

梁延鹏, 符鑫, 曾鸿鹄, 等. 青狮潭库区沉积物/稻田土壤中有机氯农药残留与释放规律[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6): 1330–1338.

LIANG Yan-peng, FU Xin, ZENG Hong-hu, et al. The residue and release pattern of organochlorine pesticides in sediments and paddy soils in the Qingshitang reservoir region in Guilin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(6): 1330–1338.

青狮潭库区沉积物/稻田土壤中 有机氯农药残留与释放规律

梁延鹏^{1,2,3}, 符鑫¹, 曾鸿鹄^{1,2,3*}, 覃礼堂^{1,2,3}, 莫凌云^{2,3}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 为了解青狮潭库区沉积物和土壤中有机氯农药(OCPs)残留及其释放特征, 采用气相色谱法(GC-ECD)测定了青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中OCPs含量, 并运用室内模拟装置探讨了沉积物和稻田土壤在静置和悬浮两种情景下OCPs的释放规律。结果表明: 水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中总OCPs残留量分别为81.55、88.60、68.96 ng·g⁻¹和92.62 ng·g⁻¹(干质量)。HCHs和DDTs是两类残留量较高的OCPs, 其含量分别达到23.26~39.89 ng·g⁻¹和12.22~17.20 ng·g⁻¹。上覆水为超纯水时, 静置组与扰动组的底物中OCPs向上覆水释放表现出先快后慢的特征, 且扰动组的底物中OCPs释放量明显多于静置组; 其中HCHs和 β -硫丹的释放量最高。OCPs的理化性质、底物组成特征和外力扰动使各种OCPs在上覆水中的检出率和检出浓度存在明显差异, 其中稻田土壤中OCPs向上覆水释放量最高而河流沉积物中OCPs向上覆水释放量最低。十二烷基硫酸钠可使底物中的OCPs快速向上覆水中释放(尤其促进了DDTs的释放), 在扰动和静置情形下, 上覆水OCPs浓度最少可提升134.44%和118.41%。因此, 外界扰动和十二烷基硫酸钠汇入均可促进底物中OCPs的溶出释放。

关键词: 有机氯农药; 沉积物; 稻田土壤; 释放; 青狮潭水库

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)06-1330-09 doi:10.11654/jaes.2018-1346

The residue and release pattern of organochlorine pesticides in sediments and paddy soils in the Qingshitang reservoir region in Guilin, China

LIANG Yan-peng^{1,2,3}, FU Xin¹, ZENG Hong-hu^{1,2,3*}, QIN Li-tang^{1,2,3}, MO Ling-yun^{2,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to understand the residues and release characteristics of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments and soils in the Qingshitang reservoir region, the concentrations of OCPs in the sediments of reservoir, pond, river and paddy soils are determined by a gas chromatography–electron capture detector (GC-ECD). Under static and suspended conditions, the release patterns of OCPs in sediments and paddy soils are investigated using an indoor simulation device. The results show that the residues of OCPs in the sediments of reservoir, pond, river and paddy soils are 81.55, 88.60, 68.96 ng·g⁻¹ and 92.62 ng·g⁻¹ (dry weight), respectively. Among all the OCPs, the concentrations of DDTs and HCHs are found to be at higher levels, being 23.26~39.89 ng·g⁻¹ and 12.22~17.20 ng·g⁻¹, respectively. When the overlying

收稿日期: 2018-10-26 录用日期: 2019-02-22

作者简介: 梁延鹏(1980—), 男, 广西玉林人, 博士研究生, 高级实验师, 从事有机污染控制研究。E-mail: ypliand1980@163.com

*通信作者: 曾鸿鹄 E-mail: zenghonghu@glut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578171, 51868012); 桂林市科学研究与技术开发项目(2016012505); 广西科技计划项目(桂科AD18126018)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51578171, 51868012); The Scientific Research and Technological Development Foundation of Guilin (2016012505); Guangxi Science and Technology Planning Project (GUIKE AD18126018)

ing water is ultrapure water, the OCPs initially release quickly and then slowly in the static group and suspended group. The concentration of OCPs in the suspended group is found to be significantly higher than that in the static group. The release of HCHs and β -endosulfan is the highest. The physical and chemical properties of OCPs, substrate compositions and external disturbance results in significant differences in the detection rate and concentration of OCPs in the overlying water. The release rate of OCPs from paddy soils to overlying water is the highest, while the river sediments show the lowest release rate. Sodium dodecyl sulfate (SDS) can help OCPs in the substrate release into the overlying water quickly, especially for the DDTs. Under static and suspended conditions, the concentrations of OCPs in the overlying water increase by 134.44% and 118.41%, respectively. Therefore, both external disturbance and sodium dodecyl sulfate can promote the release of OCPs from the substrate to overlying water.

Keywords: organochlorine pesticide; sediment; paddy soil; release; Qingshitian reservoir

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 是环境中被公认的最具毒性的一类持久性有机污染物和疏水性有机污染物 (Hydrophobic Organic Contaminants, HOCs)。自 20 世纪 70 年代起, 世界各国陆续禁止 OCPs 的生产和使用, 但由于其在环境中的施用量大且抗降解性强, 目前仍可在各种环境介质和动植物中检出^[1-4]。因具有低水溶解性和强疏水性, OCPs 易吸附在悬浮颗粒物上, 并最终积蓄在沉积物和土壤中^[5], 但在适当水力条件下, 其中的 OCPs 将会重新释放到上覆水, 造成二次污染^[6]。沉积物和土壤中有有机污染物发生再悬浮过程的环境效应已成为人们关注的焦点^[7-9]。龚香宜等^[6]研究了悬浮状态下洪湖表层沉积物中 OCPs 的释放动力学过程, 葛冬梅等^[10]探讨了悬浮持续时间对沉积物中 OCPs 释放的影响, 丁辉等^[11]利用振荡器研究了海河干流底泥中六氯苯的释放规律; 但相关研究多集中于单一底物和单一有机化合物^[6, 12], 而对实际环境中存在的多种有机化合物在不同类型底物中释放特征的研究较少。

