecological risk of soil

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 是一类半挥发性有机化合物, 具有持久性、难降解性和生物蓄积性等特点^[1,2]。有研究表明 OCPs 具有一定的致癌性^[3], 是影响人类和野生动物生殖系统功能的内分泌干扰物^[4], 已被归类为典型的持久性有机污染物 (POPs)^[5]。

有机氯农药曾广泛用于农业害虫防治^[6,7], 虽然在数十年前已被禁止生产和使用, 但 OCPs 在各种介质中仍然被检测到较高的残留水平^[8,9]。土壤作为 OCPs 的主要汇和储蓄层^[10], 不仅具有较强的

滞留能力, 而且还作为其他介质的污染源将其重新排放到大气、地下水和生物体等环境中^[11], 严重威胁到水环境及土壤等环境质量安全。

在中国, 农田土壤中就可检测到 20 多种有机氯农药^[1]。湖泊、河口、饮用水源地沉积物及土壤

收稿日期: 2018-12-11; 修订日期: 2019-02-01

基金项目: 北京市自然科学基金委员会-北京市教育委员会联合资助项目 (KZ201810028047); 国家自然科学基金项目 (21377168, 41271495)

作者简介: 王霞 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为氮循环微生物, E-mail: wx861344229@163.com

* 通信作者, E-mail: zhaogf@iwhr.com; wangxy@cnu.edu.cn

环境等介质中均能检测到有机氯农药残留。例如,太湖流域表层沉积物检测的有机氯残留以 HCHs 残留为主,含量范围在 $0.25 \sim 374.92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12];洞庭湖流域周边土壤中有机氯含量则以 DDTs 为主,含量最高达到 $241.70 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[13],处于较高的污染水平。大型河口如珠江河口表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 含量为 $n. d. \sim 0.68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $n. d. \sim 2.52 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,整体处于较低的残留水平^[14]。一些重要水源地周边土壤、沉积物等也检测出不同残留程度的有机氯农药,如长三角地区重要的淡水水源地千岛湖就检测出 12 种有机氯农药^[15];三峡水库消落带土壤中 OCPs 的残留范围则为 $11.67 \sim 92.43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,均值为 $33.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[16];官厅水库周边土壤中 HCHs 和 DDTs 检测的含量最高值则达到 $14.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $64.91 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[17];北京水源地主要流域周边土壤 HCHs 的残留量介于 $n. d. \sim 5.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,DDTs 的残留量介于 $n. d. \sim 116.74 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,有机氯农药主要以 DDTs 残留为主^[18];长三角不同类型饮用水源地沉积物中有机氯农药中 HCHs 和 DDTs 残留含量最高分别为 $5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[19],水源地土壤检测出的有机氯残留水平从 $n. d.$ 到 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 数量级。

密云水库是华北地区重要的大型水库,也是北京市目前唯一的地表饮用水源地,位于北京市东北部的密云区境内,过去水库周围土地以农业密集型为主,曾使用大量农药化肥提高生产力^[20]。密云水库在南水北调来水入库后,水位会升高,150 m 高程以下将成为淹没区,淹没区土壤成为水库库底沉积物的一部分。有研究表明,持久性有机污染物易受生物扰动及水动力等因素影响,土壤或沉积物在水位变化以及生物扰动作用下会再次悬浮,使得吸附在悬浮沉积物上的污染物由无氧环境进入有氧环境中释放到水体,造成二次污染^[21]。目前对水库周边介于水体与陆域之间的淹没区土壤 OCPs 残留研究较少。因此,在水库水位上升前,以密云水库淹没带为研究区域,对表层土壤样品中的 OCPs 残留含量分布特征进行了分析,并对淹没带土壤中 OCPs 的污染情况进行生态风险评价,深入探讨水体与沉积物中的污染物的交换对水库水质的长期影响,以期为水库水质保护和管理措施的制定提供科学依据,并对饮用水安全保障,具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在密云水库水位升高前(2015 年 7 月)根据均匀性和代表性原则于水库淹没带布设了 14 个采样

地点,主要分布在库东、库西、库北、库中淹没区及潮白河入库淹没区,其中 S1 ~ S10 采样点主要为退耕地和林地、S11 ~ S14 采样点为草地和荒地。每个采样地点分别采取了库区 130 ~ 150 m 范围的 3 个不同高程(水域 130 m、水陆交错带 145 m 和陆域 150 m,图 1)的土壤样品,共计 42 个土壤样品。每个样品采集在 $20 \text{ m} \times 20 \text{ m}$ 范围内,分别在四角和中心用不锈钢铲采集 0 ~ 20 cm 表层的 5 个土壤样品,混合均匀,去除石子、树枝等杂质后,采用四分法取得 2 kg 左右的样品装入自封袋中,避光保存。

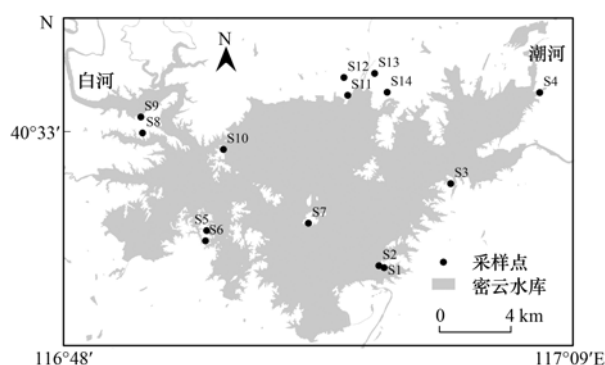


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Illustration of the sampling distribution

1.2 实验仪器与试剂

冷冻干燥机(德国 Christ 型号, Alpha 2-4 Ldplus),加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司, Dionex ASE-350),旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司),氮吹仪(美国 Organomation N-EVAP 公司),气相色谱和质谱联用仪(GC-MS, 美国 Agilent 公司, GC-6890N-5975)

试剂所用为农残级正己烷和二氯甲烷(美国 J. T. Baker 公司),硅胶(德国 Merck 公司),无水硫酸(分析纯),硅藻土(美国 Agilent 公司),无水硫酸钠(马弗炉 600℃ 烘 6 h),去活铜粉,氘代萘($500 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)标准样品(水利部水环境监测评价中心),TMX(间-二甲苯, $900 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 水利部水环境监测评价中心)。

