

崇明岛东北部表层土壤及近地表大气中 HCHs DDTs 污染及土-气交换

朱晓华¹, 杨永亮^{1,2}, 路国慧^{1,2}, 潘 静^{1,2}, 吴学丽^{1,2}, 何 俊^{2,3}, 李 奇¹

(1.国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2.中国地质科学院生态地球化学重点开放实验室, 北京 100037; 3.青岛大学化学化工和环境学院, 山东 青岛 266071)

摘 要:通过对崇明岛东北部表层土壤和大气中 HCHs 和 DDTs 两类有机氯农药的测定,对其残留现状和环境行为进行了研究。结果表明,土壤中 HCHs 浓度为 $0.40\sim 20.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, DDTs 浓度为 $0.78\sim 163.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,绝大部分地区未超过国家土壤环境质量标准规定,近期没有新的 HCHs 和 DDTs 污染源输入;近地面大气中气相 HCHs 和 DDTs 的浓度范围分别为 $0.38\sim 2.26\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.17\sim 0.98\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。研究表明大气长距离传输对该区域的有机氯农药污染有较为明显的影响。初步运用逸度概念模型对该区域进行分析,发现 HCHs 和 DDTs 的逸出方向绝大部分地区为从土壤向大气挥发。

关键词:崇明岛;有机氯农药;土壤;大气;逸度

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)03-0444-07

The Pollution and Environmental Behaviors of HCHs, DDTs at Air/Soil Interface in Chongming Island

ZHU Xiao-hua¹, YANG Yong-liang^{1,2}, LU Guo-hui^{1,2}, PAN Jing^{1,2}, WU Xue-li^{1,2}, HE Jun^{2,3}, LI Qi¹

(1.National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2.Key Laboratory of Ecological Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. College of Chemical and Environmental and Environmental and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The concentrations of HCHs and DDTs in the surface soil and air in north-eastern part of Chongming Island were determined to study the residual levels and environmental behaviors of these compounds. In the surface soils, HCHs concentrations were in the range of $0.40\sim 20.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and DDTs were $0.78\sim 163.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. In most sampling site, HCHs and DDTs in the soils did not exceed the limits of the national environment quality standards for soil. The pollutions in most sites were not caused by new pollution sources recently and the long range atmospheric transport of the organochlorine pesticides may play a significant role in the pollution. HCHs and DDTs in the vapor phase were in the range of $0.38\sim 2.26\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.17\sim 0.98\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. The fugacity model was used to study the environmental behaviors of HCHs and DDTs. The escaping tendency of HCHs and DDTs from soil to ambient air was found in most place of the studied area.

Keywords: Chongming Island; organochlorine pesticides; soil; air; fugacity

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 具有“三致”效应(致癌、致畸、致突变),不但会对生态环境造成污染,而且会严重威胁人类健康^[1]。我国从 20 世纪 50 年代初到 1983 年共生产 490 多万 t HCHs 和 40 多万 t DDTs, 是世界上最大的工业品 HCH 和 DDT 使用国^[2-3]。虽然我国自 1983 年开始逐步禁用

OCPs,但近年来的研究表明^[4-9],HCHs 和 DDTs 在一些地区的环境介质中仍有较多的残留。人类活动以农业为主的崇明岛有多个国营农场分布在岛的北部,是长三角地区重要农产品生产基地,其中在东北部地区有大面积在有机氯农药禁止使用后沿江边新围垦的农田。到 2020 年崇明岛将规划建成全国开放度最高的绿色食品开发园区,毗邻东部的东滩湿地已被列为国际重要湿地之一,是国家级鸟类自然保护区。土壤-大气交换是土壤中各种有机氯农药残留增减的重要方式,因此了解崇明岛东北部农业地区土壤当前 OCPs 的污染现状以及发展趋势,对于崇明岛的旅游产业和绿色食品基地建设的规划与发展都是很有必

收稿日期:2009-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(40773010);科技部国际合作项目(2006DFA21280);有机地球化学国家重点实验室开放基金(OGL-200404)

作者简介:朱晓华(1979—),男,山东莒县人,在读博士,从事环境有机污染物分析。

通讯作者:杨永亮 E-mail:ylyang2003@yahoo.com.cn

要的。为此,本研究选择毗邻东滩湿地并与苏南农业区隔江相望的崇明岛东北部部分地区作为研究区域,采集土壤和大气样品,探讨土壤中 HCHs 和 DDTs 两类化合物残留状况和土壤-大气交换趋势,为该地区的有机污染物风险评价提供基础数据。

