

污灌湿地六六六和滴滴涕残留现状及源分析

吕晓磊^{1,2}, 王立^{1,2}, 马放^{1,2}, 刘丽艳^{1,2}, 李一凡^{2,3}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 加拿大环境部科学技术局, 加拿大 多伦多 M3H5T4)

摘要: 为考察小清河污灌湿地中滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT) 和六六六 (Hexachlorocyclohexane, HCH) 的残留量及污染来源, 并研究污染物 (DDT 和 HCH) 沿土壤垂直剖面的分布规律, 对不同污灌区土壤样品进行索氏萃取、硅胶净化等预处理后, 用气质联用仪测定 HCH 和 DDT 的质量浓度. 结果表明: 湿地表层土壤中 HCH 和 DDT 平均质量分数分别为 0.042 和 0.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 质量分数范围分别为 ND~0.225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 ND~1.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于国家土壤环境质量标准 (GB15618—1995) 中规定的土壤 DDT 和 HCH 残留量一级标准限值 0.05 mg/kg , 处于较低的残留水平; 无污灌湿地 HCH 异构体残留量依次为 $\beta\text{-HCH} > \alpha\text{-HCH} > \gamma\text{-HCH}$, HCH 残留主要是历史使用的农药残留和少量新成污染; 湿地 DDT 污染主要以 DDE 形式存在, 是历史使用的农药残留造成的; 污灌降低了土壤中 DDT 和 HCH 的残留量, 平均降低比率为 67.16% 和 78%; 湿地土壤相同样点中 DDT 残留量高于 HCH 残留量; DDT 残留量随土壤深度的增加整体呈现减少的趋势, HCH 残留质量分数随土壤深度变化无明显规律.

关键词: 湿地土壤; 六六六; 滴滴涕; 源解析; 污水灌溉

中图分类号: X823

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0028-05

Pollution characterization and source apportionment of HCH and DDT in sewage irrigation soil of Xiao Qing River wetland

LÜ Xiao-lei^{1,2}, WANG Li^{1,2}, MA Fang^{1,2}, LIU Li-yan^{1,2}, LI Yi-fan^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

3. Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H5T4, Canada)

Abstract: To investigate the residues and pollution sources of DDT and HCH in the Xiao Qing River sewage irrigated wetland and study the distribution of pollutants (DDT and HCH) along the vertical soil profile, soil samples were pretreated by Soxhlet extraction and silica gel purification, and the HCH and DDT content were analyzed by GC-MS. The results show that the concentrations of ΣHCHs and ΣDDTs in the soils range from ND-0.225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and ND-1.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively, with the mean concentrations of 0.042 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The concentrations of DDTs and HCHs are below the national soil environmental quality standards (GB 15618—1995), which are at a low residue levels. The HCH residues in wetlands without irrigation are caused mainly by historical pesticide using and there is few pollutions generated recently. DDT contamination of wetlands exists mainly in the form of DDE, that is due to historical pesticide using. Sewage irrigation reduced soil residues of DDT and HCH, with average reduction rate of 67.16% and 78%. The HCH residues are higher than DDT residues at the same point. The DDT contents drop sharply along the soil profiles, and the HCH contents change irregularly along the soil profiles.

Key words: wetland soil; HCH; DDT; source apportionment; sewage irrigation

收稿日期: 2011-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50809020, 51178139); 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目 (51121062); 城市水资源与水环境国家重点实验室 (哈尔滨工业大学) 基金资助项目 (HC200816).

作者简介: 吕晓磊 (1983—), 女, 博士研究生;
马放 (1963—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 马放, mafang@hit.edu.cn.

有机氯农药是一类对生态环境及人类健康都存在严重危害的人工合成有机污染物, 理化性质稳定, 难以降解, 易于在环境中积累^[1]. 六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 是有机氯农药的典型代

表,是《斯德哥尔摩公约》中优先控制的持久性有机污染物. 虽然我国 80 年代全面禁用了这两种物质,但因其高残留性、生物富集性、难降解性等特点在土壤环境中仍广泛存在^[2].

土壤是持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 的源和汇. 对于 POPs 同一地区不同环境介质中归趋规律的研究表明, POPs 倾向富集于富含有机质的介质相中,如土壤、底泥、动物以及人类等^[3]. 因此,即使进入环境中非常微量的 POPs,也会因其富集特征,生物毒性和持久性在食物链上进行富集浓缩. 同时,土壤中 POPs 通过径流和淋溶下渗等污染地表水及地下水^[4]. 因此,土壤有机污染的研究(如有机氯农药污染)已成为国内外土壤和环境科学研究领域关注的热点问题之一.