1.3 样品预处理

用冷冻干燥机对采集到的土壤样品进行冷冻干燥去水 72 h 后,研磨过 200 目筛后备用。称取样品和硅藻土混匀后加入萃取池中,向萃取池中加入 TMX 的标准样品,作为 OCPs 的回收率指示物。平衡至少 2 h 后,使用加速溶剂萃取装置(ASE)进行萃取,萃取溶剂选择农残级正己烷和二氯甲烷,体积比为 1:1。使用旋转蒸发仪将萃取溶液进行旋转浓缩后进行复合硅胶填料柱净化。将样品转移到柱内后,按洗脱液体积与柱体中酸化硅胶的质量比 6:1 的规则

依次加入正己烷(60 mL)和正己烷与二氯甲烷体积之比 9:1 的混合溶剂(60 mL)对硅胶柱进行洗脱,对洗脱液旋蒸浓缩至 1~2 mL,转移至刻度管内,用氮吹仪对样品进行氮吹,至近干后加入 100 μL 正己烷进行定容,转移至 GC 样品瓶中待测.

1.4 样品的检测

使用 GC-MS(GC-6890N-5975, 美国 Agilent 公司)气相色谱与质谱联用仪测定样品中 17 种优控 OCPs 的含量(表 1). 气相色谱柱 DB-5MS 规格为 30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm (美国 Agilent 公司);载气选用高纯氦气,流量为 1.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$;采用不分流进样,每次进样量为 1 μL ;进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 280 $^{\circ}\text{C}$. 色谱柱升温程序为初始温度 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 240 $^{\circ}\text{C}$,以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$. 对各个组分进行离子扫描定性和定量后,采用外标校准曲线法对各个 OCPs 组分进行定量分析.

表 1 17 种有机氯农药(OCPs)物质名称

物质	英文名称
α -六六六	Alpha isomer of hexachlorocyclohexane (α -HCH)
β -六六六	Beta isomer of hexachlorocyclohexane (β -HCH)
γ -六六六(林丹)	Gamma isomer of hexachlorocyclohexane/Lindane (γ -HCH)
δ -六六六	Delta isomer of hexachlorocyclohexane (δ -HCH)
4,4'-滴滴涕	1,1,1-trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl) ethane (4,4'-DDT)
4,4'-滴滴滴	1,1-dichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl) ethane (4,4'-DDD)
4,4'-滴滴伊	1,1-dichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl) ethylene (4,4'-DDE)
七氯	Heptachlor
环氧七氯	Heptachlor epoxide
α -氯丹	Cis-chlordane
狄氏剂	Dieldrin
异狄氏剂	Endrin
硫丹	Endosulfan
硫酸盐硫丹	Endosulfan sulfate
异狄氏剂酮	Endrin ketone
γ -氯丹	Trans-chlordane
艾氏剂	Aldrin

1.5 质量控制

本实验所采用的玻璃器皿使用前都要先经过洗涤剂漂洗,经超纯水洗涤后置于酸缸(浓硫酸和重铬酸钾混合液)中浸泡 24 h,依次用自来水、去离子水冲洗后,放入 500 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱过夜. 实验时每 10 个样品设置 1 个样品空白,用以消除背景值对实验造成的干扰. 采用基质加标法测定样品中的回收率,以 α -六六六和间-二甲苯(TMX)作为 OCPs 的回收率指示物,

其中 α -六六六回收率为 71.50%~109.40%,相对标准差 RSD<15%;TMX 回收率为 70.50%~92.60%,相对标准差 RSD<15%. 以 3 倍信噪比作为样品的最低检出限,其中 OCPs 在土壤中的最低检出限为 0.01~0.04 ng $\cdot$ g $^{-1}$. 根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004),低于分析方法检出限的测定结果在统计时按二分之一最低检出限值计算.

2 结果与讨论

2.1 水库淹没带土壤有机氯农药的残留污染水平

对 42 个土壤表层样品中毒性较大的 17 种有机氯农药(OCPs)残留情况进行了分析,检出的有机氯农药及其含量见表 2. OCPs 总量为 n. d. ~21.66 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均值为 2.90 ng $\cdot$ g $^{-1}$,检出率为 97.62%. OCPs 残留以六六六(HCHs)与滴滴涕(DDTs)为主,其中 HCHs 总量为 n. d. ~16.11 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均值为 1.74 ng $\cdot$ g $^{-1}$,检出率为 97.62%;DDTs 总量为 n. d. ~5.54 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均值为 1.01 ng $\cdot$ g $^{-1}$,检出率为 92.86%. 根据国家《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)中的规定,密云水库淹没带土壤中 OCPs 的含量符合国家一级标准.

淹没区土壤 OCPs 单体含量的变异系数较大,总变异系数为 110%,水库各采样点的检出的 OCPs 含量差异性大. 淹没带区域耕地主要分布在水库的白河入库处、北部平原及水库东西部独立小流域等附近,耕地呈零散性分布,农业历史生产等存在很大的差异,所以库滨带农药使用有差异,检出水平不同,即土壤中 OCPs 的残留状况受到人为或自然因素的影响.

与北京通州灌区土壤相比,密云水库淹没区土壤 OCPs 残留量低,DDTs 检出范围更低,只是通州灌区土壤 DDTs 残留平均含量的 3.80%^[22]. 与国内其他湖库区比较(表 3),密云水库淹没区土壤 HCHs 残留含量范围与官厅水库周边土壤残留水平相近,略高于三峡坝区周边土壤^[7,17]. HCHs 与 DDTs 残留量均值显著低于丹江口水库区域含量均值,但高于高原湖泊流域土壤的残留均值水平^[23,24]. 与长江下游及太湖水源地沉积物相比,密云水库淹没区土壤的 HCHs 残留污染水平高,而 DDTs 残留水平低^[19]. 与三门峡水库和大伙房水库及白洋淀淡水湖沉积物相比,研究区土壤 HCHs 残留量高于湖库沉积物,水库土壤 DDTs 残留含量与湖库沉积物均处于较低的污染程度^[25~27]. 此外,与中国农业土壤 OCPs 均值(58.90 $\pm$ 51.50) ng $\cdot$ g $^{-1}$ ^[1]相比,水库淹没带土壤有机氯农药残留量显著低.

