

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素

王建伟¹ 张彩香^{*1} 潘真真² 廖小平¹ 刘媛¹ 吕幽¹ 汤蜜¹

(1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 400047)

【摘要】为了研究江汉平原土壤中有机磷农药(OPPs)的分布特征,项目组于2015年9月在地下水监测场所在区域,采集了78个剖面土和7个表层土土样,通过气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)分析OPPs的含量,研究江汉平原土壤中OPPs的分布特征.结果表明,研究区土壤普遍存在OPPs,其中地表土中OPPs的含量范围为89.80~193.85 ng·g⁻¹,平均值为140.05 ng·g⁻¹;剖面土中OPPs的整体含量范围为19.81~138.28 ng·g⁻¹,平均值为40.99 ng·g⁻¹.地表土和剖面土中OPPs主要检出成分均为甲胺磷、氧化乐果、二嗪农和噻硫磷等,并且根据美国土壤农药残留限量标准,研究区土壤中10种OPPs的残留量已对农产品的安全构成威胁.研究区剖面土中 Σ OPPs分布为:水平方向,沿河农田剖面土>沿河非农田剖面土>中部农田剖面土,即:GS1-1>GS4>GS2>GS3;垂直方向,大部分剖面土随着深度的增加整体上呈先减小后增大的趋势;研究区土壤中OPPs的分布受多种因素的影响:农业生产过程中施用OPPs的量、土壤对OPPs的吸附、解吸附作用、地下水的垂直运动、研究区的地形环境、土壤有机质的含量等.

【关键词】有机磷农药;典型土壤环境;江汉平原;分布特征;影响因素

【中图分类号】X53;X833

【文献标识码】A

【文章编号】0250-3301(2017)04-1597-09

有机磷农药(OPPs)由于能够对生物体神经系统乙酰胆碱酶活性产生强烈干扰,自20世纪30年代开始作为一种高效农药杀虫剂迅速发展起来.特别是20世纪80年代有机氯农药被禁用后,OPPs成为目前我国农药市场所占份额最大^[1]、农业活动使用最多最广的一类农药.虽然OPPs在理论上被认为在环境中易降解、对生态效应影响较小、不易生物富集的新生代农药,但使用的OPPs,仅有不到1%达到靶生物,剩余的都残留在生态系统中,其残留物或代谢产物通过食物链在人体中富集,破坏人体的神经系统,损害人体健康,甚至导致畸形和癌变^[2]尤其对处于发育中的儿童影响更为显著^[3],并且OPPs可以转化为某种持久性的有机污染物^[4],甚至在北极等偏远地区都被检测出^[5],对人体和环境造成严重危害.因此,OPPs残留污染引起了广泛关注,越来越多的专家学者开始对水体^[6,7]、土壤^[8,9]及沉积物^[10]中OPPs的分布、迁移转化及室内的转化机制^[11]进行研究.

江汉平原由于其良好的农业生态环境和发展优势,成为长江经济带的经济发展所依仗的农业经济基础之一,但密集的农业活动以及近些年高速的工业发展,导致在该地区出现了诸多污染问题.为了更加全面深入研究该区域的污染情况及枯水、丰水期交替导致的Redox环境下污染物的迁移转化状况,项目组于2012年3~6月在江汉平原腹地——仙桃市沙湖原种场建立地下水监测场,并展开了一系列研究,如砷污染^[11~14]、有机氯农药^[15,16]、抗生素^[17,18]、有机质^[19]及塑化剂^[20]等,但是对江汉平原OPPs污染研究还较少.

收稿日期:2016-09-26;修订日期:2016-10-26

基金项目:国家自然科学基金项目(41372255)

作者简介:王建伟(1989~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail:505273619@qq.com

***通信作者,** E-mail:caixiangzhang@yahoo.com

本文以地下水监测场所在的沙湖原种场为重点研究区,对该区域土壤介质(地表土和剖面土)中 OPPs 的含量、分布特征及影响因素进行系统研究,以期为进一步研究该区域关于 OPPs 的科学问题打下基础。

1 研究区概况与采样点布设

1.1 研究区概况

位于江汉平原腹地的仙桃市沙湖原种场位于江汉平原东部,汉江下游南岸,是典型的农业-河流生态系统。其中东荆河、奎阁河、通顺河、屢丰河是该区域内主要的地表水系,亦是控制本区域地下水补给、径流和排泄的重要因素,总体地势是西南高、东北低。研究区内地下水位随季节变化明显,主要受地表河流、大气降水及灌溉用水的影响,总体上,丰水期和枯水期交替过程中,地表水和地下水交互频繁^[21, 22],并且该地区农田系统毗邻的河流汇集区,水生态环境容易通过雨水径流和灌溉回流等途径受到污染^[23]。农业活动、水体富营养化以及河流水文条件对区域环境介质中 OPPs 分布特征影响较为显著^[24, 25]。另外, OPPs 自身亲水性特性也导致其通过土壤孔隙通道随水流迁移到更深层土壤及地下水环境中。

1.2 采样点布设

图 1 为采样点分布,从中可知,采样点均匀分布于江汉平原沙湖原种场地下水监测场所在区域:在研究区通顺河和东荆河之间选取 4 个剖面点(GS1~GS4)和 7 个地表土采样点(SS1~SS7)。其中 GS1 位于通顺河岸边,GS2 和 GS3 位于农田区域内,GS4 位于东荆河河床上;另外,为了研究可能存在的河水补给地下水过程对目标污染物分布特征的影响,在 GS1 点,垂直于河岸由近及远布设 4 个剖面,距离通顺河分别为 6、13、20 和 27m,依次命名为 GS1-1、GS1-2、GS1-3 和 GS1-4。