小清河流域位于山东省鲁北平原南部,是山东省境内重要的工农业产区,于寿光羊角沟注入莱州湾,具有排水、灌溉、养殖等多种功能. 本文着眼于小清河流域入海口处土壤中有有机氯农药的空间分布及污染来源分析,以期为小清河流域的环境治理提供科学依据.

1 实 验

1.1 实验样地

研究区域地处山东省南部、小清河流域下游,

莱州湾入海口处天然芦苇湿地. 1998 年前,由于当地污水处理设施不健全,附近城区内的污水直接排放到芦苇湿地中;2004 年 9 月山东省政府批准了《小清河流域水污染防治综合治理规划》,2005 年在芦苇湿地前段增建了污水处理厂,城区的生活污水及工业废水经过“厌氧塘 + 氧化沟”处理后流入芦苇湿地. 截至采样时间 2008 年,根据污水排放实际情况(区域和流向),湿地内形成了 10 年污灌、3 年污灌和无污灌 3 部分区域.

1.2 样品采集与预处理

样品采自 2010 年 5 月,分水平空间尺度和垂直剖面两个尺度进行. 水平尺度采样采取梅花采样法,每个采样区域选择 100 m × 100 m 的地块,在其中均匀选 5 个点,地块中心取 1 个点,再在周围取 4 个点,然后将 5 个点采集的土壤进行均匀混合,取其中 1 kg 左右的土壤样品放入棕色玻璃瓶中,带回实验室,待分析.

垂直剖面样点为每个地块中心点的土壤柱状样品(长度 20 cm,直径 5 cm),采集 4 个土壤柱,柱状样品用清洗过的不锈钢铲采集,用铝箔包裹. 保存于 -20 ℃ 冰柜中,待分析. 具体采样点信息如表 1 所示.

表 1 采样点信息

标签	样点名称	采样具体时间	地标
D1	无污灌湿地	2:17:38PM	E:118°44. 868 'N:37°11. 171
D2	污灌 3 年湿地进口	10:50:29AM	E:118°45. 684 N:37°10. 162
D3	污灌 3 年湿地出口	3:10:41PM	E:118°44. 206 'N:37°10. 941
D4	污灌 10 年湿地	3:43:40PM	E:118°44. 216 'N:37°10. 961

在预先处理好的滤纸袋中称取 10 g 解冻后土壤样品,与 20 g 处理后的无水硫酸钠混合均匀,以去除土壤中的水分. 将滤纸袋放入索氏提取器中,用微量进样器加入内标物质(本试验采用 CB65、CB155,1 mg/L,0. 01 ~ 0. 10 mL/样,根据色谱响应峰值而定). 采用体积比为 1:1 的丙酮与正己烷进行萃取,萃取液经硅胶柱净化,氮吹至 1 mL(方法同水样处理),转至棕色色谱瓶中,待分析,流程见图 1.

1.3 GC/MS 分析

标准溶液购于美国 AccuStandards 公司;有机溶剂均为农残级,购于美国 Dikam 公司;硅胶 100 ~ 200 目,购于美国 Dikam 公司,使用前在 130 ℃ 活化 16 h 以上,冷却后储存于干燥器内备用.

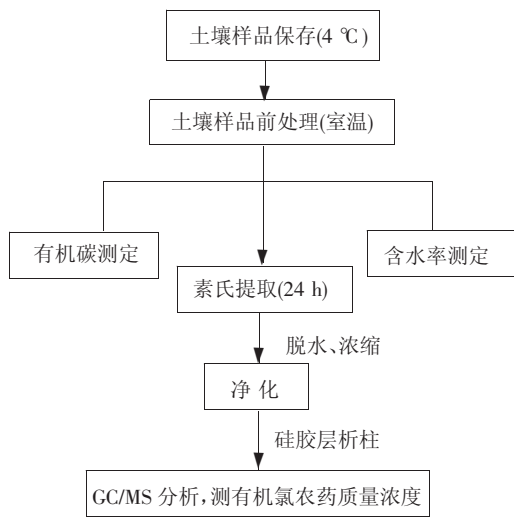


图 1 土壤样品预处理流程图

样品采用 Agilent 6890GC-5973MS 测定. 载气与辅气为高质量分数氮(99.99%), 氮气流速为 1 mL/min. 进样口温度 220 ℃, 检测器温度 280 ℃, 采用不分流进样方式, 进样量 1 μL, 进样 0.75 min 后吹扫.

