

基于三次样条插值法的土壤中有机氯污染研究*

史锐¹ 张红^{2†} 胡文友³ 王铁宇³ 吕永龙³

(1 山西大学黄土高原研究所, 太原 030006)

(2 山西大学环境与资源学院, 太原 030006)

(3 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 根据 2003 年、2007 年以及 2009 年的北京官厅水库地区表层土壤中有机氯农药 (OCPs) 残留实验数据, 应用三次样条插值法对缺失年份的数据进行了补充, 并预测了 2010 年的数据。在此基础上, 分析了各采样点 OCPs 浓度时间变化规律及原因, 探讨了影响有机氯农药降解的因素, 并且参照国家土壤环境质量评价标准, 对区域表层土壤中有机氯的污染现状进行了评价。结果显示: 部分样点 OCPs 含量随着时间的变化存在反弹, 判断存在 OCPs 的外源性输入; 土壤质地对 OCPs 降解速率有很大程度上的影响, 立地植被的影响不显著; 对比国家土壤质量一级标准来看, 2003 年至 2009 年均未检出总六六六 (Σ HCH) 超标样点, 采样点的总滴滴涕 (Σ DDT) 浓度至 2009 年也均下降至国家土壤环境质量标准一级限值内; 预计到 2010 年, 采样点总六六六浓度基本保持恒定, 总滴滴涕仍维持良好的降解趋势。

关键词 土壤; 有机氯; 插值; 三次样条; 降解速率

中图分类号 X53 **文献标识码** A

有机氯农药具有毒性、低水溶性和高脂溶性, 化学性质稳定, 在环境中难以自然降解, 并能通过蒸发、迁移及食物链传递等多种途径, 最终富集在生物体及人体内, 危害人类健康^[1]。为了探明有机氯农药的残留状况, 国内外许多学者研究了土壤中有机氯农药的残留现状及分布特征^[2-7], 但大多研究局限于一次采样结果的统计分析之上, 缺乏对长期时间序列的研究。本文以官厅水库为研究对象, 通过多年来的布点采样, 分析检测得到 2003 年、2007 年与 2009 年官厅水库周边土壤中总滴滴涕 (Σ DDT) 和总六六六 (Σ HCH) 的含量, 运用三次样条插值对实验数据缺失年份进行补充, 分析了各样点的年变化趋势及原因, 研究了各因素对土壤中有机氯的降解速率的影响, 并根据国家环境质量评价标准对官厅水库周边土壤中的有机氯污染状况进行了评价, 为该地区的污染防治提供依据。

1 研究区域概况

官厅水库原为北京市饮用水源保护地, 自 1997

年起, 随着水库上游城市化进程加快, 工业和农田化肥农药使用量增加, 水库水质恶化停止提供饮用水, 因此恢复官厅水库水质对北京市来说是一个重要目标^[8]。本文根据妫水河、洋河、桑干河 3 条入库河流及周边土地利用类型, 将距离官厅水库 2 ~ 10 km 的周边范围 ($E115.43^{\circ} \sim 115.97^{\circ}$, $N40.19^{\circ} \sim 40.50^{\circ}$), 面积约为 920 km², 包括水体 100 km² 和陆地 820 km² 划为研究区域, 据调查, 在水库上游的张家口、下花园和沙城镇有数十家造纸厂、化工厂、酒厂等企业未能达标排放, 这些地区的生活污染源的直接排放也对官厅水库造成污染, 同时, 官厅水库区域大片农田中的农药残留随径流而流失, 进入水库水系^[9]。

2 材料与方法

2.1 布点与采样

根据官厅水库的周边地形、河流、土地利用等自然条件, 结合 GPS 定位信息, 进行采样点布设, 采

* 山西省自然科学基金(2009011042-1)和国家基础研究发展规划 973 项目(2007CB407307)资助

† 通讯作者, E-mail: zhanghong@sxu.edu.cn

作者简介: 史锐(1983—), 男, 内蒙古巴彦淖尔市人, 硕士研究生, 主要从事污染气象模型与污染生态学研究。E-mail: 84650100@qq.com, 电话: 13754867280