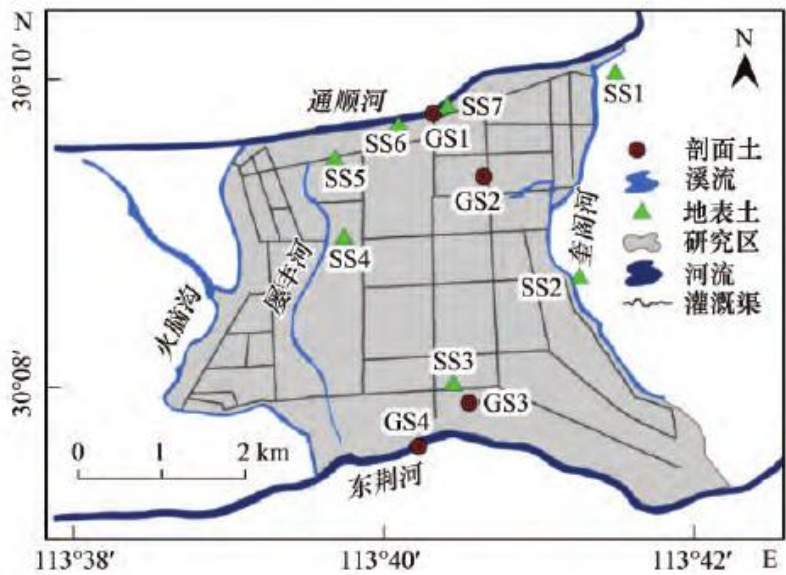


图 1 研究区采样点布设示意

Fig. 1 Location of sampling points in the study area

2 材料与方法

2.1 样品的采集

课题组于 2015 年 9 月在研究区采集 85 个土样, 其中 78 个剖面土样, 7 个地表土样。采样利用洛阳铲, 由于不同采样点地下水位有差异, 因此在采集剖面土样品过程中灵活确定剖面深度, 其中 GS3 深度为 5m, 包含 14 个土样; GS1-1、GS2、GS4 深度为 4m, 每个剖面土包含 12 个土样; GS1-2、GS1-3 深度为 3m, 每个剖面土包含 10 个土样; GS1-4 深度为 2.6m, 包含 8 个土样。采样过程中为了避免交叉污染, 采样前将洛阳铲清理干净并且采样时要先去除浮土, 然后将目标层新鲜土样转移至干净铝盒内, 并依据文献 [26] 中的准则现场对采集样品岩性进行判断, 最后用 Parafilm 封口膜封紧保存后运至实验室 -4℃ 冷冻保存待处理。

2.2 样品预处理与 OPPs 的定量

土样的预处理方法参考美国环保署 (USEPA) 中 method3620C。首先将土样自然风干后, 进行研磨。研磨前去除样品中的石块和植物根系, 研磨后过 100 目分子筛 (0.15mm), 存储于自封袋中。准确称取 10g 样品于滤纸筒内 (由二氯甲烷抽提并晾干的滤纸折成), 加入少量的无水硫酸钠和回收率指示剂五氯硝基苯 (PCNB) 400ng, 包好置于索氏抽提器内, 并加入 120mL 萃取剂 (CH₂Cl₂), 在 45℃ 条件下抽提 24h (保证每小时抽提 1 次)。抽提完成后, 向装萃取液的平底烧瓶中加入一定量的无水硫酸钠去除水分, 再将其连接到旋转蒸发仪上减压浓缩缓慢去除 CH₂Cl₂ 至萃取液体积为 3mL 左右, 转移至干法制备层析柱 (3g 弗罗里硅土和 1g 无水 Na₂SO₄) 中净化, 并用 30mL 洗脱液 (V 乙酸乙酯: V 正己烷=4:1) 分 3 次对层析柱洗脱, 然后将混合液旋蒸、氮吹浓缩至 0.2mL 左右转移至 2mL 棕色细胞瓶中, 加入内标物 (磷酸三苯酯, TPP) 2000ng, 摇匀后冷冻等待测定。OPPs 的定量采用内标法。利用气相质谱 (GC-MS) 确定标准物质的保留时间, 根据保留时间确定内标物 (TPP) 及各种 OPPs 在色谱图中出现的位置, 然后根据样品色谱图中 TPP 及各种 OPPs 的峰面积及相对校正因子确定 OPPs 的含量。

2.3 主要仪器与试剂

主要仪器: 土壤含水率用烘箱干燥法 (105℃) 测定; 土壤 TOC 用总有机碳分析仪 (德国, Elementer) 测定; 土壤 pH 值用甘汞电极 pH 计 (PHS-3C, 上海) 测定。OPPs 的浓缩富集用旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司, Rotavapor R-210)、氮吹仪 (美国 Organomation 公司, EFCG-11155-DA)、索氏抽提器。

土样中 OPPs 的定性用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Agilent6890N/5975MSD, Agilent7683B 自动进样器)。OPPs 定量采用气相色谱-氮磷检测器 (GC-NPD, AgilentHP6890, Agilent7683B 自动进样器) 进行分析 (内标法), 色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱 (30m × 0.32mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮 (N₂ ≥ 99.999%), 点火气体为氢气和空气, 进样口温度为 290℃, 待测样品以不分流的方式进样 1 μL, 载气采用恒流模式 (流速为 5mL · min⁻¹); 检测器温度为 310℃, 升温程序为: 100℃ 保持 5min, 以 5℃ · min⁻¹ 升至 200℃, 然后以 2℃ · min⁻¹ 升至 250℃, 最后以 8℃ · min⁻¹ 升至 310℃, 保持 15min。然后以 0.05V · min⁻¹ 增加卤珠电压直至检测器输出信号 ≥ 20pA, 稳定 12h 以后测样。主要试剂: 11 种有机磷混标 (甲胺磷、敌敌畏、氧化乐果、甲拌磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、水胺硫磷、啶硫磷); 内标物 (磷酸三苯酯, TPP); 回收率指示剂 (五氯硝基苯, PCNB)、弗罗里硅土、无水硫酸钠 (天津市福晨化学试剂厂, 分析纯); 乙酸乙酯 (HPLC 级, CNW); 正己烷 (HPLC 级, Tedia); 二氯甲烷 (HPLC 级, CNW); 异辛烷 (HPLC 级, Tedia); 氮气 (武钢氧气气瓶检验厂, 99.999%)。