升温程序: 初始温度 50 ℃, 以 10 ℃/min 的速度升温至 150 ℃, 再以 3 ℃/min 速度继续升至

240 ℃, 保留 15 min. 按保留时间定性、内标法峰面积定量计算各组分的质量浓度.

1.4 污灌原水水质

选取污水处理厂原水(S-1)、二沉出水(S-2)、芦苇湿地中污灌 3 年进口(S-3)、出口(S-4)、无污灌处(S-5)共 5 个样点进行水质中 DDT 和 HCH 质量浓度监测, 结果如表 2 所示.

表 2 水厂及湿地水样中 HCH 和 DDT 残留状况

化合物名称	$\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$						空白加标回收率/%
	空白	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	
α -HCH	ND	ND	ND	0.06	0.21	0.14	72.8
β -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	86.4
γ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	84.1
op-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63.5
pp-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	67.3
op-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	67.8
pp-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	72.8
op-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88.3
pp-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	86.5

注: ND 为未检出.

2 结果与讨论

2.1 土壤中有有机氯农药质量分数及分布特征

采集的湿地污灌表层土壤样点中 HCHs 和 DDT 残留状况分析结果见表 3. 结果显示: HCHs 和 DDTs 平均质量分数分别为 0.042 和 0.204 μg/kg, 质量分数范围分别为 ND ~ 0.225 μg/kg 和 ND ~

1.204 μg/kg, 远低于国家土壤环境质量标准(GB15618—1995)中规定的土壤中 DDT 和 HCH 残留量一级标准限值 0.05 mg/kg, 且低于山东省蓬莱、莱州、寿光、聊城等其他各地区土壤中 DDT 和 HCH 残留质量分数 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 个数量级. 因此, 该地区中有机氯农药残留量符合无公害农产品基地土壤环境质量标准, 处于较低的残留水平.

表 3 湿地土壤样品中 HCH 和 DDT 的残留分析

有机氯农药	$w_{\text{最小值}} / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w_{\text{最大值}} / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w_{\text{平均值}} / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	检出率/%	变异系数/%
α -HCH	ND	0.090	0.011 0	57.50	150.00
β -HCH	ND	0.148	0.031 0	42.50	140.00
γ -HCH	ND	0.017	0.000 4	2.50	6.17
op-DDE	ND	0.290	0.022 0	17.50	260.00
pp-DDE	ND	1.155	0.203 0	60.00	135.00
op-DDD	ND	0.049	0.001 0	2.50	6.17
pp-DDD	ND	ND	ND	0	0
op-DDT	ND	ND	ND	0	0
pp-DDT	ND	ND	ND	0	0

注: ND 代表低于检出限.

2.2 土壤垂直剖面 HCHs 和 DDT 残留组成及来源

工业六六六中含有 60% ~ 70% 的 α -HCH, 5% ~ 12% 的 β -HCH, 6% ~ 10% 的 δ -HCH, 10% ~ 12% 的 γ -HCH. HCHs 所有异构体中, α -HCH 在环境中最不稳定, 降解速率最快; γ -HCH 为活

性组分且易降解; β -HCH 具有良好的对称性, 化学性质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^[5-8]. 对灌溉湿地中残留的 HCHs 各异构体进行组分分析, 结果如图 2 所示.

1) 图 2(a) 显示了无污灌湿地中残留 HCHs

的异构体组成, HCHs 异构体残留量依次为 β -HCH > α -HCH > γ -HCH. 其中, β -HCH 质量分数最高, 占 HCHs 总量的 74.37%, 说明 HCHs 污染主要是当地历史使用农药残留造成; 第二组分 α -HCH 占 HCHs 总量的 24.79%, 说明当地除了历史工业六六六残留, 也有新污染生成. γ -HCH 相对 α -HCH 更容易降解, 但由于 γ -HCH 在土壤中吸附系数较低, 水溶性较高, 且在一定的条件下可向 α -HCH 发生异构转化, γ -HCH 质量分数在组分中最少, 仅占总残留量的 0.84%.