青狮潭水库是桂林市重要的饮用水水源地之一^[13], 库区主要经济农作物为水稻, 20 世纪 60—80 年代农业生产中大规模使用 OCPs^[14], 沉积物和土壤是其主要的归宿。船只往来、网箱养鱼、农田翻耕以及河流冲刷等都极易对底物造成扰动, 使 OCPs 向上覆水释放; 此外库区居民排入的生活污水中含有大量的表面活性剂^[15], 可能会对 OCPs 产生增溶作用; 但相关的研究还鲜有报道。因此, 本研究首先调查了青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中 OCPs 残留水平, 继而探讨在静置、扰动和表面活性剂汇入等情形下 4 种底物中残留的 OCPs 向上覆水释放的规律, 以期为认识 HOCs 在实际环境中的迁移转化规律、生态风险评价和修复技术提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

20 种 OCPs (艾氏剂、 α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH、cis-氯丹、trans-氯丹、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、狄氏剂、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、七氯、环氧七氯、甲氧滴滴涕) 的混合标准溶液购自美国 Restek 公司, 浓度为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。十二烷基硫酸钠 (SDS) 为超级纯 ($\geq 99.0\%$), 购自阿拉丁试剂有限公司。实验所用甲醇、二氯甲烷和乙酸乙酯为色谱纯, 购自天津光复精细化工研究所。硝酸为优级纯, 购自国药集团。

仪器: Clarus 600 气相色谱-质谱联用仪 (配 ECD 检测器, 美国 Perkinelmer 公司); AQUA Trace ASPE 799 固相萃取仪 (日本岛津公司); 双频超声波清洗器 (宁波新芝生物科技股份有限公司); Multi N/C 3100 TOC 分析仪 (德国 Analytik Jena 公司); GSL-2000 激光颗粒分布测量仪 (辽宁仪表研究所有限责任公司); 24 位氮吹仪 (美国 Agilent Technologies 公司)。

1.2 样品采集

2016 年 10 月用柱状沉积物采样器和铁铲分别在青狮潭水库 (P2) 及其周边池塘 (P4)、河流 (P1) 和稻田 (P3) 采集沉积物和稻田土壤样品 (图 1)。采样点经纬度分别为: P1, $110^{\circ}10'02.47''\text{E}$, $25^{\circ}31'33.33''\text{N}$; P2, $110^{\circ}10'01.85''\text{E}$, $25^{\circ}28'50.52''\text{N}$; P3, $110^{\circ}10'23.33''\text{E}$, $25^{\circ}28'26.36''\text{N}$; P4, $110^{\circ}10'29.68''\text{E}$, $25^{\circ}28'13.59''\text{N}$ 。水库采样点位于水库中心, 其他采样点沿水库周边分布, 穿越人口聚居区、农耕区和人迹罕至的地区, 代表了青狮潭库区的整体情况。样品的采样深度为 10~20 cm, 采样量约 150 kg, 样品用聚乙烯袋密封后立即送回实验室, 置于避光通风处晾干。自然风干的样品去除植物根系及碎石等, 研磨过 20 目铜筛, 用于沉积物和稻田土壤中 OCPs 释放实验。取适



图1 沉积物/稻田土壤采样位置图

Figure 1 Map of the sampling site in Qingshitian region

量过20目筛的样品继续研磨过100目筛,用于OCPs、pH、有机质(Soil Organic Matter, SOM)、溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)测试分析。

1.3 分析方法和质量控制

1.3.1 常规理化指标分析方法

沉积物和稻田土壤中SOM含量采用光度法^[16]测定。DOM测定的前处理参考Bolan等^[17]的方法,运用TOC分析仪测定溶解性有机碳浓度。采用激光粒度仪法(SY/T 5434—2009)分析沉积物和稻田土壤质地。以水为浸提剂,采用电位法测定沉积物和稻田土壤pH值(NY/T 1377—2007)。青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤的pH值、SOM含量、DOM含量和粒径分布见表1。

1.3.2 样品中OCPs提取与纯化

水样参考吴海兵等^[18]方法进行固相萃取制样,具体过程如下:(1)活化:依次用10 mL乙酸乙酯/二氯甲烷(V:V=1:1)混合溶液、10 mL甲醇和10 mL超纯水活化C₁₈柱;(2)上样:以10 mL·min⁻¹流速将1 L水样均匀连续通过C₁₈柱,上样结束后用10 mL超纯水淋洗小柱,氮气加压干燥C₁₈柱40 min;(3)洗脱:用6 mL乙酸乙酯/二氯甲烷(V:V=1:1)混合液分两次洗脱目标组分。收集洗脱液,高纯氮气吹至近干,正己烷定容至1 mL,供气相色谱法(GC-ECD)测定。沉积物和土壤参

考Liang等^[19]方法进行前处理,主要过程为:(1)目标物的提取:以超声波提取法提取沉积物和稻田土壤中OCPs;(2)净化和浓缩:提取液按上述水样的固相萃取方法进行制样,萃取柱为Florisil固相萃取小柱。

