科学通报 2009 年 第 54 卷 第 1 期: 33 ~ 40
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

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

郑晓燕[①②], 刘咸德[②*], 刘文杰[②], 江桂斌[①], 杨瑞强[①]

① 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;
② 中国环境科学研究院, 北京 100012
* 联系人, E-mail: liuxdlxd@hotmail.com

2008-05-01 收稿, 2008-11-27 接受
国家重点基础研究发展计划资助项目(批准号: 2003CB415003)

Zheng X Y, Liu X D, Liu W J, et al. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve. Chinese Science Bulletin, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0033-6

摘要 为了研究有机氯农药(OCPs)的分布趋势、组成特征和来源, 采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)分析了四川卧龙自然保护区 2005 年春秋两季山地土壤中 OCPs 的浓度. 结果显示, 卧龙地区土壤中 OCPs 浓度在 10^{-2}~10^{-1} ng/g 数量级, 属于清洁背景水平. 同时, 土壤中 OCPs 的含量具有春季高、秋季低的特点, 这和冬季蓄积在降雪中的 OCPs 在春季随融雪和温度上升而释放有关. 而夏季的高温辐射使土壤中的部分 OCPs 又重新挥发进入大气, 夏季土壤中微生物作用活跃加速了 OCPs 的降解, 这也是造成了 OCPs 季节变化的原因. 高山草甸和林线下土壤样品季节变化幅度的不同与 OCPs 的物化性质及植被覆盖率密切相关. 高山草甸土壤中 OCPs 的浓度随海拔上升而增高, 大气湿沉降清除效率沿海拔梯度的增加是形成这种"冷凝结现象"的重要因素. 春秋两季土壤中的 OCPs 组成特征与大气相关样品较为一致, 而与典型污染土壤不同, 这说明卧龙地区土壤中 OCPs 主要来自大气传输.

关键词
有机氯农药
土壤
季节变化
组成特征
来源识别

六氯环己烷(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和六氯苯(HCB)等有机氯农药(OCPs)是一类持久性有机污染物(POPs), 对环境影响较大. 大多数国家已于 20 世纪 80 年代禁止使用. 但由于它们在自然界中难降解、具有长距离传输趋势、高脂溶性和易在生物体内蓄积等性质, 在环境中仍普遍存在, 甚至可以传输至高纬度或高海拔寒冷地区, 如南北极[1~3]、青藏高原[4,5]和高山地区[6]. 这种传输机制称为污染物"全球分馏效应", 即半挥发性污染物在中低纬度地区排放, 随大气或洋流传输, 在高纬度或高海拔等地区遇冷凝结, 从而在全球范围重新分配的过程. 鉴于此过程可能对清洁背景地区的生态环境造成严重的影响, 高海拔地区POPs的含量、传输、迁移及组成特征值得引起足够的重视.

前期研究[7,8]表明, 土壤对POPs等污染物有巨大的容纳能力, 并且可以作为二次源将污染物重新排放到大气中去, 在POPs的全球分布过程中起着重要作用. 已经有学者观察到了偏远清洁背景地区土壤中POPs的存在[1,4,6,9]. POPs在土壤中的含量反映了其输入与输出过程及影响[7], 既与土壤使用情况有关, 同时也与它的一些物理化学性质, 包括挥发性、水溶性、降解性等密切相关[10,11].

为了深入研究 POPs 的大气长距离传输现象, 监测 POPs 随海拔梯度分布的趋势, 本文选择四川西部清洁山区卧龙自然保护区为研究对象, 分析了该地 2005 年春秋两季土壤样品中测得的 HCHs, DDTs 和 HCB 等的含量, 讨论了季节变化、海拔高度和植被覆

盖等因素对 OCPs 在该地的分布趋势、组成特征和大气传输的影响.

1 实验

1.1 研究区概况

卧龙地区属国家级自然保护区, 是大熊猫等野生动物的栖息地. 它位于四川盆地西缘山地, 青藏高原东侧(102°52′~103°24′E, 30°45′~31°25′N). 岷江上游支流耿达河、皮条河流经卧龙中部. 以皮条河为界, 东南部大部分山峰都在 4000 m 以下, 而西北部山地海拔高度平均在 5000 m 左右. 由于山体高大, 气候垂直变化显著, 部分山峰终年积雪.

卧龙的气候属青藏高原气候区的范围, 冬半年(11 月至翌年 4 月)的西风急流南支和夏半年的东南季风控制着卧龙地区的主要天气过程. 独特的地理位置、生态环境和地形地貌特点使卧龙地区成为研究 POPs 在清洁地区分布、传输及组成特征变化规律的合适地点.