1 样品采集与实验方法

1.1 样品采集

表层土壤样品:2006年11月在崇明岛东部($31^{\circ}40.077'\sim 31^{\circ}32.137'N$, $121^{\circ}36.586'\sim 121^{\circ}53.483'E$)以网格法(采样密度:4个样 $\cdot km^{-2}$)采集51个表层土壤样品,并用GPS定位(编号为CM1-CM51),示意图见图1。每1 km^2 网格的4个样品混匀为一个合成样,保存于经450 $^{\circ}C$ 烘烤3h的铝箔中。

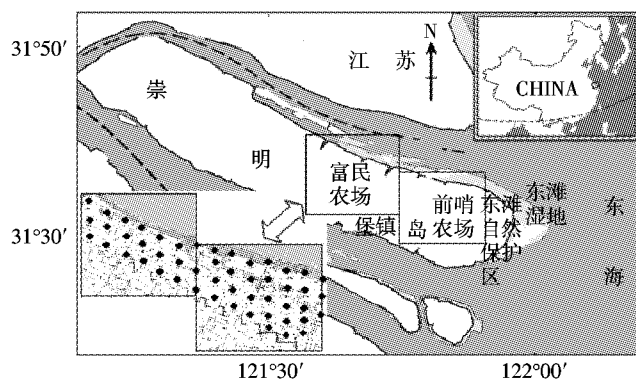


图1 表层土壤样品网格状采样点位置图

Figure 1 The grid-sampling sites for the topsoils

大气被动采样:2007年4月—2008年4月在崇明岛东北部地区布设了两个采样点:中兴镇和陈家镇,共采集4对平行样品。本研究使用的大气被动采样器是根据加拿大多伦多大学Wania研究组^[10]的设计加工制作的。吸附剂为XAD-2树脂(Supelpak™-2SV, 13673-U, SUPELCO公司)。采样时间3~6个月,采集近地表大气中气态的HCHs和DDTs。

石英纤维滤膜和XAD-2树脂都进行了实验干扰校正。赴采样点以及携带样品回实验室全程都要携带一个空白膜和一管空白吸附剂,作实验背景校正用。

大气干湿沉降采样:有机污染物干湿沉降采样器为自行加工制作。采样器上部为一不锈钢正方形接收器,接收面积为0.1225 m^2 。接收器底部为倒圆锥形漏斗,下接一个2L纯净水桶。采样时间为连续6个月。

1.2 样品处理^[5]

土壤样品自然风干后,研磨过60目筛,称取15g

左右样品置于索氏提取器中,加入无水硫酸钠和铜片,再加入2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)和十氯联苯(PCB209)回收率指示物。用体积比1:1的丙酮/正己烷混合溶液索氏抽提16h。提取液浓缩并转溶为正己烷,通过弗罗里土净化柱(净化柱从上往下依次为2cm的无水硫酸钠,5g脱活的弗罗里土和2cm的无水硫酸钠,采用干法装柱)进行净化,然后用100mL的淋洗液(体积比为6:94的无水乙醚/正己烷)淋洗。洗脱液浓缩后用柔和的氮气缓吹,定容至1mL,待上机分析测试。

大气被动采样及大气颗粒物样品的化学处理过程同土壤样品。

1.3 仪器及分析条件

用岛津2010气相色谱仪(配ECD检测器),GC solution化学工作站;HPDB-5弹性石英毛细管柱(30 $m \times 0.25 mm \times 0.25 \mu m$),分流进样。气相色谱仪在样品测试前,进行必要的校准、核对和条件化,重复进同一浓度标样5~7次,直到测定结果的RSD<5%,再进行样品测试,以确保色谱仪的准确性。用保留时间和标准样品进行定性,用外标法和五点校正曲线进行定量。升温程序:初始柱温100 $^{\circ}C$ 保持2min,然后以15 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 的速度升温至180 $^{\circ}C$,再以5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 的速度升温至300 $^{\circ}C$,保持4min。进样口温度260 $^{\circ}C$,检测器温度320 $^{\circ}C$ 。以高纯氮气作为载气,进样量1 μL 。

每批分析样带1个空白样,以确认试剂和容器的清洁程度。加标样:每批分析样(约10个)带1个待测样添加标样;平行样:每批分析样一般带1个或2个平行样,以确认测试结果的再现性。回收率指示物TMX和PCB209的回收率为73%~109%。通过重复基质加标,得到 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT的检出限分别为0.018、0.017、0.024、0.020、0.017、0.018、0.025、0.029 $ng \cdot g^{-1}$ 。回收率指示物单标和目标分析物单标均购自国家标准物质研究中心。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤中有机氯农药残留

表1列出了崇明岛东北部表层土壤中HCHs和DDTs的含量。土壤中残留的HCHs浓度为0.40~20.0 $ng \cdot g^{-1}$,平均值1.57 $ng \cdot g^{-1}$ 。与附近地区相比,崇明岛东北部表层土壤中总HCHs含量显著低于苏南农田土壤中总HCHs的含量(5.6~22.7 $ng \cdot g^{-1}$,平均值为11.12 $ng \cdot g^{-1}$)^[11],与浙北地区农田土壤HCHs含量(0.20~