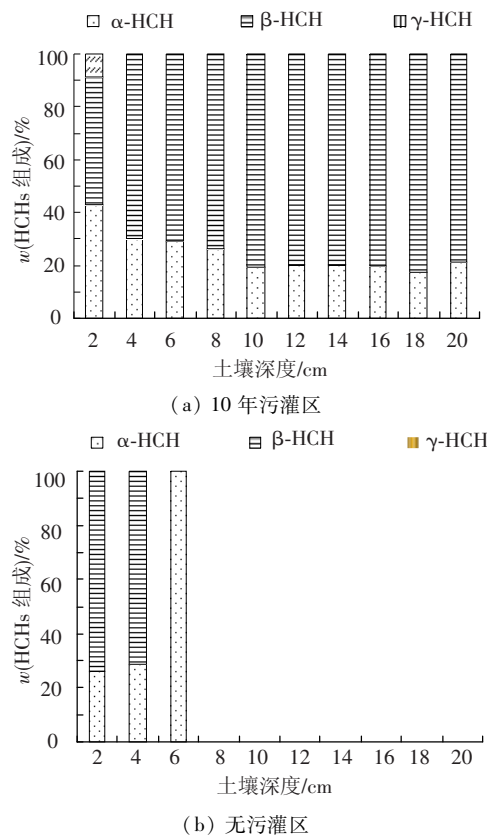


图 2 土壤 HCH 各异构体质量分数

2) 图 2(b) 显示污灌 10 年湿地中 HCHs 的异构体组成, 土壤深度 2 ~ 4 cm 处, β -HCH 占 HCHs 的比例为 72.6%, 说明该土壤层中 HCHs 残留是由于历史农药使用造成; 6 cm 深度处, 检测到的 HCHs 为 α -HCH, 说明此处土壤污染是新生成的, 由于质量分数较低, 可能为外地新生成的 HCHs 的大气传输作用造成. 土壤层 8 ~ 20 cm 处, 未检测到 HCHs 的各种异构体, 根据沉积物沉积速率 0.5 ~ 2.0 cm/a, 说明即使中国六六六广泛使用年代, 10 年污灌样地中也没有 HCHs 施用, 并且土壤 8 ~ 20 cm 层未受其他地区污染影响.

3) 工业滴滴涕中含有 65% ~ 80% 的 p,p' -DDT、15% ~ 21% 的 o,p' -DDT 和 4% 的 p,p' -DDE 以及杂质. 最初进入土壤的工业滴滴涕以 p,p' -DDT 为主, p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 极少, 经过长期的降解后, 土壤中 p,p' -DDT 的残留量显著下降, p,p' -DDE 成为残留物的主要成分^[9]. DDT 在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化为 DDD, 好氧条件下转化为 DDE^[10-11]. 对灌溉湿地中残留的 DDT 衍生物进行组分分析, 结果如表 4 所示. 仅 D1 样点中有 op -DDD 形态 DDT 检测出, 其他各样点 (D2、D3、D4) 中 DDT 都以 o,p -DDE 和 p,p -DDE 为唯一存在形态. 在 DDT 化合物中, DDT 在厌氧条件下进行还原脱氯反应, 主要降解为 DDD 类化合物, 在好氧条件下代谢转化为 DDE. 由表中 DDT 中各类衍生物的比例可知, 湿地污染是因为历史使用的滴滴涕或者含有滴滴涕杂质的农药如三氯杀螨醇的残留引起的. 因 DDT 主要以 DDE 形式存在, 当地土壤环境为好氧条件, DDT 在好氧条件下发生转化产生 DDE.

表 4 土壤样品中六六六和滴滴涕各异构体的质量分数 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

样点	w (HCHs)			w (DDT)					
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	op -DDE	pp -DDE	op -DDD	pp -DDD	op -DDT	pp -DDT
聊城 ^[5]	0.360	10.410	0.090	—	74.160	—	17.01	3.22	34.37
鲁西南 ^[6]	2.080	6.600	1.550	—	10.740	—	5.73	4.77	6.92
黄淮海 ^[7]	0.480	2.480	0.310	—	6.910	—	0.44	—	2.24
蓬莱 ^[7]	0.140	0.340	5.440	—	6.910	—	1.25	—	9.64
莱州 ^[7]	0.610	0.820	0.620	—	10.910	—	1.67	—	13.33
寿光 ^[7]	2.220	0.430	0.680	—	4.850	—	2.41	—	7.04
D1	0.026	0.068	0.002	0.037	0.497	0.005	ND	ND	ND
D2	0.007	0.024	ND	0.029	0.119	ND	ND	ND	ND
D3	0.003	0.009	ND	ND	0.020	ND	ND	ND	ND
D4	0.009	0.020	ND	0.023	0.178	ND	ND	ND	ND

注: ND 代表低于检出限.

2.3 污灌对湿地土壤中 HCH 和 DDT 残留量影响

图 3 为无污灌湿地和 10 年污灌湿地中 HCH 和 DDT 残留量随土壤剖面深度的变化规律. 可以看出:

1) 污灌降低了土壤中 DDT 和 HCH 的残留量, 10 年污灌湿地 DDT 和 HCH 残留量均低于无污灌湿地区域(考察湿地污灌来水, 即水厂二沉出水中 DDT 和 HCH 残留量, 未检出), DDT 和 HCH 残留量平均降低比率为 67.16% 和 78%.

