

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

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

1960~2013 年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除 Cr(VI) 反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析

张媚¹, 孙玉川^{1,2*}, 谢正兰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, 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 选取重庆老龙洞、青木关岩溶地下河为研究对象, 采用气相色谱仪-微池电子捕获检测器 (GC- μ ECD) 分析两条地下河水体中 21 种有机氯农药 (OCPs) 的浓度。结果表明, 南山地下河中六六六 (HCHs) 和艾氏剂类化合物 (ALDs) 是主要检出物, 青木关地下河中 HCHs 和甲氧滴滴涕是主要检出物。南山、青木关地下河中均未检出 *o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD, 同时, 青木关地下河还未检出 *o,p'*-DDT、狄氏剂, 其余 OCPs 在两条地下河中检出率高达 100%。青木关地下河中 OCPs 浓度范围为 145 ~ 278 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 213 ng·L⁻¹; 南山老龙洞地下河中 OCPs 浓度介于 17.7 ~ 40.8 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 32.7 ng·L⁻¹。两条地下河中各 OCPs 组分表现为地下河出口大于入口。通过对 OCPs 污染来源分析, 发现两地下河流域滴滴涕 (DDTs) 主要来自于历史上工业 DDTs 输入, 氯丹主要来自于大气沉降。六六六 (HCHs) 主要来源是林丹的输入, 南山地下河属于历史污染, 青木关地下河上游的甘家槽有新的 HCHs 输入。与国内外其他各水体相比, 南山地下河水体中 HCHs、DDTs 浓度处于低水平; 青木关下河处于中等偏高水平。结合中外用水卫生标准, 发现南山地下河和青木关地下河未超过饮水安全标准。青木关应禁止农田施用有机氯农药, 保护地下河生态环境。

关键词: 有机氯农药; 地下河; 来源; 分布; 重庆

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3356-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.014

Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System

ZHANG Mei¹, SUN Yu-chuan^{1,2*}, XIE Zheng-lan¹, 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, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Chongqing Laolongdong and Qingmuguan karst underground rivers were selected as the research objects, and 21 kinds of OCPs in those two underground rivers were analyzed by gas chromatography (GC- μ ECD). The results showed that, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD were not detected in Nanshan and Qingmuguan underground rivers; *o,p'*-DDT and dieldrin were not detected in Qingmuguan; but the detection rate of the rest of the OCPs in those two underground rivers was as high as 100%. HCHs and ALDs were the most dominant compounds in Laolongdong underground river, whereas HCHs and methoxychlor were the most dominant compounds in Qingmuguan. The concentration range of total OCPs in Qingmuguan was 145-278 ng·L⁻¹ with a mean value of 213 ng·L⁻¹. The concentration range of total OCPs in Laolongdong was 17.7-40.8 ng·L⁻¹ with a mean value of 32.7 ng·L⁻¹. The OCPs component showed an increasing trend from the entrance to the exit of those two underground rivers. By analyzing the source of OCPs pollution, DDTs in the two underground river basin came from the historical industrial DDTs input; chlordane mainly came from atmospheric deposition. HCHs was the main source of Lin Dan's input, Nanshan underground river was historical pollution, whereas there was a new HCHs input from Ganjiachao in Qingmuguan upstream. Compared with the water bodies at home and abroad, the concentrations of HCHs and DDTs in Nanshan underground river water were at low level, whereas those in Qingmuguan were at medium to high level. Comparing with the hygienic standard of foreign water, it could be observed that Nanshan underground river and Qingmuguan underground river were not able to meet the standard of drinking water safety standard. For the sake of protecting the ecological environment of the underground river, land application of organic chlorine pesticide should be banned in Qingmuguan.

Key words: organic chlorine pesticide; underground river; source; distribution; Chongqing

有机氯农药 (OCPs) 是一类人工合成残效期较长的广谱性杀虫剂, 按原料来源可分为两大类, 一类以苯为原料, 如: 六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs); 另一类以环戊二烯为原料, 如氯丹 (CHLs)、艾氏剂类化合物 (ALDs) 等^[1]。OCPs 曾在上世纪被大量使用^[2], 因其具有生物积累、生物放大和“三致”作

收稿日期: 2016-02-27; 修订日期: 2016-04-13

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: 张媚 (1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为全球变化、有机地球化学, E-mail: zm10023@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunyc@swu.edu.cn

用^[3],1983 年被我国禁止生产和使用^[4]. 因其难以分解,半衰期大概为 2~20 年左右^[5],同时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^[6]. 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,OCPs 还能够通过大气、水环境介质传送并影响整个区域甚至全球环境^[7,8].

我国岩溶面积 344 万 km²,约占国土面积的三分之一,岩溶区地下水源有 2 000 亿 m³·a⁻¹ 占全国地下水资源 1/4^[9,10]. 重庆市总储水量 160.66 亿 m³·a⁻¹,岩溶水 118.33 亿 m³·a⁻¹,占总量的 73.65%. 岩溶区特殊的“土在楼上,水在楼下”的水土资源二元结构,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,地下河水系统极易受到地表污染物的影响. 重庆地区高温、多雨,曾大量使用 OCPs,老龙洞和青木关地下河出露点是流域内重要的水源地. 现对重庆典型岩溶区地下河青木关、老龙洞地下河中 OCPs 浓度及其特征展开研究,通过了解岩溶地下河中有有机氯农药的分布状态,并对其来源进行分析. 对有机氯农药在地下河中的生态风险进行评价,以期为了保护岩溶水环境质量,合理开发岩溶区水资源提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

