

苏南某农业区浅层地下水 DDTs 污染特征分析

李定龙, 赵洁, 杨彦, 杨洁, 王宗庆 (常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 针对苏南某农业区浅层地下水中 DDTs 的污染特征进行了初步分析, 结果表明, 浅层地下水中 DDTs 最大检出质量浓度为 $1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大检出率为 36.67%。浅层地下水 DDTs 污染呈散状分布, 浓度高值点集中在研究区东北部, 污染范围大, 且表现出丰水期、平水期和枯水期含量依次递减的季节性变化特征。该地区包气带防污性能良好, 黏土矿物和有机碳对 DDTs 吸附作用较强, 可阻滞其向浅层地下水环境中迁移, 是造成部分地段浅层地下水未检出 DDTs 污染的重要原因。受污染地表水体的垂向入渗是导致浅层地下水 DDTs 污染的直接原因, 其侧向补给可能是浅层地下水 DDTs 污染的重要来源之一, 且污染范围往往局限于地表水体附近地带。

关键词: 浅层地下水; 滴滴涕 (DDTs); 农业区; 苏南地区

中图分类号: X523 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)04-0428-05

DDTs Pollution of Shallow Groundwater in an Agricultural Area in South Jiangsu. LI Ding-long, ZHAO Jie, YANG Yan, YANG Jie, WANG Zong-qing (School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: DDTs pollution of shallow groundwater in a certain agricultural area in South Jiangsu was investigated and characterized. It was found that the highest DDTs concentration detected was $1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the highest detection rate 36.67%. The pollution scattered in patches and high concentrations were found mainly in the northeastern part of the study area. The pollution spread in a wide scope and varied seasonally showing a decreasing trend of high water period, normal water period and low water period. In the area, the unsaturated layer was good in anti-pollution performance and clay minerals and organic carbon in the soil were highly capable of adsorbing DDTs, thus retarding transfer of the pollutant into shallow groundwater, which is the reason why in some parts of the area DDTs was not detected in shallow groundwater. Vertical percolation of DDTs polluted surface water was the direct cause of the pollution of the shallow groundwater. Lateral water movement or supply was probably another important DDTs source to shallow groundwater. Therefore, the scope of DDTs pollution in shallow groundwater is limited in the vicinity of surface waterbodies.

Key words: shallow groundwater; DDTs; agricultural district; South Jiangsu

《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中明确指出开展饮用水安全保障技术、监测与预警技术研究是社会发展的需求。滴滴涕 (DDTs) 农药禁用多年后, 在我国不同地区地下水中仍有不同程度检出^[1-5], 严重影响地下水水质。由于 DDTs 在环境中的长期残留性、生殖毒性及“三致”作用^[6], 对生态环境与人体健康构成了潜在威胁, 于 2000 年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》严格禁止或限制使用的 12 种持久性有机污染物之一。以往相关研究多局限于 DDTs 在浅层地下水环境中的赋存状态和污染水平分析, 但对其季节性变化特征及污染成因 (尤其是浅层地下水补径排条件) 鲜有文献报道。

笔者旨在通过对苏南地区某农业区浅层地下水和地表水体进行 DDTs 检测分析, 探讨该地区地下水 DDTs 污染水平及分布特征, 并结合区内 DDTs

理化性质、污染源分布、包气带防污性能、降水变化及浅层地下水补径排条件等因素对其污染成因进行初步分析。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于长江三角洲太湖平原西北缘, 地处北亚热带向北温带的过渡区, 为湿润季风气候区, 多年平均气温 $15.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 年平均降水量 1100 mm , 且主要集中在 6—9 月, 约占全年降水量的 40%。该地区面积 0.32 km^2 , 地势平坦, 地表坡度极小。地下水资源类型主要为松散岩类孔隙水, 直接受现代大气降水的入渗补给。潜水含水层多为第四系全新统和上更新统冲湖积相灰黄、黄褐色黏土和粉质黏

收稿日期: 2012-12-06

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (201109009)