表 2 土壤样品中 OCPs 的污染水平¹⁾

Table 2 Contamination level of OCPs in soil samples

有机氯农药	含量范围/ng·g ⁻¹	平均值/ng·g ⁻¹	标准差	变异系数/%	检出率/%
α-HCH	n. d. ~1.05	0.52	0.22	42	97.62
β-HCH	n. d. ~2.63	0.08	0.42	528	4.76
γ-HCH	n. d. ~12.46	1.13	1.92	169	97.62
δ-HCH	n. d. ~0.46	0.01	0.07	648	2.38
∑ HCHs	n. d. ~16.11	1.74	2.39	137	97.62
4, 4'-DDE	n. d. ~3.27	0.47	0.73	154	66.70
4, 4'-DDD	n. d. ~3.14	0.23	0.68	298	11.90
4, 4'-DDT	n. d. ~1.23	0.31	0.38	124	59.52
∑ DDTs	n. d. ~5.54	1.01	1.16	115	92.86
狄氏剂	n. d. ~1.63	0.15	0.31	207	3.71
异狄氏剂酮	n. d. ~0.02	0.00	0.00	0	2.38
∑ OCPs	n. d. ~21.66	2.90	3.20	110	97.62

1) n. d. 表示未检出或低于检出限, 下同

表 3 密云水库淹没带土壤与其他地区有机氯农药残留量比较

Table 3 Comparison of OCP residues in the soils of other areas and submerged areas of the Miyun Reservoir

地区	∑ HCHs 残留量(均值)/ng·g ⁻¹	∑ DDTs 残留量(均值)/ng·g ⁻¹	文献
密云水库淹没带表层土壤	n. d. ~16.11(1.74)	n. d. ~5.54(1.01)	本研究
北京通州灌区表层土壤	1.24~23.97(4.09)	4.04~82.12(26.36)	[22]
官厅水库周边表层土壤	n. d. ~14.97(0.73)	n. d. ~64.91(6.46)	[17]
丹江口水库淹没区表层土壤	n. d. ~107.55(40.31)	1.42~237.56(36.28)	[24]
三峡坝区周围表层土壤	0.23~3.77(1.27)	0.31~5.36(1.80)	[7]
长江下游水源地表层沉积物	0.05~1.27	0.08~6.05	[19]
太湖饮用水源地表层沉积物	0.48~1.37	0.76~6.17	[19]
三门峡水库河漫滩沉积物	0.25~1.37(0.74)	0.09~0.54(0.25)	[25]
辽宁大伙房水库表层沉积物	0.70~3.48(1.58)	0.85~4.94(1.94)	[26]
白洋淀表层沉积物	0.71~2.52	0.99~3.00	[27]
青藏高原湖泊流域表层土壤	0.06~0.74(0.31±0.22)	n. d. ~0.17(0.07±0.06)	[23]

2.2 水库淹没带土壤有机氯农药的组成特征

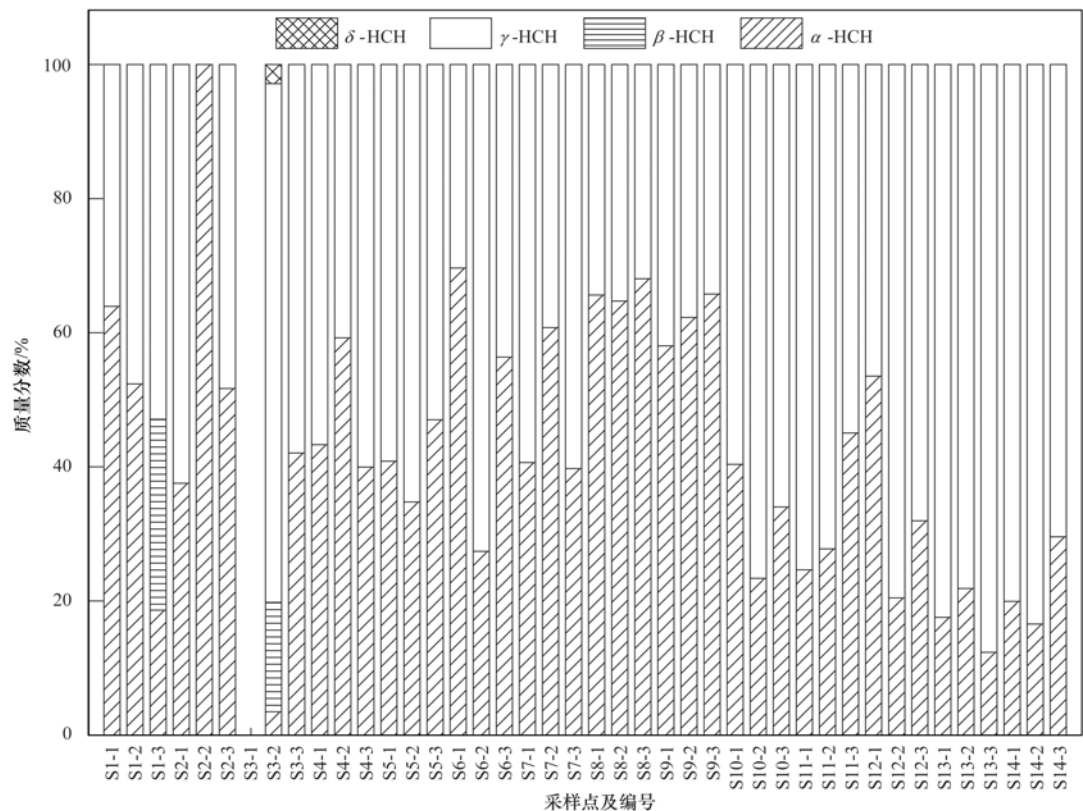
研究区土壤中 OCPs 的主要残留形态为 HCHs 和 DDTs。除 HCHs 在 S3 样点水域未检出外, 其他样点 HCHs 的残留以 α-HCH 和 γ-HCH 为主(图 2)。其中 α-HCH 占比(质量分数)平均值为 41.26%; γ-HCH 占比最高达到 83.45%, 平均值为 55.23%。HCHs 主要用于农业杀虫剂使用, γ-HCH(林丹)杀虫效力最高^[28, 29], 且在微生物的参与下可以转化为 α-HCH^[10]。此外, 工业六六六被禁止生产和使用后, 作为其替代品的林丹农药在农业上又使用了近十年, 且降解速度低于 α-HCH^[30], 所以淹没带土壤 γ-HCH 具有较高的组成特征。α-HCH 相较于其他异构体具有较强的挥发性, 可以进行长距离的迁移, 在研究区样点中也具有较高的占比, 表明水库淹没带土壤 α-HCH 残留可能存在自然影响因素。β-HCH 物理性质相对于其他 HCHs 组分在土壤中性质更为稳定, 杀虫效率最低, 只在 S1 陆域与 S3 水陆交错处有不同程度地残留, 该采样点即水库东部林地与退耕地存在少量的历史遗留。水库周边土