收稿日期: 2010-01-08; 收到修改稿日期: 2010-06-09

样点共计 23 个。样点布设时作 2 因素试验设计,一是土地利用类型因素,3 个水平,即农田、果园和荒地。二是土壤类型因素,5 个水平,即壤土、中壤、轻壤、沙壤及沙土,每个水平保证最少取两个样,3 个中壤样点,7 个轻壤样点,7 个沙壤样点,4 个沙土样点,2 个壤土样点。分别在 2003 年、2007 年和 2009

年,采集这 23 个采样点 0~20 cm 的表层土壤样品进行分析测定,每一样点均由半径 5m 范围内采集的 5 个土样混合而成,样品冷冻保存并在一周内分析完毕。各土壤样点的位置信息、土地利用类型见图 1。

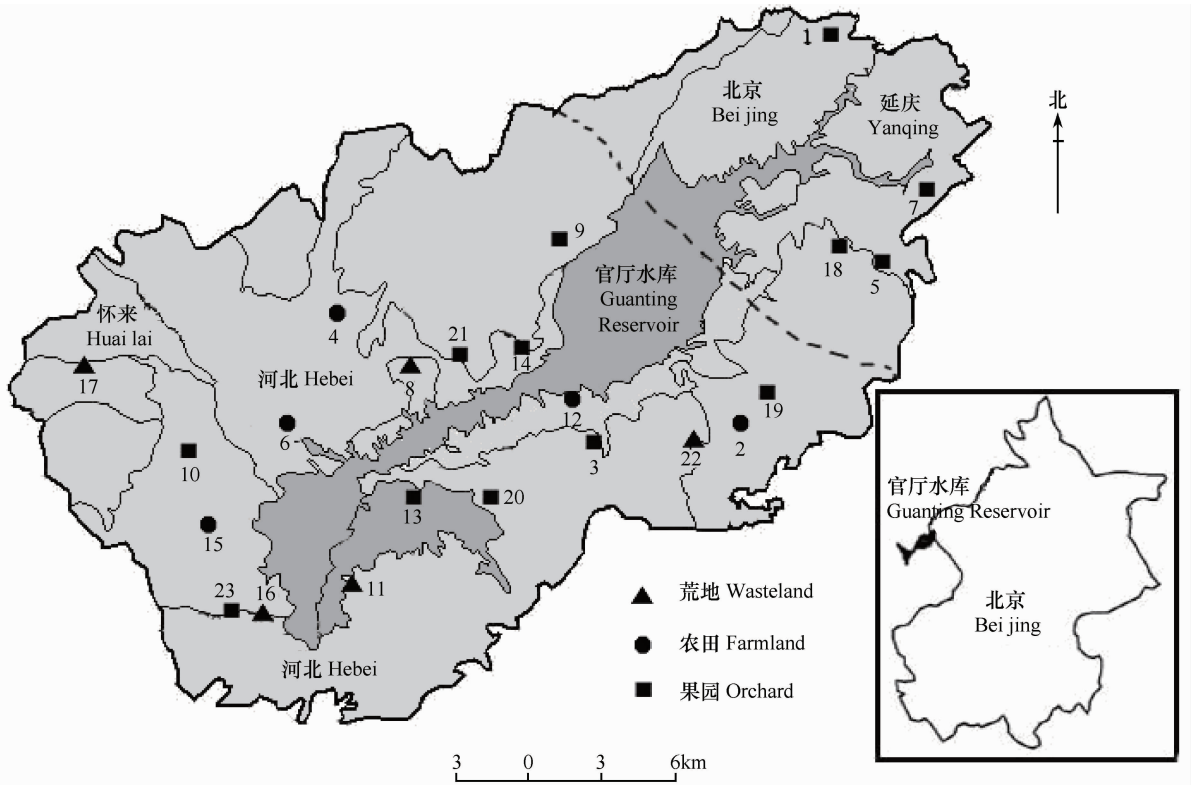


图 1 研究区采样点布设图

Fig. 1 Sampling sites in the research area

2.2 分析测定方法

样品的分析方法采用国家环保局的标准方法进行^[10]。样品冷冻干燥后,称取 15 g 于 250 mL 三角烧瓶中,加 70 ml 丙酮-正己烷混合液(丙酮/正己烷(V/V)=1:1),超声 1 h,静置过夜,继续超声 1 h,离心,取上清液。加入约 1/2 原体积的浓硫酸以去除杂质,分离有机相,重复处理 3 次,加饱和硫酸钠溶液洗涤 3 次,使溶液呈中性,分离有机相。将脱色后的萃取液转移至蒸发瓶中进行旋转蒸发,水浴温度 30 °C。加少许无水硫酸钠以去除微量水分,然后转移至 10 mL 刻度管中,用氮气流动容至 1 ml,备测。