2.4 质量保证与质量控制 (QA/QC)

为了保证分析过程的准确性, 在进行液液萃取过程中, 每天处理 10 个样品会随机选 2 个样品做重复和 1 个方法空白, 经分析, 所有的重复试验样品的标准偏差范围为 0.11%~0.33%, 空白样品中均未检测到目标污染物; 每个样品处理前均加入回收率指示剂 (PCNB), 确定 OPPs 的方法回收率范围为 82.1%~91.3%, 平均值为 87.4%。并且每天上样前均用 OPPs 混标 (200 μg · L⁻¹) 对样品进行回收率校正和仪器校正, 回收率范围为 93.5%~98.3%; 配制 5、10、50、200、500、1000 μg · L⁻¹ 混标标准系列 6 点标准曲线, 用内标法进行定量, 线性方程相关系数 r 大于 0.99; 根据信噪比 (S/N) ≥ 3, 确定 11 种 OPPs 的方法检测限范围为 0.10~0.57ng · g⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 研究区土壤基本理化参数

表 1 为研究区土壤样品的基本理化参数。由数据可知研究区土壤 pH 值:地表土 pH 值范围为 5.56~8.14, 平均值为 6.88;剖面土 pH 值范围为 5.97~8.11, 平均值为 6.97。表明研究区土壤处于中性偏弱酸性环境, 并且地表土较剖面土酸性稍强。含水率:地表土含水率范围为 15.34%~30.77%, 平均值为 19.19%;剖面土含水率范围为 14.49%~45.78%, 平均值为 25.93%。表明剖面土的含水率大于表面土, 并且离河岸越近, 其含水率越大。总有机碳(TOC):地表土 TOC 含量范围为 0.43%~2.16%, 平均值为 1.24%;剖面土 TOC 含量范围为 0.21%~3.35%, 平均值为 1.44%。水平方向:由 GS1 的 4 个剖面土可知, 随着离河岸距离增加, 剖面土中 TOC 的含量整体呈先减小后增大趋势。并且位于农田区的 GS2 和 GS3 的 TOC 含量小于位于临河的 GS1-1 和 GS4。垂直方向:剖面土中 TOC 的含量随着深度的增加呈无明显规律性变化。

3.2 研究区土壤中 OPPs 含量及分布

3.2.1 地表土中 OPPs 含量及分布

图 2 为研究区地表土中 OPPs 含量分布。从中可以看出, 地表土中除了甲拌磷没有检测到外, 其它 OPPs 均在土壤中检测到, 表明研究区地表土中普遍含有 OPPs。不同地表土中 Σ OPPs 含量有所差异, 其含量范围为 89.80~193.85 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 140.05 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 Σ OPPs 含量最高的是 SS2、SS4 和 SS7, 分别为 172.29、149.49 和 193.85 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 OPPs 主要检出成分为甲胺磷、氧化乐果、二嗪农和啶硫磷, 其含量范围分别为 33.93~49.87、20.12~59.35 和 25.53~39.51 和 23.12~29.59 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为 37.04、37.09、28.41 和 26.18 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中甲基对硫磷的平均含量为 16.64 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ >12 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据美国土壤农药残留限量标准, 除甲基对硫磷允许最大检出量为 12 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 外, 其他有机磷农药一旦被检出则表明土壤有机磷农药残留已威胁到农产品生产安全^[27]。由此表明:尽管甲胺磷、氧化乐果、二嗪农等 OPPs 在中国逐渐被禁止使用^[15], 但在研究区的农业活动中仍普遍使用, 并且地表土中残留的 OPPs 的量已经威胁到农产品的安全。

表1 土样基本理化参数

Table 1 Basic physical and chemical parameters of soil samples						
土样	pH 值		含水率/%		TOC/%	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
SS1-7	5.56-8.14	6.88	15.34-30.77	19.2	0.43-2.16	1.24
GS1-1	6.13-7.89	6.96	17.88-44.59	31.4	0.21-3.35	1.71
GS1-2	6.37-8.11	7.01	16.96-42.19	29.1	0.62-2.11	1.62
GS1-3	6.65-7.84	6.9	17.01-40.24	27.5	1.21-3.19	1.88
GS1-4	6.69-7.95	7.05	14.49-38.92	20.6	0.74-1.52	1.18
GS2	6.19-8.03	6.99	15.43-33.26	18.9	0.53-1.23	0.90
GS3	5.97-7.98	6.93	16.55-31.19	20.4	0.63-1.76	1.11
GS4	6.57-7.89	6.97	18.49-45.78	33.6	1.17-2.67	1.80

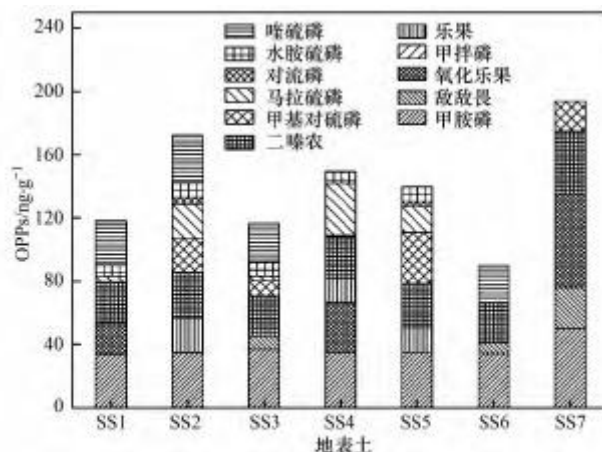


图 2 研究区地表土 OPPs 含量

Fig. 2 Content of OPPs in surface soil of the study area

3. 2. 2 剖面土中 OPPs 含量及分布

表 2 为研究区 7 个剖面土中 OPPs 的含量. 剖面土的整体含量范围为 $19.81 \sim 138.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为 $40.99 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 经过统计分析和归纳总结得出的各种 OPPs 的含量及检出频率 (图 3): 研究区剖面土中普遍存在二嗪农、甲胺磷、氧化乐果及敌敌畏等 10 种 OPPs, 其中检出率最高的是二嗪农、敌敌畏和甲胺磷, 分别为 100%、97.44% 和 88.46%; 检测出的各种 OPPs 平均含量范围为 $0.13 \sim 26.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $9.94 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中平均含量最高的是甲胺磷、氧化乐果、二嗪农和啶硫磷, 分别是 26.58、15.41、17.18 和 $18.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中甲基对硫磷的平均含量为 $4.96 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} < 12 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