20.1 ng·g⁻¹, 平均值 1.73 ng·g⁻¹) 相近^[12]。DDTs 的浓度为 0.78~163.2 ng·g⁻¹, 平均值 27.8 ng·g⁻¹, 与附近地区相比, 崇明岛东北部表层土壤中总 DDTs 的残留水平低于苏南农田土壤(平均值为 163.2 ng·g⁻¹)^[11]和浙江农田土壤(平均值 44.68 ng·g⁻¹)的残留污染水平^[12]。大部分地区 HCHs 和 DDTs 的浓度未超过国家土壤环境质量标准^[13]规定的 50 ng·g⁻¹, 因此 HCHs 和 DDTs 的残留在该地区应不会造成植物产品中的大量积累。

如图 2 所示, α -HCH 分布的比较均匀, β -HCH 则主要分布在农场, 这是由于 α -HCH 较易挥发(蒸汽压 20 °C 为 0.245 Pa)^[14], 可远距离传输^[10], 而 β -HCH 则不易挥发(蒸汽压 20 °C 为 0.052 9 Pa)^[14]。 β -HCH 在几个河流口(如 CM-35 处的前哨闸河)土壤中浓度明显偏高, 这与其水溶解度(25 °C 时 1.44 mol·m⁻³)较高是一致的^[14]。另一方面, 环境中其他异构体亦可转化成 β -HCH, 以达到最稳定状态^[14-15], 因而 β -HCH 在土壤中有相对富集的现象。 α -HCH/ γ -HCH 比值常用于对 HCHs 来源的判断^[16], 该比值小于 1 则表示有林丹在使用, 比值在 3~7 之间表示有 HCHs 工业制品在使用或经历了大气远程传输^[16]。本研究中 HCHs 各种同分异构体含量不高, α -HCH/ γ -HCH 的范围在 0.10~2.47 之间, 大于 1 的样品占 57.4%, 中位值为 1.10, 说明崇明岛东部地区 HCHs 经过多年的降解, 含量有大幅下降。鉴于 γ -HCH 的挥发性要高于 α -HCH^[17], 不排除部分地区近些年有林丹使用的可能。

DDE 和 DDD 分别为 p,p'-DDT 的好氧和厌氧降解产物^[18], 且样品中 DDE/DDD 大于 1 的占 95.7%, 说明绝大部分地区 DDTs 有氧分解作用大于厌氧分解, 且 85.1% 的样品 (DDD+DDE)/p,p'-DDT>0.5, 说明该区域大部分地方近几年没有施用过 DDTs 农药。但在富民农场 (CM-11) 出现了很高的 DDTs 浓度, 且 (DDD+DDE)/p,p'-DDT 比值较小, 说明富民农场附近最近几年可能使用过 DDTs。根据 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值, 推断外源 DDTs 不应该是工业合成的三氯杀螨醇。工业 DDTs 中 o,p'-DDT 的比例小于 p,p'-DDT, 两者比值约为 0.18^[6], 三氯杀螨醇的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值在 7.0 左右^[19], 而富民农场 (CM-11) 表层土壤的 o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值均<1。具体污染源还需进一步研究确认。

2.2 大气干湿沉降

表 2 列出了崇明岛东部地区 OCPs 的大气沉降通量。可以看出, OCPs 的大气沉降通量在 8—9 月雨季和 10 月一次年 1 月各有一次高峰。第一次高峰可

解释为强降水量 (15.6 L·38 d⁻¹) 对大气颗粒物的较强清扫作用。虽然随后 9—10 月的降雨量也很高 (16.7 L), 但由于此时气温已相对夏季有所降低, 大气中气态 OCPs 浓度也应降低, 因而造成气-粒平衡值改变, 颗粒物中 OCPs 含量降低。10 月一次年 1 月的大气沉降高峰可解释为北方气流的影响。由于冬季北方燃煤等因素, 造成大气中颗粒物含量增大, 由气温较高的南方而来的富含 OCPs 的热气流与富含颗粒物的北方冷气流相遇, 造成 OCPs 的沉降高峰。这可由 HCHs 与 DDTs 在两个高峰期沉降物中的比例差异而证明。在夏季高峰中, HCHs/DDTs 比值为 0.36, 而在冬季高峰中, 该比值为 1.22, 以挥发性较高的 α -HCH 为主 (59.2 g·m⁻²·d⁻¹), 说明有大气远程运移的输入。在 1—2 月, 因长江三角洲的大气气团以北方气团为压倒优势, 南方气流影响不到这里, 故 OCPs 的大气沉降通量又处于低潮阶段。