采用 GC-ECD 分析方法。色谱条件:HP 6890A 气相色谱仪(Agilent, USA),配置⁶³Ni 电子捕获检测器,HP-1 熔融毛细管柱(30 m × 0.25 mm),涂有厚度为 0.25 μm 纯度为 100% 的二甲基硅氧烷聚合物。无分流进样,进样量 1 μl,检测器和进样器的温

度分别为:280 °C、250 °C。柱温以 10 °C min⁻¹ 的速率从 80 °C 升至 200 °C,保留 1 min,然后以 5 °C min⁻¹ 的速率升至 280 °C,保留 5 min。外标法定量,信噪比为 3:1,方法的最低检测限为:0.05 ~ 1.23 ngg⁻¹。在上述选定的毛细管柱和色谱条件下,8 种化合物得到了较好的分离,出峰顺序依次为 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、pp'-DDE、pp'-DDD、op'-DDT、pp'-DDT,本文取各自的和值进行分析。HCH 和 DDT 分别为 8 种异构体的混标和各自的单标,标准购自国家标物中心,回收率由加入的内标标准计算,2003 年、2007 年、2009 年三次试验的样品的加标回收率均控制在 73.3% ~ 103% 之间,相对标准偏差(RSD)为 1.32% ~ 12%。

2.3 数据处理

2.3.1 问题抽象 将所考察的区间 [a, b] 作若

干分划,使之满足: $\Delta: a = x_0 < x_1 < \dots < x_{n-1} < x_n = b$, 在每个小区间 $[x_i, x_{i+1}]$ ($i = 0, 1, \dots, n-1$) 上构造插值多项式;将每个小区间上的插值多项式拼接在一起,作为整个区间 $[a, b]$ 上的插值函数。若分段插值多项式 $A_k(x)$ 在每个小区间 $[x_i, x_{i+1}]$ ($i = 0, 1, \dots, n-1$) 上都是 k 次多项式,则称 $A_k(x)$ 为具有分划 Δ 的分段 k 次多项式,点 x_i ($i = 0, 1, \dots, n$) 称为 $A_k(x)$ 的结点。

2.3.2 三次样条插值法原理 三次样条法是用一平滑曲线来对各主干点进行拟合的方法,它通过构造多项式(一个或一组不同阶多项式)来形成一条把所有主干点连接起来的平滑曲线。具有高收敛性、高稳定性,且插值函数具有较好的光滑度^[11]。首先求作具有分划 Δ 的分段 3 次多项式 $A_3(x)$,使之满足:

$$A_3(x_i) = y_i, A_3'(x_i) = y'_i, i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

对 $x \in [x_i, x_{i+1}]$, $i = 0, 1, \dots, n-1$, 有

$$A_3(x) = y_i \varphi_0\left(\frac{x-x_i}{h_i}\right) + y_{i+1} \varphi_1\left(\frac{x-x_i}{h_i}\right) + y'_i \psi_0\left(\frac{x-x_i}{h_i}\right) + y'_{i+1} \psi_1\left(\frac{x-x_i}{h_i}\right) \quad (2)$$

满足插值条件式(1),式中, $h_i = x_{i+1} - x_i$, $i = 0, 1, \dots, n-1$,

$$\varphi_0(x) = (x-1)^2(2x+1), \varphi_1(x) = x^2(3-2x), \psi_0(x) = x(x-1)^2, \psi_1(x) = x^2(x-1) \quad (3)$$

2.3.3 误差估计及收敛性 设 $f(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上 4 次可微,则对 $\forall x \in [a, b]$, 有

$$|f(x) - A_3(x)| \leq \frac{h^4}{384} \max_{a \leq x \leq b} |f^{(4)}(x)| \quad (4)$$