两条地下河均属于亚热带湿润季风气候,多年平均降雨量均高于 1 000 mm,雨季主要集中于 4~10 月,多年平均气温 16.5~17℃. 老龙洞地下河位于重庆市区东南部,属南岸区与巴南区境内. 该地下河发育于岩溶槽谷地貌区,槽谷中多串珠状落水洞,岩溶槽谷及地下河系统均顺背斜呈北东-南西走向延伸. 背斜轴部地层主要为三叠系嘉陵江组较纯的灰岩. 背斜两翼为二叠系中统雷口坡组碳酸盐岩. 地下河总长约 6 km. 流域面积约 12.6 km²,农业用地约 2 km²,主要集中在岩溶洼地内. 青木关岩溶流域位于重庆市北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处,属于川东平行岭谷华蓥山山系缙云山区,研究区内背斜成山,向斜成谷,呈“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观. 研究区内地势北高南低,碳酸盐岩地层内发育一条自 NNE 向 SSW 流动的地下河,直线距离长约 7.4 km,流域面积约 13.4 km²,耕地面积约占流域面积的 30%.

1.2 样品的采集

于 2013 年 7 月在南山老龙洞、青木关地下河按上游至下游选取代表性的采样点,其中,青木关地下河系统采样点:岩口落水洞(Q1)、姜家龙洞天窗(Q2)、姜家泉地下河出口(Q3)、大驴池裂隙泉(Q4). 南山老龙洞地下河洞穴中明流段选取与洞口相距 0.7 km 的入口处(N1)、出口(N2),表层岩溶泉桂花湾(N3)作为采样点. 采样点位置见图 1. 采样时,用 1 L 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖的棕色玻璃瓶直接在地下河不同点采集,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 3℃ 冷藏保存,并在 7 d 之内完成前处理.

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,置于干燥器中冷却备用;硅胶和氧化铝经二氯甲烷抽提 72 h 后,硅胶于 180℃、氧化铝于 250℃ 分别活化 24 h,待冷却至 60℃ 时再加入其质量 3% 的超纯水降活,平衡后,加入正己烷储于干燥器中备用;滤纸和脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干,密封干燥备用. 21 种有机氯混标 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 ε -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、七氯、CC、TC、环氧七氯、氧化氯丹、艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、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 样品前处理

水样采用美国 EPA525.2 的方法进行处理. 用 0.45 μ m 的滤膜过滤 1 L 装入棕色瓶中,加入回收率指示物(TCMX、PCB209)和农残级甲醇 20 mL,摇匀,使用 SPE-DEX4790 全自动固相萃取仪处理,并用 50 mL 鸡心瓶收集提取液. 提取液转入装有无水硫酸钠层析柱脱水. 过柱后的液体在旋转蒸发仪上浓缩至 2 mL,加入 5 mL 正己烷置换溶剂,在浓缩至 1 mL,转移至 2 mL 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,放入冰箱待测.

1.5 气相色谱分析

检测仪器为气相色谱仪,配微池电子捕获检测器(Agilent 公司,HP-7890A 配 Ni⁶³- μ LECD 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

$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口温度 250°C , 检测器温度 320°C . 升温程序初始温度 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

每分析 10 个样品同时做空白样品, 加标样品, 加标平行样品和样品平行样, 每个样品在抽提前加入回收率指示物 TCMX(2,4,5,6-四氯间二甲苯) 和 PCB209(十氯联苯) 用于检测实验过程中的损失情况, 空白样用于确认实验结果的再现性, 该方法所得回收率为 $85\% \sim 115\%$.

2 结果与分析

2.1 地下河流域有机氯农药的浓度分布特征

南山老龙洞地下河、青木关地下河水体中有机氯农药检测结果见表 1. 老龙洞地下河中共检出 OCPs 18 种, o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD 在老龙洞地下河中未检出. 老龙洞地下河中 OCPs 浓度范围介于 $17.7 \sim 40.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $32.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. HCHs 浓度范围为 $4.81 \sim 18.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $10.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. DDTs 浓度范围为 $1.77 \sim 5.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $3.65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 老龙洞地下河中浓度由高到低依次为 $\text{HCHs} > \text{ALDs} > \text{甲氧滴滴涕} >$

$\text{CHLs} > \text{DDTs}$. 青木关地下河中共检出 OCPs 16 种, o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD、 o,p' -DDT、狄氏剂青木关地下河中未检出. 青木关地下河中 OCPs 浓度范围介于 $145 \sim 278 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $213 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. HCHs 浓度范围为 $34.1 \sim 115 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $81.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. DDTs 浓度范围为 $14.9 \sim 33.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $26.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 青木关地下河中浓度由高到低依次为 $\text{HCHs} > \text{甲氧滴滴涕} > \text{CHLs} > \text{ALDs} > \text{DDTs}$.

以上结果表明, 有机氯农药污染在南山老龙洞、青木关地下河中普遍存在. 两条地下河 OCPs 及各组分浓度差异表现明显, 从平均浓度可知两条地下河整体上, 表现为青木关地下河中 OCPs 及各组分平均值均高于南山老龙洞地下河. 这可能是两研究点的土地利用类型不同所致. OCPs 最高值出现在姜家龙洞, 最低值为老龙洞内 N1. 从表 1 可以看出, 老龙洞地下河系统、青木关地下河系统中各采样点 HCHs 浓度均大于 DDTs. 主要是因为 HCHs 比 DDTs 具有更大的水溶性, 使得水样中 HCHs 浓度较高.