2.3 大气中气态 OCPs

大气中气态 OCPs 利用被动采样器 (吸附剂为 XAD-2) 采集, 分析结果见表 3。CMBQS-1 和 CMBQS-1'、CMBQZ 和 CMBQZ' 为 2007 年 4 月 27 日到 2007 年 8 月 30 日 (夏季) 所采两对平行样, CMBQS-2 和 CMBQS-2'、CMBQM 和 CMBQM' 为 2007 年 8 月 30 日到 2008 年 4 月 1 日 (秋、冬季) 所采两对平行样。可以看出, 大气中的 OCPs 主要存在于气相中, 气态 OCPs 含量远高于颗粒态中的含量。且除个别值外, 夏季气态 OCPs 的含量普遍高于秋、冬季, 可能是夏季较高的温度造成 OCPs 挥发到空气中的量较大所致。大气中气态 α -HCH/ γ -HCH 比值平均为 5.05, 表明存在大气远程传输的来源。

2.4 有机氯农药在土壤-大气间交换方向的预测

大气与土壤之间除了大气中的污染物通过沉降作用进入土壤外, 还通过分子在两相间的扩散, 在不间断地进行着物质交换。简单判断研究区大气与土壤之间的平衡状态, 可以用该物质在两相内交换的逸度值的比较获得。1979 年 Mackay 首次把作为各相之间的一种平衡标准的逸度概念引入有机化学品在环境各相的分布与预测模型的研究, 并提出了逸度模型^[20-21]。逸度模型提出后, 国内外许多学者对其适用性和应用作了大量的研究工作^[20-23], 在有机污染物的地-气交换方面的研究也取得了有意义的结果^[24]。

根据逸度模型, 土壤和大气中的有机污染物的逸度计算如下:

