

海河干流及河口地区土壤中有有机氯农药的分布特征

赵龙^{1,2}, 侯红^{2*}, 郭平毅¹, 周友亚², 李发生²

(1. 山西农业大学农学院, 山西太谷 030801; 2. 中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室, 北京 100012)

摘要:以海河干流沿岸及海河河口周边地区为研究区域, 采集了 31 个表层土壤样品, 利用加速溶剂萃取(ASE)技术, 使用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)分析方法测定了样品中的六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的含量. 结果显示, 海河河口地区土壤中 HCHs 和 DDTs 的含量范围分别为 n. d. ~ 1 728 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均含量为 93.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和 n. d. ~ 288 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均含量为 34.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 其中 HCHs 占优势, 约占有机氯农药(OCPs)总残留量的 72%. 从海河干流到河口地区, OCPs 的含量分布呈非均一性, 受污染点源的分布影响较大, 农药化工企业分布的区域土壤中的有机氯农药含量明显高于其它区域. 海河干流区域相对高于河口地区. 土壤中有有机氯农药的成分分析结果表明, 该地区土壤中除个别采样点 OCPs 仍有新的污染源输入外, 大部分点位土壤中的 OCPs 主要来自于工业点源的历史输入和农业面源即有机氯农药的历史施用. 与国内外其他地区土壤相比, 该地区土壤中 OCPs 污染处于较高水平.

关键词:海河; 海河河口; 土壤; 有机氯农药; 分布特征

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0543-08

Distribution of Organochlorine Pesticides in Soils in Haihe River and Haihe Estuary Area, China

ZHAO Long^{1,2}, HOU Hong², GUO Ping-yi¹, ZHOU You-ya², LI Fa-sheng²

(1. Department of Agriculture, Shanxi Agricultural University, Shanxi Taiyu 030801, China; 2. Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) were investigated in soils along Haihe River and in Haihe Estuary area. 31 surface soil samples were collected on August 2007, and they were extracted using accelerated solvent extraction. The HCHs and DDTs contents in soils were determined by gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD). The results show that the concentrations in soils range from n. d. to 1 728 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with a mean value of 93.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for HCH congeners, and from n. d. to 288 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with a mean value of 34.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for the sum of *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, DDE, and DDD, respectively. The HCHs is dominant, accounting for 72 percent of total OCPs content. The working hypothesis is that OCPs levels and distribution in the area are dependent on the degree of anthropogenic intervention. Higher concentrations of total OCPs are found in the chemical industrial region, and ones from Haihe River area are higher than Haihe Estuary area, due to impact from chemical industrial emissions. According to the isomers of HCHs and metabolites of DDTs, HCHs and DDTs in soils in this area may be derived from the use of pesticide in agricultural and industrial emissions in history, though having recent inputs of OCPs at a few sites. Compared with those in other national or international regions, the concentrations of HCHs and DDTs in soils from Haihe River area are higher. It can be concluded that soil OCPs levels are relatively high in this area.

Key words: Haihe River; Haihe Estuary; soil; organochlorine pesticides(OCPs); distribution characteristics

有机氯农药(OCPs)具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 以及能够在大气环境中长距离迁移等特性. 滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)是有机氯农药的典型代表性污染物, 美国、日本、中国等国家都将其列入优先检测污染物名单, 它们广泛残留在各种环境介质中^[1]. 土壤作为生态系统的重要组成部分, 它是有机氯农药类物质残留的主要环境介质之一, 也是植物和微生物的营养源, 土壤有机质易于吸附 OCPs, 而土壤中的 OCPs 会导致其在食物链上发生迁移. 目前在国内外不同地区的土壤中都发现有 OCPs 残留^[2-5], 包括在距离人类活动较远的南北极地区和青藏高原地区^[6-8].

市, 该地区人口稠密, 工业企业众多, 特别是分布了很多化工、农药和制药等企业, 由于有机氯农药的大量生产和长期施用, 导致该地区 OCPs 的污染相当严重^[9]. 尽管我国早在 1983 年已禁止生产和使用 HCHs 和 DDTs, 但是在天津地区其实际的使用却从 1953~ 1993 年持续了 40 a 时间. 另外, 六六六和林丹的生产直到 2000 年才停止, 而且少量 DDT 的生产目前可能仍在进行. 最近的研究也表明天津地区农业土壤中的有机氯农药污染仍然维持在一个很高的

收稿日期: 2008-07-11; 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415007)

作者简介: 赵龙(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: zhaolong1227@126.com

通讯联系人: E-mail: lvhong@caesitp.org.cn

海河及其河口地处我国北方经济发达的天津

水平^[10].