1.3.3 OCPs检测与质控方法

采用配备ECD检测器和Elite-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)的气相色谱仪(Clarus 600)检测样品。色谱条件为:进样口温度280℃,ECD检测器温度320℃,载气为高纯氮气,载气流速为0.6 mL·min⁻¹,不分流进样1 μL。柱箱升温程序:起始温度80℃,以8℃·min⁻¹升温至210℃,保持2 min,以1℃·min⁻¹升温至230℃,保持5 min,以20℃·min⁻¹升温至280℃,保持2 min。先采用气相色谱-质谱(GC-MS)对混合OCPs标准溶液中20种OCPs进行定性分析,确定各组分出峰顺序,再采用7点校正曲线外标法定量处理色谱数据(在0~100 μg·L⁻¹线性范围内,R²>0.99);图2为15种OCPs标准物质的GC-ECD色谱图。为确保分析结果准确可靠,进行了方法空白、空白加标对照实验,且空白中未检出OCPs。水样空白加标回收率为73.2%~117.2%(添加浓度分别为10、30、60 ng·L⁻¹),相对标准偏差为1.19%~15.40%,方法检出限为0.02~2.03 ng·L⁻¹。沉积物/稻田土壤加标回收率为75.6%~110.4%(添加浓度分别为5、20、40 ng·g⁻¹),相对标准偏差小于17.08%,方法检出限为0.04~0.56 ng·g⁻¹。

1.4 沉积物/稻田土壤中OCPs释放实验设计

将过20目筛的青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤各10 kg,平铺到17.5 L的PVC桶中,并设置无底物的空白对照组。上覆水设置超纯水和含SDS超纯水(100 mg·L⁻¹)两种条件,上覆水量为10 L;运行条件设置静置和间歇扰动(搅动速度为60 r·min⁻¹,每间隔12 h搅动20 min)两种情形。加水后,依次在第1、2、4、7、11、16、22、29、40 d运用虹吸法从水桶中吸取水样500 mL,每次取样后再向水桶中添加同样体积的超纯水(含SDS超纯水)调

表1 青狮潭库区沉积物和稻田土壤主要理化参数

Table 1 Basic physical and chemical properties of sediments and paddy soil from Qingshitian region

底物 Substrate	pH	SOM/ mg·g ⁻¹	DOM/ mg·g ⁻¹	粒径分布 Size distribution/%		
				黏粒 Clay(<2 μm)	粉粒 Particle(2~20 μm)	砂粒 Sand(20~2000 μm)
水库沉积物	6.31	31.46	0.38	6.47	8.12	85.41
池塘沉积物	6.22	34.53	0.33	6.99	10.08	82.93
河流沉积物	6.45	12.77	0.21	2.87	2.50	94.63
稻田土壤	6.44	34.28	0.47	9.62	15.39	74.99

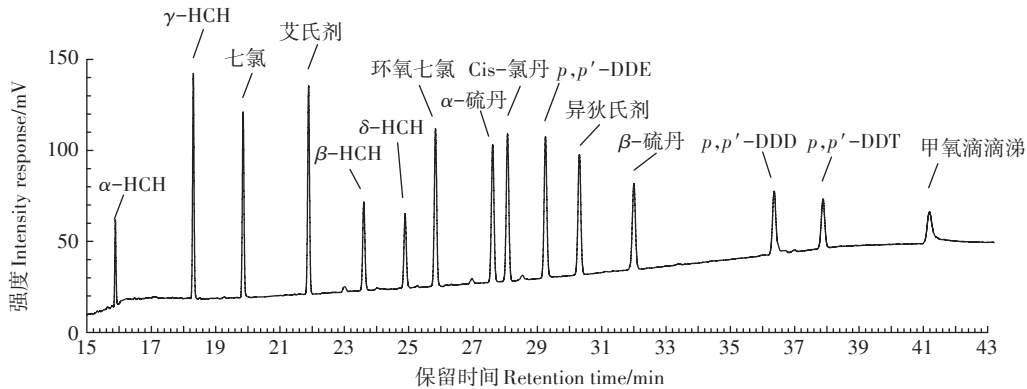


图2 15种OCPs标准物质的GC-ECD色谱图(60 μg·L⁻¹)
Figure 2 Chromatogram of 15 OCPs by GC-ECD(60 μg·L⁻¹)

回至原水位。所取水样经固相萃取处理后采用GC-ECD定量分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积物/稻田土壤中OCPs残留水平

青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中有机氯农药(OCPs)的含量(干质量)见表2。在沉积物和稻田土壤中检出的15种OCPs中β-HCH含量较高,在水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中分别达到24.97、29.56、17.75、36.59 ng·g⁻¹。HCHs和DDTs是残留量较高的两类OCPs,在水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中残留量分别达到31.67、37.98、23.26、39.89 ng·g⁻¹和15.16、13.24、12.22、17.20 ng·g⁻¹,占总OCPs的比例分别为38.84%、42.87%、33.73%、43.07%和18.59%、14.94%、17.72%、18.57%。

将本研究区域沉积物和稻田土壤HCH和DDT残留情况与国内其他地区对比,如白洋淀湿地沉积物(HCHs, 0.99~3.00 ng·g⁻¹; DDTs, 0.71~2.52 ng·g⁻¹)^[1]、扎龙湿地沉积物(HCHs, ND~4.69 ng·g⁻¹; DDTs, ND~10.83 ng·g⁻¹)^[20]、洞庭湖沉积物(HCHs, 0.21~9.59 ng·g⁻¹; DDTs, ND~10.15 ng·g⁻¹)^[21]和珠江三角洲土壤(HCHs, 1.83~16.60 ng·g⁻¹; DDTs, 2.62~11.80 ng·g⁻¹)^[22],发现本研究区域沉积物和稻田土壤中OCPs残留水平较高。有研究表明,底物中OCPs含量对其在固相与液相间的迁移转化具有显著影响,其含量越高越容易向水体释放,对环境造成二次污染的几率也越大^[10]。因此,本文对沉积物和稻田土壤中OCPs向上覆水释放规律进行了研究。

2.2 沉积物/稻田土壤中OCPs的释放特征

在上覆水为超纯水的实验中,15种OCPs在上覆

表2 青狮潭库区沉积物/稻田土壤中OCPs的残留量(ng·g⁻¹)
Table 2 OCPs residues in sediments and paddy soils from Qingshitian reservoir(ng·g⁻¹)