土,局部含粉土和泥质粉砂,厚度介于7~8 m之间。水系发育和水网化程度高,研究区北部和南部分别有支流A河和B河穿过,东部C河年径流量较大。

1.2 试验设计

1.2.1 样品采集

于枯水期(2011年12月底)、平水期(2012年4月)和丰水期(2012年7月底)分期采集浅层地下水水样,共计54个,其中大口井水样45个,水泵井水样9个。地表水水样共计21个,采样方式为网格布点法,采样深度为15~30 cm。水样采样瓶均选用1 L棕色玻璃瓶,瓶盖内附有聚四氟乙烯膜,取样后使用宽胶带密封,于实验室4℃条件下保存。地表水和大口井地下水采样点位置示意图见图1。

地下水中 DDTs 污染范围很广。而 p,p' -DDT 均未检出,可能与其降解转化为 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 有关^[7]。DDTs 最大检出质量浓度为 $1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,已超过 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中规定的限值 $0.001 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。尽管大部分监测点检出浓度水平接近或低于标准限值,但其对生态环境与人体健康的潜在威胁仍不容忽视。

表1 不同时期浅层地下水中 DDTs 最大检出质量浓度及检出率

Table 1 The highest DDTs concentration detected and DDTs detection rate in the shallow groundwater of the studied area in different seasons

DDTs 同分异构体及其代谢产物	DDTs 最大检出质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)			检出率/%
	丰水期	平水期	枯水期	
p,p' -DDE	0.31	0.26	0.21	31.12
p,p' -DDD	0.24	0.21	0.15	22.23
o,p' -DDT	0.49	0.48	0.41	42.23
p,p' -DDT	ND	ND	ND	0
DDTs ¹⁾	1.04	0.95	0.77	

ND 为未检出。1) p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 含量之和。

2.2 浅层地下水环境中 DDTs 时空分布特征

2.2.1 平面分布特征

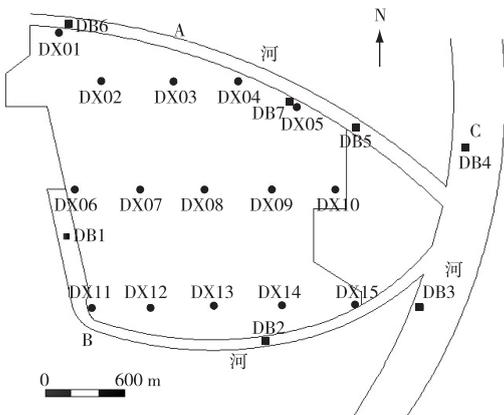
研究区浅层地下水 DDTs 污染的平面分布特征表现为检出点分散,但相对集中分布在地表水体(河网、沟渠、坑塘)附近,污染范围大,检出浓度高值点主要位于东北部。究其原因,该地区包气带防污性能良好,包气带土壤沉积物中的黏土矿物和有机碳对 DDTs 有很强的吸附作用,能阻滞污染物向浅层地下水环境中迁移。

地表水 DDTs 监测结果见表2。由表2可知,农业区河网、灌渠和坑塘等地表水体均受到不同程度 DDTs 污染,且浅层地下水中 DDTs 污染的分布特征与地表水体污染特征具有一致性。据实地勘察,研究区中部(DX06、DX07、DX08、DX09、DX10 和 DB1 样点)农田灌渠由水泥砌成,入渗性能极差。

初步分析,河网和水塘等地表水体往往直接切割潜水含水层,其侧向补给可能是浅层地下水 DDTs 污染的重要来源之一^[8-10]。此外,该地区河网极为发育,水网化程度高,河网良好的连通性及其与浅层地下水良好的水力联系扩大了污染范围。

2.2.2 垂向变化特征

研究区浅层地下水水井多为大口井,仅有极少数水泵井。大口井深度较浅,一般为6~8 m,渗入水井的水力路径最短;水泵井深度较大,一般为12~15



DB1~DB7 为地表水样点,DX01~DX15 为大口井地下水样点。

图1 研究区采样点位置示意

Fig. 1 Distribution of sampling points in the study area

1.2.2 样品检测与分析

对水样中 DDTs 的同分异构体及其代谢产物 p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 进行定性定量检测分析。