根据美国土壤农药残留限量标准^[27], 剖面土中残留的 OPPs 的量除甲基对硫磷外已经威胁到农产品的安全. 由数据可知: 位于通顺河岸边采样点 GS1 的 4 个剖面土 (GS1-1、GS1-2、GS1-3 和 GS1-4) 中每层土样中 Σ OPPs 的含量范围分别为 $19.81 \sim 102.08$ 、 $19.99 \sim 48.58$ 、 $27.62 \sim 137.03$ 、 $31.87 \sim 53.51 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为: 53.05、28.26、53.17、 $41.83 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此得出 GS1 的 4 个剖面土中 OPPs 的分布为: 随着离河岸的距离增加, 剖面土中 Σ OPPs 的含量呈先减小, 后增大, 再减小的趋势, 即: $\text{GS1-1} > \text{GS1-3} > \text{GS1-4} > \text{GS1-2}$. 采样点 GS2、GS3 和 GS4 每层剖面土中 Σ OPPs 的含量范围分别为 $20.64 \sim 62.58$ 、 $19.96 \sim 37.73$ 、 $22.47 \sim 138.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值分别为: 36.76、28.18、 $47.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 由沿河剖面土 GS1-1 和 GS4 与农田剖面土 GS2 和 GS3 数据可知 OPPs 水平分布为: 沿河农田剖面土 > 沿河非农田剖面土 > 中部农田剖面土, 即: $\text{GS1-1} > \text{GS4} > \text{GS2} > \text{GS3}$. 垂直方向上: GS4 剖面土除了 140cm 深度的土样中 Σ OPPs 特别高以外, 其 Σ OPPs 的含量整体上随着深度的增加呈逐渐降低的趋势; GS1-1、GS1-2、GS1-3、GS1-4、GS3 随着深度的增加整体上呈先减小后增大的趋势; 而 GS2 随着深度的增加呈先增大后减小的趋势.

表 2 剖面土 OPPs 的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 2 Content of OPPs in profile soil/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

剖面土	深度 /cm	OPPs										Σ OPPs	
		甲胺磷	敌敌畏	氧化乐果	甲拌磷	乐果	二嗪农	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	水胺硫磷		啶硫磷
GS1-1	20	25.48	4.60			16.09	17.1	15.15	3.52		7.59	5.6	69.65
	40	25.81	4.57			15.7	15.83	11.07	5.02			5.54	57.73
	60	30.87	9.20	22.46			21.99		8.63			25.71	87.99
	80	51.26	23.56				25.44						49.00
	100	35.33	6.70				17.85						24.55
	140	36.18	6.14				21.38					20.67	48.19
	180	23.34	6.27	20.9			16.89						44.06
	220		4.63				15.18						19.81
	260		4.86				16.3		5.61				26.77
	300	24.76	6.10	15.45			17.04					11.12	49.71
	350	25.17	7.44	42.84			20.99					30.81	102.08
	400	28.19	6.64	12.47			17.42					20.52	57.05
GS1-2	20	24.54	6.01				15.8						21.81
	40	23.51	5.45				16.89					9.96	32.30
	60	24.48	4.82				15.77		3.49				24.08
	80	23.15	4.46				15.53						19.99
	100	23.37	4.81				16.48						21.29
	140		4.30				17		5.94				27.24
	180		4.95				16		5.28				26.23
	220		4.91				17.02		6.26				28.19
	260		4.78				16.17		6.59		7.99	13.05	48.58
	300		4.75				15.5		4.73		7.89		32.87
GS1-3	20	28.89	5.13			16.01	15.28				7.65		44.07
	40	25.26	3.63			15.74	15.31				7.72		42.4
	60	23.98	5.94				15.51		3.95		7.86		33.26
	80	23.79	1.53				15.6		2.93		7.56		27.62
	100	23.46	4.77				16.07		3.06	0.05	9.04	3.03	36.02
	140	21.79				15.8	17.13					12.55	45.48
	180	23.17	5.37			15.54	17.14					21.19	59.24
	220	24.05	7.8				17.94					21.07	46.81
	260	53.33	6.92	12.13			19.22	6.28	4.1	0.25	10.89		59.79
	300	25.17	8.96	26.76			20.66	8.53				72.12	137.03
GS1-4	20	24.2	6.89	0.8			16.34		3.28		7.76		35.07
	40	25.17	6.62				16.07		3.15	0.09	8.41		34.34
	60	24.4	6.75	3.51			17.51		3.74		8.39	3.27	43.17
	80		5.43				15.44		2.9		8.1		31.87
	100	26.41	4.93			15.82	15.58		2.49		7.61		46.43
	140	27.89	5.36	5.45		16.14	15.77	0.52			7.9		51.14
	220	27.14	4.69			16.05	17.72	4.35	2.69		8.01		53.51
	260	26.34	3.48			16.19	15.77	3.66					39.1
GS2	20	25.3	3.41			0.64	16.38		2.94		7.41		30.78
	40	24.94	3.59			1.06	15		2.96		7.71		30.32
	60	25.14	3.51			1.04	15.46				7.74		27.75
	80	24.78	3.47			0.49	17.63		3.73		7.7		33.02
	100	26.5	3.49			0.55	16.44		3.26		7.6		31.34
	140	24.69	3.36			0.56	16.24		3.42				23.58
	180	24.19	3.55			0.69	16.2		3.10		7.98		31.52
	220	25.4	3.6	4.75		0.85	31.28				8.56		62.58
	260	25.89	6.07	22.15		1.48	25.57		5.83				61.1
	300	24.36	3.85			0.56	16.23						20.64
	350	24.58	3.4	9.27		0.78	21.59	6.57	5.9		7.84		55.35
	400	26.66	3.47		2.2	0.76	16.23	5.5	4.94				33.10

