

某有机氯农药企业搬迁遗留场地表层土壤中污染物残留特征研究

丛 鑫^{1,2,3}, 薛南冬², 梁 刚⁴, 王世杰⁵, 李发生²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院 土壤污染与控制研究室, 北京 100012; 3. 辽宁工程技术大学资源与环境工程学院, 辽宁 阜新 123000; 4. 国家环境保护总局环境工程评估中心, 北京 100012; 5. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要:为了解有机氯农药企业搬迁遗留场地土壤的污染状况,采用气相色谱法定量分析了北京市原某农药厂表层土壤中的有机氯农药(六六六和滴滴涕)。结果表明,土壤中 HCHs 的浓度在 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到 $440\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, DDTs 的浓度在 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到 $966\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。通过对污染物组成的分析发现, HCH 异构体中 β -HCH, DDT 异构体和代谢产物中 DDD 含量相对较高。结果说明,从 1981 年此农药厂停止生产农药产品至今,经过 20 多年的降解,厂区土壤污染依然非常严重。通过克立格插值方法绘出的等值线图可以看出,厂区中部农药生产车间和南部农药存放场地土壤污染最为严重,污染物浓度要高于土壤需要进行修复的调解值。

关键词:有机氯农药; 污染场地; 表层土壤; 等值线

中图分类号: X592; X53 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)03-0850-05

Residual Characteristics of Pollutants in Topsoil of a Former Organochlorine Pesticide Manufacturing Enterprise

CONG Xin^{1,2,3}, XUE Nan-dong², LIANG Gang⁴, WANG Shi-jie⁵, LI Fa-sheng²

(1.School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China; 2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Department of Soil Pollution Control, Beijing 100012, China; 3.College of Resource and Environmental Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 4.Appraisal Center for Environment & Engineering, State Environmental Protection Administration of China, Beijing 100012, China; 5.College of Civil and Environmental Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (HCH and DDT) in the topsoils of a former pesticide site in Beijing were quantitatively analyzed in order to understand the soil pollution situation of the former organochlorine pesticide manufacturing enterprise. The results showed that the concentrations of HCHs in the soils were in the range from $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $440\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the contents of DDTs in the site ranging from $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $966\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The contents of β -HCH among HCH isomers and of DDD among DDT isomers and metabolites were relatively higher through the analysis of the pollutants compositions. The results demonstrated that the soil pollution in the site was still very severe although the production of these pesticides had been prohibited for more than 20 years since 1981. The most serious soil pollution occurred in the manufacturing area located in the middle of the site and the storage sites in the south area through the contour lines drawn by Kriging interpolation method. The contents of the pollutants were higher than the intervention values of the soil remediation.

Keywords: organochlorine pesticides; contaminated sites; topsoil; contour lines

六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)是高残留、生物蓄积性很强的有机氯农药,是对环境构成严重威胁的持久

性有机污染物(POPs)^[1-2]。从 20 世纪 70 年代开始,世界各国陆续禁止使用 HCH 和 DDT,1983 年我国开始停止生产和使用^[3]。但由于这两类农药使用时间长,用量大,且由于土壤对疏水性有机污染物吸附性较强,因此经过 20 多年后,至今许多土壤中仍有大量的残留。水果、蔬菜和粮食等作物曾经施用有机氯农药量

收稿日期: 2007-10-26
基金项目: 国家重点科技基础平台专项(2004DEA70890)
作者简介: 丛 鑫(1976—),女,辽宁阜新人,博士研究生。
通讯作者: 李发生 E-mail: ligulax@vip.sina.com

较大,因此土壤中农药残留量相对较高,相应的国内外的研究热点也主要集中在此类土壤中^[4-8]。而随着城市化建设的发展,越来越多的土地利用性质发生了改变,许多农业用地和工业用地被开发为商业用地,这使得土壤中的污染物,特别是长期存在“跑、冒、滴、漏”等问题的工业生产场地土壤中的污染物在空间上重新分配,污染物有可能通过土-气、土-水等圈层的循环对人体健康产生危害效应,因此有必要对此类置换开发的土地进行调查研究。目前国内外对于此类污染场地中污染物的残留状况研究多集中于空间分布研究^[9,10]。本文采用网格布点法在北京市某农药厂搬迁遗留场地布设了 16 个采样点位,使其涵盖了该场地的各个功能区,采用配有 ECD 检测器的气相色谱仪分析了表层土壤中 HCHs 和 DDTs 的残留状况,通过克立格插值方法对数据进行了分析,初步判定可能存在潜在风险的区域,从而为相应的环境风险管理和修复提供依据。本实验也可为其他类似的高污染场地中污染物的分布和迁移研究提供一定的借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