1.2 样品的采集与保存

考虑到卧龙地区冬半年和夏半年气候特征不同, 土壤中 OCPs 的浓度可能会有所变化. 因此我们分别于积雪开始融化的冬半年末(2005 年 4 月中旬, 即春季)和经过夏季高温之后的夏半年末(2005 年 10 月中旬, 即秋季)采集土壤样品(表 1). 由于植被和土地利用情况明显不同, 采集的样品可分为两类: 高山草甸土壤样品(贝母坪以上)和林线以下土壤样品(邓生以下).

样品采集时, 在 20 m 直径范围内, 用溶剂预清洗过的不锈钢铲采集 3~5 个 0~10 cm 表层土壤, 混和均匀为一个样品. 采集下一个样品时, 用该地的土壤清洁不锈钢铲. 样品用经 450℃烘烤 4 h 的铝箔包裹, 置于聚乙烯密实袋内, 储存在–18℃冰柜中直至分析.

1.3 试剂与材料

分析所用正己烷、二氯甲烷均为农残级, 由美国 Tedia 公司生产. Florisil PR, 100/200 目, 由 Supelco 公司生产; 在 170℃活化 13 h. 无水硫酸钠, 分析纯, 经 450℃活化 4 h. 活化后的 Florisil PR 和无水硫酸钠都存于干燥器中冷却至室温备用.

两种回收率指示物(surrogate)标样 2,4,5,6-四氯间二甲苯、PCB209 购自 J&K 公司. 9 种有机氯农药 α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, HCB, *p*, *p*′-DDE, *p*, *p*′-DDD, *p*, *p*′-DDT, *o*, *p*′-DDT 和定量内标五氯硝基苯等购自国家标准物质研究中心.

1.4 样品前处理

样品经过冷冻干燥后, 过 40 目筛. 取 5 g 左右土样, 放入 250 mL 锥形瓶中, 加入回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯 10 ng 和 PCB209 40 ng, 放入铜粉, 用 1∶1 (体积比) 正己烷/二氯甲烷 60 mL 超声提取 30 min, 静置过夜, 再超声 30 min, 转入离心管离心分离. 离心之后, 转入鸡心瓶中旋转蒸发至 1~2 mL. 过 6 g 100/200 目 Florisil 层析柱(内径 17 mm)净化, 1∶4 二氯甲烷/正己烷溶液 70 mL 淋洗, 全部接收. 接收液旋蒸, 氮吹浓缩至 200 μL, 加入 8 ng 五氯硝基苯内标, 上 GC-ECD 分析.

1.5 色谱分析

气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)分析在 Angilent6890 色谱仪上进行; 弹性石英毛细色谱柱为 HP-5(长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm); 不分流进样, 1 min 后分流, 载气为高纯氮气. 进样口温度: 250℃; 检测器温度: 330℃. 程序升温: 80℃保持 1 min, 以 10℃/min 升温到 180℃, 保持 5 min; 再以 2.0℃/min 升温到 200℃, 以 1.0℃/min 升温到 215℃保持

表 1 卧龙地区 2005 年各采样点描述

编号	名称	海拔/m(年均温/℃)	植被和土地利用状况	样品编号	土壤有机碳含量(%)	
					春季	秋季
1	塘坊道班	3940(–1.4)	高山草甸	S01	4.9	4.6
2	303 省道 95 km 处	3619(1.4)	高山草甸	S02	9.3	12
3	贝母坪	3377(2.8)	耐寒灌丛和高山草甸	S03	10	11
				S04	10	10
4	邓生	2828(6.1)	寒温性针叶林	S05	6.5	7.1
5	驴驴店	2636(7.3)	针阔叶混交林, 农田	S06	7.7	5.5
6	三道桥	2190(10.0)	针阔叶混交林	S07	3.0	2.8
7	核桃坪	1847(12.1)	针阔叶混交林	S08	5.4	9.6
8	耿达乡	1439(14.5)	常绿、落叶阔叶混交林	S09	3.7	
9	水界牌	1242(15.7)	常绿、落叶阔叶混交林	S10	11	7.0

4 min, 最后以 25.0℃/min 升温到 280℃, 保留 5 min, 通过色谱保留时间定性, 内标法定量.