2.2 HCHs 组成

两条地下河检出的有机氯农药中均以 HCHs 浓度最高, 地下河系统各采样点 HCHs 分别占青木关、老龙洞 OCPs 的 37.28% 、 30.38% . HCHs 的 5 种异

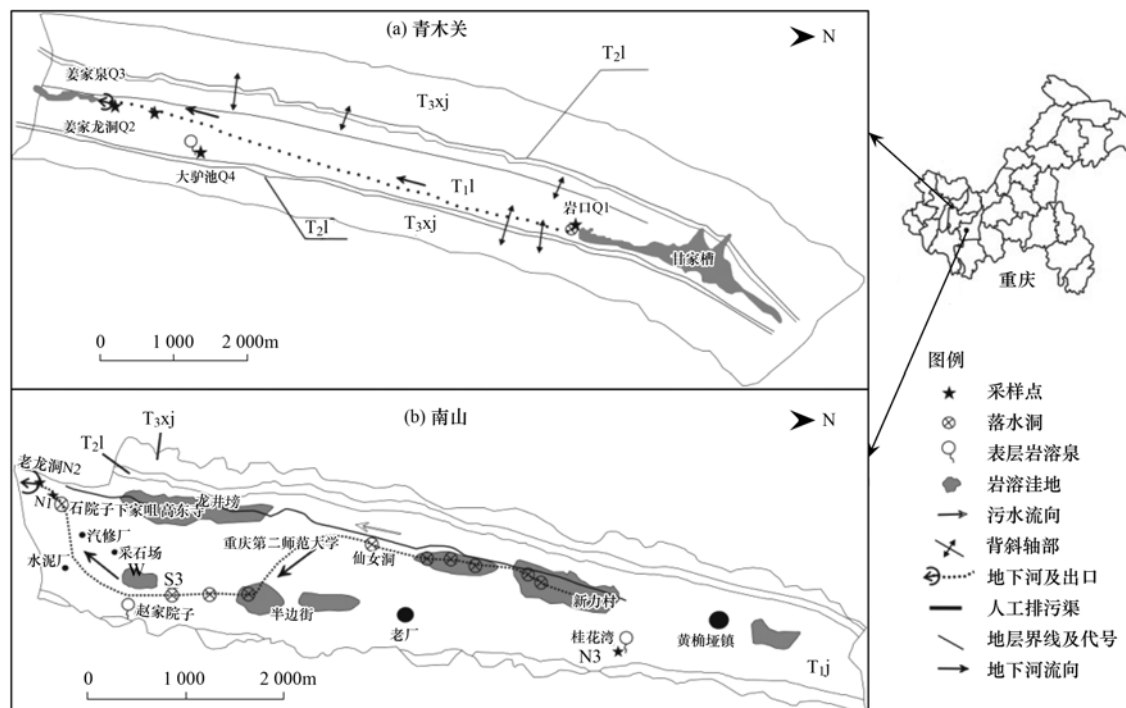


图 1 研究区取样点及位置示意

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites

表 1 水样 OCPs 浓度¹⁾/ng·L⁻¹
Table 1 OCPs concentration in water sample/ng·L⁻¹

有机氯农药	南山			青木关			
	老龙洞入口	老龙洞口	桂花湾	岩口	姜家龙洞	姜家泉	大驴池
HCHs	4.81	7.13	18.7	34.1	115	84.0	94.6
DDTs	1.77	5.35	3.83	25.8	30.95	14.9	33.0
ALDs	1.99	13.7	8.04	21.3	50.54	24.5	37.6
CHLs	4.05	8.07	2.95	17.3	40.34	38.0	40.9
甲氧滴滴涕	5.03	5.44	7.25	46.7	41.44	19.9	43.1
∑ OCPs	17.7	39.7	40.8	145	278	181	249

1) ∑ OCPs 为各单个有机氯农药的总和

构体在各采样点的浓度如表 2 所示,从中可知,老龙洞地下河中桂花湾浓度最高,老龙洞口次之,老龙洞内最低;青木关地下河中姜家龙洞最高,大驴池、姜家泉次之,岩口最低. HCHs 各异构体在研究区不同采样点的浓度存在着明显差异(图 2),青木关地下河中 HCHs 同分异构体所占比例大小为 β -HCH > δ -HCH > γ -HCH > α -HCH > ξ -HCH,老龙洞地下河中 HCHs 同分异构体所占比例大小分为 β -HCH > δ -HCH > γ -HCH > ξ -HCH > α -HCH. 在两条地下河中 β -HCH 和 δ -HCH 两者显示了其较高的稳定性,两地下河水体中 HCHs 同分异构体所占比例大小不同,主要是在环境中 HCHs 同分异构体的降解速度,降解速度依次为 γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > β -HCH^[11]. γ -HCH 和 α -HCH 结构较不稳定,易降解,在降解过程中可能转化为 β -HCH. β -HCH 和 δ -HCH 的物理化学性质较为稳定,难于降解^[12],因此随着时间的推移,地下河中最终中占优势是 β -HCH 和 δ -HCH.