本实验采集的土样来自具有 30 多年农药生产历史的工厂搬迁遗留污染场地。该厂占地 13 万 m²,厂址四周为居民生活区,工厂搬迁后原厂址规划为居民生活用地,由于交通的便利,此地已经显示出其较高的商业价值。2007 年 7 月,在该场地采取网格法均匀布设 16 个采样点(如图 1),采用铁锹、铁铲和三角刀

等工具采集表层土壤样品,样品采集后除去石块、植物根系等非土壤物质,过 2 mm 筛,置于不锈钢饭盒中,分析前存放于 4 ℃冰箱中保存。

1.2 农药标样

实验所用的农药混合标准溶液购自国家标准物质研究中心,标准溶液包括 HCH 的 4 种异构体 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 和 DDT 的异构体及其代谢产物 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 等 8 种有机氯农药。

1.3 样品的分析

称取一定量的经过前处理的土壤样品在加速溶剂萃取仪(DIONEX ASE-300)上提取,萃取条件为 V (丙酮)/ V (正己烷)=1:1,加热温度为 100 ℃,静态萃取时间为 10 min,萃取压力为 1 500 Psi,静态萃取循环次数为 3 次,萃取后直接用气相色谱(GC)分析或经氮吹浓缩定容至 1 mL,再用 GC 分析。

SHIMADZU 2010 型气相色谱仪,配有电子捕获检测器(ECD)。色谱柱为 DB-1 型毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×1.00 μ m);进样口温度 200 ℃;检测器温度 300 ℃;采取程序升温,柱温先 70 ℃保持 1 min,然后以 20 ℃·min⁻¹升温至 130 ℃,再以 5 ℃·min⁻¹程序升温至 210 ℃,最后以 15 ℃·min⁻¹升温至 300 ℃,保持 5 min;采用不分流进样方式,进样量 1 μ L;载气为高纯氮气,柱流量为 2.32 mL·min⁻¹。对所测化合物根据保留时间进行定性,保留时间依次为: α -HCH,22.337 min; β -HCH,22.939 min; γ -HCH,23.895 min; δ -HCH,24.141 min; p,p' -DDE,30.330 min; p,p' -DDD,31.111 min; o,p' -DDT,31.398 min; p,p' -DDT,32.134 min。用外标峰面积法进行定量。8 种有机氯农药进行加标(均为 500 μ g·L⁻¹)回收率实验,回收率在 79%~129%之间。

2 结果与讨论

2.1 场地内 HCHs 和 DDTs 的含量和分布

各采样点 HCHs 和 DDTs 的浓度如图 2 所示,从图中可以看出该场地土壤中 HCHs 和 DDTs 含量较高,土壤中 HCHs 的浓度在 1 mg·kg⁻¹ 到 440 mg·kg⁻¹ 之间,其中大于 10 mg·kg⁻¹ 的占 56%。土壤中 DDTs 的浓度在 5 mg·kg⁻¹ 到 966 mg·kg⁻¹ 之间,大于 10 mg·kg⁻¹ 的占 88%。同一采样点表层土壤中 DDTs 浓度一般都高于 HCHs 浓度,这与报道的一般土壤中 DDT 的残留量高于 HCH 的残留量相符^[11]。DDT 的降解速率低于 HCH,这可能与它们本身的理化性质(如溶解