壤 β-HCH 较低, 表明该地区过去较少使用该类型农药于农业生产活动^[18], HCHs 残留主要为非历史来源。

DDT 具有较高的稳定性和持久性, 在土壤中消失缓慢, 同时经受一系列较为复杂的生物学和环境的降解变化可以转化为 DDE^[31]。淹没带土壤 DDT 组分占比较高(图 3)。DDE 也具有一定的占比, 多为早期 DDT 农药使用转化的产物。

2.3 水库淹没带土壤有机氯农药空间分布特征

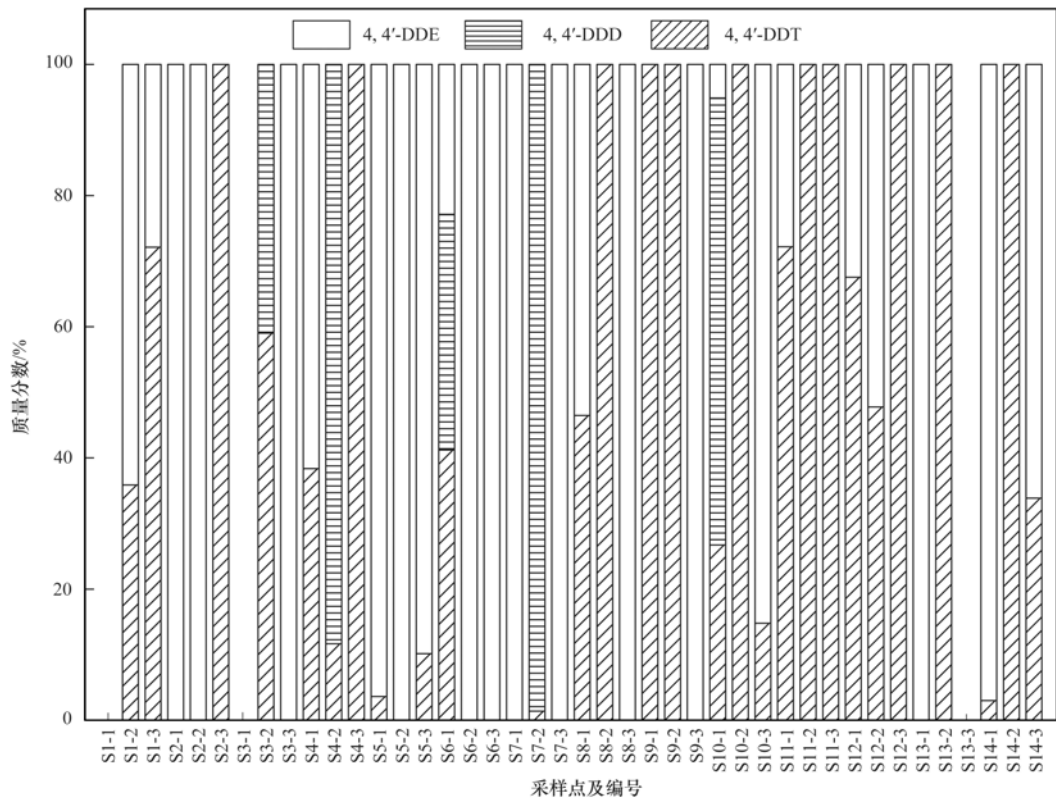
高程是影响水库淹没带土壤水文过程的重要因素之一, 水位的变化通常导致不同高程的土壤具有不同的环境特性。如图 4 所示, 水库淹没带不同高程土壤检测的 OCPs 污染水平不同。第一高程(水域)土样除 S3 未检出外, 各点 OCPs 残留量范围在 0.73~4.46 ng·g⁻¹, 均值为 4.41 ng·g⁻¹。第二高程(水陆交错处)和第三高程(陆域)样点均检测出有机氯农药残留, OCPs 含量范围在 0.85~21.66 ng·g⁻¹和 0.85~3.21 ng·g⁻¹, 其均值含量分别为 4.38 ng·g⁻¹和 1.92 ng·g⁻¹。第二高程水陆交错带



SX-1: 水域; SX-2: 水陆交错域; SX-3: 陆域

图 2 土壤中 HCHs 组成分布

Fig. 2 Composition of the hexachlorocyclohexanes (HCHs) in soil from submerged areas of the Miyun Reservoir



SX-1: 水域; SX-2: 水陆交错域; SX-3: 陆域

图 3 土壤中 DDTs 的组成分布

Fig. 3 Composition of the DDTs in soil from submerged areas of the Miyun Reservoir

处土壤各点检出的有机氯残留量普遍高于第一高程和第三高程残留量. 第三高程 OCPs 残留量范围与第一高程处于相同的数量级, 且土壤有机氯均值含量低于第一、第二高程, 有机氯农药污染处于较低的水平.

将 3 个高程土壤 OCPs 残留量进行非参数显著性差异检验(表 4), 第二高程水陆交错处土壤有机氯残留量分布与第一高程水域处和第三高程陆域处都具有显著差异性 ($P < 0.05$). 水域与陆域之间 OCPs 残留量分布无显著性差异, 第二高程土壤采样点 OCPs 残留量普遍高于其他高程. 这是由于水陆交错处作为沉积物-水界面特殊的环境边界, 具有较强的边界效应, 持久性有机污染物易受生物扰动及水动力等因素影响^[32].