$$f_s = C_s RT / 0.411 / \Phi_{om} / K_{oa} \quad (1)$$

表1 崇明岛东部表层土壤中 DDTs 和 HCHs 的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 1 The concentrations of DDTs and HCHs in the topsoils of the eastern region of Chongming Island($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCHs	α - γ -HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	p,p'-DDT	DDTs
CM-01	0.1	0.32	0.11	0.08	0.62	0.91	1.01	0.44	nd	2.95	4.41
CM-02	0.33	0.17	0.18	0.47	1.15	1.83	7.92	1.17	0.44	2.35	11.9
CM-02	0.26	0.45	0.19	nd	0.9	1.37	2.87	1.55	nd	1.32	5.75
CM-03	0.32	0.15	0.15	0.51	1.12	2.13	7.68	1.22	0.4	3.73	13
CM-04	0.34	0.81	0.31	0.56	2.02	1.10	40.15	8.45	0.82	3.8	53.2
CM-05	0.42	2.38	0.3	0.25	3.35	1.40	44.2	11.76	0.98	64.4	121.3
CM-06	0.14	0.18	0.13	0.11	0.57	1.08	5.31	1.04	0.37	25.1	31.8
CM-07	0.4	1.91	0.43	0.8	3.54	0.93	12.9	2.73	0.46	1.86	17.9
CM-08	0.27	0.63	0.51	nd	1.4	0.53	3.06	0.88	nd	0.7	4.64
CM-09	0.23	0.35	0.12	0.11	0.82	1.92	8.43	1.18	0.48	27.9	38.1
CM-10	0.27	0.27	0.14	0.08	0.76	1.93	20	1.28	1.22	4.46	27
CM-11	0.38	1.13	0.26	0.51	2.27	1.46	28.7	4.65	11.39	118.4	163.2
CM-12	0.21	0.43	0.23	0.09	0.95	0.91	20.3	1.01	0.5	39.2	60.9
CM-13	0.3	1.84	0.14	0.6	2.88	2.14	19	2	1.23	6.5	28.7
CM-14	0.08	0.17	0.08	0.06	0.4	1.00	13.2	0.85	0.48	32.3	46.9
CM-15	0.19	0.16	0.13	0.05	0.53	1.46	37.3	0.75	28.4	5.45	71.9
CM-16	0.1	0.23	0.11	0.13	0.56	0.91	2.49	0.71	0.13	23.5	26.9
CM-17	0.32	0.51	0.33	0.47	1.63	0.97	22.9	1.33	1.2	11.7	37.1
CM-18	0.07	0.12	0.08	0.29	0.55	0.88	15.7	1.09	0.44	43.5	60.7
CM-19	0.09	1.79	0.14	nd	2.02	0.64	2.81	0.35	0.16	8.69	12
CM-20	0.35	0.6	0.2	0.53	1.68	1.75	32	1.82	0.98	8.75	43.5
CM-21	0.37	0.24	0.3	0.5	1.41	1.23	11.7	1.85	1.3	10.4	25.2
CM-22	0.17	0.34	0.28	0.21	0.99	0.61	2.96	0.92	0.8	5.33	10
CM-23	0.23	0.47	0.19	0.05	0.94	1.21	4.67	1.08	0.45	1.85	8.05
CM-24	0.47	0.49	0.19	0.46	1.61	2.47	33.3	1.44	1.86	4.55	41.2
CM-25	0.41	0.36	0.25	0.1	1.11	1.64	17.8	2.34	0.99	6.72	27.8
CM-26	0.07	0.15	0.12	0.12	0.46	0.58	0.84	0.38	nd	1.3	2.52
CM-27	0.18	0.38	0.15	0.14	0.85	1.20	4.33	0.9	0.16	8.88	14.3
CM-28	0.21	0.24	0.3	0.04	0.78	0.70	6.7	0.78	0.42	2.79	10.7
CM-29	0.2	0.33	0.1	0.11	0.75	2.00	38.2	2.02	1.39	7.61	49.3
CM-30	0.11	0.27	0.17	0.08	0.62	0.65	1	0.58	nd	nd	1.58
CM-31	0.29	0.57	0.16	0.47	1.49	1.81	2.88	0.72	0.25	0.7	4.56
CM-32	0.08	0.17	0.12	0.05	0.41	0.67	3.55	0.48	0.27	16.24	20.6
CM-33	0.25	0.2	0.18	0.43	1.06	1.39	7.92	1.51	0.74	11.79	21.9
CM-34	0.14	0.25	0.21	0.3	0.9	0.67	1.06	0.44	nd	nd	1.5
CM-35	0.89	7.68	9.32	2.11	20	0.10	2.89	3.8	0.54	1.85	9.07
CM-36	0.23	0.27	0.17	nd	0.67	1.35	4.84	4.82	6.18	16.1	31.9
CM-37	0.35	0.21	0.18	0.53	1.27	1.94	6.99	1.34	0.71	3.78	12.8
CM-39	0.22	0.28	0.23	0.1	0.83	0.96	2.3	0.91	0.17	0.29	3.66
CM-40	0.27	0.34	0.12	0.11	0.83	2.25	1.91	0.81	0.11	0.28	3.11
CM-41	0.31	1.08	0.31	0.6	2.3	1.00	24.3	2.75	0.64	4.9	32.6
CM-42	0.29	0.19	0.14	nd	0.62	2.07	14.7	2.31	0.74	10.1	27.9
CM-44	0.21	nd	0.46	nd	0.67	0.46	0.42	0.36	nd	nd	0.78
CM-45	0.26	0.46	0.17	0.11	0.99	1.53	1.7	0.65	0.17	0.17	2.69
CM-46	0.39	0.8	0.26	0.13	1.57	1.50	17.68	5.97	1.19	8.02	32.9
CM-47	0.28	0.29	0.31	0.57	1.45	0.90	40.9	4.11	nd	3.45	48.6
CM-50	0.12	0.31	0.16	nd	0.59	0.75	1.69	0.68	nd	2.4	4.77
CM-51	0.07	0.18	0.09	0.11	0.46	0.78	2.07	0.6	nd	2.45	5.12
平均	0.26	0.66	0.39	0.32	1.57	1.24	12.7	1.89	1.82	12.6	27.8