1.6 质量控制

所用试剂经测定无干扰峰. 每分析 8 个样品就包括一个全程空白实验, 一个平行样品. 结果表明, 全程空白实验中有 HCB, α-HCH 和γ-HCH 的检出, 略高于 3 倍信噪比, 因此所有样品经过空白校正, 样品平行性控制在 20%以内, 2,4,5,6-四氯间二甲苯和 PCB209 的回收率分别为 76%±6.6%和 98%±7.1%. 每做 10 个样品用质量控制标样监测仪器性能. *p*, *p*′-DDT 进样口分解率小于 15%.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的浓度水平

表 2 列出了卧龙地区的土壤中OCPs浓度, 及其他清洁地区土壤中OCPs浓度. 可以看出卧龙地区土壤样品中的OCPs浓度普遍较低. 春季样品中, ΣHCHs浓度在 0.15~1.35 ng/g (中值: 0.64 ng/g)之间, 与西藏土壤中ΣHCHs浓度处于同一个数量级, 比南极的要低; 稍高于西班牙Teide山地的土壤. ΣDDTs的浓度为 0.34~3.15 ng/g (中值: 0.64 ng/g), 与西藏土壤的浓度类似; 比南极土壤和Teide山地土壤略低. HCB的浓度为 0.02~0.20 ng/g (中值: 0.083 ng/g), 与南极土壤和Teide山地土壤相当, 接近全球背景值 0.68 ng/g[13]. 秋季样品的含量普遍低于春季样品. 这些低浓度数值说明卧龙地区没有显著的OCPs污染源, 属于清洁背景点.

2.2 有机氯农药的季节变化

土壤中的有机物质通常认为是憎水性有机物的理想吸附介质, 因此为了更实际的反映土壤对有机氯农药的吸附作用, 测定了土壤有机碳(SOC)的含量(表 1), 将土壤中有机氯农药的含量用 SOC 含量校正 (表 3 和 4), 以下基于 OCPs 的 SOC 校正浓度展开讨论.

HCHs: 卧龙春季土壤样品中, 绝大部分样品浓度不高, 代表了卧龙一般的清洁情况. 三道桥(S07)的ΣHCHs 浓度最高, 说明存在局地的污染情况. 秋季土壤的 HCHs 浓度沿海拔分布情况与春季类似. 三道桥的浓度仍处于最高值, 进一步佐证了局地污染情况. 该点春秋两季土壤β-HCH 异构体在ΣHCHs 的相对组分含量分别为 55%和 36%, 远高于其他采样点, 该点的高浓度主要是由β-HCH 含量相对异常的情况引起的.

DDTs: 如表 3 所列, 春季土壤样品中, DDTs 类农药在林线下土壤样品中的浓度高于高山草甸的 4 个样品. *p*, *p*′-DDT 的这个现象表现更为突出, 并且其浓度基本高于其他 3 个化合物. 秋季样品中, DDTs 类农药沿海拔分布相对比较均匀. *p*, *p*′-DDT 仍在ΣDDTs 中占有主要成分, 但 *p*, *p*′-DDE 的地位逐渐显现出来, 与 *p*, *p*′-DDT 相当(表 4).

HCB: 表 3 和 4 显示了春秋两季采样点土壤中HCB浓度水平基本一致. HCB被认为在环境中存在相当持久. 在上述几种OCPs中, HCB最易挥发, 持久性强, 水溶性弱, 在大气中的寿命长达 80 d甚至更久, 有机会在大气中充分地混合与传输[13]. 大气传输是有机污染物在污染土壤和清洁土壤之间重新分配的有效途径, 通过大气传输使得土壤中HCB浓度分布比较均匀. 而且卧龙地区土壤中的HCB干重浓度处在全球背景值水平上, 因此可以推断卧龙地区的HCB主要是来自大气传输.

季节变化的比较: 观察高山草甸土壤 OCPs 春秋季均值的差值百分比和林线下土壤的 OCPs 春秋季均

表 2 卧龙地区 2005 年春秋两季土壤样品中测得的 OCPs 浓度中值(ng/g)[a)]

	本次研究		其他清洁地区土壤		
	春季	秋季	西藏[4]	西班牙Teide[12]	南极[1]
α-HCH	0.20 (0.015~0.47)	0.084 (0.063~0.53)	0.10~2.55	0.059±0.12	0.09~3.9
β-HCH	0.042 (0.014~0.65)	0.041 (0.025~0.14)	nd~1.29	–	0.03~0.32
γ-HCH	0.58 (0.089~1.04)	0.24 (0.11~0.33)	0.05~1.77	0.049±0.1	0.71~55
δ-HCH	0.034 (0.009~0.11)	0.028 (nd~0.033)	nd~0.03	0.0015±0.0029	0.00~0.57
ΣHCHs	0.64 (0.15~1.35)	0.40 (0.23~0.80)	0.18~5.38	–	0.86~59.7
p, *p*′-DDE	0.17 (0.058~1.04)	0.18 (0.096~0.24)	0.00~2.83	3.4±7.9	0.03~3.19
p, *p*′-DDD	nd (nd~0.15)	0.007 (nd~0.022)	nd~0.36	–	0.03~3.1
o, *p*′-DDT	0.11 (nd~0.45)	0.088 (0.055~0.15)	nd~0.34	–	0.00~6.27
p, *p*′-DDT	0.23 (0.15~1.81)	0.19 (nd~0.29)	nd~0.52	2.0±4.3	0.04~15
ΣDDTs	0.64 (0.34~3.15)	0.37 (0.21~0.66)	nd~2.83	5.4(0.01~40)[b)]	0.10~25.6
HCB	0.083 (0.02~0.20)	0.13 (0.054~0.64)	–	0.31±0.55	0.02~25