主要试剂:异辛烷(农残级),环己烷(农残级),DDTs 标准样品,购自上海安谱科学仪器有限公司。主要仪器:RE-3000 旋转蒸发器,购自上海亚荣生化仪器厂;Agilent 1200 液相色谱仪,购自 Agilent Technologies 公司。

2 结果与讨论

2.1 浅层地下水中 DDTs 检出情况

15 个大口井监测点中 DDTs 的同分异构体及代谢产物的检测分析结果见表1。由表1可知, o,p' -DDT、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 均有不同程度检出,其中 o,p' -DDT 检出率最高,为42.23%,其次为 p,p' -DDE,检出率为31.12%,表明该地区浅层

m, 渗透进入井管的水力途径较长, 抽出的地下水多为含水层深处的微承压水。

表 2 研究区地表水中 DDTs 残留质量浓度

Table 2 Concentration of DDTs residue in surface water in the studied area $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

样点编号	水期	p,p' -DDE	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT
DB1	丰水期	0.37	0.32	0.29	0.04
	平水期	0.22	0.17	0.19	0.02
	枯水期	0.19	0.19	0.21	ND
DB2	丰水期	0.39	0.31	0.30	0.05
	平水期	0.18	0.21	0.20	0.03
	枯水期	0.15	0.16	0.21	0.02
DB3	丰水期	0.035	0.060	0.031	ND
	平水期	0.028	0.054	0.025	ND
	枯水期	0.026	0.049	0.024	ND
DB4	丰水期	0.039	0.062	0.037	ND
	平水期	0.035	0.047	0.019	ND
	枯水期	0.029	0.048	0.021	ND
DB5	丰水期	0.42	0.30	0.32	0.08
	平水期	0.27	0.25	0.24	0.03
	枯水期	0.21	0.19	0.25	0.03
DB6	丰水期	0.41	0.32	0.35	0.09
	平水期	0.25	0.17	0.22	0.05
	枯水期	0.23	0.20	0.23	0.02
DB7	丰水期	0.52	0.46	0.39	0.15
	平水期	0.35	0.31	0.28	0.11
	枯水期	0.29	0.22	0.25	0.04

ND 为未检出。各样点具体位置见图 1。

监测数据对比分析表明, 大口井中 DDTs 检出浓度及检出率均高于水泵井, 受 DDTs 污染程度表现出随垂向深度增加而减轻的特征, 这主要是因为 DDTs 从含水层浅部向深部运移过程中受黏土矿物吸附和分配作用所致。

2.2.3 季节性变化特征

由图 2 可知, 无论是 DDTs 检出浓度水平还是检出率, 均表现出丰水期、平水期和枯水期依次递减的季节性变化特征; 单一检出点的检出浓度变化也均表现出该季节性变化特点。从最大检出浓度上看, 丰水期 DDTs 最大检出质量浓度为 $1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 超出国家标准, 平水期和枯水期分别为 0.95 和 $0.77 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 均未超标, 可见季节性差异明显。从检出率变化情况看, 丰水期 DDTs 检出率达 36.67%, 明显高于平水期 (24.67%) 和枯水期 (18.34%)。可见, 夏季(丰水期)浅层地下水 DDTs 污染较为严重, 而该时期正值居民地下水开采使用高峰期。

2.3 研究区浅层地下水 DDTs 污染成因初步分析

2.3.1 DDTs 理化性质

浅层地下水 DDTs 污染与其本身的理化性质密切相关。DDTs 进入环境后会发物理化学变化及生物化学反应, 如挥发、吸附和降解等。DDTs 的辛醇-水分配系数为 6.91, 吸附系数为 6.59, 属于强脂溶性且不易溶于水, 在土壤环境中具有强吸附能力和弱迁移能力^[11]。