注:nd 为未检出。

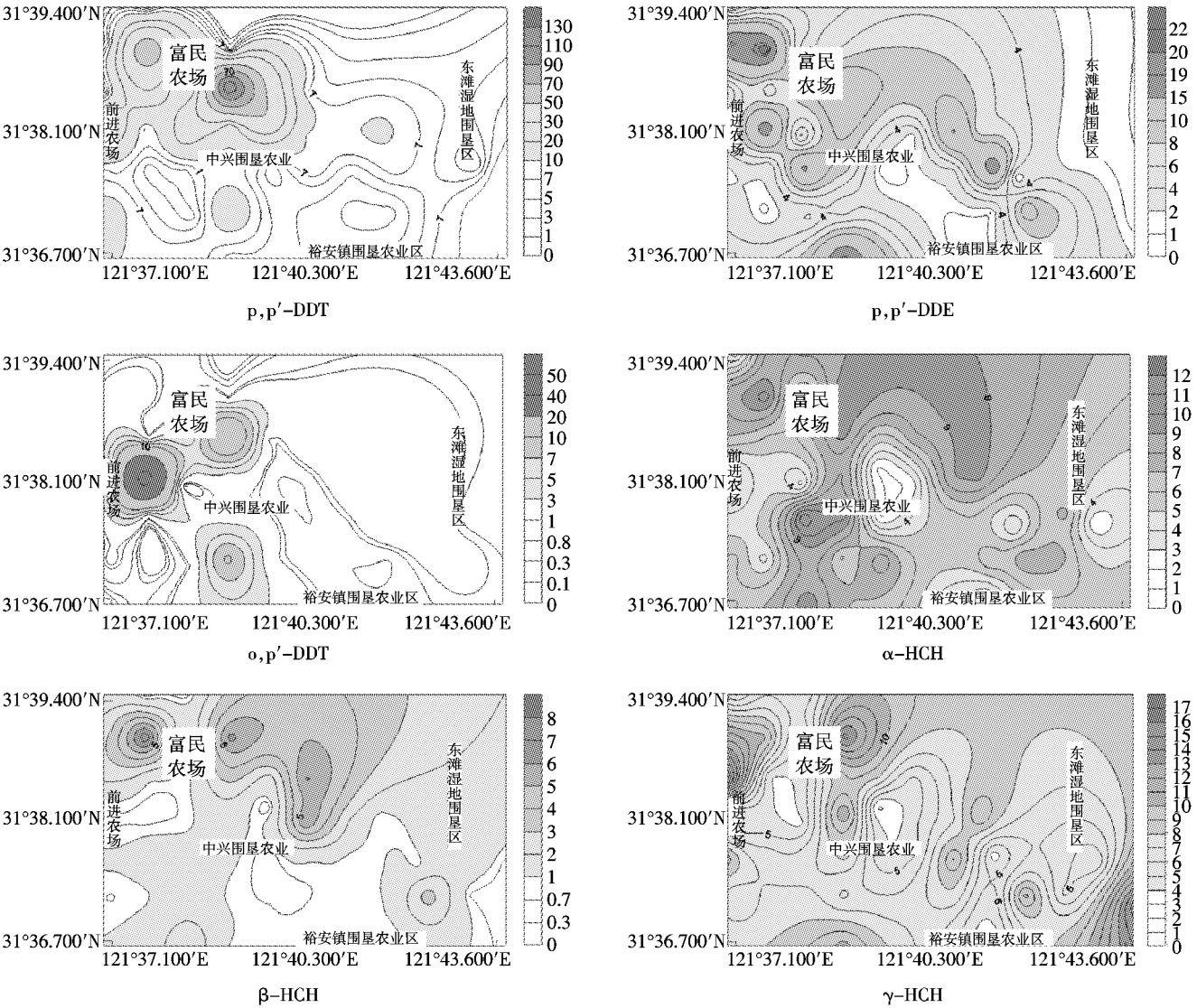


图 2 冬季一些 OCPs 化合物的逸度比值 f_s/f_a 分布图

Figure 2 The f_s/f_a ratio contour maps of selected compounds of DDTs and HCHs in winter

表 2 崇明岛东部有机氯农药大气沉降通量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 2 Atmospheric deposition fluxes of OCPs in the eastern region of Chongming Island($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)

采样时间间隔	总量/L	时间/d	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCHs	HCB
070811—070917	15.6	38	26.8	0.0	9.7	0.0	36.5	13.1
070918—071009	16.7	22	13.1	3.9	0.0	0.0	28.2	1.8
071009—080117	12.2	30	59.2	40.4	11.7	4.0	114.7	0.0
080117—080210	14.2	99	26.0	0.0	0.0	0.0	9.1	3.7
080210—080401	6.7	52	30.3	0.6	1.2	0.0	11.3	4.0
采样时间间隔	总量/L	时间/d	p,p'-DDE	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDTs	OCPs
070811—070917	15.6	38	49.9	18.2	2.70	30.3	101.1	150.7
070918—071009	16.7	22	22.5	0.00	7.77	12.7	43.0	72.9
071009—080117	12.2	30	30.0	23.07	2.78	38.2	94.1	208.8
080117—080210	14.2	99	7.85	3.57	0.00	5.06	16.5	29.2
080210—080401	6.7	52	5.68	1.32	0.00	4.95	11.9	27.3

表 3 崇明岛东部气态有机氯农药分析结果($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)Table 3 The analytical results of OCPs in gaseous phase in the eastern region of Chongming Island($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

(XAD-2 树脂)	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	α -/ γ -HCH	HCHs	p,p'-DDT	o,p'-DDT	p,p'-DDE	DDTs
崇明中兴镇 CMBQS-1	0.46	0.12	0.14	0.05	3.29	0.77	0.15	0.15	0.25	0.55
CMBQS-1'	0.49	0.13	0.18	0.2	2.72	1	0.14	0.17	0.3	0.61
平均	0.47	0.13	0.16	0.13	2.94	0.88	0.15	0.16	0.27	0.57
CMBQS-2	1.8	0.23	0.17	0.06	10.6	2.26	0.03	0.05	0.12	0.21
CMBQS-2'	1.27	0.08	0.09	0.02	14.1	1.46	0.03	0.03	0.1	0.17
平均	1.54	0.16	0.13	0.04	11.8	1.86	0.03	0.04	0.12	0.19
崇明陈家镇 CMBQZ	0.36	0.21	0.13	0.07	2.77	0.77	0.22	0.21	0.43	0.86
CMBQZ'	0.39	0.39	0.2	0.34	1.95	1.32	0.27	0.24	0.48	0.98
平均	0.38	0.3	0.17	0.2	2.24	1.05	0.24	0.22	0.46	0.92
CMBQM	0.12	0.14	0.08	0.04	1.50	0.38	0.04	0.04	0.12	0.21
CMBQM'	0.14	0.17	0.09	0.08	1.56	0.48	0.05	0.06	0.14	0.26
平均	0.13	0.15	0.08	0.06	5.05	0.43	0.05	0.05	0.13	0.23