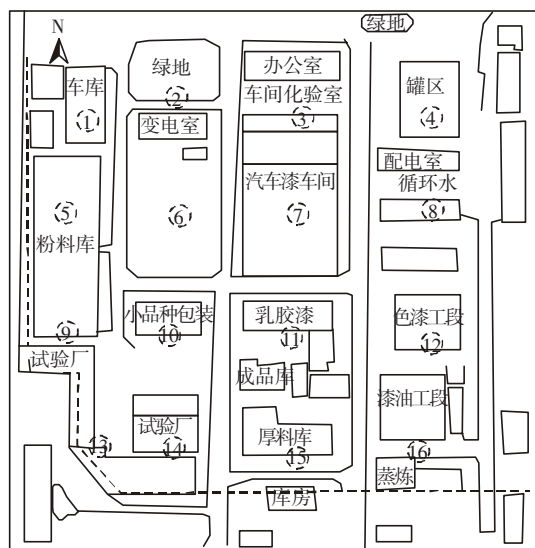


图 1 厂区采样点位置图

Figure 1 Location of the sampling sites in the study area

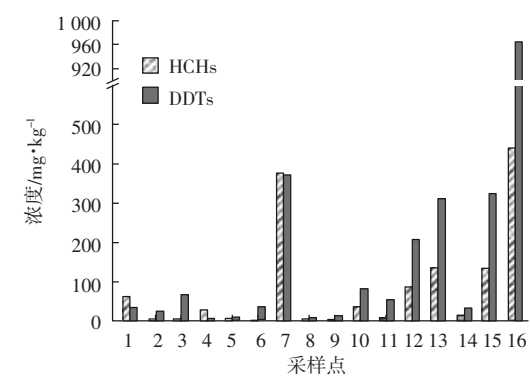


图2 各采样点污染物含量

Figure 2 Pollutant contents in sampling sites

度、蒸汽压、亨利常数等)不同有关。DDT 分子量较高、体积较大、溶解度低,因此易被土壤胶体吸附,使得其在土壤中垂向迁移不如 HCH 明显。同时 HCH 具有较大的蒸汽压,因而具有更强的从土相向气相迁移的能力^[12]。这些均造成表层土壤中 DDTs 的含量要比 HCHs 的高。同时也不排除在工业生产活动中由于人为因素导致的表层土壤中 DDTs 与 HCHs 含量不同的可能性。

图3和图4分别是运用地统计学中的克立格(Kriging)插值方法绘制的HCHs和DDTs的等值线图。克立格插值法是对未知点的区域化变量进行线性无偏最优估计的一种插值方法,是一种最常用的空间插值方法^[9]。从图3和图4可以看出,HCHs和DDTs在场地内浓度都很高,DDTs的污染略重于HCHs。DDTs的污染主要集中在厂区南部,南部采样点DDTs浓度高达 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中浓度大于 $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的区域能占到厂区总面积的7.4%。HCHs在厂区中部和南部含量较高,中部采样点污染物浓度能达到 $350\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,南部采样点能达到 $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在厂区中部HCH浓度大于 $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的区域能占到厂区总面积的3.8%。因此从等值线图可以看出该场地的污染物六六六和滴滴涕主要集中于厂区中部的农药生产车间和南部的农药成品堆放库以及周围,特别是厂区南部的采样点。从污染区域范围上看,高浓度区域仅占厂区的一小部分,污染比较集中。主要原因是:当年原料和产品的储存条件非常简陋,外地购进的原药采用麻袋进行包装,生产的产品用纸袋包装,通常这些原药和成品是堆放在厂区南侧道路两侧和厂围墙外;由于长时间露天存放,包装破损的农药很容易混入土壤。另外,粉剂农药加工过程中产生的含有污染物质的粉尘也会随风扩散到厂区地面,也相应地造成了土