环境中的 HCHs 主要来自杀虫剂的使用,包括林丹和工业品 HCHs. 林丹中 γ -HCH 占 99%. 工业品 HCHs 含有 8 个同分异构体,其中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 ξ -HCH 这 5 种比较稳定,这 5 种同分异构体百分组成大致分别为 60% ~ 70%、5% ~ 12%、10% ~ 12%、6% ~ 10% 和 3% ~ 4%^[13]. 环境中的六六六可以发生降解,异构体间可以相互转化, α -HCH/ γ -HCH 比值相对稳定,能够用于指示 HCHs 降解或输入^[14]. α -/ γ -HCH 的组分比值在林丹中接近于 0,而工业品 HCH 中在 3 ~ 7 之间. 由于 α -HCH 的半衰期比 γ -HCH 的要长,而且 γ -HCH 在一定的条件下会转化为 α -HCH,所以工业品 HCH 进入环境后, α -/ γ -HCH 比值会增加,而林丹进入环境后,由于其 99% 的成分为 γ -HCH. α -/ γ -HCH 的比值会降低. 当 α -/ γ -HCH 小于 3 时,指示环境中存在林丹农药输入;当 α -/ γ -HCH 在 3 ~

7,表明有工业品 HCHs 农药输入;当 α -/ γ -HCH 大于 7 时,说明没有新的 HCHs 存在或来源于大气远距离传输. 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^[15].

结合 α -/ γ -HCH 值和 β -/(α + γ)-HCH 值可以较好地判断地下河中 HCHs 的来源途径. 老龙洞地下河系统中在老龙洞入口、老龙洞口、桂花湾的 α -HCH/ γ -HCH 分别为 1.05、0.42、1.31;青木关地下河系统中在岩口、姜家龙洞、姜家泉、大驴池的 α -HCH/ γ -HCH 分别为 0.27、0.87、0.78、0.87,两地下河中 α -HCH/ γ -HCH 的值均小于 3(见表 2),表明两条地下河流域 HCHs 主要来自于林丹的使用. 老龙洞地下河各采样点 β -/(α + γ)-HCH 值介于 0.42 ~ 1.31 之间;青木关地下河各采样点 β -/(α + γ)-HCH 值在 0.37 ~ 1.70 之间,只有南山地下河中老龙洞口、青木关地下河中岩口 β -/(α + γ)-HCH 值小于 0.5,老龙洞口是南山地下河下游,因 β -HCH 溶解度小,地下河中扰动较小,易于吸附于沉积物中未检出 β -HCH. 青木关地下河入口处岩口的上游是大片农用地,可能存在少量新的 HCHs 输入,而地下河中其它采样点在地下河迁移过程中,接受来自土壤的 HCHs, β -/(α + γ)-HCH 均大于 0.5,表明 HCHs 主要属于历史残留.

2.3 DDTs 组成

从表 3 中可知,青木关地下河中仅检出 p,p' -DDD、 p,p' -DDT;在南山老龙洞地下河中仅检出 p,p' -DDD、 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT. 地下河系统各采样点 DDTs 分别占青木关、南山老龙洞 OCPs 的 12.58%、10.97%. 两地下河中 DDTs 的 3 种同分异构体比例不同,南山老龙洞地下河中 p,p' -DDT

$> p, p' \text{-DDD} > o, p' \text{-DDT}$; 青木关地下河中 $p, p' \text{-DDT}$ 较大, 青木关地下河中占 64.42%, 南山地下河中占 $\text{DDT} > p, p' \text{-DDD}$. 其中 $p, p' \text{-DDT}$ 占 DDTs 比例 63.65% (图 3).

表 2 水样 HCHs 浓度¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 HCHs concentration in water sample/ng·L⁻¹

有机氯农药	南山			青木关			
	老龙洞入口	老龙洞口	桂花湾	岩口	姜家龙洞	姜家泉	大驴池
α -HCH	0.51	1.05	2.27	3.01	14.5	10.6	11.6
β -HCH	1.84	N. D	11.2	5.47	47.7	35.6	42.3
γ -HCH	0.48	2.5	1.73	11.0	17.1	13.6	13.3
δ -HCH	0.96	2.15	1.92	7.26	22.4	14.8	18.8
ξ -HCH	1.02	1.43	1.58	7.31	13.2	9.51	8.68
$\sum$ HCHs	4.81	7.13	18.7	34.1	115	84.0	94.6
α -/ γ -HCH	1.06	0.42	1.31	0.27	0.85	0.78	0.87
β -/(α + γ)-HCH	1.86	0.00	2.81	0.39	1.51	1.47	1.70

1) N. D: 低于检测限, 下同

表 3 DDTs 在地下河中的分布特征¹⁾/ng·L⁻¹

Table 3 Composition characteristics of DDTs in underground river/ng·L⁻¹

有机氯农药	南山			青木关			
	老龙洞入口	老龙洞口	桂花湾	岩口	姜家龙洞	姜家泉	大驴池
$p, p' \text{-DDD}$	N. D	2.31	N. D	9.41	13.3	N. D	14.5
$o, p' \text{-DDT}$	0.66	1.01	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
$p, p' \text{-DDT}$	1.11	2.03	3.83	16.4	17.7	14.9	18.4
$\sum$ DDTs	1.77	5.35	3.83	25.8	31.0	14.9	33.0
$o, p' \text{-DDT}/p, p' \text{-DDT}$	0.59	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(DDE + DDD)/DDT	0.00	0.76	0.00	0.57	0.75	0.00	0.79

1) (DDE + DDD)/DDT: ($p, p' \text{-DDE} + p, p' \text{-DDD}$)/ $p, p' \text{-DDT}$