化合物 Compound	水库沉积物 Reservoir sediments	池塘沉积物 Pond sediments	河流沉积物 River sediments	稻田土壤 Paddy soil
α-HCH	0.75	0.76	1.22	1.64
β-HCH	24.97	29.56	17.75	36.59
γ-HCH	2.13	5.93	2.11	1.66
δ-HCH	3.82	1.73	2.18	<0.05*
p,p'-DDE	<0.28*	5.12	6.36	8.72
p,p'-DDD	8.98	3.36	2.61	2.31
p,p'-DDT	6.18	4.76	3.25	6.17
七氯	5.05	4.72	7.24	<0.05*
环氧七氯	11.19	5.49	3.69	5.54
艾氏剂	<0.16*	5.13	0.63	2.68
Cis-氯丹	0.73	6.39	7.61	5.12
α-硫丹	<0.13*	0.51	1.49	0.89
β-硫丹	13.28	11.53	9.19	15.83
异狄氏剂	0.86	1.07	<0.04*	1.06
甲氧滴滴涕	3.61	2.54	3.63	4.41
ΣHCHs	31.67	37.98	23.26	39.89
ΣDDTs	15.16	13.24	12.22	17.20
ΣOCPs	81.55	88.60	68.96	92.62

注: *代表物质的方法检出限; ΣHCHs=(α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH); ΣDDTs=(p,p'-DDT+p,p'-DDD+p,p'-DDE)。
Note: * represent the values below the detection limit were set at the detection limit; ΣHCHs represent the concentration of α-HCH, β-HCH, γ-HCH, and δ-HCH; ΣDDTs represent the concentration of p,p'-DDT, p,p'-DDD, and p,p'-DDE.

水中以不同的程度被检出。静置组与扰动组上覆水中α-HCH、β-HCH、γ-HCH和β-硫丹的检出率较高,达到88.89%以上; DDTs的检出率相对较低, p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT在静置组和扰动组上覆水中的检出率分别为ND、5.56%、22.22%和16.67%、

8.33%、58.33%。其他 OCPs 在静置组和扰动组上覆水中的检出率分别在 11.11%~30.56% 和 16.67%~63.89%。与其他 OCPs 相比, HCHs 因具有较低的辛醇-水分配系数^[23]而更容易从底物中逸出, 因此在上覆水中的检出率较高。在第 40 d 时, 静置组与扰动组上覆水中 HCHs 占总 OCPs 的比例分别达到了 55.16%~74.31% 和 54.08%~72.31%。 β -硫丹在 25 °C 水中的溶解度较高, 达到 $36.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 约是 p, p' -DDT 的 250 倍、 p, p' -DDE 的 150 倍^[24], 上覆水中 β -硫丹的检出率明显高于 p, p' -DDT 和 p, p' -DDE。这与龚香宜等^[6]对洪湖沉积物中疏水性有机污染物释放研究的结果一致, 即水溶性高的污染物更容易向上覆水迁移, 生物利用率较高, 对水生环境的危害更大。DDTs 在上覆水中检出浓度低或未检出, 其原因可能是 DDTs 具有较低的水溶性和较高的辛醇-水分配系数, 能更稳固地吸附在沉积物和土壤中。

上覆水为超纯水时, 静置组与扰动组上覆水中总 OCPs 浓度随时间的变化如图 3 所示。从图中可以看出, 静置组与扰动组上覆水中总 OCPs 浓度在加入超纯水后均有一个快速增加的过程, 表明巨大的浓度梯

度使底物微孔外 OCPs 迅速向上覆水体扩散, 这与其他疏水性有机污染物释放特征一致^[7,11]。在底物相同的情况下, 扰动组上覆水 OCPs 浓度达到稳定的时间均低于静置组, 表明扰动可促进 OCPs 在底物与上覆水中达到吸附与解吸附的平衡; 扰动组上覆水中 OCPs 浓度明显高于静置组, 说明扰动对底物中污染物向上覆水释放具有明显的促进作用。实验进行至第 40 d, 静置条件下池塘沉积物和稻田土壤上覆水中总 OCPs 浓度依然在缓慢上升。这可能与池塘沉积物和稻田土壤中黏粒和粉粒所占比重较大且有机质含量较高(表 1)有关。相关研究表明, 农药在土壤中的迁移性与土壤中黏粒含量有关, 在黏粒含量高的土壤中, 农药的迁移速率慢^[25], 其原因可能是底物中孔隙被小粒径的黏粒和粉粒填充, 使其更为密实, 孔隙水流速下降, 导致底物中 OCPs 向上覆水释放更缓慢。在静置和扰动两种情形下 4 种底物上覆水中总 OCPs 浓度达到稳定时均呈现出稻田土壤>池塘沉积物>水库沉积物>河流沉积物, 这与自身的 OCPs 残留量正相关(表 2), 而且在扰动情形下, 这种释放差异和规律更加明显。