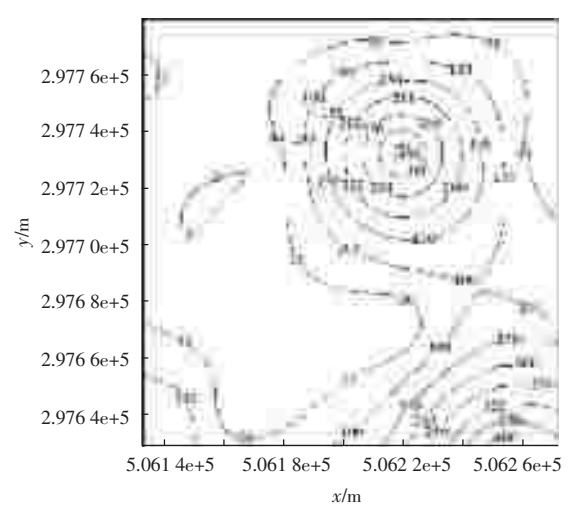


图3 场地土壤中HCHs浓度等值线图

Figure 3 Contour lines of HCHs in soils of the site

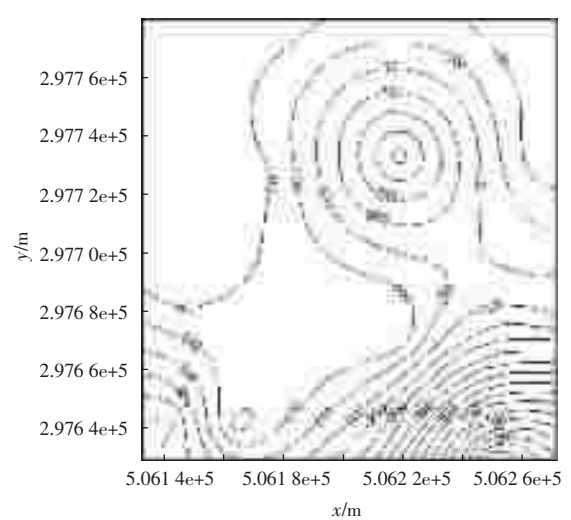


图4 场地土壤中DDTs浓度等值线图

Figure 4 Contour lines of DDTs in soils of the site

壤的污染。因此,从等值线图可以初步判断在该场地中,厂区中部农药的生产车间和南部农药存放场地土壤的污染最为严重,可能具有一定的潜在风险。

2.2 DDT及其代谢产物的污染分析

从图2可以看到,DDTs在该农药污染场地的表层土壤中含量很高,所有点位均高于荷兰基于人体健康风险和生态毒理风险而确立的调解值(DDTs为 $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,2000年),高于此调解值可认为土壤受到了严重的污染,必须对此污染土壤进行修复^[13]。但厂区各采样点间DDTs浓度相差很大,从几个 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到几百个 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 不等,这可能与厂区各采样点所在功能区不同及DDT在土壤中的迁移性相对较弱等因素有关。厂区南部的采样点主要是DDT和HCH的库

房,所以浓度要高很多。

DDT 在土壤中的降解有多种途径,在厌氧条件下 DDT 发生脱氯转化成 DDD;在好氧条件下 DDT 脱氯代氢转化为 DDE。DDD 是 DDT 的第一脱氯产物。一般来说,DDT 在环境中的主要降解产物为 DDD^[14]。在所研究的场地中 DDT 的异构体和代谢产物随采样点的不同,优势污染物不同。如表 1 所示,16 个采样点中有 9 个采样点 DDE/DDD<1,由此可知在该场地中 DDT 的主要降解产物为 DDD,即降解以厌氧为主。DDT 可以在好氧和厌氧两种环境中被大量的微生物降解,该场地环境可能以厌氧为主,因此检测到的主要是厌氧产物。另外,DDT/(DDE+DDD)的比值可以近似地反映土壤中 DDT 降解的快慢或用来判断是否有新的外源 DDT 进入。该比值高,说明 DDT 降解较慢或是有新的外源 DDT 进入。一般来说受 DDT 污染的土壤经长期风化后,DDT/(DDE+DDD)小于 1^[15],该场地土壤中绝大多数样品的 p,p' -DDT/(p,p' -DDD + p,p' -DDE)的比值都小于 1,证明 DDT 的大范围污染主要发生在过去,而有个别采样点出现了比值大于 1 的情况,可能是由于在这些采样点位 DDT 降解速度较慢,或是由于土壤受到了一定扰动的结果。