式中, $h = \max_{0 \leq i \leq n-1} h_i$ 。

若 $f(x) \in C^4[a, b]$, 则当 $h \rightarrow 0$ 时, $A_3(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上一致收敛到 $f(x)$ 。

证:记 $M_4 = \max_{a \leq x \leq b} |f^{(4)}(x)|$, 对 $\forall x \in [x_i, x_{i+1}]$ ($i = 0, 1, \dots, n-1$), 由三次 Hermite 插值余项定理得:

$$|f(x) - A_3(x)| \leq \left| \frac{f^{(4)}(\xi)}{4!} (x-x_0)^2 (x-x_1)^2 \right| \leq \frac{M_4}{4!} (x-x_0)^2 (x-x_1)^2 \quad (5)$$

由求最大值的方法,已知:当 $x = \frac{x_0 + x_1}{2}$ 时, $(x-x_0)^2 (x-x_1)^2$ 在区间 $[a, b]$ 上达到最大值 $\left(\frac{x_i + x_{i+1}}{2} - x_i\right)^2 \left(\frac{x_i + x_{i+1}}{2} - x_{i+1}\right)^2 = \frac{1}{16} (x_{i+1} - x_i)^4$, 由式(5)得:

$$|f(x) - A_3(x)| \leq \frac{M_4}{4!} \times \frac{1}{16} (x_{i+1} - x_i)^4 \leq \frac{h^4}{384} M_4 = \frac{h^4}{384} \max_{a \leq x \leq b} |f^{(4)}(x)|$$

若 $f(x) \in C^4[a, b]$, 则 $M_4 = \max_{a \leq x \leq b} |f^{(4)}(x)| < \infty$ 。故当 $h \rightarrow 0$ 时, 由式(4)知: $A_3(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上一致收敛到 $f(x)$ 。

2.3.4 矩阵实验室(matlab)实现 为了评价历年来官厅水库周边土壤中有有机氯污染程度,选取了 2003 年、2007 年、2009 年的 23 个观测点的数据作为基础样本,构建插值模型的输入。由于三次样条插值法对等间距排列的数据有很好的效果,所以本文以这三组样本为基础对 2005 年的数据进行了补充,其实现方法如下:

t 向量表示采样的年代, p 向量由各采样点不同年代的采样值构成,采用多项式方法对 2005 年数据进行补充

以 DDT 为例,代码如下:

```
t = [2003 2007 2009];
```

```
p = [0.597 3.314 1.098;
```

```
...
```

```
0.28109 0.36671 0.59567;]
```

```
for a = 1:23
```

```
interp1(t,p(a,1:3),2005);
```

以这四组为基础数据,采用三次样条插值法对 2003 年至 2009 年的数据进行补充,并对 2010 年水库周边土壤中有有机氯农药(OCPs)含量进行预测:代码如下:

```
x = 2003:1:2010, x 表示年代
```

```
y(a,1:8) = interp1(t,p(a,1:3),x,'spline')
```

```
end
```

2.3.5 数据分析 采用正态分布检验和非参数检验的方法对插值后的数据进行分析。所有分析均在 SPSS13.0 上完成。

3 结果与分析

3.1 土壤中有有机氯年代变化分析

2003~2009 年采样点 Σ HCH 浓度变化趋势见图 2,从图中可知,编号为 4、6、12、16、17、18 和 21 的采样点的浓度呈上升趋势,这些点主要分布在官厅水库上游的沙城镇和延庆,分析原因为流域附近工业区排放造成;编号为 2、9、10、和 14 的采样点呈降解趋势,这四点平均降解速率为 27.58%,其中编号

为 2 的样点降解率达到了 100%；编号为 5 的采样点在采样实验的三年里的检出率都为零,其他采样点的浓度基本维持在恒定水平,判断是因为 β -HCH 是 HCH 异构体中最稳定和最难被微生物降解的,其他异构体在环境中也会逐渐转化为 β -HCH 以达到最稳定状态使得 Σ HCH 浓度水平能够长时间保持。