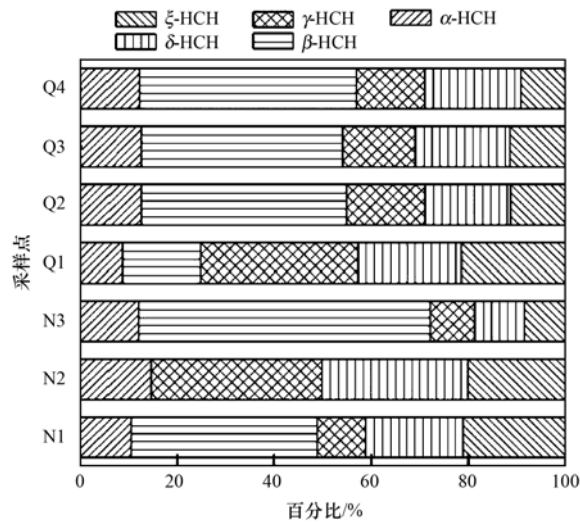


图 2 HCHs 在地下河中的组成特征

Fig. 2 Composition characteristics of HCHs in underground river

工业 DDTs 和三氯杀螨醇是环境中 DDTs 的主要来源. 一般而言, 工业生产的 DDTs 由大约 75% $p, p' \text{-DDT}$ 、15% $o, p' \text{-DDT}$ 、约 5% $p, p' \text{-DDD}$ 、约 5% $p, p' \text{-DDE}$ 和少量其它物质组成^[16]. 在工业禁用后, 三氯杀螨醇逐渐成为环境中“新”DDT 的主要来源. 一种新的农药三氯杀螨醇, 由于使用 DDT 作

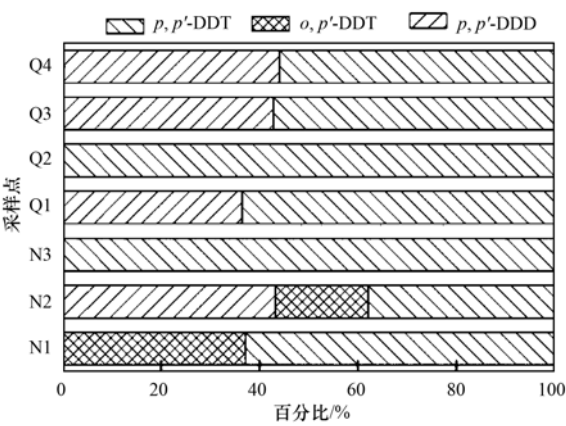


图 3 DDTs 在地下河中的组成特征

Fig. 3 Composition characteristics of DDTs in underground river

为中间体合成生产, 其中也含有少量的 DDT 残留, 两者在 DDT 异构体组成上有差别, 工业 DDT 中 $p, p' \text{-DDT}$ 的量大约是 $o, p' \text{-DDT}$ 的 5 倍, 而三氯杀螨醇中则是 $o, p' \text{-DDT}$ 的浓度大于 $p, p' \text{-DDT}$, 且 $o, p' \text{-DDT}$ 较之 $p, p' \text{-DDT}$ 更易降解和挥发. 因此, 环境中检测出 $o, p' \text{-DDT}/p, p' \text{-DDT} > 1$, 则可判断其来源于三氯杀螨醇.

$p, p' \text{-DDE}$ 与 $p, p' \text{-DDD}$ 的比值可以用来反映

DDTs 的降解环境^[17]. 进入环境后, p,p' -DDT 将发生降解, 在好氧环境和厌氧中分别降解为 p,p' -DDE 和 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, 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, 则表明该地区 DDTs 的降解主要是在厌氧环境中发生的. 利用 (DDE + DDD)/DDTs 比值可以判断环境中是否有新的 DDTs 输入, 当 (DDE + DDD)/DDTs > 0.50 时, 表明 DDTs 已大部分降解为 DDE 和 DDD, DDTs 施用时间较长, 属于历史污染; 反之, 当 (DDE + DDD)/DDTs < 0.50 时, 表明近期有新的 DDTs 输入^[18].

两地下河中均未检出 DDE, p,p' -DDT 在厌氧条件下转化为 p,p' -DDD, 因此判断地下河中 DDTs 主要是在厌氧条件下发生降解. 南山地下河中 (DDE + DDD)/DDTs 的值介于 0 ~ 0.76 之间; 青木关地下河 (DDE + DDD)/DDTs 的值介于 0 ~ 0.79 之间. 在检测到 p,p' -DDD 的两地下河采样点, (DDE + DDD)/DDTs 比值均大于 0.5, 表明两地下河流域近期均无新的 DDTs 输入. 检出的 DDTs 可能由上游土壤中受到冲刷进入落水洞而来. 南山地下河中各采样点 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的值在 0 ~ 0.59 之间, 青木关地下河中各采样点 o,p' -DDT/ p,p' -DDT

为 0, 两条地下河中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 均小于 1, 可判断地下河中的 DDTs 并非来自于三氯杀螨醇, 而是来自于工业 DDTs 的输入.

2.4 其他有机氯农药

氯丹是持久性有机污染物中两种防治白蚁的特效药, 也可用做柑橘的杀虫剂. 工业氯丹是由 140 多种不同成分组成的, 能在环境中持久存在的主要是顺式氯丹 (11%)、反式氯丹 (13%)、七氯 (5%) 和反式九氯 (5%) 这 4 种成分^[19]. 环氧七氯是七氯的降解产物, 其毒性比七氯高 4 倍, 持久性较强, 目前七氯主要作为白蚁的杀虫剂少量使用. 老龙洞 CHLs 浓度范围介于 2.95 ~ 8.07 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 5.02 ng·L⁻¹, 占老龙洞地下河 OCPs 的 16.84%; 青木关 CHLs 浓度范围介于 17.30 ~ 40.87 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 34.12 ng·L⁻¹, 占青木关地下河 OCPs 的 15.94%. 在自然环境中, 反式氯丹 (TC) 相对于顺式氯丹 (CC) 更易于降解, 随着时间的推移, CC/TC 比值将逐渐增大^[20]. 新输入的氯丹, 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 4 可知, 南山、青木关地下河 CC/TC 比值分别介于 0 ~ 0.52、0 ~ 0.99 之间, 均小于 1, 同时, 两条地下河入口均未检出顺式氯丹, 地下河中的 CHLs 是由于迁移、扩散及大气-土壤间的交换作用进入土壤, 最终进入地下河.