近年来,国内学者对于该地区土壤中 OCPs 的研究做了大量工作,主要集中在有机氯农药在农业土壤、污灌土壤的残留分布上^[10-12],而对围绕海河干流沿岸及河口周边地区土壤中 OCPs 物质的分布特征的研究还鲜见综合性报道. 尽管对海河及其支流沉积物中 OCPs 的分布和风险评价做过一些研究^[9],但还鲜见关于海河沿岸土壤对沉积物中 OCPs 的贡献方面的研究报道. 本研究对该地区土壤中 HCHs、DDTs 含量进行了测定,考察其空间分布特征,初步探讨其污染水平,并分析其污染的可能来源,以期对典型河口地区 POPs 污染物实行监控以及

开展生态风险评价提供基础信息.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007年8月27~29日采集了从海河天津段到海河入海口河口地区(纵深80 km,横跨60 km)的31个土壤样品(GPS定位),它们均为非农田土壤,包括企业周边、历史使用地、公园、荒地、杂草地点位的土壤(图1). 根据采样点所在的位置可划分为6个区域,即天津城区(5个)、东丽区(6个)、塘沽区(5个)、海河入海口区(4个)、河口以北地区(4个)、河口以南地区(7个).

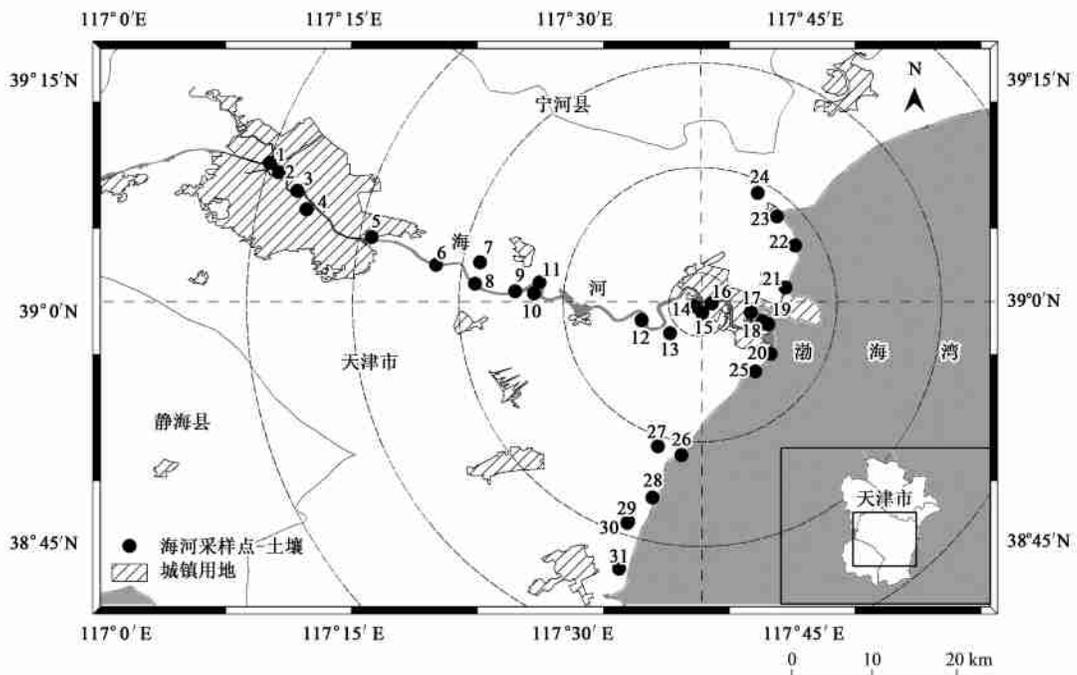


图1 采样点位置

Fig. 1 Sampling sites location

采用多点混合法进行土壤样品采集,即每个采样点取5~8个点的表层土(0~5 cm),混合均匀后作为该点位的试验样品,取1.0~1.5 kg封装于不锈钢盒中,立即运回实验室冷冻(-20℃)保存.

1.2 样品处理

土样经冷冻干燥、过(1 mm)筛后,称取15 g和2.5 g硅藻土混合,进行萃取(加速溶剂萃取仪 ASE-300型,美国 DIONEX 公司). 萃取条件:溶剂1:1(体积比)正己烷/丙酮;加热温度100℃;静态萃取时间5 min;萃取压力1500 psi;静态萃取循环次数2次;溶剂快速冲洗样品体积60%;氮气吹扫收集提取液时间60 s. 将提取液经无水硫酸钠干燥后在氮吹仪

上浓缩至1~2 mL. 浓缩液过层析柱(自上而下依次填入:1.5 g 无水硫酸钠、1.5 g 铜粉、3 g 弗罗里硅土和1.5 g 无水硫酸钠,先用10 mL 正己烷淋洗柱子)净化,再用丙酮/正己烷(体积比1:9)淋洗,淋洗液在氮吹仪上浓缩至1 mL,待上机分析.

1.3 样品分析

土壤样品中 HCHs 和 DDTs 用气相色谱仪测定(2010 GG-ECD, 日本岛津公司). 色谱柱 HP-5 为石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.5 μm);载气为高纯氮气(99.999%),进样口温度250℃,检测器温度300℃;柱流量:2.32 mL·min⁻¹;进样方式:不分流进样,进样量:1 μL;升温程序:120℃(保持2 min) →

180 °C (30 °C·min⁻¹) → 200 °C (4 °C·min⁻¹, 保持 2 min) → 240 °C (1 °C·min⁻¹, 保持 2 min) → 270 °C (2 °C·min⁻¹, 保持 10 min). 采用外标法峰面积定量.