2003 ~ 2009 年采样点 Σ DDT 浓度变化趋势见图 3,编号为 12、18、21 和 22 的采样点浓度呈上升趋势,这些点集中在沙城镇、水库南边的官厅镇和小南幸堡乡,判断为附近工业区排放和周边农业生

产使用有机氯农药替代品三氯杀螨醇所致,该产品中含有一定数量的 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT^[12];编号为 1、3、4、5、7、13、14 和 17 点的采样点的浓度呈下降趋势,平均降解速率为 46.52%,其中编号为 1 和 5 的采样点降解率达到了 100%,编号为 1、3 和 17 的采样点在 2003 年始浓度相对于其他样点较高,即使经过了长达 7a 的自然降解过程,浓度值仍然基本保持在相对较高水平,这些采样点所在地区的植被为玉米和桃。

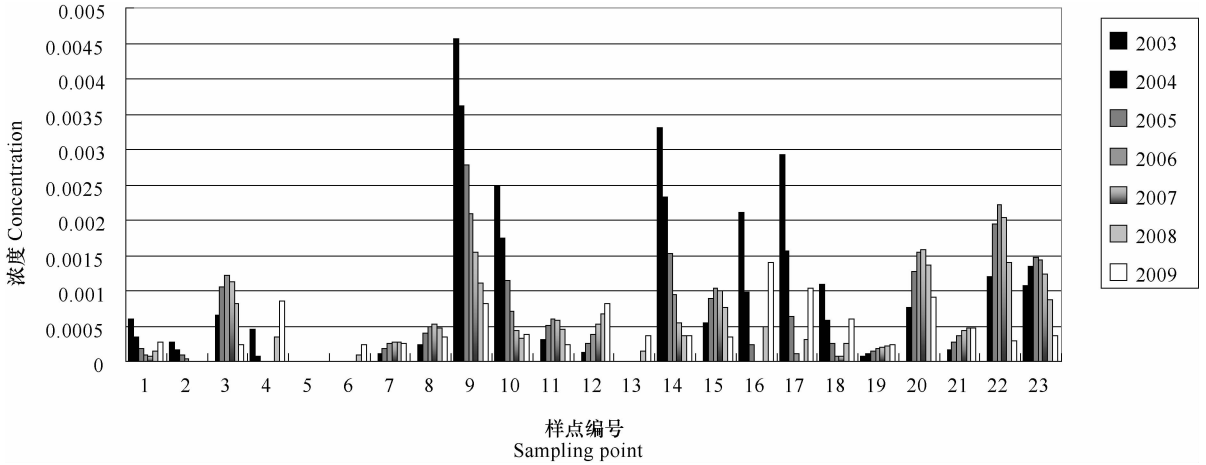


图 2 2003 ~ 2009 年采样点总六六六浓度变化趋势

Fig. 2 Temporal variation of Σ HCH concentration at sampling point during the period of 2003-2009 (mg kg^{-1})