表 4 地下河中其它类有机氯农药浓度¹⁾/ng·L⁻¹

有机氯农药	南山			青木关			
	老龙洞入口	老龙洞口	桂花湾	岩口	姜家龙洞	姜家泉	大驴池
艾氏剂	0.95	8.56	2.85	6.05	30.5	15.9	19.4
异艾氏剂	0.57	2.05	0.61	2.49	12.8	8.58	8.65
狄氏剂	0.46	0.97	1.71	N. D	N. D	N. D	N. D
异狄氏剂	N. D	2.09	2.87	12.8	7.25	N. D	9.53
顺式氯丹 (CC)	N. D	0.97	0.49	N. D	N. D	9.02	N. D
反式氯丹 (TC)	1.53	2.22	0.95	4.12	13.5	9.11	10.6
环氧七氯	0.9	1.66	0.85	7.41	N. D	N. D	9.21
氧化氯丹	0.6	1.23	0.66	2.35	10.9	8.56	9.09
七氯	1.01	1.98	N. D	3.42	15.9	11.3	12.0
甲氧滴滴涕	5.03	5.44	7.25	46.7	41.4	19.9	43.1
ALDs	1.99	13.66	8.04	21.3	50.5	24.5	37.6
CHLs	4.05	8.07	2.95	17.3	40.3	38.0	40.9
CC/TC	0	0.44	0.52	0	0	0.99	0

1) ALDs = 艾氏剂 + 异艾氏剂 + 狄氏剂 + 异狄氏剂; CHLs = 顺式氯丹 + 反式氯丹 + 环氧七氯 + 氧化氯丹 + 七氯

从表 4 可见, 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, 相对于滴滴涕较易降解, 因而已取代滴滴涕成为一种日益广泛使用的杀虫剂^[21]. 两条地下河中甲氧滴滴涕的浓度仅次于 HCHs, 老龙洞地下河甲氧滴滴涕浓度范围为 5.03 ~ 7.25 ng·L⁻¹, 均值为 5.91 ng·L⁻¹. 青木关甲

氧滴滴涕浓度范围为 19.9 ~ 46.7 ng·L⁻¹, 均值为 37.8 ng·L⁻¹. 分别占南山、青木关地下河 OCPs 的 19.99%、18.84%. 艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂是高效的杀虫剂, 均于 1987 年完全禁止. 南山地下河均有检出, ALDs 浓度范围介于 1.99 ~ 13.7 ng·L⁻¹ 之间, 平均值为 7.90 ng·L⁻¹. 青木关地

下河中除狄氏剂未检出外,其余均有检出,ALDs 浓度范围介于 $21.3 \sim 50.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均值为 $33.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,分别占南山、青木关地下河 OCPs 的 21.81%、15.63%。表明青木关流域农业活动中曾大量使用过甲氧滴滴涕和 ALDs 作为杀虫剂,南山相对较少。

2.5 地下河中有有机氯农药来源分析

在南山地下河系统中,DDTs 和 OCPs 浓度大小依次为老龙洞口 > 桂花湾 > 老龙洞入口; HCHs 表现为桂花湾 > 老龙洞口 > 老龙洞入口。青木关地下河系统中 DDTs 浓度大小依次为姜家龙洞 > 大驴池 > 岩口 > 姜家泉。而 HCHs、OCPs 表现为姜家龙洞 > 大驴池 > 姜家泉 > 岩口。从图 4 可知,DDTs、HCHs 和 OCPs 在青木关、南山地下河中浓度均呈:入口 < 出口。黄桷埡和新市场位于老龙洞地下河上游,附近是居民聚居地,产生大量生活污水排入污水渠中。渠道中污水下渗,沿途的农业用水直接汇入地下河,造成污染,污水一直沿污水渠排到石院子落水洞的同时,流域内的塑料厂、水泥厂的污水被排入从仙女洞落水洞到下游其间的落水洞中,石院子、仙女洞落水洞与下游的老龙洞地下河出口相连通,污水直接汇集到下游。而青木关地下河最北端入口为岩口落水洞,沿途不断接受两侧地表水通过落水洞集中流补给,以及非饱和带的裂隙、空隙、裂隙水的扩散流补给。地下河主要在流域最南端的姜家泉出露。流域内农业活动及土壤侵蚀是该地下河污染物的主要来源。致使两条地下河出口的 OCPs、HCHs 和 DDTs 浓度均出口大于入口。

南山地下河桂花湾和青木关地下河系统中的大驴池 OCPs 浓度较高,大驴池和桂花湾均位于用来种植蔬菜水果的岩溶洼地内,地下水所处环境较封闭,受气温、降水、光照的影响较小,而受土壤的影响较大。由于两采样点的环境不同,N2 与 N3 对比发现,难以降解的 β -HCH 和 p,p' -DDD 在表层岩溶泉中的浓度均大于地下河。由于土壤是一个黏土-矿物-有机质的复杂胶体体系,已有研究表明^[22],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^[23]。而地下水与土壤长时间接触,有机氯农药的浓度、结构都会受到土壤的影响。因而 OCPs 来源结构与地下河中不同。姜家龙洞的 OCPs 浓度大于青木关地下河系统的其他采样点,已有研究表明^[24],夏季姜家龙洞中水体来源于地下河管道和上覆土壤的垂直迁移。对比姜家龙洞到姜家泉发现 HCHs、DDTs、OCPs 呈下降趋势,地下河管道对有机氯农药的净化作用相当显著。主要是因为地下河管道是无光条件使光解反应无法进行,有利于有机氯农药的残留,地下河的环境介质(碳酸盐岩、沉积物等)对疏水性的具有吸附作用,温度较恒定的低温环境,有利于有机氯农药的吸附。同时,结构不稳定的在地下河运移过程中被降解,夏季姜家泉较姜家龙洞高,有利于 OCPs 挥发,高温高湿的夏季微生物活性强,有利于 OCPs 的降解。