a) 括号内数值指春秋两季各采样点相应化合物的最大值和最小值; nd表示未检出; b) 文献中(*p*, *p*′-DDE+*p*, *p*′-DDT)的加和均值和范围[12]

表 3 卧龙地区 2005 年春季土壤样品中测得的各 OCPs 土壤有机碳校正浓度(ng/g (SOC))

样品编号	HCHs					DDTs					HCB
	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	ΣHCHs	*p*, *p*′-DDE	*p*, *p*′-DDD	*o*, *p*′-DDT	*p*, *p*′-DDT	ΣDDTs	
S01	3.6	1.2	21	1.6	28	3.1	nd	1.4	3.4	7.9	3.7
S02	1.6	0.35	4.6	0.36	6.9	1.7	nd	1.2	2.3	5.2	1.9
S03	2.3	0.22	1.5	0.095	4.1	1.2	nd	0.46	1.9	3.6	0.71
S04	2.7	0.24	2.9	0.13	6.0	1.0	nd	0.77	1.5	3.3	1.1
均值	2.5	0.49	7.6	0.55	11	1.8		0.96	2.3	5.0	1.9
RSD (%)	32	92	122	131	99	53		44	37	43	71
S05	1.4	0.65	5.0	0.31	7.3	4.1	nd	2.3	3.5	9.9	3.1
S06	3.9	0.18	1.3	0.23	5.6	0.75	nd	0.54	nd	1.3	0.52
S07	6.5	21	7.1	3.8	39	5.6	nd	nd	5.8	11	0.59
S08	7.8	1.9	8.1	0.66	18	3.9	0.33	3.9	6.2	14	1.5
S08' [a)]	8.7	1.8	8.9	0.85	20	3.8	0.36	4.1	6.9	15	1.5
S09	0.40	0.94	2.4	0.24	4.0	5.4	0.49	6.2	7.5	20	1.1
S10	1.6	3.0	2.7	0.41	7.6	9.2	1.3	4.0	13	28	1.5
均值	4.3	4.3	5.1	0.92	15	4.7	0.63	3.5	7.2	14	1.4
RSD (%)	78	179	60	138	85	55	77	54	46	58	61

a) S08'为 S08 的平行样品

表 4 卧龙地区 2005 年秋季土壤样品中测得的各 OCPs 土壤有机碳校正浓度(ng/g (SOC))

样品编号	HCHs					DDTs					HCB
	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	ΣHCHs	*p*, *p*′-DDE	*p*, *p*′-DDD	*o*, *p*′-DDT	*p*, *p*′-DDT	ΣDDTs	
S01	1.4	1.2	5.3	0.63	8.4	2.1	0.24	1.2	1.1	4.6	1.9
S02	1.7	0.35	1.2	0.28	3.5	1.8	0.10	1.3	2.5	5.7	2.2
S03	1.5	0.23	0.95	0.13	2.8	1.5	0.06	0.97	2.6	5.2	1.5
S04	5.2	0.25	2.5	nd	7.9	1.8	nd	0.95	2.5	5.2	2.1
均值	2.4	0.50	2.5	0.35	5.7	1.8	0.13	1.1	2.2	5.2	1.9
RSD(%)	76	91	79	75	51	13	72	15	34	8.4	16
S05	1.1	0.38	1.5	0.20	3.2	2.4	nd	0.83	1.4	4.6	9.0
S06	1.6	0.69	6.0	0.54	8.8	2.4	0.39	1.5	3.4	7.6	1.1
S07	2.3	5.1	5.9	1.0	14	7.3	0.78	2.4	5.6	16	1.9
S08	0.88	0.49	2.5	0.17	4.1	1.9	nd	1.1	1.5	4.5	0.73
S10	1.2	0.65	4.5	0.23	6.5	3.5	nd	1.3	nd	4.7	1.9
均值	1.4	1.5	4.1	0.43	7.4	3.5	0.58	1.4	3.0	7.5	2.9
RSD(%)	39	139	49	83	60	64	46	42	67	66	116