$$f_a = CaRT \quad (2)$$

式中: f_s 和 f_a 分别表示土壤和大气中污染物的逸度, Pa; C_s 和 C_a 分别表示土壤和大气中该污染物的浓度值, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $R=8.31\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为周围环境温度, K; Φ_{om} 为土壤中的总有机物, 其值等于 1.7 倍的 TOC; K_{oa} 为辛醇与大气间的分配系数, 本文采用文献[14]的推荐值。

根据测得的土壤密度和含水率, 结合物质的摩尔质量, 可将污染物的浓度值单位由 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 换算成 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$C(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}) = M_0/V_0 \quad (3)$$

其中:

$$M_0 = [C(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}) \times m_d] / (M \times 10^9),$$

$$V_0 = [m_d / (1 - w)] / \rho$$

式中: C 为污染物浓度; m_d 为土壤干重, g; M 为摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; w 为含水率, %; ρ 为土壤密度, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

利用上述公式可获得污染物在大气和土壤中的逸度值, 对其进行比较: $f_s > f_a$, 表示污染物从土壤向大气挥发; $f_s < f_a$, 表示土壤从大气吸收污染物; $f_s = f_a$, 表示土壤和大气之间达到平衡状态。计算结果表明, 各化合物 f_s/f_a 比值大于 1 的比例分别为: p,p'-DDT 占 85%, p,p'-DDE 占 85%; o,p'-DDT 占 40%, α -HCH 占 100%, β -HCH 占 53%, γ -HCH 占 100%。p,p'-DDT、p,p'-DDE、 α -HCH 和 γ -HCH 的土-气交换方向总体上为从土壤逸出到大气, 而水溶性较强的 β -HCH 从土壤逸出到大气的能力较低。

崇明岛东北部地区 2006 年冬季网格采样点中 OCPs 的 f_s/f_a 比值等值线图见图 2。由图可见, DDTs 类有机氯农药有最大逸出倾向的土壤主要集中在富民农场, 而在东部东滩湿地围垦区则较低。除东滩湿

地附近外, p,p'-DDE 的逸出趋势较大的土壤则分布较广, 说明经过多年降解, 大部分 p,p'-DDT 已转化为 p,p'-DDE, 并有向外扩散趋势。除了向大气挥发的途径之外, 地表径流也是有机氯农药向外扩散的途径之一。研究区域内绝大部分地区 o,p'-DDT 逸度比值较低, 但也有个别区域其值很高。p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 由于其水溶性较低 (水溶解度范围为 $0.002\sim 0.00079\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) [14], 其对长江北支岸边附近及河口区域土壤的扩散很难通过水的运移而进行。对比之下, 长江北支岸边附近及河口区域的东滩湿地围垦区土壤中 α -HCH 和 γ -HCH 的逸出倾向较高。而 HCH 类化合物水溶性较高 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 的水溶解度分别为 0.33 、 1.44 、 $0.247\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) [14], 可通过水的途径对长江北支岸边附近及河口区域土壤进行补充, 造成河口处该处围垦区土壤中 HCHs 类化合物的逸度相对于大气偏高。

HCHs 类的 f_s/f_a 比值分布模式与 DDTs 类大为不同。挥发性较强的 α -HCH 有逃逸趋势的土壤分布较广, 甚至包括了东滩围垦区。土壤中 β -HCH 逸度较高地点则主要集中在富民农场以及长江北支沿岸和内河入江口附近的地点。 β -HCH 是 HCHs 类物质中在土壤中最稳定、最不易挥发的, 因而在研究区内 β -HCH 在土壤中比空气中的逸度优势小于其他 HCHs 类物质。 γ -HCH 逸度较高地点分布较广, 但有集中在长江北支沿岸、长江口附近的趋势, 可能与围垦区有林丹使用有关。