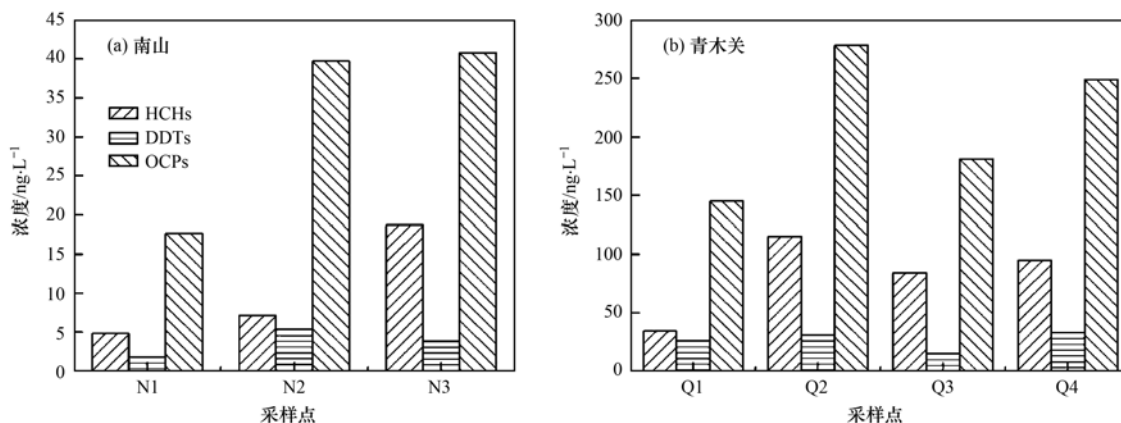


图 4 表层水中 OCPs、HCHs 和 DDTs 的分布

Fig. 4 Distributions of OCPs, HCHs and DDTs in the superficial water

3 地下河中有有机氯农药残留污染评价

由表 5 可知,我国的生活饮用水卫生标准对

HCHs 和 DDTs 所作限度规定分别为 $5000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,世界卫生组织对 γ -HCH 和 DDTs 作了限度规定均为 $2000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[25,26]。

对比可知,南山老龙洞地下河和青木关地下河的有机氯农药残留量相对较低,均没超过中国和世界卫生组织的饮水水质标准,对人类健康风险影响较小。

表 5 不同地区水域中 OCPs 的污染水平/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 Comparison of OCPs pollution among water of different areas/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

标准	$\sum$ HCH 浓度	$\sum$ DDT 浓度	文献
中国国家海水水质标准	HCHs < 1 000	DDTs < 50	[27]
中国渔业水质标准	γ -HCH < 2 000	DDTs < 1 000	[28]
中国生活饮用水标准	HCHs < 5 000	DDTs < 1 000	[25]
世界卫生组织饮水水质	γ -HCH < 2 000	DDTs < 2 000	[26]

将研究区水体 OCPs 浓度与国内外地表、地下研究相比较(见表 6)。南山地下河水体中 HCHs 仅大于官厅水库、广西岩溶地下河、印度北部地下河,DDTs 仅大于广西岩溶地下河、印度北部地下河,该结果表明,南山老龙洞地下河水体 OCPs 浓度比大多数地区的低,在国内外处于低等水平。

表 6 不同地区水域中 OCPs 的污染水平/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 6 Comparison of OCPs pollution among water of different areas/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

水域	类型	$\sum$ HCH 浓度	$\sum$ DDT 浓度	文献
官厅水库	地表	3.93 ~ 38.9 (均值 3.23)	3.71 ~ 16.0 (均值 8.82)	[29]
北京郊区		3.87 ~ 147	N. D ~ 13.98	[30]
西湖		6.14 ~ 121	9.66 ~ 108	[31]
柳州地下河	地下	21.7 ~ 715 (均值 327)	68.2 ~ 279 (均值 124)	[32]
广西岩溶地下河		N. D ~ 14.2 (均值 3.55)	0.09 ~ 9.10 (均值 2.91)	[33]
贵州地下河		14.9 ~ 21.4 (均值 19.1)	12.6 ~ 16.2 (均值 15.1)	[34]
印度北部地下河		0.61 ~ 3.46 (均值 1.56)	2.13 ~ 8.83 (均值 1.56)	[35]
Kucuk Menderes River 土耳其	地下	187 ~ 337	72.0 ~ 120	[36]
南山老龙洞地下河		4.81 ~ 18.7 (均值 10.2)	1.77 ~ 5.35 (均值 3.65)	本研究
青木关地下河		34.1 ~ 115 (均值 81.9)	14.9 ~ 33.0 (均值 26.2)	

4 结论

(1)青木关、南山地下河中分别有 18、16 种 OCPs 存在不同程度检出。青木关地下河中 HCHs 和甲氧滴滴涕是主要污染物,南山老龙洞地下河中 HCHs 和 ALDs 是主要污染物。