值的差值百分比(表 5). 结果得出高山草甸土壤的差值百分比绝对值 HCHs 总体大于 DDTs (ΣHCHs > ΣDDTs), HCB 的差值百分比与ΣDDTs 类似; 林线下土壤中ΣHCHs 和ΣDDTs 差值百分比绝对值接近, 而 HCB 接近于零. 比较这三类物质的物化参数, HCHs 的 $\log K_{AW}$ 小于 DDTs, 更小于 HCB, 大气中的 HCHs 容易随湿沉降进入地表的环境介质. 对 $\log K_{OW}$ 而言, 也是 HCHs 小于 DDTs 和 HCB, 这就指示前者不易被有机质含量高的介质吸附和吸收. 而且 HCHs 的水溶性比其余两者都大, 因此这三类 OCPs 一旦进入地表介质, HCHs 不易保留在地表介质中, 在环境中的变化比 DDTs 和 HCB 活跃.

卧龙地区冬半年的降水形式以降雪为主, 夏半年以降雨为主. 冬半年大气中的有机污染物随雪降落, 在上述三类的 OCPs 中, HCHs 由于其物化性质更易随降雪沉降. 雪在地面的持留时间较长, 携带的有机物可随融雪缓慢释放, 与地表介质有充分的接触时间, 因此在春季融雪过程中, 对土壤中 HCHs 的贡

表 5　高山草甸土壤和林线下土壤春秋两季各自 SOC 校正平均浓度差值 a)

	logK_{AW}	C_L/mol·m^{-3}	logK_{OW}	logK_{OA}	高山草甸土壤差值%	林线下土壤差值%
α-HCH	−3.53	0.333	3.94	7.46	4.6	70
β-HCH	−4.83	1.44	3.91	8.74	−2.4	61
γ-HCH	−3.91	0.247	3.83	7.74	67	23
δ-HCH					37	37
ΣHCHs					49	46
p, *p*′-DDE	−2.77	0.00079	4.2	9.70	−1.3	26
p, *p*′-DDD	−3.7	0.0023	6.33	10.03		7.5
o, *p*′-DDT					−15	60
p, *p*′-DDT	−3.34	0.00042	6.39	9.73	5.0	59
ΣDDTs					−3.1	47
HCB	−1.57	0.0014	5.64	7.21	−3.4	−0.9

a) HCHs删去污染点位S07, HCB除去秋季S05 的离群值. 差值%=(春季均值−秋季均值)/春季均值×100%. 所列物化性质是 25°C时的值[14,15]

献较 DDTs 和 HCB 的大. 到了夏季, 东南季风带来了丰富的降雨, 雨水在地面的停留时间较短, 携带的有机物与地表介质没有时间充分接触. 水溶性较强的 HCHs 将比另外两类更多的溶解于水中, 随地表径流流失, 形成春秋季土壤中 HCHs 的变化最大. 高山草甸区域远离人类活动场所, 采集的样品均沿着同一个坡面(S01-S04), 植被覆盖少, 水土保持能力弱. HCHs 的差值百分比大可归因于上述原因.

林线下采样点接近人类活动区域, 植被覆盖率高, 水土保持较好, 有利于有机物的吸附和吸收. DDTs类化合物的logK_{OA}和logK_{OW}大于HCHs, 易被含脂量高的介质如植被吸附. 从表 1 可知, 林线下植被主要由常绿针叶落叶阔叶混交林为主. 在春季植物生长期, 植被的覆盖率明显增高, 植物的过滤和吸附作用降低了有机物在空气和水生系统中的浓度, 亲脂性强的DDTs更多的吸附于植物表面[16], 在秋季(10 月份采样时) 未落叶时期, 这些吸附在植物表面的DDTs对土壤浓度的贡献很小. 而这些DDTs在深秋随落叶进入地表系统, 经过冬季长期的腐败进入土壤, 增加了春季土壤的浓度, 使得春秋季DDTs的差值(47%)显现出来. 而HCHs亲脂性较弱, 植物对其的过滤和吸附作用不明显[16], 因此林线下HCHs春秋季的差值仍旧接近高山草甸土壤. 另外, 由于植物的过滤和吸附作用使得更多的有机物滞留在了陆生系统尤其是林下土壤中[16], 植被的覆盖和云雾的笼罩也减少了太阳的直接辐射, 降低了有机物的光解, 使林线下土壤中大部分OCPs浓度稍高于高山草甸土壤中的OCPs浓度. HCB由于挥发性较强 (logK_{AW} = −1.57), 在土壤中的分布比较均匀[13], 季节变化小, 所以春秋季差值%无论是高山草甸还是林线下的土壤变化都最小, 接近于 0.