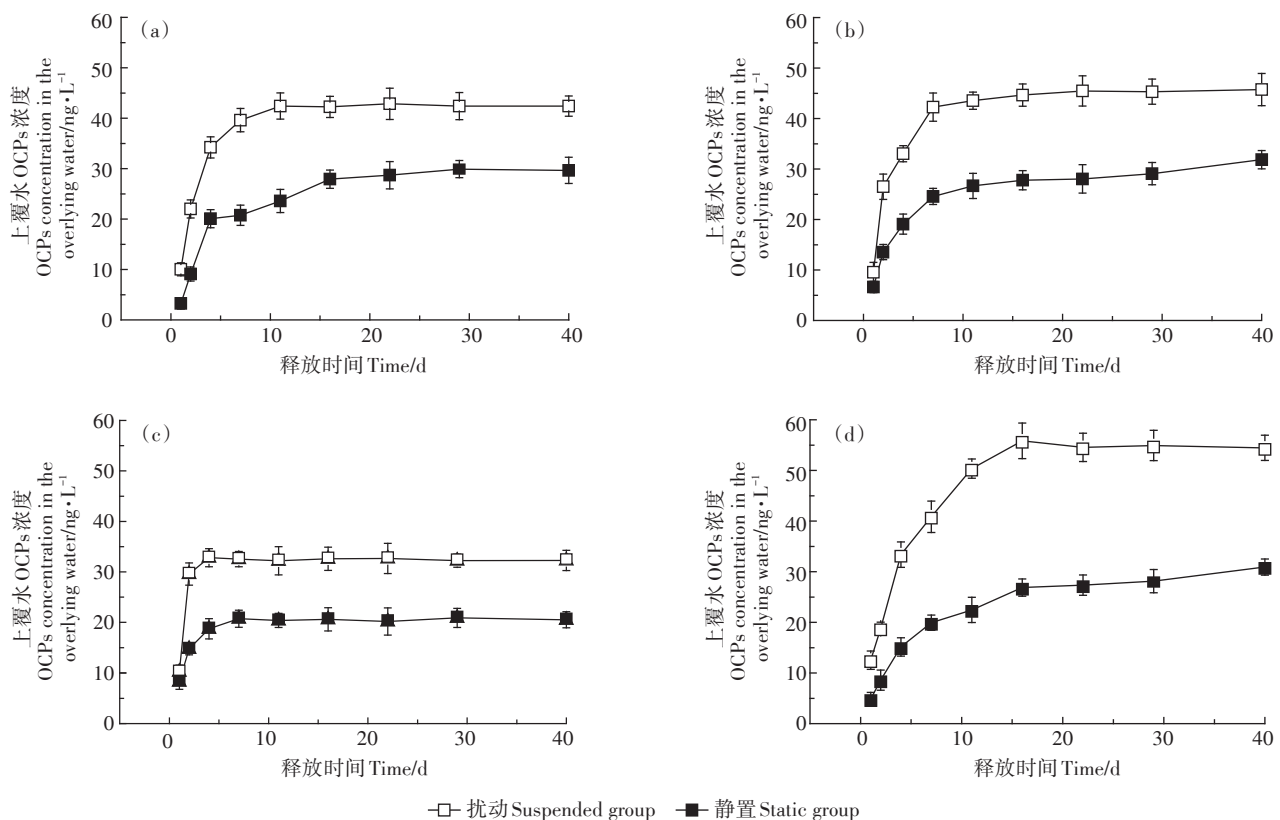


图3 水库沉积物(a)、池塘沉积物(b)、河流沉积物(c)和稻田土壤(d)中 OCPs 向上覆水(超纯水)释放的特征

Figure 3 The release pattern of OCPs in reservoir sediments(a), pond sediments(b), river sediments(c) and paddy soil(d) into the overlying water

在上覆水为超纯水的实验中,HCHs和 β -硫丹是释放量最高的两种OCPs,静置和扰动情形下4种不同底物中HCHs和 β -硫丹向上覆水释放的特征分别见图4和图5。

由图4可知,在静置条件下青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中HCHs向上覆水释放表现为第1~4 d释放速度较快,随后缓缓减慢,除水库沉积物外其他上覆水中HCHs浓度到第22 d已基本趋于平衡。到第40 d时,上覆水中HCHs浓度表现出水库沉积物>池塘沉积物>稻田土壤>河流沉积物。水库沉积物和河流沉积物中 β -硫丹向上覆水释放的初始速度较快,在第5 d左右已达到平衡,池塘沉积物和稻田土壤中 β -硫丹向上覆水释放更为持久,在第16 d左右达到平衡,不同底物中 β -硫丹的释放表现出明显的差异,这可能与底物理化性质有关^[26]。到第40 d时,上覆水中 β -硫丹浓度表现出稻田

土壤>池塘沉积物>水库沉积物≈河流沉积物。

如图5所示,相比静置组,扰动组底物中HCHs向上覆水释放的速度更快,但其波动性也更大,河流沉积物表现出较低的释放能力,而稻田土壤表现出较高的释放能力,其整体释放量高于静置组。 β -硫丹在扰动情形下释放速率加快,但扰动对其释放量的影响较小。

综上所述,外界扰动提高了底物中OCPs的释放速率,但对不同种类OCPs的释放量影响不同,这可能与自身理化性质有关。

2.3 表面活性剂对沉积物/稻田土壤中OCPs释放的影响

上覆水为含 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的SDS超纯水时,静置组与扰动组上覆水中OCPs浓度随时间的变化如图6所示。从图中看出,加入含有SDS的超纯水后,各装置上覆水中OCPs浓度迅速升高。扰动情况下,水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤上覆水中OCPs浓度在第2 d达到最大值,随后慢慢降低,最后

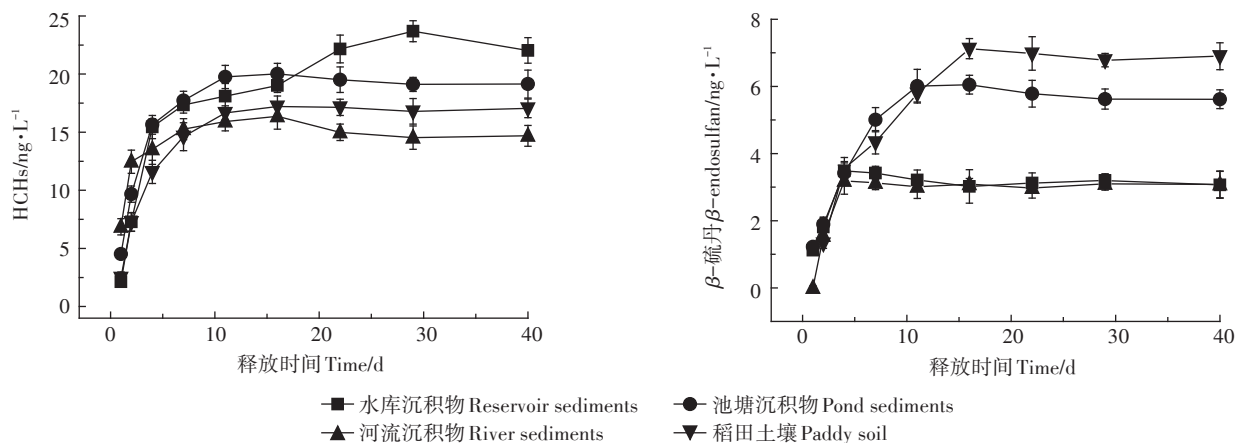


图4 静置条件下4种不同底物中HCHs和 β -硫丹向上覆水释放的特征

Figure 4 The release pattern of HCHs and β -endosulfan in 4 different substrates under static condition