(2)两地下河流域 HCHs 主要来源是林丹的输入,南山地下河属于历史污染,青木关地下河上游的甘家槽有新的 HCHs 输入。DDTs 来自于历史上工业 DDTs 的输入。氯丹主要来自大气沉降。

(3)南山地下河中的 OCPs、HCHs、DDTs 均远小于青木关地下河,与流域的土地利用类型有关。两地下河中 OCPs 浓度均呈现出口大于入口,雨季雨水冲刷表土,OCPs 直接进入地下河,在迁移过程中受土壤下渗影响。土壤中的 OCPs 很容易直接进入表层岩溶泉中,南山的桂花湾表层岩溶泉和青木关的大驴池裂隙泉易被污染。

(4)与国内外水体中 HCHs、DDTs 相比较,南

山地下河水体中 HCHs 仅小于北京郊区、西湖地表水以及柳州、土耳其地下水,DDTs 仅小于及柳州、土耳其地下水,该结果表明,青木关地下河水体 OCPs 浓度比大多数地区的高,但与污染较重的地区比,浓度又不是很高,在国内外处于中等偏高水平。

山地下河水体中 HCHs、DDTs 浓度处于低等水平,青木关地下河处于中等偏高水平,均未超过中外饮水标准。建议污染较重的青木关地区禁止农田施用有机氯农药,保护地下河生态环境。

参考文献:

[1] 李江,徐特秀. 水中 34 种有机氯农药和氯苯类化合物测定的固相萃取-气相色谱-质谱分析法[J]. 污染防治技术, 2015, 28(3): 56-61.

[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] 杨梅,张俊鹏,蒲俊兵,等. 重庆典型岩溶区地下河水体有机氯农药污染初步研究[J]. 中国岩溶, 2009, 28(2): 144-148.

[4] Jones K C, De Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. Environmental Pollution, 1999, 100(1-3): 209-221.

[5] 朱英月,刘全永,李贺,等. 辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 888-901.

[6] 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.
- [7] Zabik J M, Seiber J N. Atmospheric transport of organophosphate pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountains[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, **22**(1): 80-90.
- [8] Jantunen L M, Helm P A, Kylin H, *et al.* Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the Canadian Archipelago. 2. air-water gas exchange of α - and γ -HCH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **42**(2): 465-470.
- [9] Yuan D X, Zhu D H, Weng J T. *Karst of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.
- [10] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆出版社, 1988. 10-15.
- [11] 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.
- [12] 王英辉, 祁士华, 李杰, 等. 广西岩溶洞穴大气中有机氯农药分布与传输[J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 586-590.
- [13] 唐访良, 张明, 徐建芬, 等. 钱塘江(杭州段)水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(11): 3595-3603.
- [14] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1332-1337.
- [15] 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.
- [16] Zhou R B, Zhu L Z, Chen Y Y. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **136**(1-3): 277-287.
- [17] Ran D, Lu J J, Yao X R, *et al.* Distribution and risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in soils of typical agricultural regions in Xinjiang[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, **28**(3): 225-229.
- [18] Castelo-Grande T, Augusto P A, Barbosa D. Removal of pesticides from soil by supercritical extraction—a preliminary study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, **111**(2-3): 167-171.
- [19] 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.
- [20] 周密, 李晓明. 北京郊区地表水质状况及有机氯农药残留特征[J]. *水土保持学报*, 2016, **30**(1): 337-344.
- [21] Pesando D, Robert S, Huitorel P, *et al.* Effects of methoxychlor, dieldrin and lindane on sea urchin fertilization and early development[J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, **66**(3): 225-239.
- [22] Brunninger 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.
- [23] 徐建明, 蒋新, 刘凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望[J]. *土壤学报*, 2008, **45**(5): 817-829.
- [24] 贺秋芳, 杨平恒, 袁文昊, 等. 微生物与化学示踪岩溶地下水补给源和途径[J]. *水文地质工程地质*, 2009, **36**(3): 33-38.
- [25] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [26] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: recommendations [M]. Geneva: World Health Organization, 2004.
- [27] GB 3907-1997, 海水水质标准[S].
- [28] GB 11607-1989, 渔业水质标准[S].
- [29] 万译文, 康天放, 周忠亮, 等. 北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(2): 150-154.
- [30] 李娟娟, 陈家玮, 刘晨, 等. 北京郊区土壤中 DDT(滴滴涕)残留调查及评价[J]. *地质通报*, 2008, **27**(2): 252-256.
- [31] Mahmood A, Malik R N, Li J, *et al.* Levels, distribution pattern and ecological risk assessment of organochlorines pesticides (OCPs) in water and sediments from two tributaries of the Chenab River, Pakistan [J]. *Ecotoxicology*, 2014, **23**(9): 1713-1721.
- [32] 韦丽丽, 郭芳, 王健哲, 等. 柳州岩溶地下水水体有机氯农药分布特征[J]. *中国岩溶*, 2011, **30**(1): 16-21.
- [33] 张俊鹏, 祁士华, 姚慧丽. 广西岩溶地下水水体有机氯农药浓度分布特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, **33**(4): 54-57.
- [34] 胡英, 祁士华, 兰兰, 等. 岩溶地下河中 HCHs 和 DDTs 的分布特征与健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(6): 802-807.
- [35] Masih A, Lal J K, Patel D K. Contamination and exposure profiles of persistent organic pollutants (PAHs and OCPs) in groundwater at a Terai Belt of North India[J]. *Water Quality, Exposure and Health*, 2014, **6**(4): 187-198.
- [36] Turgut C. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000-2002 [J]. *Environment International*, 2003, **29**(1): 29-32.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinxi Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

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