值得指出的是, 此次研究中观察到的OCPs春高秋低的普遍现象与Daly等人[17]以α-HCH为例研究冬季积雪对土壤中OCPs浓度影响的模拟结果一致. 卧龙地区地处高海拔, 冬季较长. 在干冷的西风急流南支的影响下, 经常有降雪、霾等干湿沉降天气. 积雪时期从第一年的 11 月份至次年的 4 月份, 通过干湿沉降的α-HCH不断地蓄积在雪中. 到了春季, 部分α-HCH随着融雪(包括雪水及在冬季通过干湿沉降在雪中的颗粒物)慢慢释放到地表介质中, 引起土壤浓度的升高. 夏半年的高温辐射加剧了土壤中的各种微生物活动, 促进了α-HCH在土壤中的二次挥发和微生物降解, 丰富的雨水也加剧了α-HCH的流失, 使得秋季土壤中的α-HCH浓度相对较低. 其他OCPs春高秋低的现象与α-HCH相似.

2.3　有机氯农药的山区冷凝结现象

值得注意的是高山草甸土壤ΣHCHs, ΣDDTs和HCB的浓度具有随着海拔的上升、温度的下降而增高的趋势, 表现出了“冷凝结现象”. 有研究指出[18], 观察山区污染物的“冷凝结现象”, 要符合两个要求: 一是样品要在同一个山坡采集, 使各点位具有相似的“排放源-受体”关系, 二是远离各种局地污染源. 本次研究中高山草甸采样点的情况符合上述要求.

卧龙大气中OCPs的浓度随海拔分布比较均匀, 随着海拔的上升, 温度的下降, 大气湿沉降形式改变, 效率增加, 半挥发性有机物的相分配向凝聚态(如雨、雪、大气颗粒物)偏移[19], 经湿沉降过程进入到土壤、

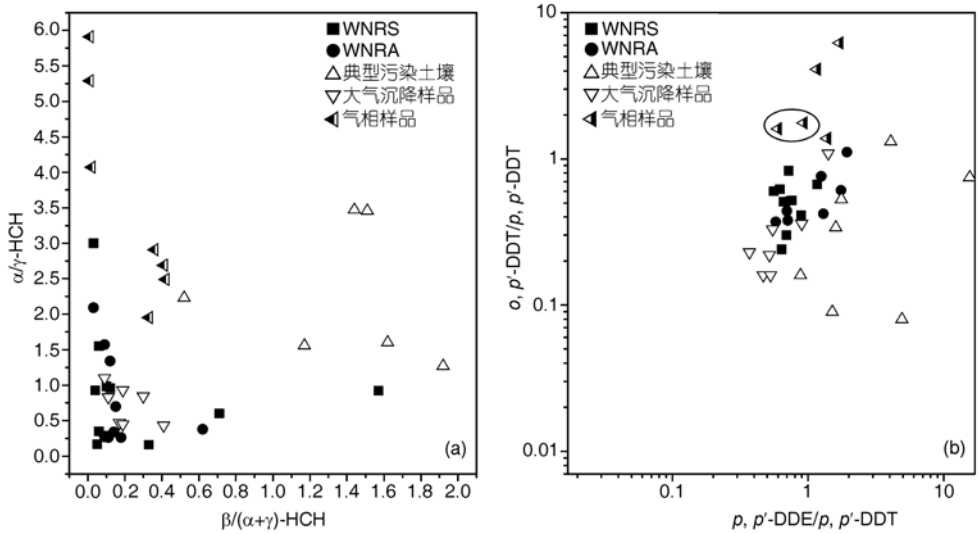

图 1 卧龙地区 2005 年春秋两季土壤样品与文献数值比较图

WNRS, 卧龙春季土壤; WNRA, 卧龙秋季土壤. 为了便于比较, (b)图横/纵坐标为对数坐标

植被、水体等, 导致了高海拔处环境介质 OCPs 浓度升高. 此次研究高海拔样品整体数据体现出"冷凝结现象", 但样品和点位较少, 有待于对高海拔土壤进行进一步研究[20,21].

2.4 有机氯农药污染的来源识别

为了更好地识别卧龙地区 OCPs 来源, 比较了卧龙地区 2005 年春秋两季土壤样品 HCHs 和 DDTs 的相关比值与文献报道的典型污染土壤[4,22~26]及大气相关样品[27~33](如大气样品、干湿沉降样品)的数据(图 1).