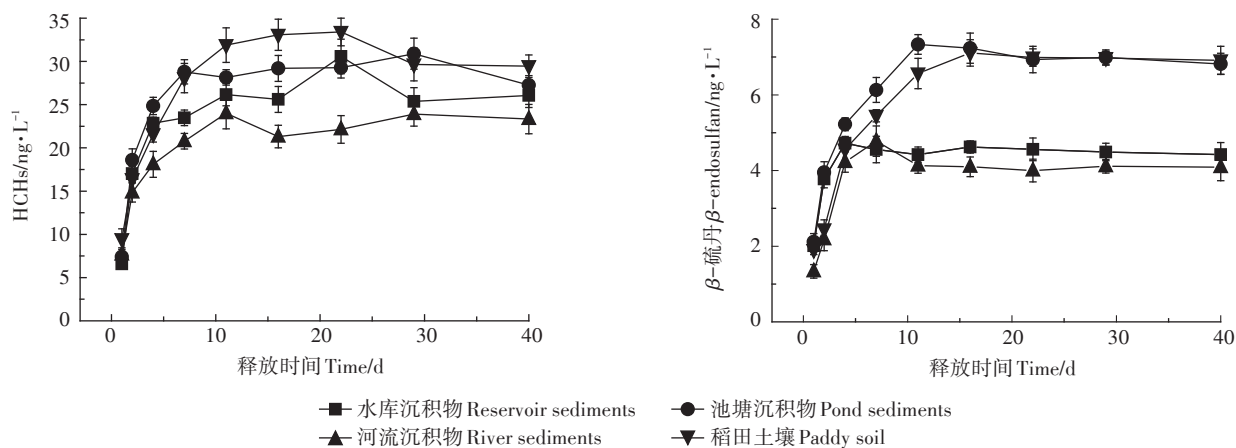


图5 扰动条件下4种不同底物中HCHs和 β -硫丹向上覆水释放的特征

Figure 5 The release pattern of HCHs and β -endosulfan in 4 different substrates under suspended condition

趋于平稳,上覆水中 OCPs 最高浓度分别为 115.46、120.12、75.65 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 152.65 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比上覆水为超纯水的实验,其浓度提升幅度达到 172.32%、162.66%、134.44% 和 180.32%。在静置情况下,水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤上覆水中 OCPs 浓度分别于第 16、7、4、11 d 达到最大值,分别为 65.21、66.03、44.81 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 78.28 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比上覆水为超纯水的实验,其浓度提升幅度分别达到 119.92%、107.31%、118.41% 和 145.64%。表明无论在静置还是扰动情况下,SDS 对沉积物和稻田土壤中残留的 OCPs 都具有明显的增溶作用。田齐东等^[27]对表面活性剂修复 OCPs 污染场地土壤的研究也表明,SDS 对土壤中氯丹、灭蚁灵、七氯、硫丹具有增溶洗脱效应。同时,扰动促进了沉积物和稻田土壤与 SDS 充分接触,使扰动组上覆水中 OCPs 浓度明显高于静置组。随着实验的进行,扰动组上覆水中 OCPs 浓度出现缓慢下降的现象(图 6),这可能是溶出的 OCPs 再次分配进入沉积物和稻田土壤所造成。

加入 SDS 的上覆水中 DDTs 类 OCPs 检出率明显提高,其中 p,p' -DDT 检出率由 22.22% 提升到

96.88%。图 7 呈现了 p,p' -DDT 向含有 SDS 的上覆水释放的特征,可以看出在静置情形下 p,p' -DDT 向上覆水释放平缓,扰动促进了其向上覆水迁移,河流沉积物上覆水中 p,p' -DDT 浓度相对较低,稻田土壤和水库沉积物上覆水中 p,p' -DDT 浓度相对较高。

3 结论

(1) 青狮潭库区水库沉积物、池塘沉积物、河流沉积物和稻田土壤中总 OCPs 浓度分别为 81.55、88.60、68.96 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 92.62 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干质量)。HCHs 和 DDTs 是沉积物和稻田土壤中 OCPs 残留的主要成分。与国内其他地区相比,本研究区域沉积物和稻田土壤中 OCPs 残留水平较高,应受到足够重视。

(2) 15 种 OCPs 在各实验上覆水中的检出率和检出浓度存在明显差异,其中水溶性相对较高、辛醇-水分配系数相对较低的 OCPs 和黏粒与有机质含量较低的底物中 OCPs 更易从底物中释放至上覆水,同时外界扰动将会导致底物中 OCPs 向上覆水大量释放。