续表 2

剖面土	深度	OPPs											Σ OPPs
	/cm	甲胺磷	敌敌畏	氧化乐果	甲拌磷	乐果	二嗪农	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	水胺硫磷	啶硫磷	
GS3	20	25.61	4.26			0.77	15.88	2.83	3.45		9.50		36.69
	40	26.34	3.82			0.78	15.36						19.96
	60	26.22	3.75	4.67		1.01	16.5	11.8					37.73
	80	25.38	3.91			0.75	16.94	2.22			7.68		31.5
	100	28.00	4.39			0.92	15.73	0.24					21.28
	140	27.78	3.44	13.61			15	2.42					34.47
	180	26.81	4.08	4.57		1.05	15.56	1.35					26.61
	220	27.50	4.79	12.37		1.65	16.95	1.96					37.72
	260	27.04	3.9			0.87	15.44	1.49					21.7
	300	25.61	3.45			0.55	15.49	3.39					22.88
	350	25.30	3.21			0.55	15.83	1.90					21.49
	400	25.62	4.04			0.68	15.33						20.05
	450	27.36	4.05	8.12		1.18	16.29	3.88					33.52
	500	25.67	4.25	7.91			15.37	1.35					28.88
GS4	20	25.63	3.6	0.91		16.02	17.02	14.45	4.61		7.80		64.41
	40	26.78		12.51		16.84	16.09	1.53			8.50		55.47
	60	26.69	3.43			16.04	15.92				7.82		43.21
	80	25.91	3.35	3.89		15.66	19.87	7.76	4.72		7.90		63.15
	100	27.22	4.08	2.24		16.4	16.83	0.73	2.77		8.00		51.05
	140	29.29	12.19	100.08			26.01						138.28
	180	25.37	9.84				16.96						26.80
	220	23.86	5.81				15.00		3.00				23.81
	260	23.77	6.54				16.52		2.99		8.67		34.72
	300	23.47	5.24				15.3	8.00					28.54
	350	23.72	7.15				16.66						23.81
	400		6.22				16.25						22.47