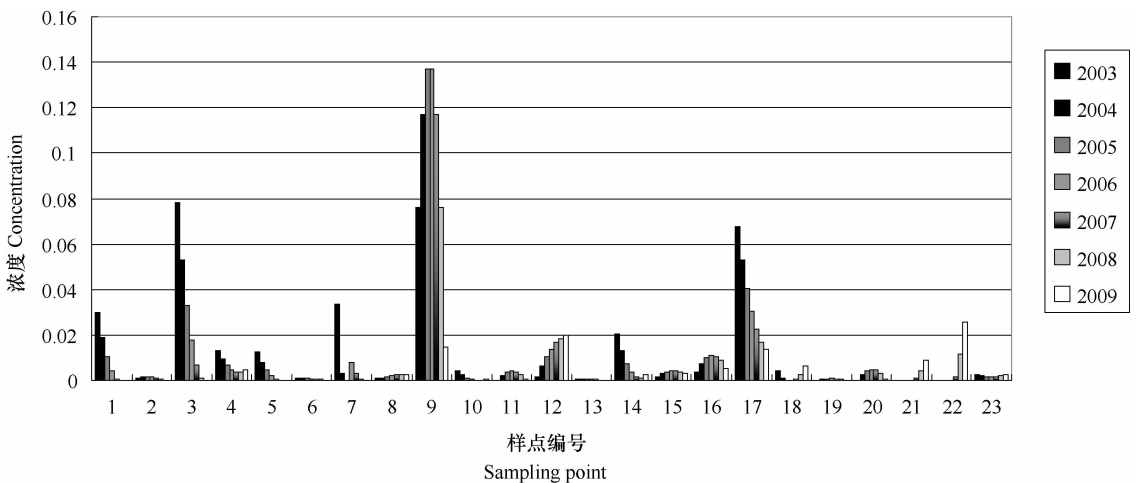


图 3 2003 ~ 2009 年采样点滴滴涕变化趋势

Fig. 3 Temporal variation of Σ DDT concentration at sampling point during the period of 2003-2009 (mg kg^{-1})

3.2 土壤中有有机氯降解速率影响因素分析

不同土壤质地的 Σ DDT 和 Σ HCH 的年平均降解速率见表 1, 从表 1 得出不同土壤质地之间 Σ HCH 降解速率大小为: 沙土 < 沙壤土 < 轻壤土 < 壤土 < 中壤土, Σ DDT 降解速率大小为: 轻壤土 < 沙土 < 壤土 < 沙壤土 < 中壤土。可见, 中壤土对 Σ DDT 和 Σ HCH 降解比较有利, 降解速率较快, Σ HCH 在壤土中可以得到较好降解, 在轻壤土、沙壤土和沙土中也可以得到不同程度的降解, 但速率较慢, Σ DDT 在沙壤土中年平均降解速率达到了 23.8%, 在壤土、沙土和轻壤土中降解较慢。

表 1 2003 ~ 2009 年不同土壤质地有机氯农药残留年平均降解速率

Table 1 Average degradation rates of organochlorine pesticides in soils different in texture between 2003-2009 (%)

	轻壤土 Light loam	砂壤土 Sandy soil	中壤土 Medium loam	壤土 Loam	沙土 Sand
六六六 Hexachloro- cyclohexane	13.8	12.44	38.5	24.93	11.58
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	4.79	23.8	71.14	9.85	9.29

由于速率数据呈偏态分布, 故采用非参数检验分析立地植被间有机氯的分布差异, 结果见表 2, 由表 2 可知, 不同立地植被之间的土壤中 Σ DDT 和 Σ HCH 含量的降解速率均无显著差异, 说明不同立地植被对 OCPs 的降解速率影响不大。

表 2 土壤中 DDT/HCH 含量非参数检验

Table 2 Nonparameter test of DDT/HCH concentration in soil

独立变量 Independent variable	方差 Variance	自由度 Degree of freedom	近似概率 Approximate probability
六六六 Hexachlorocyclohexane	2.411	7	0.492
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	5.785	7	0.565

3.3 土壤中有有机氯污染等级评价

评价标准采用 GB15618-1995 国家标准^[10], 对应等级见表 3。

表 3 土壤环境质量标准 (GB15618-1995)

Table 3 National Standard for soil environment quality (GB15618-1995) (mgkg⁻¹)

	一级 First grade	二级 Second grade	三级 Third grade
六六六 Hexachlorocyclohexane	0.05	0.5	1
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.05	0.5	1

按照国家环境保护部对一级限值为“适用于国家规定的自然保护区、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤等地区土壤环境质量限值”的解释, 官厅水库流域应执行一级标准限值, 结合插值结果统计 2003 ~ 2009 年采样点的 OCPs 测定值, 如表 4, 从表中可以看出, 历年来采样点土壤中 Σ HCH 含量平均值在国家一级土壤质量标准限值内, 采样土壤中 Σ DDT 含量, 2009 年浓度最大值为 0.0049 mgkg⁻¹, 达标率达到 100%。

3.4 2010 年官厅水库周边土壤中 OCPs 预测含量分析

根据三次样条插值算法外推预测 2010 年采样点有机氯农药残留含量结果如表 5 所示。

从表 5 中可以看出, 预计到 2010 年, 采样点 HCH 与 DDT 浓度将仍然保持在一国家一级限值以内, 结合布点采样图来看, 水库 HCH 与 DDT 浓度分布基本一致, 为西北部 > 正北部 > 南部 > 西部 > 东部。