(3) 十二烷基硫酸钠(SDS)对沉积物和稻田土壤中残留的 OCPs 具有明显的增溶作用,尤其促进了

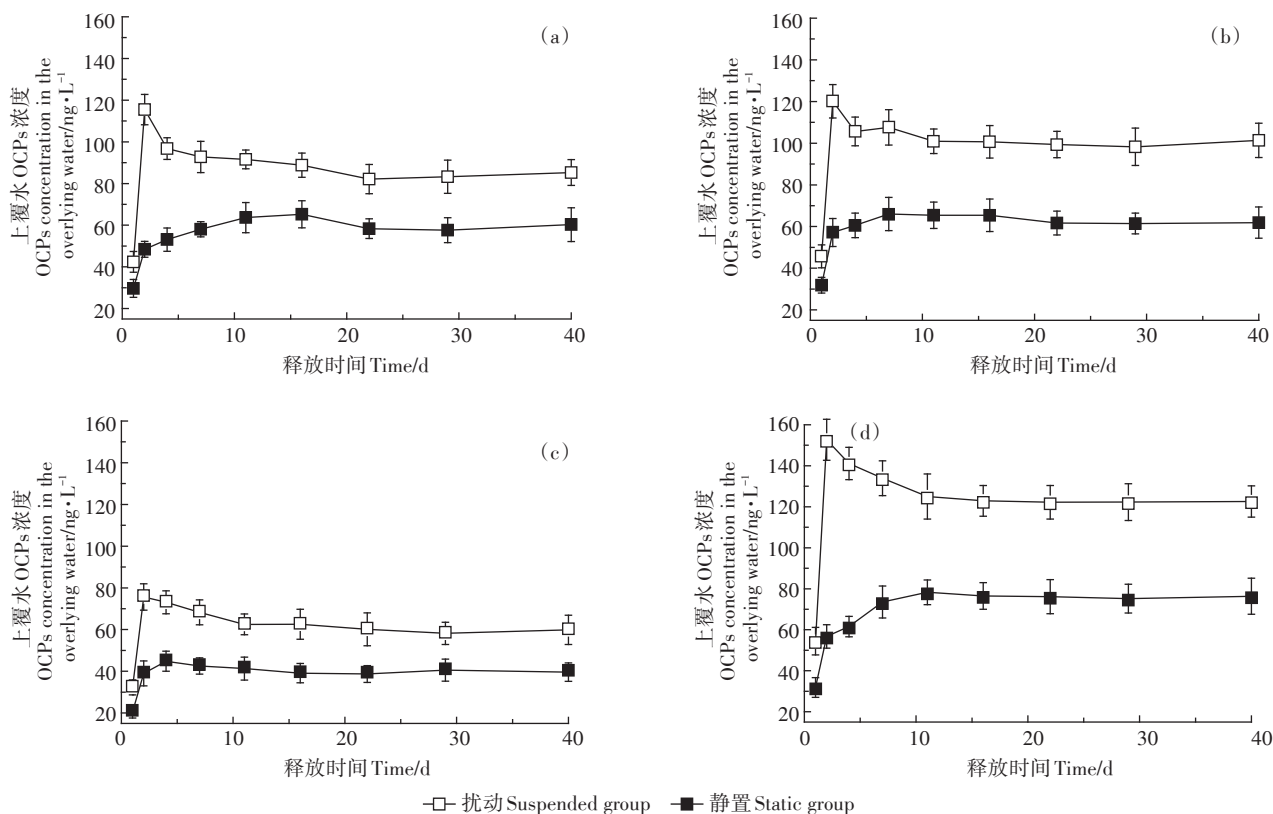


图 6 水库沉积物(a)、池塘沉积物(b)、河流沉积物(c)和稻田土壤(d)中 OCPs 向含有 SDS 的上覆水释放的特征

Figure 6 The release pattern of OCPs in reservoir sediments(a), pond sediments(b), river sediments(c) and paddy soil(d) into the overlying water containing SDS

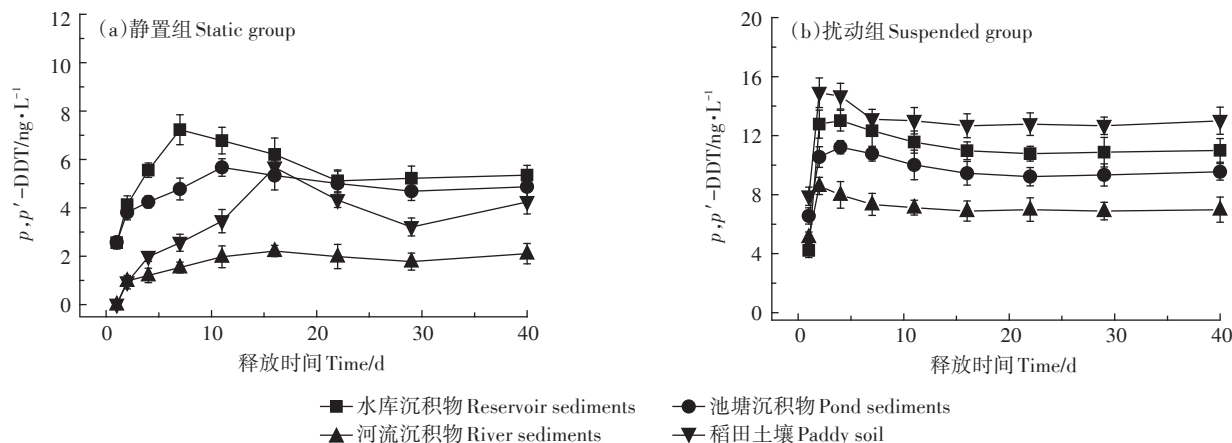


图7 4种不同底物中 p,p' -DDT向含有SDS水溶液释放的特征

Figure 7 The release pattern of p,p' -DDT in 4 different substrates into the overlying water containing SDS