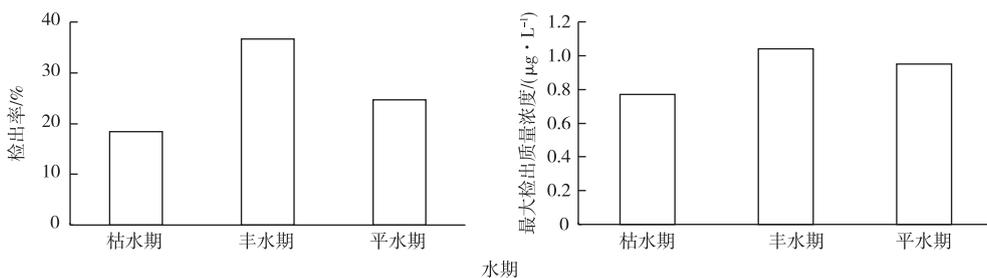


图 2 不同时期浅层地下水中 DDTs 检出率和最大检出浓度

Fig. 2 DDTs detection rate and the highest concentration detected in the shallow groundwater in different seasons

2.3.2 污染源分布

研究区长年种植大田作物(水旱轮作), DDTs 农药施用历史悠久。河网滩涂附近多年种植大量蔬菜, 东北部种植大片果树花卉, 为防治病虫害常施用三氯杀螨醇等农药, 农药施用后管理不善是地下水 DDTs 污染的来源之一。监测数据表明, A 河、B 河和水塘水体 DDTs 含量常年超出 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中的限值 ($1.0 \mu\text{g} \cdot$

L^{-1})。

该地区包气带土层以黏土和粉质黏土为主, 局部夹有粉土和粉砂, 瞬时的地表径流垂向入渗量为有限, 而常年稳定的受污染地表水体垂向下渗是浅层地下水 DDTs 污染的重要途径。此外, 由于河网良好的连通性及其与浅层地下水良好的水力联系, 受污染的地表水体侧向补给是浅层地下水 DDTs 污染的重要来源。

为研究受污染地表水体对浅层地下水 DDTs 污染的影响程度,2012年7月在水塘监测点 DB5 附近实施钻孔取样,钻孔布设在垂直于水塘切线的方向上,5个取样孔与水塘的水平距离分别为 2、4、8、16 和 32 m,采样深度介于 6~7 m 之间,采样检测分析结果见图 3。由图 3 可知,水体 DDTs 检出浓度随与水塘距离增加总体呈下降趋势,部分样点的波动变化可能与含水层介质的非均质有关。由于潜水含水层以黏土和粉质黏土为主,且地形坡度极小,地表水体对浅层地下水的侧向补给作用往往局限于地表水体附近地带。

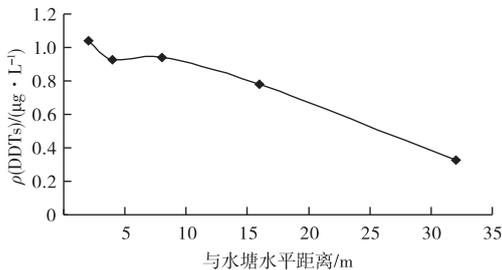


图 3 DDTs 检出浓度的水平变化特征

Fig. 3 Change in DDTs concentration in the section

2.3.3 包气带防污性能

包气带防污性能与其岩性厚度和结构、渗透性能、土壤 pH 值及地形坡度等因素密切相关。包气带土层中黏粒含量及黏土矿物组成对 DDTs 的吸附具有重要作用。据文献报道,黏土和粉质黏土的渗透系数极低,其中黏土的渗透系数低于 $10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,粉质黏土的渗透系数介于 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间^[12]。研究区包气带土层中黏粒含量较高,导致黏土矿物的比表面积较大,继而增强了 DDTs 在矿物质表面的吸附能力^[13-14],这是 DDTs 难于渗入浅层地下水的重要因素之一。包气带中的土壤结构直接影响水分子的流向,土壤大孔隙结构对浅层地下水 DDTs 污染的影响还有待进一步研究。

包气带中土壤有机质对 DDTs 的吸附和降解作用很强,这可能是影响污染物分布特征和迁移转化过程的重要因素之一^[15-16]。研究表明,该地区浅层地下水包气带中土壤有机质含量较高, w 为 1.25%~1.27%,在亚黏土中发现有淤泥质,有机质含量 w 接近 10%^[17]。而有机质含量丰富的土壤中生物活动相对活跃,降解程度普遍较高。由于 DDTs 具有强脂溶性,易于与腐植酸和富啡酸等腐殖质结合,继而降低浅层地下水环境中的 DDTs 残留水平。土壤 pH 值也能影响 DDTs 水解特性及其稳定性,该地区