在对 HCHs 的来源识别时, 选用了α-/γ-HCH 为纵坐标, β-/(α+γ)-HCH 为横坐标(图 1(a)). 这主要是因为工业品 HCH 中α-/γ-HCH 的组分比值在 3.6~15 之间, 林丹α-/γ-HCH 的小于 0.1, 一般用α-/γ-HCH 判断环境中的 HCH 的来源及其通过大气长距离输送的途径. α-HCH 和γ-HCH 蒸汽压明显大于β-HCH(见表 5), 是气相中主要的 HCHs 异构体. β-HCH 的化学结构具有良好的对称性, 化学和物理性质较其他异构体稳定, 难于降解, 为 4 种异构体中最稳定的一种, 随时间的推移, 最终在土壤中占优势的应该是β-HCH, 污染土壤中的β-HCH相对含量较高[34], 可用β-/(α+γ)-HCH 来鉴别土壤中的 HCHs 是否是历史污染. 因此本次研究综合了两者比值, 与文献数据做比较, 结合卧龙地区土壤中 HCHs 的组成特征来识别其主要来源.

由图 1(a)可见, 卧龙的大部分土壤样品的 HCHs 比值与大气相关样品接近, β-/(α+γ)-HCH 比值低于 0.5, 可以认为卧龙土壤中 HCHs 主要来自大气干湿沉降过程. S07 和 S10 的β-/(α+γ)-HCH 比值大于 0.5, 体现了典型污染土壤的特征. S07 有局地污染; S10 所处海拔较低, 人类活动相对密集, 虽然 HCHs 浓度不高, 但不排除历史影响.

通常情况下, *p*, *p*′-DDT 在好氧状态下降解为 *p*, *p*′-DDE, 在厌氧状态下则降解为 *p*, *p*′-DDD. 环境中的 *p*, *p*′-DDE 主要来自 *p*, *p*′-DDT 的降解. 因此 *p*, *p*′-DDE/*p*, *p*′-DDT 可用作环境中 DDTs 来源历史的判断, 低的 *p*, *p*′-DDE/*p*, *p*′-DDT 比值指示有新的 DDTs 输入. *o*, *p*′-DDT/*p*, *p*′-DDT 可说明 DDTs 是否有三氯杀螨醇的输入. 工业品 DDTs 中, *o*, *p*′-DDT 含量约为 15%, *p*, *p*′-DDT 约为 85%, *o*, *p*′-DDT/*p*, *p*′-DDT 在 0.175 左右. 中国在 1983 年禁止了工业品 DDTs 的使用. 而三氯杀螨醇还在国内普遍使用, 且含有可观的 DDTs 类杂质, 其中 *o*, *p*′-DDT占主要部分, *o*, *p*′-DDT/*p*, *p*′-DDT约为 7[35].

如图 1(b)所示, 卧龙春秋季土壤 DDTs 比值远偏离典型污染土壤, 与大气样品接近, 其中包括两个卧龙大气样品(在图中已标明), 说明卧龙土壤中 DDTs 主要是大气输送沉降而至. 在图中可以看出卧龙土壤中 *p*, *p*′-DDE/*p*, *p*′-DDT 约等于 1, 揭示卧龙地区附近

大气可能有新的 DDTs 输入; *o*, *p*′-DDT/*p*, *p*′-DDT 比值明显大于 0.175, 考虑到两者的植物半衰期类似[29], 而且卧龙大气中 *o*, *p*′-DDT/*p*, *p*′-DDT 大于 1(见图 1), 提示这个新的输入可能是使用三氯杀螨醇引起的, 这个结果与喜马拉雅山中部松针的研究结果类似[5].

3 结论

卧龙地区土壤中 OCPs 浓度较低, 与南北极、青藏高原等清洁地区的土壤接近, 揭示该研究区域可作为 POPs 研究的清洁山区的代表, 适合展开 POPs 大气长距离传输的研究. 特别是高海拔点位(林线以上)没有发现局地污染的情况, 满足土壤随机采样的要求, 有利于提高样品的代表性.

影响土壤中 OCPs 浓度水平、分布情况和季节变化的环境过程主要有湿沉降, 特别是冬季的降雪过程; 春季的融雪过程; 夏季高温辐射作用增强了的挥发过程; 植被生长期对有机物的过滤和吸附作用以及微生物的降解过程等.

OCPs 的组成特征和高海拔地区的"冷凝结现象"都说明卧龙地区土壤中的 OCPs 主要来自大气传输过程. 土壤介质可作为二次排放源在 OCPs 的全球循环中发挥一定作用.

致谢 感谢加拿大多伦多大学 Frank Wania 教授对本研究给予的指导, 感谢两位审稿人提出的建设性意见.