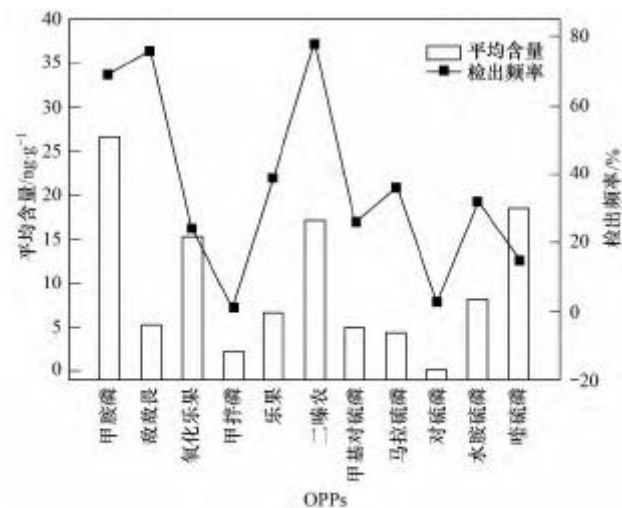


图 3 剖面土中 OPPs 的检出频率和含量

Fig. 3 Detection frequency and content of OPPs in profile soil

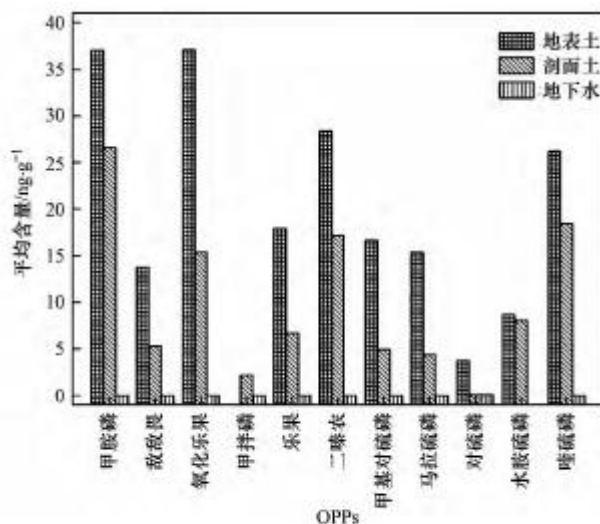


图 4 土壤及地下水中 OPPs 的含量

Fig. 4 Content of OPPs in soil and groundwater

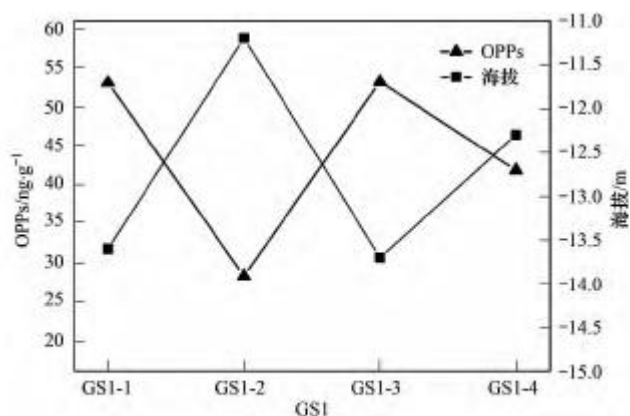
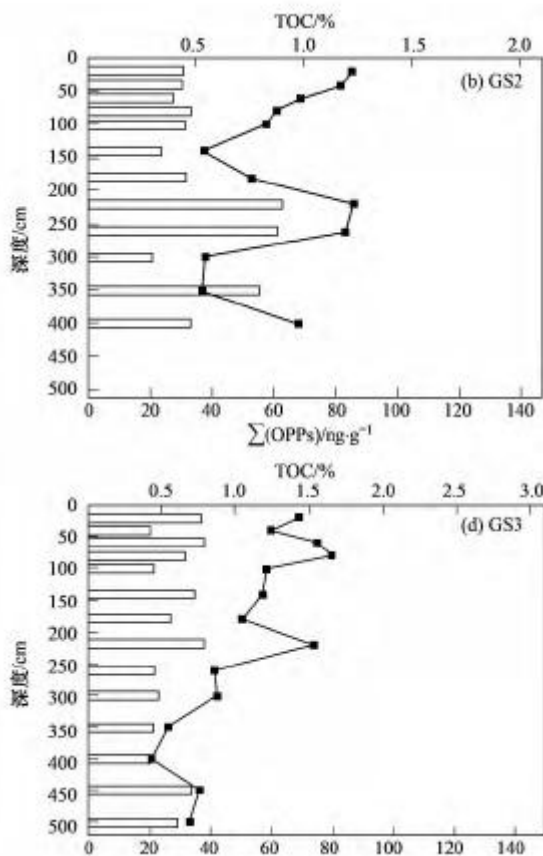
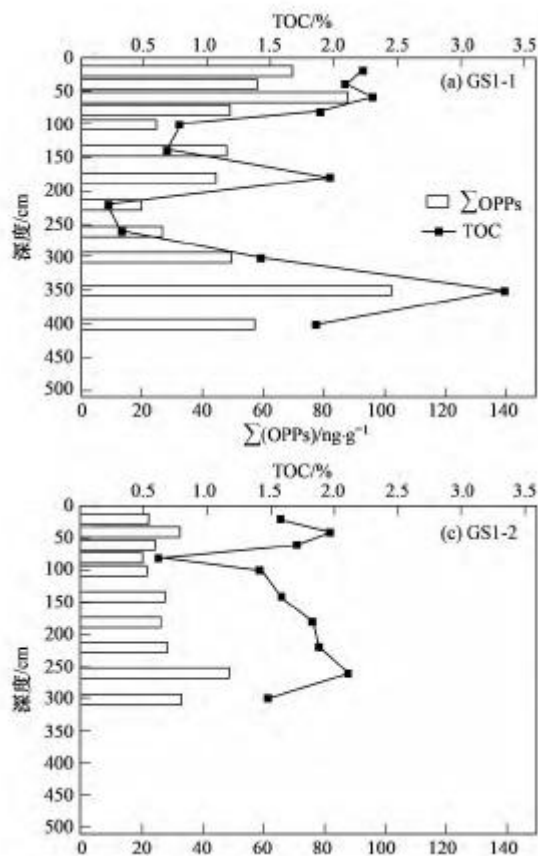