2.3 HCHs 的污染分析

采样点中 HCH 的 4 个异构体在场地土壤中的含量有显著差异,部分采样点 HCHs 含量高于荷兰土壤

修复调解值(HCHs 为 2 mg·kg⁻¹,2000 年)。HCH 异构体含量顺序大体为 β-HCH>α-HCH >δ-HCH >γ-HCH。这与报道的 γ-HCH 在土壤中最易分解,β-HCH 在土壤中最难分解相符^[16]。如图 5 所示,在所有采样点中 β-HCH 含量的百分数为 43.8%~98.1%,平均值为 80%,远远高于其他异构体含量,这主要是由 β-HCH 的特殊结构及性质决定的。β-HCH 的所有氯原子都位于分子的平伏键上,结构对称性强,能量较低。同时 β-HCH 的辛醇-水分配系数较其他异构体高,蒸汽压较低,这些使得它更容易与土壤有机质结合,因此它在土壤中是相对稳定的,降解速率远远小

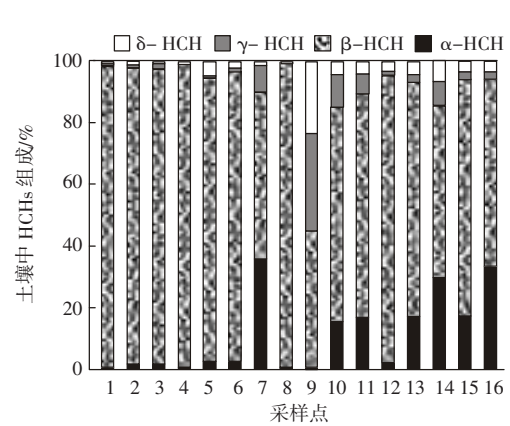


图 5 土壤中 HCHs 的组成
Figure 5 Compositions of HCHs isomers in soils

表 1 污染场地土壤中 DDTs 组成

Table 1 Percentage of DDTs in soils of contaminated site

采样点	p,p' -DDE/∑ DDT	p,p' -DDD/∑ DDT	o,p' -DDT/∑ DDT	p,p' -DDT/∑ DDT	DDT/(DDD+DDE)	DDE/DDD
1	13.0%	11.8%	15.8%	59.4%	> 1	> 1
2	17.3%	11.5%	13.8%	57.3%	> 1	> 1
3	4.98%	39.4%	10.6%	45.0%	> 1	< 1
4	34.3%	26.1%	18.8%	20.8%	< 1	> 1
5	8.49%	20.2%	55.7%	15.7%	< 1	< 1
6	13.8%	10.8%	15.4%	60.0%	> 1	> 1
7	28.0%	27.9%	28.4%	15.7%	< 1	> 1
8	42.9%	5.19%	12.6%	39.4%	< 1	> 1
9	5.61%	30.3%	46.1%	18.0%	< 1	< 1
10	11.7%	41.5%	22.4%	24.4%	< 1	< 1
11	10.5%	31.5%	40.6%	17.4%	< 1	< 1
12	34.4%	29.6%	12.8%	23.3%	< 1	> 1
13	8.69%	43.5%	14.1%	33.8%	< 1	< 1
14	16.7%	61.1%	7.90%	14.3%	< 1	< 1
15	12.3%	38.6%	16.0%	33.0%	< 1	< 1
16	10.1%	27.5%	15.8%	46.6%	> 1	< 1

注:∑ DDT 为 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 之和

于其他异构体^[17]。而 γ -HCH最不稳定, γ -HCH可被微生物降解,并通过光化学反应转化成 α -HCH, α -HCH能在微生物作用下转化成 β -HCH^[18]。所以 β -HCH在土壤中浓度最高,含量远远高于其他异构体。

工业HCH是由55%~80% α -HCH、5%~14% β -HCH、12%~15% γ -HCH、2%~10% δ -HCH等构成的混合物^[19],实验中测得的 β -HCH在HCH中占有的比例远远高于5%~14%,而 β -HCH在土壤中最难分解,且可由其他异构体转化而成,这些说明在该区域没有新的HCH生产,实验测得的HCH是过去遗留的污染物质经过长期分解的结果。

3 结论

在所研究的农药厂搬迁遗留场地上,HCHs和DDTs污染严重。厂区表层土壤中的DDTs和HCHs含量大部分都超过了荷兰土壤修复调解值。各采样点中HCHs的异构体和DDTs的异构体和代谢产物在环境中的分布极不均匀,难降解的 β -HCH和DDD分别为两类污染物中的主体。通过对 β -HCH含量和 p,p' -DDT/(p,p' -DDD + p,p' -DDE)的比值分析,认为该场地土壤中没有新的HCHs和DDTs污染,检测到的只是过去生产和存放过程中遗留的污染物,从等值线图可以看出场区中部农药生产车间和南部库房位置污染物浓度较高,具有一定的潜在风险,但对该场地的生态风险和修复方案,还需要做进一步的研究。