3 结论

崇明岛东北部地区表层土壤中 HCHs 和 DDTs 经过多年的降解, 已经降到比较低的污染水平, 大部

分未超过国家土壤环境质量标准的规定,该研究区域内绝大部分地区的 HCHs 和 DDTs 没有近期新污染源的输入。空气中 OCPs 主要以气态形式存在,且其含量夏季明显高于秋、冬季。除了东滩湿地开发区以外,大部分区域在冬季时 DDTs 和 HCHs 类化合物在土壤中的逸度总体上大于空气中的逸度,其土壤-大气交换方向为从土壤逸出到大气;p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 最大有逸出倾向的土壤主要集中在富民农场。p,p'-DDE 的逸出趋势较大的土壤则分布较广,并有向外扩散趋势。 β -HCH 在土壤对空气的逸度优势方面小于其他 HCHs 类物质,但集中在河口附近,这与 β -HCH 在几种 HCHs 类物质中最为稳定且水溶性较高的性质是一致的。东滩湿地围垦区则成为 α -HCH 和 γ -HCH 的汇。

参考文献:

- [1] 张金良,王舜钦. 中国 DDT 污染及对人群健康影响的研究现状[J]. 预防医学情报杂志, 2006, 22(4):416-421.
ZHANG Jin-liang, WANG Shun-qin. Current research on DDT pollution and its health effects to people [J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2006, 22(4):416-421.
- [2] 华小梅,单正军. 我国农药的生产、使用状况及其环境污染因子分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2):33-45.
HUA Xiao-mei, SHAN Zheng-jun. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China [J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(2):33-45.
- [3] Li V F, Cai D J, Singh A. Technical HCH use trends in China and their impact on the environment[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, 35(4):688-697.
- [4] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview [J]. *Chemosphere*, 2003, 52:1411-1422.
- [5] 潘静,杨永亮,何俊,等. 崇明岛不同典型功能区表层土壤中有机氯农药分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2286-2292.
PAN Jing, YANG Yong-liang, HE Jun, et al. Distribution and ecological risk evaluation of organochlorine pesticides in surface soils from different land use areas in Chongming Island[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2286-2292.
- [6] 章海波,骆永明,滕应,等. 珠江三角洲地区典型类型土壤中 DDT 残留及其潜在风险[J]. 土壤, 2006, 38(5):547-551.
ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, TENG Ying, et al. DDT residual in the typical soil types of Pearl River Delta region and its potential risk[J]. *Soils*, 2006, 38(5):547-551.
- [7] 马瑾,周永章,万洪富. 广东惠州市土壤七氯残留状况及空间分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4):87-89.
MA Jin, ZHOU Yong-zhang, WAN Hong-fu. Residues and spatial distribution of heptachlor in soils of Huizhou, Guangdong Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(4):87-89.
- [8] 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[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2006, 21(2):42-48.
GENG Cun-zhen, LI Ming-lun, YANG Yong-liang, et al. Study and analysis of pollution levels of OCPs and PCBs in soils in Qingdao Area [J]. *Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition)*, 2006, 21(2):42-48.
- [9] Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 63:633-641.
- [10] Wania F, Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions[J]. *Ambio*, 22:10-18.
- [11] 安琼,董元华,王辉,等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. 土壤学报, 2004, 41(3):414-419.
AN Qiong, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Organochlorine pesticide residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3):414-419.
- [12] 邱黎敏,张建英,骆永明. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1161-1165.
QIU Li-min, ZHANG Jian-ying, LUO Yong-ming. Residues of HCH and DDT in agricultural soils of north of Zhejiang and its risk evaluation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1161-1165.
- [13] GB15618—1995, 土壤环境质量标准[S].
GB15618—1995. Environmental quality standard for soils[S].
- [14] Li Shen, Frank Wania. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50:742-768.
- [15] Middeldorp P J M, Jaspers M, Zehnder A J B, et al. Biotransformation of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30:2345-2349.
- [16] Kalbitz K, Popp P, Geyer W, et al. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 204:37-48.
- [17] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate of organic chemicals [M]. Lewis Publishers, Boca Raton, 1997.
- [18] Hong H, Xu L, Zhang L, et al. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbors[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31:229-236.
- [19] Qiu X H, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38:1368-1374.
- [20] Mackay D. Multimedia environmental models: The fugacity approach [M]. Second Edition. Lewis Publishers, 2001.
- [21] Mackay D. Finding fugacity feasible [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13:1218-1223.
- [22] Wang X L, Tao S, Xu F L, et al. Modeling the fate of benzo[a]pyrene in the wastewater-irrigated areas of Tianjin with a fugacity model[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31:896-903.
- [23] 曹红英,龚钟明,曹军,等. 估算天津环境中 γ -HCH 归宿的逸度模型[J]. 环境科学, 2003, 24(2):77-81.
Cao H Y, Gong Z M, Cao J, et al. Evaluating the fate of γ -HCH using fugacity model in Tianjin environment [J]. *Environmental Science*, 2003, 24(2):77-81.
- [24] Bruhn R, Lakaschus S, McLachlan M S. Air/sea gas exchange of PCBs in the southern Baltic Sea [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37:3445-3454.