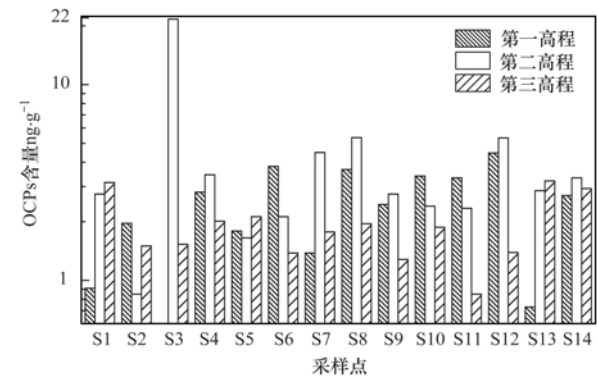


图 4 研究区土壤不同高程采样点 OCPs 含量
Fig. 4 OCP content in soil from different elevations

表 4 非参数独立样本 Mann-Whitney U 检验¹⁾

Table 4 Nonparametric independent sample Mann-Whitney U tests		
不同高程	非参数检验	检验结果
第一高程	Mann-Whitney U	51. 500
	Wilcoxon W	156. 500
	Exact Sig. (显著性 P)	0. 031 *
第二高程	Mann-Whitney U	65. 500
	Wilcoxon W	170. 500
	Exact Sig. (显著性 P)	0. 037 *
第三高程	Mann-Whitney U	82. 000
	Wilcoxon W	187. 000
	Exact Sig. (显著性 P)	0. 482

1) 未针对同分值校正, * 表示 $P < 0.05$

根据密云水库淹没带采样点不同高程土壤中有有机氯农药各组分含量均值, 以距离 8 为基准, 可以将采样点分为四类(图 5).

第一类采样点位于密云水库东部和西部独立小流域淹没区以及潮河入库区区域、内湖淹没区域, 该类样点主要位于密云水库东部的太师屯镇和水库

西部的一部分, 主要土地类型以退耕地为主, 内湖淹没带周围曾存在梯田式农田分布. 此样点 OCPs 各组分中 HCHs 残留量占比相对较少, DDTs 残留量占比相对较高. 第二类采样点主要位于库北山前平原淹没带, 坡度较缓, 农作物生产力较低, 主要以草地类型为主, 该类样点有机氯农药中 DDTs 含量占比相对较低, HCHs 组分中以 γ -HCH 含量占比较高. 第三类采样点位于白河入库口河滩淹没区, 该地主要为白河入库前河道两岸形成的洪积淤积平原, 土壤含氮、磷较高, 大部分已被开垦, 生物生产力高, 该类采样点 HCHs 残留量及 DDTs 残留量均有较高占比. 第四类采样点位于库西后八家庄淹没区, 该地附近村庄较多, 人为活动较强. 受早期农业活动的影响, 该点 OCPs 组分中 γ -HCH 残留量较高, 达到将近 60% 的占比(图 6).

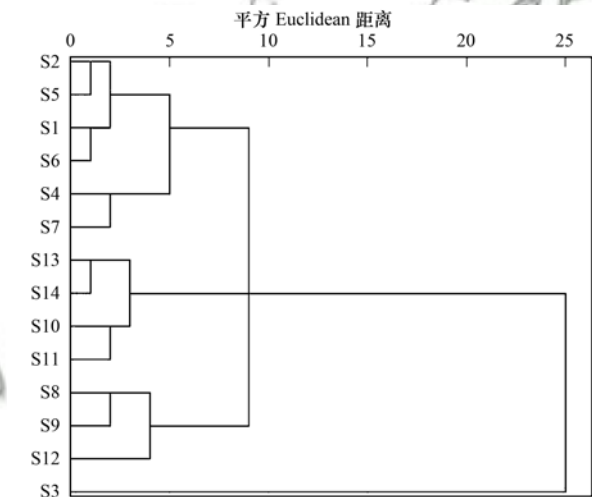
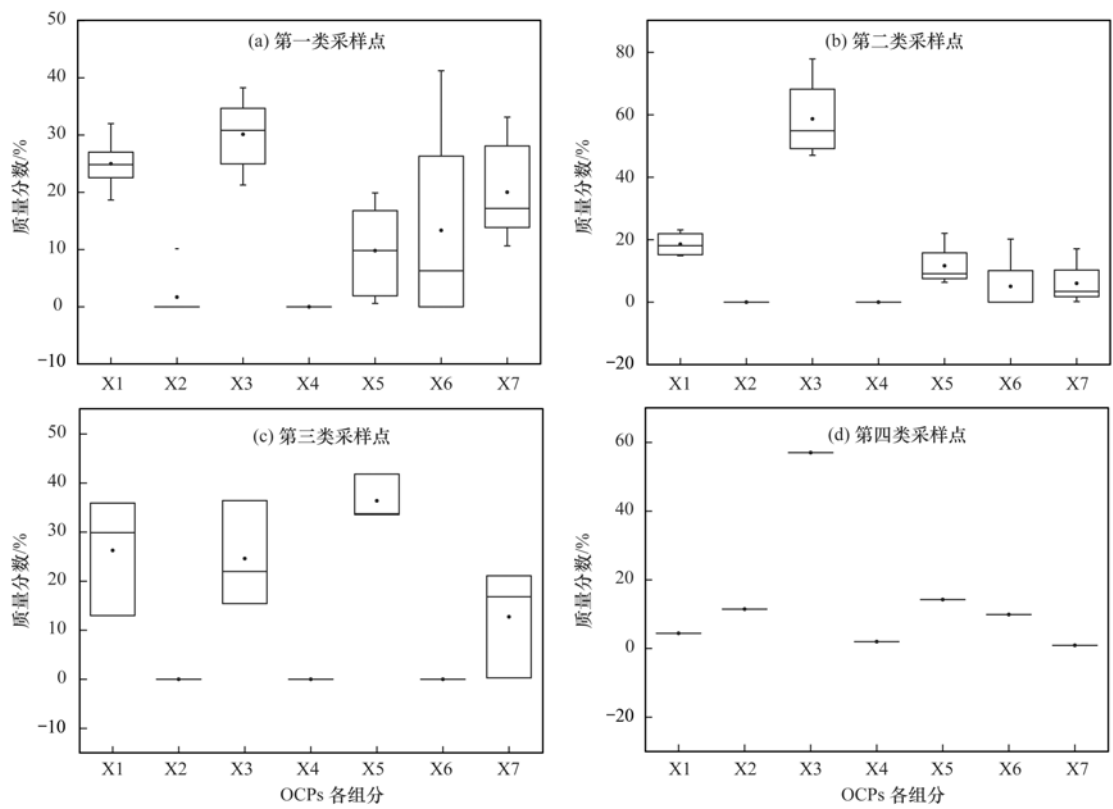