参考文献:

- [1] Gillian L D, Ying D L, Camilla T, et al. Organochlorine pesticides in the soils and atmosphere of Costa Rica [J]. *Environment Science and Technology*, 2007, 41: 1124–1130.
- [2] Dimond J B, Owen R B. Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 92: 1122–1130.
- [3] Zhu Y F, Liu H, Xi Z Q, et al. Organochlorine pesticides in soils from the outskirts of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 770–778.
- [4] 史雅娟,郭非凡,孟凡乔,等. 果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究[J]. *环境科学学报*, 2005,25(3),313–318.
SHI Yajuan, GUO Feifan, MENG Fanqiao, et al. Temporal trend of organic chlorinated pesticides residues in soils of orchard, Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(3):313–318.
- [5] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 277: 187–198.
- [6] Tao S, Xu F L, Wang X J, et al. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China [J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39: 2494–2499.
- [7] Meijer S N, Halsall C J, Harner T, et al. Organochlorine pesticides

- residues in archived UK soil [J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35: 1989–1995.
- [8] Gaw S K, Palmer G, Kim N D, et al. Preliminary evidence that copper inhibits the degradation of DDT to DDE in pip and stonefruit orchard soils in the Auckland region, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*, 2003,122: 1–5.
- [9] 王 琪,赵娜娜,黄启飞,等. 氯丹和灭蚊灵在污染场地中的空间分布研究[J].*农业环境科学学报*, 2007,26(5):1630–1634.
WANG Qi, ZHAO Na-na, HUANG Qi-fei, et al. Spatial distribution of Chlordane and Mirex in Typical POPs Contaminated Site in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007,26(5):1630–1634.
- [10] Ricardo D V, Eliana F G, Leandro C, et al. Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil[J]. *Chemosphere*, 2006,64: 549–554.
- [11] Feng K, Yu B Y, Ge D M, et al. Organo-chlorine pesticide residues in the Taihu lake region and its movement in soil-water system I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 683–687.
- [12] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究 IV 土壤中有有机氯农药的含量和组成[J]. *土壤学报*, 2006, 43(2), 220–225.
ZHANG Haibo, LUO Yongming, ZHAO Qiguo, et al. Hong Kong soil researches IV. Contents and compositions of organochlorines in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2):220–225.
- [13] 孙铁珩,李培军,周启星,等.土壤污染形成机理与修复技术[M].北京:科学出版社, 2005. 551–554.
SUN Tieheng, LI Peijun, ZHOU Qixing, et al. Formation theory and remediation technique of soil pollution[M]. Beijing: Science Press, 2005. 551–554.
- [14] You G R, Sayles G D, Kupferle M J, et al. Anaerobic DDT biotransformation: enhancement by application of surfactants and low oxidation reduction potential[J]. *Chemosphere*, 1996, 32: 2269–2284.
- [15] 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.
- [16] Rekha P N, Ambujam N K, Krishnani K K, et al. Groundwater quality in paper mill effluent irrigated area with special reference to organochlorine residues and heavy metals [J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 2004, 72: 312–318.
- [17] 赵炳桢,张佳宝,朱安宁,等.黄淮海地区典型农业土壤中六六六和滴滴涕的残留量研究 II 空间分布及垂直分布特征 [J]. *土壤学报*, 2005,42(6),916–922.
ZHAO Bingzi, ZHANG Jiabao, ZHU Anning, et al. Residues of HCH and DDT in typical agricultural soils of Huang-Huai-Hai plain, China II Spatial variability and vertical distribution of HCH and DDT[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6),916–922.
- [18] Wu W Z, Xu Y, Schramm K W, et al. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/water system [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(9): 1887–1894.
- [19] Zhang H, Li Y L, Wang T Y, et al. Accumulation features of organochlorine pesticides residues in soils around Beijing Guanting Reservoir[J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72: 954–961.