4 结 论

1) 官厅水库周边土壤中部分采样点存在有机氯农药含量升高现象, 判断水库周边有外源性输入, 部分采样点残留浓度呈下降趋势, 但由于 Σ DDT 初始浓度较高, 经过 7a 的降解仍保持在较高水平; 由于 β -HCH 的稳定性, 因此部分采样点在达到转化平衡后的 Σ HCH 浓度基本保持恒定。

2) 土壤质地对土壤中 OCPs 的降解有重要影响, 中壤土对 Σ DDT 和 Σ HCH 降解比较有利, Σ HCH 在壤土中可以得到较好降解, 在轻壤土、沙壤土和沙土中降解速率较慢, Σ DDT 在沙壤土中年平均降解速率达到了 23.8%/年, 在壤土、沙土和轻壤土中降解较慢。

表 4 2003 ~ 2009 年采样点有机氯农药残留统计分析
Table 4 Statistics of OCPs in soils at the sampling sites in the past 7 years

年份 Year	污染物 Pollutants	最大值 Maximum	最小值 Minimum	平均值 Average	超标率 Overproof rate	最大值超标倍数 Times of ultra standard
2003 年 In 2003	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.004 6	ND	0.000 83	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.077 9	ND	0.015 32	14.29%	1.558
2004 年 In 2004	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.003 6	0	0.000 74	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.116 7	0	0.013 38	14.29%	2.334
2005 年 In 2005	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.002 8	ND	0.000 66	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.137 1	0	0.012 19	4.35%	2.742
2006 年 In 2006	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.002 2	0	0.000 6	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.137 2	0	0.011 02	4.35%	2.744
2007 年 In 2007	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.002	ND	0.000 53	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.116 7	ND	0.008 94	4.35%	2.334
2008 年 In 2008	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.001 4	0	0.000 49	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.076	0	0.007 03	4.35%	1.52
2009 年 In 2009	六六六 Hexachlorocyclohexane	0.001 4	ND	0.000 47	0	未超标 Not exceeded
	滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0.025 5	ND	0.004 87	0	未超标 Not exceeded

注:ND 表示未检出或低于检出限 Note: ND denotes not detected or below the detection limit

3) 不同立地植被对土壤中 Σ DDT 与 Σ HCH 降解速率无显著影响。

4) 2003 ~ 2009 年采样土壤中 Σ HCH 含量平均值都在国家一级土壤质量标准限值内,未发现超标

样点,到 2009 年,采样点 Σ DDT 含量最大值也在一级标准限值内。

5) 2010 年预测数据显示, Σ HCH 浓度趋于恒定, Σ DDT 则继续呈现良好的降解趋势。

表 5 2010 年官厅水库周边土壤中有机氯农药残留含量预测

Table 5 Predicted OCPs concentrations in soils around the Guanting Reservoir in 2010(g kg⁻¹)

编号 No. of Sampling Point	1	2	3	4	5	6	7	8
六六六 Hexachlorocyclohexane	0	0.033	0	1.557	0	0.404	0.205	0.144
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	4	0	3.617	6.098	1.044	0	1.357	2.913
编号 No. of Sampling Point	9	10	11	12	13	14	15	16
六六六 Hexachlorocyclohexane	0.651	0.575	0	0.982	0.6367	0.578	0	2.704
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	0	1.078	0	20.63	0	5.44	1.671	0.216
编号 No. of Sampling Point	17	18	19	20	21	22	23	
六六六 Hexachlorocyclohexane	2.19	1.108	0.241	0.212	0.437	0	0	
滴滴涕 Dichlorodiphenyl trichloroethane	12.961	11.157	0	0	15.056	42.999	3.417	