DDTs类OCPs的溶出。青狮潭库区居民随意排放生活污水中所含的表面活性剂,可能引起库区沉积物和稻田土壤中OCPs大规模释放。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hu Y, Yuan L X, Qi S H, et al. Contamination of organochlorine pesticides in water and sediments from a waterbird-inhabited lake, east central China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(15):9376-9384.
- [3] 亓学奎, 马召辉, 王英, 等. 太湖沉积物柱状样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. *环境化学*, 2015, 34(5):918-924.
QI Xue-kui, MA Zhao-hui, WANG Ying, et al. Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediment core of Taihu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(5):918-924.
- [4] Maldonado A R, Mora M A, Sericano J L. Seasonal differences in contaminant accumulation in neotropical migrant and resident songbirds[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 72(1):39-49.
- [5] Liu J, Qi S H, Yao J, et al. Contamination characteristics of organochlorine pesticides in multimatrix sampling of the Hanjiang River basin, southeast China[J]. *Chemosphere*, 2016, 163:35-43.
- [6] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 洪湖沉积物中有机氯农药的释放动力学模拟[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(11):1352-1354.
GONG Xiang-yi, QI Shi-hua, LÜ Chun-ling, et al. Simulation of organochlorine pesticides release kinetics from sediments of Honghu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(11):1352-1354.
- [7] 孙红文, 张闻. 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(1):231-241.
SUN Hong-wen, ZHANG Wen. Existing state of hydrophobic organic compounds in soils and sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1):231-241.
- [8] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. *Environment International*, 2004, 30(7):973-980.
- [9] Pandit G G, Sahu S K, Sharma S, et al. Distribution and fate of persistent organochlorine pesticides in coastal marine environment of Mumbai[J]. *Environment International*, 2006, 32(2):240-243.
- [10] 葛冬梅, 韩宝平, 郑曦. 静态条件下持续时间对底泥中有机氯农药释放的影响[J]. *四川环境*, 2010, 29(6):33-36.
GE Dong-mei, HAN Bao-ping, ZHENG Xi. Effect of sediment suspension duration on release of organochlorine pesticides at static state[J]. *Sichuan Environment*, 2010, 29(6):33-36.
- [11] 丁辉, 王胜强, 孙津生, 等. 海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律[J]. *环境科学*, 2006, 27(3):533-537.
DING Hui, WANG Sheng-qiang, SUN Jin-sheng, et al. HCB residue and desorption kinetics of HCB in sediments from Haihe River main branch[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(3):533-537.
- [12] 杨志群, 姚焕炬, 任婷, 等. p,p' -DDT在黄河兰州段沉积物上的吸附/解吸特性及影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(1):174-179.
YANG Zhi-qun, YAO Huan-ju, REN Ting, et al. Characteristics and effect factors for the sorption and desorption of p,p' -DDT on sediment of the Yellow River in Lanzhou[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):174-179.
- [13] Li R N, Chen Q W, Tonina D, et al. Effects of upstream reservoir regulation on the hydrological regime and fish habitats of the Lijiang River, China[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 76:75-83.
- [14] 王英辉, 薛瑞, 李杰, 等. 漓江桂林市市区段表层沉积物有机氯农药分布特征[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8):1361-1365.
WANG Ying-hui, XUE Rui, LI Jie, et al. Distribution characteristic of organochlorine pesticides in surface sediments Lijiang, Guilin City, south China[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8):1361-1365.
- [15] 刘丽萍. 未经处理或仅简单处理生活污水中阴离子表面活性剂浓度测定方法研究[J]. *环境科学导刊*, 2010, 29(1):95-96.

- LIU Li-ping. Study on detection method of anionic surfactant from domestic wastewater by simple treatment or without treatment[J]. *Environmental Science Survey*, 2010, 29(1):95-96.
- [16] 杨贵明. 土壤有机质的光度法测定[J]. 土壤肥料, 1987(1):43-44.
- YANG Gui-ming. Spectrophotometric determination of organic matter in soil[J]. *Soils and Fertilizers*, 1987(1):43-44.
- [17] Bolan N S, Baskaran S, Thiagarajan S. An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1996, 27(13):2723-2737.
- [18] 吴海兵, 曾鸿鹄, 梁延鹏, 等. 一体化固相萃取:GC/ECD测定水中有机氯农药[J]. 工业安全与环保, 2014, 40(12):4-7.
- WU Hai-bing, ZENG Hong-hu, LIANG Yan-peng, et al. Determination of organochlorine pesticides in water using integrated solid phase extraction coupled with GC-ECD[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2014, 40(12):4-7.
- [19] Liang Y P, Chen G N, Zeng H H, et al. Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticide residues in surface sediments collected at the Qingshitan reservoir[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2016, 98(5/6):658-668.
- [20] 黎冰, 解启来, 廖天, 等. 扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2):347-353.
- LI Bing, XIE Qi-lai, LIAO Tian, et al. Contamination characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticide in surface sediments from Zhalong wetland, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(2):347-353.
- [21] Qian Y, Zheng M H, Zhang B, et al. Determination and assessment of HCHs and DDTs residues in sediments from lake Dongting, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1/2/3):157-167.
- [22] 迭庆杞, 聂志强, 黄启飞, 等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2):298-304.
- DIE Qing-qi, NIE Zhi-qiang, HUANG Qi-fei, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils of Pearl River delta, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(2):298-304.
- [23] Xiao H, Li N Q, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49(2):173-185.
- [24] Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(3):742-768.
- [25] 耿晓彬, 李政一, 李倩, 等. 农药在两相界面迁移转化的研究进展[J]. 河南化工, 2007, 24(1):1-4.
- GENG Xiao-bin, LI Zheng-yi, LI Qian, et al. Research progress on the migration and transformation of pesticide at two-phase interface[J]. *Henan Chemical Industry*, 2007, 24(1):1-4.
- [26] Cornelissen G, Van Noort P C M, Parsons J R, et al. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(2):454-460.
- [27] 田齐东, 王国庆, 赵欣, 等. 3种表面活性剂对有机氯农药污染场地土壤的增效洗脱修复效应[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(2):196-202.
- TIAN Qi-dong, WANG Guo-qing, ZHAO Xin, et al. Effects of three surfactants remedying organochlorine polluted soils through enhanced elution[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(2):196-202.