2) DDT 残留量随土壤深度的增加整体呈现减少的趋势, HCH 残留质量分数范围在 0 ~ 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 无污灌区域变化不均一, 无明显规律, 可能与不同土壤层有机质质量浓度不均一性有关.

3) 比较湿地土壤柱状样品中 DDT 和 HCH 残留量可以看出, 同一土壤柱中相同深度, 所有样点的 DDT 质量分数均高于 HCH 残留量, 说明当地 DDT 在土壤中残留量高于 HCH 残留量.

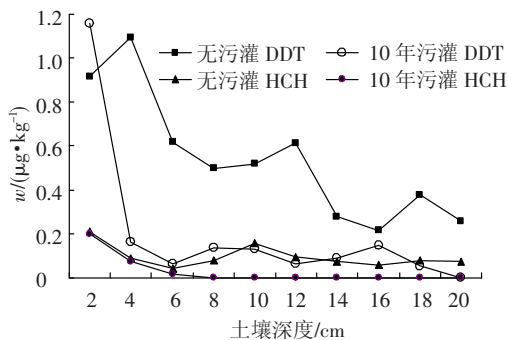


图 3 湿地土壤剖面 HCH 和 DDT 残留量差异

3 结 论

1) 湿地表层土壤中 HCHs 和 DDT 平均质量分数分别为 0.042 和 0.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 质量分数范围分别为 ND ~ 0.225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 ND ~ 1.204 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于国家土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 中规定的土壤中 DDT 和 HCH 残留量一级标准限值 0.05 和 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且低于山东省蓬莱、莱州、寿光、聊城等其他各地土壤中 DDT 和 HCH 残留质量分数 10^{-2} ~ 10^{-3} 个数量级, 处于较低的残留水平.

2) 对湿地土壤中 HCHs 的异构体组分分析显示: 无污灌湿地 HCH 残留主要是历史使用的农药残留和少量新生成污染组成; 10 年污灌湿地中 HCH 残留在土壤深度 2 ~ 4 cm 为历史使用农药遗留造成, 6 cm 处污染为外地新生成的 HCHs 的大气传输作用造成; 8 ~ 20 cm 处未检测到 HCH 残留.

3) 对湿地土壤中 DDT 衍生物组成分析显示:

当地 DDT 污染主要以 DDE 形式存在, 是历史使用的滴滴涕或者含有滴滴涕杂质的农药如三氯杀螨醇的残留引起的, 并且当地土壤环境为好氧条件, DDT 在好氧条件下发生转化产生 DDE.

4) 污灌降低了土壤中 DDT 和 HCH 的残留量, DDT 和 HCH 残留量平均降低比率为 67.16% 和 78%; 湿地土壤相同样点中 DDT 残留量高于 HCH 残留量. DDT 残留量随土壤深度的增加整体呈现减少的趋势, HCH 残留质量分数随土壤深度变化无明显规律.

参考文献:

- [1] 刘焱明, 张承中, 李文慧, 等. 西安城区大气有机氯农药的污染特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2010, 23(3): 26–29.
- [2] KLÁNOVÁ J, MATYKIEWICZOVÁ N, MÁČKA Z, *et al.* Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica [J]. Environmental Pollution, 2008, 152: 416–423.
- [3] MACKAY D, SHIU W Y, MA K C, *et al.* Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals [M]. [S. l.]: CRC, 2006: 3774–3898.
- [4] 李军. 珠江三角洲有机氯农药污染的区域地球化学研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2005: 9–10.
- [5] 刘卫东, 王岩, 刘衍君, 等. 山东聊城市表层土壤有机氯农药残留研究[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2009, 19(2): 78–82.
- [6] 庞绪贵, 张帆, 王红晋, 等. 鲁西南地区土壤中有机氯农药的残留及其分布特征[J]. 地质通报, 2009, 28(5): 667–670.
- [7] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 916–921.
- [8] LI Y F, CAI D J, SINGH A. Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on environment [J]. Archives of Environment Contamination and Toxicology, 1998, 35(4): 688–697.
- [9] HITCH R K, DAY H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1992, 48: 255–264.
- [10] BABU G S, FAROOQ M, RAY R S, *et al.* DDT and residues in Basmati Rice (*Oryza Sativa*) cultivated in Dehradun (India) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, 144: 149–157.
- [11] AKISHIMBA M, HENRY L, MWEVURA H, *et al.* The status of pesticide pollution in Tanzania [J]. Talanta, 2004(64): 1–9.

(编辑 刘 彤)