图 5 密云水库采样点空间分析树
Fig. 5 Spatial clustering analysis tree of sampling sites in the Miyun Reservoir

2.4 水库淹没带土壤有机氯农药的来源分析
根据主成分分析法降维的思想, 将土壤样品中检出的 9 种 OCPs 综合成 9 个因子来表示该地区 OCPs 污染情况分析, 并对主要残留的有机氯农药成分来源进行探讨. 表 5 所示, 主成分分析将原有 9 个变量反映的信息集中以 4 个主成分来反映, 总方差解释量达 85. 61%. 第一主成分解释了原有 9 个变量总方差的 40. 06%, 第二、三和四主成分分别解释了总方差 18. 39%、14. 85% 和 12. 31%. 表 6 为原有 9 个变量在 4 个主成分的载荷矩阵, 其中, β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 与第一主成分相关性较高. 主成分二载荷较高组分主要为 DDD 及异狄氏剂酮. DDD 主要为过去滴滴涕 (DDTs) 农药杀虫剂的残留; 异狄氏剂酮是异狄氏剂农药在光照射下转化的产物, 主要用于棉花和谷物等农作物使用, 在土壤中性质稳定. 第三主成分上主要代表了 α -HCH



X1: α -HCH; X2: β -HCH; X3: γ -HCH; X4: δ -HCH; X5: 4,4'-DDE; X6: 4,4'-DDD; X7: 4,4'-DDT

图 6 各类采样点土壤中 OCPs 各组分所占质量分数

Fig. 6 Percentage of OCPs in soil from various sampling sites

表 5 主成分法得到的全部解释变量

Table 5 Explanation of the variables obtained by principal component analysis

成分	初始特征值			提取总方差载荷		
	总方差	累计方差 百分比/%	显示方差 百分比/%	总方差	显示方差 百分比/%	累计方差 百分比/%
1	3.605	40.061	40.061	3.605	40.061	40.061
2	1.655	18.388	58.448	1.655	18.388	58.448
3	1.336	14.847	73.296	1.336	14.847	73.296
4	1.108	12.313	85.609	1.108	12.313	85.609
5	0.654	7.272	92.881			
6	0.346	3.849	96.730			
7	0.191	2.122	98.852			
8	0.076	0.840	99.692			
9	0.028	0.308	100.000			

农药类型的使用,工业 HCH 中 α -HCH 含量较低,而 γ -HCH 在一定条件下可以转化为 α -HCH,且 α -HCH 具有较强的挥发特性,该地区可能存在一定的大气沉降来源,据此可以将第三主成分归为自然因素^[33].第四主成分主要代表了 DDT 的使用,其来源可能为农业活动杀虫剂的使用.

利用母体化合物与其代谢物或同分异构体的比值可以来推断污染物的来源,并定性判断土壤中污染物残留的时间^[34].本研究用 α -HCH/ γ -HCH 比值和 DDT/(DDE + DDD) 比值来进一步推断水库淹没带土壤 HCHs 和 DDTs 的来源(图 7).当 α -HCH/ γ -

表 6 密云水库淹没带土壤有机氯农药成分矩阵

Table 6 Component matrix of OCPs in submerged area soils of the Miyun Reservoir

项目	主成分			
	1	2	3	4
α -HCH	0.158	0.291	0.726	0.215
β -HCH	0.952	-0.168	-0.140	0.008
γ -HCH	0.924	-0.176	-0.113	-0.064
δ -HCH	0.966	-0.156	-0.121	0.010
4,4'-DDE	0.696	-0.217	0.471	0.130
狄氏剂	0.000	0.002	0.689	-0.586
4,4'-DDD	0.600	0.703	-0.064	0.070
4,4'-DDT	-0.177	-0.302	0.241	0.815
异狄氏剂酮	0.112	0.924	-0.059	0.169

HCH 比值小于 1 时,该地区可能存在林丹的输入;比值在 3~7 之间,则说明该地区 HCHs 主要来自于工业历史遗留^[35]. 研究区各采样点土壤 α -HCH/ γ -HCH 比值接近于 1,比例均值为 0.74,该水库淹没带土壤 HCHs 残留较少为工业品 HCHs 遗留,林丹的输入对其影响较大. 由于自然环境中的 DDT 水平会随着时间的推移而降低,其主要代谢物为 DDE 和 DDD,若 $DDT/(DDD + DDE)$ 的比值小于 1,土壤中大部分 DDTs 已经被降解,DDTs 污染主要来自于历史遗留;若比值大于 1,则说明该地区土壤 DDTs 有新的 DDTs 输入^[36]. 研究区样点除 S2 与

S5 比值显著大于 1 外,其他采样点区域比值接近于 1,水库西部和东部地区土壤 DDT 的残留水平相对较高,可能存在新的污染源;其他区域 DDTs 主要为历史遗留. Hu 等研究表明,北京水源地流域周边土壤 DDTs 污染是过去滴滴涕的历史应用与三氯杀螨醇杀虫剂混合污染,这与本文 DDTs 主要来自于农药使用历史遗留的来源一致^[37].

2.5 水库淹没带土壤有机氯农药的风险评价

目前国内对土壤沉积物中的 OCPs 缺乏统一的生态风险评价标准,密云水库淹没带土壤由于在南水北调入库后淹没区土壤就会成为库底,从而也具有沉积物的特征. 本文对有机氯农药 DDTs 的风险评价采用国外学者 Long 等^[38]对底泥沉积物及土壤 OCPs 风险评价的方法,即生态风险评估值,包括风险评估低值 ERL (effects range-low, 生物效应几率 <10%) 和风险评估中值 ERM (effects range-median, 生物效应几率 >50%). 研究区土壤中 DDTs 的风险评价结果如表 7 所示. 可以看出在研究区中有 78.57% 的样点,DDTs 残留量都低于风险评估低值 ERL,即存在生态风险的可能性低,其余样点土壤中 DDTs 残留量超过了 ERL 但未超过 ERM,这些采样点主要处于白河入库区、库西后八家庄等淹没带地区,人为活动强度较大,土地类型主要以耕地为主,有机氯农药污染应受到一定的重视.