参 考 文 献

- [1] Kim J H, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. *Chemosphere*, 2001, 43:137—140
- [2] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 等. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究. *土壤*, 2006, 38(5): 539—546. Shen R Y, Luo Y M, Zhang G Y, et al. PCBs and OCPs in municipal sludges from Yangtze River Delta Area (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(5): 539—546
- [3] 朴秀英, 王学军, 陶澍, 等. 有机氯农药在天津耕作土壤剖面中的分布. *环境科学研究*, 2004, 17(2): 26—29. Bu X Y, Wang X J, Tao S, et al. Vertical distribution of organochlorine pesticides in farming soils in Tianjin Area (In Chinese). *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(2): 26—29
- [4] 孟飞, 张建, 刘敏, 等. 上海农田土壤中六六六和滴滴涕污染分布状况研究. *土壤学报*, 2009, 46(2): 361—364. Meng F, Zhang J, Liu M, et al. Distribution of HCHs And DDTs in agricultural soil of Shanghai (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(2): 361—364
- [5] 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. *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 (In Chinese). *Environmental Sciences*, 2010, 31(5): 1359—1364
- [6] 张红, 王铁宇, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤中有机氯农药残留的统计分布特征. *环境科学学报*, 2004, (24)3: 550—554. Zhang H, Wang T Y, Lü Y L, et al. Distribution of organochlorine pesticide residues in soils in Guanting reservoir (In Chinese). *Acta Scientate Circumstantiae*, 2004, (24)3: 550—554
- [7] Gao H J, Jiang X, Wang F. Residual levels and new inputs of chlorinated POPs in agricultural soils from Taihu Lake region. *Pedosphere*, 2005, 15(3): 301—309
- [8] 万译文, 康天放, 周忠亮, 等. 北京官厅水库有机氯农药分布特征及健康风险评价. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 803—807. Wan Y W, Kang T F, Zhou Z L, et al. Distribution and health risk assessment of organochlorine pesticides in Beijing Guanting Reservoir (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 803—807
- [9] 康跃惠, 刘培斌, 王子健, 等. 北京官厅水库-永定河水系水体中持久性有机氯农药污染. *湖泊科学*, 2003, 15(2): 125—132. Kang Y H, Liu P B, Wang Z J, et al. Persistent organochlorinated pesticides in water from Guanting Reservoir and Yongdinghe River, Beijing (In Chinese). *Journal of Lake Science*, 2003, 15(2): 125—132
- [10] 李海生, 行文丽, 王辉民, 等. 中华人民共和国国家标准-土壤环境质量标准, GB15618—1995. 北京: 中国环境科学出版社, 2005. Li H S, Xing W L, Wang H M, et al. China nation standard-soil quality standard. GB15618—1995 (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2005
- [11] 曲小红. 井渠结合灌区节水农业综合技术体系与示范. *灌溉排水学报*. 2006, 25, (4): 81—84. Qu X H. Water saving agricultural comprehensive technology system and demonstration at ir-

rigation districts with well and canal(In Chinese). Journal of Irrigation and Drainage, 2006, 25(4):81—84

[12] 谭高山. CV 有理样条插值方法的研究. 硕士学位论文. 南京航

空航天大学, 2006. Tan G S. Methods for rational spline interpolation based on cauchy-vander monde system(In Chinese). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2006

OCPs CONTAMINATION OF SOILS AROUND GUANTING RESERVOIR BASED ON CARDINAL-SPLINE-INTERPOLATION METHOD

Shi Rui¹ Zhang Hong^{2†} Hu Wenyong³ Wang Tiewu³ Lü Yonglong³

(1 Institute of Loess Plateau, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(2 College of Environmental Science and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(3 Research center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Based on determinations of organochlorine pesticide (OCPs) residuals in surface soils around the Guanting Reservoir, Beijing in 2003, 2007 and 2009, the Cardinal-spline interpolation method was used to make up the data of the missing years for prediction of data on OCP residual in 2010. On such a basis, analysis was done for temporal variation of OCPs concentrations at the sampling points and affecting factors of the degradation of OCPs. By referencing the National Standard for Soil Environment Quality, surface soils in the region were evaluated for OCPs pollution. Results show that 1) OCPs concentrations at some sample sites have rebounded, which suggests existence of exogenous inputs; 2) soil texture is a major factor affecting OCPs degradation rate while vegetation on-site is not; 3) \sum HCH was found below the bottom limit of Grade I criteria of the national standard at all sample sites from 2003 to 2009, and \sum DDT was declining and fell within Grade I criteria of the national standard in 2009; and 4) it is predicted that in 2010, \sum HCH will basically remain stable and \sum DDT go on declining.

Key words Soil; OCPs; Interpolation; Cardinal-spline; Degradation rate