参考文献

1 Negoita T G, Covaci A, Gheorghe A, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in soils from the East Antarctic coast. J Environ Monit, 2003, 5(2): 281—286[DOI]

2 Yao Z W, Jiang G B, Cai Y Q, et al. Status of persistent organic pollutants and heavy metals in surface water of Arctic region. Chin Sci Bull, 2003, 48(2): 131—135

3 张海生, 王自磐, 卢冰, 等. 南极大型动物粪土层和蛋卵中有机氯污染物分布特征及生态学意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2006, 36(12): 1111—1121

4 Fu S, Chu S, Xu X. Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China. Bull Environ Contam Toxicol, 2001, 66(2): 171—177[DOI]

5 Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, et al. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China. Sci Total Environ, 2006, 372(1): 193—202[DOI]

6 Barra R, Popp P, Quiroz R, et al. Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja River Basin, Central Southern Chile. Chemosphere, 2005, 58(7): 905—915[DOI]

7 Harner T, Bidleman T F, Jantunen L M M, et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt. Environ Toxicol Chem, 2001, 20(7): 1612—1621[DOI]

8 Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. Environl Pollut, 1995, 88(1): 91—108[DOI]

9 Meijer S N, Steinnes E, Ockenden W A, et al. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: Implications for global cycling. Environ Sci Technol, 2002, 36(10): 2146—2153[DOI]

10 Hippelein M, McLachlan M S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. Influence of temperature and relative humidity. Environ Sci Technol, 2000, 34(16): 3521—3526[DOI]

11 Sinkkonen S, Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. Chemosphere, 2000, 40(9-11): 943—949[DOI]

12 Ribes A, Grimalt J O, Garcia C J T, et al. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island). Environ Sci Technol, 2002, 36(9): 1879—1885[DOI]

13 Barber J L, Sweetman A J, van Wijk D, et al. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. Sci Total Environ, 2005, 349(1-3): 1—44[DOI]

14 Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. J Chem Eng Data, 2005, 50(3): 742—768[DOI]

15 Xiao H, Li N Q, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane. J Chem Eng Data, 2004, 49(2): 173—185[DOI]

16 Wania F, McLachlan M S. Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model. Environ Sci Technol, 2001, 35(3): 582—590[DOI]
17 Daly G L, Wania F. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. Environ Sci Technol, 2004, 38(15): 4176—4186[DOI]
18 Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains. Environ Sci Technol, 2005, 39(2): 385—398[DOI]
19 Wania F. On the origin of elevated levels of persistent chemicals in the environment. Environ Sci Pollut Res, 1999, 6(1): 11—19[DOI]
20 Chen D Z, Liu W J, Liu X D, et al. Cold-trapping of persistent organic pollutantsin the mountain soils of western Sichuan, China. Environ Sci Technol, 2008, 42(24): 9086—9091[DOI]
21 Wania F, Westgate J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals. Environ Sci Technol, 2008, 42(24): 9092—9098[DOI]
22 Tao S, Xu F L, Wang X J, et al. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China. Environ Sci Technol, 2005, 39(8): 2494—2499[DOI]
23 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征. 环境科学学报, 2005, 25(4): 470—474
24 耿存珍, 李明伦, 杨永亮, 等. 青岛地区土壤中 OCPs 和 PCBs 污染现状研究. 青岛大学学报(工程技术版), 2006, 21(2): 42—48
25 龚钟明, 曹军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中六六六 (HCH) 的残留及分布特征. 中国环境科学, 2003, 23(3): 311—314
26 张天彬, 饶勇, 万洪富, 等. 东莞市土壤中有机氯农药的含量及其组成. 中国环境科学, 2005, 25(S1): 89—93
27 Cheng H R, Zhang G, Jiang J X, et al. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, Northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. Atmos Environ, 2007, 41(22): 4734—4747[DOI]
28 Halsall C J, Bailey R, Stern G A, et al. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. Environ Pollut 1998, 102(1): 51—62[DOI]
29 Lammel G, Ghim Y S, Grados A, et al. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. Atmos Environ, 2007, 41(3): 452—464[DOI]
30 Li J, Zhu T, Wang F, et al. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. Ecotoxicol Environ Safety, 2006, 63(1): 33—41[DOI]
31 Qiu X H, Zhu T, Jing L, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. Environ Sci Technol, 2004, 38(5): 1368—1374[DOI]
32 Sun P, Backus S, Blanchard P, et al. Temporal and spatial trends of organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. Environ Sci Technol, 2006, 40(7): 2135—2141[DOI]
33 刘文杰, 陈大舟, 刘咸德, 等. 被动采样技术在监测大气有机氯污染物中的应用. 环境科学研究, 2007, 20(4): 9—14
34 Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. Environ Sci Technol, 1998, 32(15): 2197—2207[DOI]
35 Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. Environ Sci Technol, 2005, 39(12): 4385—4390[DOI]