图 5 剖面土 GSI 中 OPPs 含量与地势的关系

Fig. 5 Relation between content of OPPs and the terrain in GSI



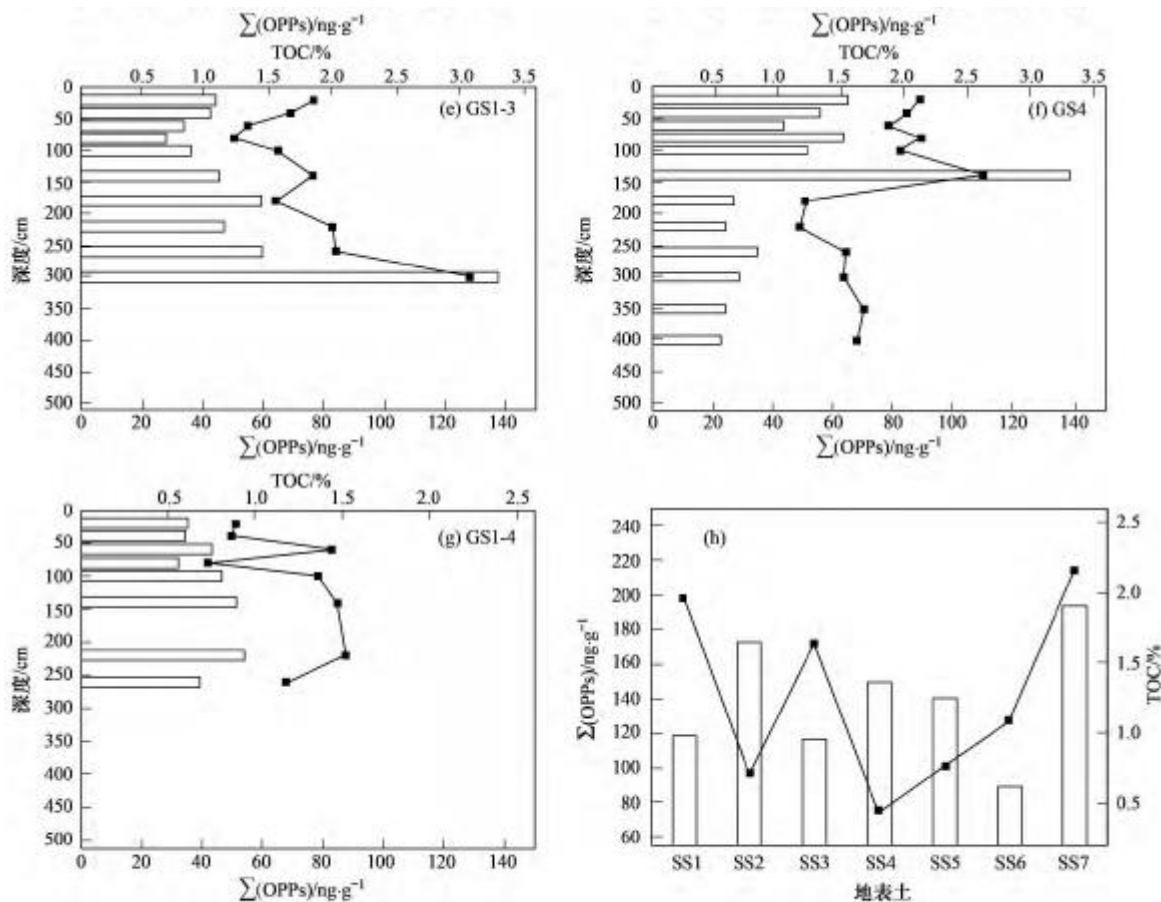


图6 土壤中 OPPs 及 TOC 的含量
Fig. 6 Content of OPPs and TOC in soil

3.3 研究区土壤中 OPPs 分布的影响因素

由于地表土取样于直接农作物生长的农田内，检测出主要的 OPPs 与剖面土中基本一致，并且与采集土样时 (9 月) 对当地的农药经销商及当地村民对 OPPs 的销售及使用情况的调查结果基本一致，即：9 月前后当地农田使用最普遍的 OPPs 为甲胺磷、氧化乐果、二嗪农等。同时由数据可知，地表土中各种 OPPs 的含量均大于剖面土各层土壤中 OPPs 的量，因此说明：长期农业生产过程中施用的 OPPs 是研究区土壤环境中 OPPs 的最主要来源，同时进入土壤介质中的 OPPs 经过长期的下渗和侧向转移作用影响 OPPs 在深层土壤介质中的分布，是影响研究区土壤 OPPs 含量及分布的主要因素之一。

研究区水体与土壤环境联系紧密，为了研究该因素对 OPPs 的影响，对研究区地表土、剖面土和地下水中主要 OPPs 的含量进行研究分析 (由于剖面土的深度 $\leq 5\text{m}$ ，因此采用 10m 以内的地下水样品进行分析)，数据显示：土壤 (地表土和剖面土) 中主要的 OPPs 与地下水^[28] 中的基本相同，主要为甲胺磷、氧化乐果、二嗪农等；而 3 种介质中 OPPs 的平均含量由图 4 可知：地表土 > 剖面土 > 地下水。由于大多数 OPPs 属于亲水性化合物，辛醇水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 较小，不易通过疏水作用转移至土壤吸附物质表面^[29]，从而导致研究区内土壤中 OPPs 容易通过吸附、解吸附过程随水流向下迁移至更深层土壤甚至地下水环境，因此表明土壤对 OPPs 的吸附、解吸附作用及地下水的垂直运动也是影响研究区 OPPs 含量及分布的主要因素之一。

由采样点 GS1 的 4 个剖面土 (GS1-1、GS1-2、GS1-3 和 GS1-4) 的 OPPs 的含量分布及其地形环境分布可知：如图 5 所示，剖面土中 OPPs 的含量与地势基本呈负相关关系，即：地势越低，OPPs 的含量相对越高。主要是农业活动施用的 OPPs 会随着降雨等水

流转移至地势较低地区,再经过长时间的下渗及迁移转化比地势高的地区更易转移的深层土壤环境中,因此表明研究区的地形环境也是影响土壤中 OPPs 含量及分布的主要因素之一。

研究区土壤的理化参数可知:研究区土壤 pH 处于中性弱酸性环境。根据 OPPs 的稳定性可知在该 pH 条件下不易水解,因此得出 pH 对该地区 OPPs 的分布影响较小。土壤含水率对 OPPs 含量影响较小。由图 6 的 TOC 与 OPPs 含量可知:地表土中 OPPs 的含量与其 TOC 的含量无明显关系,但剖面土中 OPPs 的含量却与 TOC 的含量呈正相关,即:剖面土中的 TOC 越高,其 OPPs 的含量就越高。主要是由于剖面土中有机质含量越高,土壤对 OPPs 的吸附能力越强^[30, 31],因此土壤有机质的含量也是影响 OPPs 含量及分布的主要因素之一。

4 结论

(1)研究区土壤普遍存在 OPPs,主要来源于当地农业生产活动中使用的 OPPs。地表土中 OPPs 的含量范围为 89.80~193.85ng·g⁻¹,平均值为 140.05ng·g⁻¹;剖面土中 OPPs 的整体含量范围为 19.81~138.28ng·g⁻¹,平均值为 40.99ng·g⁻¹。地表土和剖面土中 OPPs 主要检出成分均为甲胺磷、氧化乐果、二嗪农和啶硫磷等,并且根据美国土壤农药残留限量标准,除甲基对硫磷外,研究区土壤中残留的其它 10 种 OPPs 的量几乎都对农产品的安全构成威胁。

(2)研究区剖面土中 OPPs 水平方向分布为:沿河农田剖面土>沿河非农田剖面土>中部农田剖面土,即:GS1-1>GS4>GS2>GS3;GS1 的 4 个剖面土中 OPPs 的分布为:随着离河岸的距离增加,剖面土中 ΣOPP_s 的含量呈先减小,后增大,再减小的趋势,即:GS1-1>GS1-3>GS1-4>GS1-2。

(3)研究区剖面土中 OPPs 垂直方向分布为:GS1-1、GS1-2、GS1-3、GS1-4、GS3 随着深度的增加整体上呈先减小后增大的趋势;而 GS2 随着深度的增加呈先增大后减小的趋势;GS4 剖面土 OPPs 的含量随深度的增加呈逐渐降低的趋势。

(4)研究区土壤 OPPs 的含量及分布受多种因素的影响,即:农业生产过程中施用 OPPs 的量、土壤对 OPPs 的吸附、解吸附作用、地下水的垂直运动、研究区的地形环境、土壤有机质的含量等。

参考文献:

- [1] Liu Y, Zhang C X, Liao X P, et al. Hydrolysis mechanism of methyl parathion evidenced by Q-Exactive mass spectrometry [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22 (24) :19747-19755.
- [2] Stahl R G Jr. The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1991, 22(1) : 94-125.
- [3] Cooney C M. EPA struggles to implement pesticide law [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(1) : 8A-9A.
- [4] Macdonald R W, Barrie L A, Bidleman T F, et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways [J]. Science of the total Environment, 2000, 254(2-3) : 93-234.
- [5] Chernyak S M, Rice C P, Mc Connell L L. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi seas [J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, 32(5) : 410-419.