土壤呈酸性,pH 值约为 6.44,这在一定程度上影响了土壤 DDTs 稳定性,降低了土壤 DDTs 含量。

此外,研究区地势平坦,地表坡度极小,且黏土和粉质黏土的渗透性能差,受政策限制,人工开采多为居民饮水井开采,且开采量不大,故浅层地下水水平径流强度非常微弱。综上所述,研究区包气带防污性能良好是造成部分地段浅层地下水 DDTs 污染未检出的重要原因。

2.3.4 降水变化

地表水体监测数据表明,不论是 DDTs 检出浓度水平还是检出率,均呈现丰水期、平水期和枯水期依次递减的季节性变化特征。夏季(丰水期)降水强度大,降水历时长,对土壤的剥蚀作用加强,土壤中残留的 DDTs 随地表径流汇入河网、灌渠和坑塘等地表水体,导致地表水体 DDTs 污染程度较重,地表水体对浅层地下水 DDTs 污染的补给量及补给范围也进一步扩大。

2.3.5 浅层地下水补径排条件

研究区内地下水补给以现代大气降水、农田灌溉入渗和地表水体入渗侧向补给为主,且随着降水量的季节性变化,表现出在丰水期地表水体补给潜水,枯水期潜水补给地下水的季节性变化特征^[18]。由于潜水含水层渗透性能差,且地形坡度极小,地表水体的侧向补给量及补给范围极为有限。人工开采地下水可能导致垂向水力梯度加大,在静水压力的驱动下,浅层地下水将通过弱透水层越流排泄至深层地下水。

由于该地区水系极为发育,水网化程度很高,潜水水位较高,蒸发量相对较大。通过氢氧稳定同位素技术,对该地区浅层地下水 $\delta D-\delta^{18}O$ 关系与全球大气雨水线进行对比分析,结果表明浅层地下水具有明显的蒸发作用^[19]。但 DDTs 不易溶于水,挥发性微弱,随地下水蒸发的挥发作用极为有限。

3 结论

研究区浅层地下水已受到 DDTs 污染,最大检出质量浓度为 $1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, o,p' -DDT 检出率达 42.23%,浅层地下水 DDTs 污染呈散状分布,浓度高值点集中在东北部,污染范围大。浅层地下水 DDTs 污染表现出丰水期、平水期和枯水期依次递减的季节性变化特征。研究区包气带防污性能良好,黏土矿物和有机碳对 DDTs 的吸附作用很强。受污染地表水体的垂直入渗是导致浅层地下水 DDTs 污染的直接原因,其侧向补给可能是浅层地下水 DDTs 污染的重要来源之一。

参考文献:

- [1] 黄冠星,孙继朝,汪姗,等.珠江三角洲地下水有机氯农药分布特征的初探[J].农业环境科学学报,2008,27(4):1471-1475.
- [2] 李炳华,任仲宇,陈红汉,等.太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1714-1718.
- [3] 孔德洋,朱忠林,石利利,等.中国北方甘薯地农药使用对地下水水质的影响[J].农业环境科学学报,2004,23(5):1017-1020.
- [4] 沈焯冰,张勇,李存雄,等.贵州百花湖水体中有机氯农药的残留及健康风险评价[J].生态与农村环境学报,2013,29(3):311-315.
- [5] 穆三姐,赖子尼,王超,等.珠江八大入海口表层沉积物中 DDTs 和 HCHs 残留调查[J].生态与农村环境学报,2012,28(5):480-485.
- [6] 白青云.农产品中环境污染物的控制标准与食品安全体系[J].农业环境保护,2000,19(4):230-233.
- [7] 李定龙,那金,张文艺,等.淮河流域盱眙段浅层地下水有机污染物特征及成因分析[J].水文地质工程地质,2009,36(5):125-132.
- [8] 陈鸿汉,何江涛,刘菲,等.太湖流域某地区浅层地下水有机污染特征[J].地质通报,2005,24(8):735-739.
- [9] 李炳华,陈鸿汉,何江涛,等.长江三角洲某地区浅层地下水单环芳烃污染特征及其原因分析[J].中国地质,2006,33(5):1124-1130.
- [10] 安凤春,莫汉宏,郑明辉,等.DDT 污染土壤的植物修复技术[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(7):39-44.
- [11] 王昭,石建省,张兆吉,等.华北平原地下水中有有机淋溶迁移性及其污染风险评价[J].水利学报,2009,40(7):830-837.
- [12] 崔向向,张兆吉,费宇红,等.污水灌溉条件下砷在土壤中的分布特征:以石家庄污灌为例[J].南水北调与水利科技,2012,10(1):85-89.
- [13] 陈庆强,李从先.长江三角洲晚第四纪古土壤与古环境初探[J].沉积学报,1995,13(增刊1):79-87.
- [14] 陈庆强,李从先.长江三角洲地区晚更新世粘土层成因研究[J].地理科学,1998,18(1):53-57.
- [15] 刘文杰,刘成德,陈大舟,等.有机碳对土壤中有有机氯污染物分布特征的影响[J].环境科学研究,2010,23(6):726-732.
- [16] 顾阿明,王彩会,朱锦旗.苏锡常地区浅层地下水开发利用前景分析[J].水文地质工程地质,2003,30(4):90-92.
- [17] 焦坤,李忠佩.土壤溶解有机质的含量动态及转化特征的研究进展[J].土壤,2005,37(6):593-601.
- [18] 陆徐荣,朱锦旗,王彩会,等.同位素技术释解苏锡常地区浅层地下水水循环机制[J].水文地质工程地质,2006,33(4):52-55.
- [19] 刘俊杰,赵峰,王大国.氢氧同位素组成对阜新煤矿区矿井水来源的解释[J].煤炭学报,2009,34(1):39-43.

作者简介:李定龙(1963—),男,安徽全椒人,教授,博士,主要研究方向为地下水污染与防治。E-mail: hjaq@cczu.edu.cn

欢迎订阅 2014 年《生态与农村环境学报》

《生态与农村环境学报》系环境保护部主管、环境保护部南京环境科学研究所主办的学术期刊,是中文核心期刊(GCJC)、中国科学引文数据库(CSCD)核心期刊、中国学术期刊评价研究报告(RCCSE)中国权威学术期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊),被中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)、中文社会科学引文索引(CSSCI)、中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)、中国期刊全文数据库(CJFD)、中国核心期刊(遴选)数据库、CA、CABI、BA、BP、BD、UPD、GeoBase、ZR、EM、Scopus、AGRIS、中国农业文摘、中国生物学文摘等国内外重要刊库收录。系全国优秀环境科技期刊,江苏省优秀期刊,中国期刊协会赠建全国百家期刊阅览室指定赠送期刊。

本刊宗旨:及时报道生态与农村环境保护领域研究的动态、理论、方法与成果等。

主要栏目:研究报告、研究简报、研究方法、专论与综述、学术讨论与建议等。

主要内容:(1)区域环境与发展,包括生态环境变化与全球环境影响、区域生态环境风险评价、环境规划与管理、区域生态经济与生态安全等;(2)自然保护与生态,包括自然资源保护与利用,生物多样性与外来物种入侵,转基因生物环境安全与监控,生态保护、生态工程与生态修复、有机农业与农业生态等;(3)污染控制与修复,包括污染控制原理与技术、土壤污染与修复、水环境污染与修复、农业废物综合利用与资源化、农用化学品(包括化学品)风险评价与监控等。

主要读者对象:从事生态学、环境科学、农学、林学、地学、资源科学等研究、教学、生产的科技人员,相关专业的高等院校师生以及各级决策与管理人员。

本刊为双月刊,逢单月25日出版,A4开本,每期136页,每期定价20.00元,全年定价120.00元,公开发行,国内邮发代号28-114,全国各地邮局均可订阅;国外由中国国际图书贸易总公司(北京399信箱)负责发行,国外发行代号Q5688。如漏订,可向本刊编辑部补订。

编辑部地址:江苏省南京市蒋王庙街8号;邮政编码:210042;电话:(025)85287036,85287052,85287053;网址: <http://www.ere.ac.cn>;E-mail: ere@vip.163.com, bjb@nies.org。