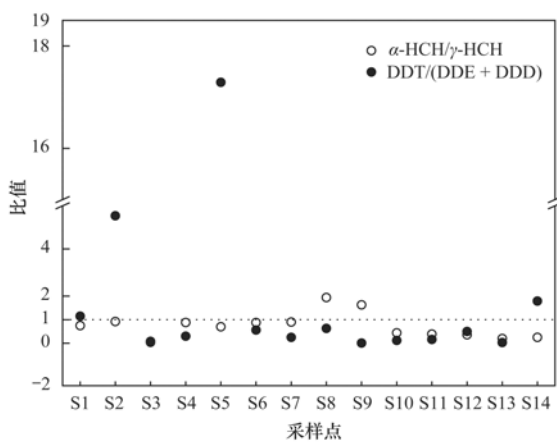


图 7 研究区土壤 HCHs 和 DDTs 源解析
Fig. 7 Source apportionment of HCHs in soils from the study area

表 7 密云水库淹没带土壤有机氯农药的生态风险评价

Table 7 Risk evaluation of OCPs in soil from submerged areas of the Miyun Reservoir					
有机氯农药	ERL / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	ERM / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	OCPs 含量 / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	< ERL/%	(ERL - ERM) ¹⁾ /%
DDE	2.20	27	n. d. ~3.27	95.24	4.76
DDD	2	20	n. d. ~3.14	95.24	4.76
DDT	1	7	n. d. ~1.23	92.86	7.14
DDTs	1.58	46.10	n. d. ~5.54	78.57	21.43

1) 表示当 OCPs 含量低于 ERL 时,表明该地区存在生态风险的可能性极低;当 $ERL < \text{OCPs 含量} < \text{ERM}$ 时,表明该区可能存在潜在的生态风险;当 OCPs 的含量高于 ERM 时,则表明该地区存在较高的生态风险

土壤中有机氯农药 HCHs 的风险评价参考文献[39],以 OCPs 对土壤中的无脊椎动物所产生的毒性影响为基准,通过计算后得出,在标准土壤中包括 28% 黏土和 4% 有机质, γ -HCH 能够对土壤中 10% 的物种产生生态影响的最低含量为 $80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,能够对半数以上的土壤生物产生生态影响的 α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 的最低含量为 100、40 和 $10\,000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 水库淹没带土壤 HCHs 含量范围在 n. d. ~ $16.11 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,显著低于此风险标准最低值,淹没带土壤中的 HCHs 残留存在的生态风险低.

水库淹没带土壤中有机氯农药残留量存在的生态风险较低,对水源地水质及土壤环境质量的安全生产的威胁较小,有机氯农药污染较轻. 在白河入

库区及其库西中部淹没带处滴滴涕可能存在潜在的生态风险.

3 结论

(1) 六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)是水库淹没带土壤 OCPs 残留的主要污染物,残留含量均值为 $1.74 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,显著低于中国农业土壤 OCPs 残留均值,土壤质量良好.

(2) 水库淹没带土壤水陆交错处 OCPs 残留量普遍高于水域和陆域土壤残留量,且淹没带内土壤 OCPs 残留分布具有差异性. 水库淹没带土壤由于早期人为农业活动的影响有机氯残留具有一定的分布特征,库东部及潮河入库区、独立小流域淹没

区, OCPs 残留以 DDTs 为主; 库北山前平原淹没带及库西中部淹没区 OCPs 以 γ -HCH 残留为主; 白河入库处河滩淹没区以 HCHs 及 DDTs 残留为主。

(3) 水库淹没带土壤 OCPs 来源分析表明, HCHs 的来源主要为林丹类农药的输入; DDTs 主要来自于过去农业上滴滴涕杀虫剂使用的残留。

(4) 水库淹没带土壤生态风险评价显示, 土壤中的 HCHs 和 DDTs 残留含量生态风险低, 白河入库区、库西中部等淹没带地区 DDTs 残留可能存在潜在的生态风险。

参考文献:

- [1] Sun J T, Pan L L, Tsang D C W, *et al.* Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: a critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 724-740.
- [2] Hernández á R, Boada L D, Mendoza Z, *et al.* Consumption of organic meat does not diminish the carcinogenic potential associated with the intake of persistent organic pollutants (POPs) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24** (5): 4261-4273.
- [3] VoPham T, Bertrand K A, Hart J E, *et al.* Pesticide exposure and liver cancer: a review[J]. *Cancer Causes & Control*, 2017, **28**(3): 177-190.
- [4] Wu C F, Luo Y M, Gui T, *et al.* Concentrations and potential health hazards of organochlorine pesticides in ^{shallow} groundwater of Taihu Lake region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 1047-1055.
- [5] Zhao Z H, Xia L L, Wang F, *et al.* Optimization of extractants, purifying packings, and eluents for analytical extraction of organochlorine pesticides in Hydragric Acrisols [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184** (8): 5159-5171.
- [6] Li Y F, Cai D J, Shan Z J, *et al.* Gridded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, **41** (3): 261-266.
- [7] Liu M X, Yang Y Y, Yun X Y, *et al.* Occurrence and assessment of organochlorine pesticides in the agricultural topsoil of Three Gorges Dam region, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(6): 5001-5008.
- [8] He C Q, Liu J M, Li J, *et al.* Spatial distribution, source analysis, and ecological risk assessment of DDTs in typical wetland surface soils of Poyang Lake [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68**(4): 1135-1141.
- [9] Huang T, Guo Q, Tian H, *et al.* Assessing spatial distribution, sources, and human health risk of organochlorine pesticide residues in the soils of arid and semiarid areas of northwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21** (9): 6124-6135.
- [10] 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.
- [11] Zhang F J, He J, Yao Y P, *et al.* Spatial and seasonal variations of pesticide contamination in agricultural soils and crops sample from an intensive horticulture area of Hohhot, North-West China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185** (8): 6893-6908.
- [12] 赵中华, 张路, 于鑫, 等. 太湖表层沉积物中有机氯农药残留及遗传毒性初步研究[J]. *湖泊科学*, 2008, **20** (5): 579-584.
Zhao Z H, Zhang L, Yu X, *et al.* Distribution of organochlorine pesticide residues and potential genotoxicity in surface sediments from Lake Taihu [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, **20** (5): 579-584.
- [13] 李倦生, 陈一清, 吴小平, 等. 洞庭湖流域土壤中有机氯杀虫剂的残留规律研究[J]. *中国环境监测*, 2008, **24** (3): 74-78.
Li J S, Chen Y Q, Wu X P, *et al.* Studies on residues of organochloride pesticides in the soils of Dongting Lake basin [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008, **24** (3): 74-78.
- [14] 穆三姐. 珠江河口滴滴涕、六六六的残留水平及污染特征 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
Mu S N. DDTs and HCHs residues and pollution evaluation in the Pearl River estuary [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2012.
- [15] 陈峰, 唐访良, 徐建芬, 等. 千岛湖表层沉积物中有机氯农药的残留特征及生态风险评价[J]. *湖泊科学*, 2014, **26** (4): 593-599.
Chen F, Tang F L, Xu J F, *et al.* Residue characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticide (OCPs) in the surface sediments of Lake Qiandao [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, **26** (4): 593-599.
- [16] 刘敏霞. 三峡库区持久性有毒污染物分布特征、来源分析与风险评估[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [17] 金广远, 王铁宇, 颜丽, 等. 北京官厅水库周边土壤 DDTs 和 HCHs 暴露特征与风险评价[J]. *环境科学*, 2010, **31** (5): 1359-1364.
Jin G Y, Wang T Y, Yan L, *et al.* DDTs and HCHs residues in soils around Guanting reservoir and related environmental risk assessment [J]. *Environmental Science*, 2010, **31** (5): 1359-1364.
- [18] Hu W Y, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Factors affecting HCH and DDT in soils around watersheds of Beijing reservoirs, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, **32** (2): 85-94.
- [19] 暴志蕾, 赵兴茹, 耿梦娇, 等. 长三角地区饮用水源地沉积物中有机氯农药污染特征[J]. *环境化学*, 2016, **35** (6): 1237-1245.
Bao Z L, Zhao X R, Geng M J, *et al.* Characteristics of organochlorine pesticides in the sediments from the drinking water source of the Yangtze River delta region [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35** (6): 1237-1245.
- [20] Xue N D, Xu X B, Jin Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir [J]. *Chemosphere*, 2005, **61** (11): 1594-1606.
- [21] Tengberg A, Almroth E, Hall P. Resuspension and its effects on organic carbon recycling and nutrient exchange in coastal sediments: in situ measurements using new experimental technology [J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2003, **285-286**: 119-142.
- [22] 孙可, 刘希涛, 高博, 等. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究[J]. *环境科学学报*, 2009, **29** (5): 1086-1093.
Sun K, Liu X T, Gao B, *et al.* Studies on organochloride pesticides (OCPs) residues of soils and sediments in the Tongzhou irrigation area of Beijing [J]. *Acta Scientiae*

- Circumstantiae, 2009, **29**(5): 1086-1093.
- [23] 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中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.
- Xie T, Zhang S J, Yang R Q. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan plateau[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2680-2690.
- [24] 邵超, 周天健, 赵同谦, 等. 丹江口水库淅川淹没区农田土壤中有有机氯农药的分布特征及生态风险研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(4): 680-685.
- Tai C, Zhou T J, Zhao T Q, *et al.* Distribution characteristics and the potential risk of organochlorine pesticides in the soil from Xichuan submerged area around Danjiangkou reservoir [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, **29**(4): 680-685.
- [25] 何巧林, 靳孟贵, 祁士华, 等. 三门峡水库黄河河漫滩沉积柱有机氯农药垂直分布特征[J]. 地质科技情报, 2008, **27**(2): 108-112.
- He Q L, Jin M J, Qi S H, *et al.* Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediment core from the river floodplain of Yellow River in Sanmenxia reservoir[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, **27**(2): 108-112.
- [26] 林田, 秦延文, 张雷, 等. 辽宁大伙房水库沉积物中有有机氯农药和多氯联苯的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3294-3299.
- Lin T, Qin Y W, Zhang L, *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in surface sediment from Dahuofang Reservoir, Liaoning [J]. Environmental Science, 2011, **32**(11): 3294-3299.
- [27] Guo W, Zhang H Y, Huo S L. Organochlorine pesticides in aquatic hydrophyte tissues and surrounding sediments in Baiyangdian wetland, China[J]. Ecological Engineering, 2014, **67**: 150-155.
- [28] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(24): 4373-4378.
- [29] 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.
- [30] Chessells M J, Hawker D W, Connell D W, *et al.* Factors influencing the distribution of lindane and isomers in soil of an agricultural environment [J]. Chemosphere, 1988, **17**(9): 1741-1749.
- [31] Heberer T, Dünnebier U. DDT metabolite bis (chlorophenyl) acetic acid: the neglected environmental contaminant [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(14): 2346-2351.
- [32] 戴国华, 刘新会. 影响沉积物-水界面持久性有机污染物迁移行为的因素研究[J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 224-230.
- Dai G H, Liu X H. Factors affecting the migration of persistent organic pollutants across the sediment-water interface of aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(1): 224-230.
- [33] 马瑾, 邱兴华, 周永章, 等. 基于多元地统计和 GIS 的珠江三角洲典型区域土壤有机氯农药残留状况及其空间分布研究——以惠州市为例[J]. 土壤学报, 2010, **47**(3): 439-450.
- Ma J, Qiu X H, Zhou Y Z, *et al.* Multivariate-geostatistics-and GIS-based approach to studying residues and spatial distribution of OCPs in soils of Huizhou city, China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, **47**(3): 439-450.
- [34] Wang F, Jiang X, Bian Y R, *et al.* Organochlorine pesticides in soils under different land usage in the Taihu lake region, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(5): 584-590.
- [35] 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.
- [36] 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.
- Dou L, Yang G Y. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Pearl River Delta Economic Zone[J]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 2954-2963.
- [37] Hu W Y, Lu Y L, Wang G, *et al.* Organochlorine pesticides in soils around watersheds of Beijing reservoirs: a case study in Guanting and Miyun reservoirs [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, **82**(6): 694-700.
- [38] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, **19**(1): 81-97.
- [39] Urzelai A, Vega M, Angulo E. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country [J]. Science of the Total Environment, 2000, **247**(2-3): 279-284.

CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)