[6]霍守亮,李青芹,咎逢宇,等.我国不同营养状态湖泊沉积物有机磷形态分级特征研究[J].环境科学,2011,32(4):1000-1007.

Hou S L, Li Q Q, Zan F Y, et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes, China [J]. Environmental Science, 2011, 32(4) : 1000-1007.

[7]周慜,石雷,李取生,等.珠江河口水体有机磷农药的含量与季节变化[J].中国环境科学,2013,33(2):312-318.

Zhou M, Shi L, Li Q S, et al. The concentration and seasonal variation of organophosphorus pesticide residues in the Pearl River estuary [J]. China Environmental Science, 2013, 33 (2) : 312-318.

[8] Menager M, Sarakha M. Simulated solar light phototransformation of organophosphorus azinphos methyl at the surface of clays and goethite [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(2) :765-772.

[9] Wang X Y, Li Z, Zhang H, et al. Environmental behavior of the chiral organophosphorus insecticide acephate and its chiral metabolite methamidophos: enantioselective transformation and degradation in soils [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16) : 9233-9240.

[10]王玉竹,肖和艾,周萍,等.江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点:以潜江市为例[J].环境科学,2015,36(9):3422-3428.

Wang Y Z, Xiao H A, Zhou P, et al. Distribution and dynamics of cropland soil organic carbon in Jiangnan Plain: a case study of Qianjiang City [J]. Environmental Science, 2015, 36(9) : 3422-3428.

[11]甘义群,王焰新,段艳华,等.江汉平原高砷地下水监测场砷的动态变化特征分析[J].地学前缘,2014,21(4):37-49.

Gan Y Q, Wang Y X, Duan Y H, et al. Dynamic changes of groundwater arsenic concentration in the monitoring field site, Jiangnan Plain [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21 (4) : 37-49.

[12]郭欣欣.江汉平原浅层含水层系统中砷释放与迁移过程研究[D].武汉:中国地质大学(武汉),2014.

[13] Qian A, Yuan S H, Zhang P, et al. A new mechanism in electrochemical process for arsenic oxidation: production of H₂O₂ from anodic O₂ reduction on the cathode under automatically developed alkaline conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9) : 5689-5696.

[14] Tong M, Yuan S H, Zhang P, et al. Electrochemically induced oxidative precipitation of Fe(II) for As(III) oxidation and removal in synthetic groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9) : 5145-5153.

[15]周瑜.水-土环境中农药迁移富集规律研究-以江汉平原为例[D].武汉:中国地质大学,2009.

Zhou Y. Pesticide transport and enrichment in water-soil environment: a case study of Jiangnan Plain [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2009.

[16]贺珊珊,曹菱,王焰新,等.江汉平原中部表层土壤中有机氯农药分布及来源[J].环境科学与技术,2013,36(2):75-79.

He S S, Cao L, Wang Y X, et al. Organochlorine pesticides residues in top soil of central Jiangnan Plain: sources and distribution pattern [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(2) : 75-79.

[17] Yao L L, Wang Y X, Lei T, et al. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: a case study at Jiangnan Plain, central China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 527-528: 56-64.

[18] Bartelt-Hunt S, Snow D D, Damon-Powell T, et al. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2011, 123(3-4) : 94-103.

[19] 何小松, 张慧, 黄彩红, 等. 地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因 [J]. 环境科学, 2016, 37(10):3813-3820.

He X S, Zhang H, Huang C H, et al. Vertical distribution characteristics of dissolved organic matter in groundwater and its cause [J]. Environmental Science, 2016, 37(10) : 3813-3820.

[20] Liu H, Liang H C, Liang Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: a case study at Jiangnan Plain, Central China [J]. Chemosphere, 2010, 78(4) : 382-388.

[21] Zhou Y, Wang Y X, Li Y L, et al. Hydrogeochemical characteristics of central Jiangnan Plain, China [J]. Environmental Earth Science, 2013, 68(3) : 765-778.

[22] 赵德君. 江汉平原地下水系统三维数值模拟 [D]. 武汉:中国地质大学(武汉), 2005.

[23] Campo J, Masió A, Blasco C, et al. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River basins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 146-157.

[24] Wu Y, Zhang S, Ren C, et al. Residues of organophosphorus insecticides in sediment around a highly eutrophic lake, eastern China [J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15 (2) : 436-444.

[25] Masió A, Campo J, Navarro-Ortega A, et al. Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data [J]. Science of the Total Environment, 2015,

503-504: 58-68.

[26] GB50021-2001, 岩土工程勘察规范 [S].

[27] 刘维屏. 农药环境化学 [M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 398-404.

Liu W P. Pesticide environmental chemistry [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2006. 398-404.

[28] 王建伟, 张彩香, 潘真真, 等. 江汉平原地下水有机磷农药的分布特征及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(10):3089-3098.

Wang J W, Zhang C X, Pan Z Z, et al. Distribution characteristics and influencing factors of organophosphorus pesticides in Jiangnan plain groundwater [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10) : 3089-3098.

[29] Krishna K R, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2-3) : 559-567.

[30] 罗茵文. 针铁矿对甲基对硫磷的吸附机理研究 [D]. 武汉:中国地质大学(武汉), 2015.

[31] Wang X L, Lu J L, Xing B S. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: influence of adsorbed organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9) : 3207-3212.