有机氯农药标准物质购自百灵威公司, 包括 4 种 HCH、4 种 DDT 在内的共 20 种物质, 浓度为 1 mg·mL⁻¹. 在样品分析过程中, 参照了“土壤环境监测技术规范(HJ/T 166-2004)”和全国土壤污染状况调查中的质量保证技术规定, 同时参考了 USEPA 的 3630c 和 8100b 方法, 进行 QA/QC 控制. 通过分析全过程基体加标检验准确度, 用平行样控制方法的精密度, 即每批分析样(12 个)带 1 个加标样, 1 个空白, 2~3 个平行样(20%), 回收率范围为 74%~111%(所得数据

均经回收率校正); 相对标准偏差为 1.42%~13.6%. 方法检出限为: 0.14~0.24 μg·kg⁻¹.

2 结果与讨论

海河沿岸及海河河口周边土壤中有机氯农药的含量和统计结果见表 1. 土壤中 HCHs、DDTs 的检出率高达 96.9%, 其异构体或衍生物也不同程度的检出, 但不同种类的物质含量差异较大, 检出率在 34.4%~96.9% 之间. 结果表明有机氯农药普遍残留在研究区域的土壤中. 总的 OCPs 含量(干重)范围为 2.19~1848 μg·kg⁻¹, 平均值为 124 μg·kg⁻¹, 含量水平波幅较大, 大部分土样的 OCPs 均低于 200

表 1 海河干流沿岸及河口周边土壤中有机氯农药(OCPs)的浓度

Table 1 Concentrations of OCPs in the soils from Haihe River and Haihe Estuary area

采样点 编号	采样 地区	地理位置	土壤中 HCHs 及其异构体和 DDTs 及其代谢物的含量 μg·kg ⁻¹											
			α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	∑HCHs	p,p'-DDT	o,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD	∑DDTs	∑OCPs	
1	天津 城区	E117 10 15'/N39° 09' 36"	6.43	29.0	2.46	1.09	38.9	12.0	6.84	33.4	118	170	209	
2		E117 10 59'/N39° 08' 59"	2.78	1.08	0.500	n. d. ¹⁾	4.36	0.720	n. d.	n. d.	0.880	1.60	5.96	
3		E117 12 23'/N39° 07' 41"	6.92	1.89	0.920	1.05	10.8	0.800	0.460	n. d.	2.31	3.57	14.4	
4		E117 13 06'/N39° 06' 48"	2.89	4.37	1.15	1.67	10.1	0.550	n. d.	n. d.	1.67	2.22	12.3	
5		E117 17 02'/N39° 04' 31"	15.9	1.06	4.45	3.46	24.8	n. d.	n. d.	n. d.	1.10	1.10	25.9	
6	东丽 区	E117 21 32'/N39° 03' 07"	12.3	1.88	1.38	1.16	16.8	1.28	0.320	n. d.	2.41	4.01	20.8	
7		E117 23 52'/N39° 03' 09"	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	2.27	1.44	n. d.	284	288	288	
8		E117 23 32'/N39° 01' 46"	9.17	13.8	13.1	5.37	41.4	2.70	0.400	n. d.	1.90	5.00	46.4	
9		E117 26 09'/N39° 01' 17"	12.9	4.44	2.19	10.3	29.8	3.69	0.46	4.16	1.86	10.2	40.0	
10		E117 27 45'/N39° 01' 50"	29.7	23.6	3.68	16.1	73.1	2.57	0.62	n. d.	3.51	6.70	79.8	
11	塘沽 区	E117 27 22'/N39° 01' 08"	8.80	9.46	3.08	14.2	35.5	0.730	0.150	n. d.	0.610	1.49	37.0	
12		E117 34 23'/N38° 59' 25"	3.53	3.21	0.31	0.610	7.66	n. d.	n. d.	n. d.	0.33	0.33	7.99	
13		E117 36 14'/N38° 58' 34"	65.5	208	14.8	17.5	305	5.61	4.07	46.8	5.04	61.5	367	
14		E117 37 60'/N39° 00' 51"	79.4	80.1	12.8	20.0	192	1.31	n. d.	n. d.	1.62	2.93	195	
15		E117 38 19'/N38° 59' 54"	542	864	95.9	226	1728	0.46	6.64	108	4.58	120	1848	
16	海河 入海 口区	E117 38 57'/N39° 00' 29"	67.2	46.9	n. d.	3.07	117	1.36	0.900	8.21	1.94	12.4	129	
17		E117 41 56'/N39° 07' 40"	8.07	1.21	0.720	4.89	14.9	n. d.	n. d.	n. d.	0.140	0.140	15.0	
18		E117 41 27'/N38° 59' 55"	2.21	3.97	0.240	0.440	6.86	19.6	4.83	39.4	21.4	85.2	92.1	
19		E117 42 14'/N38° 59' 19"	5.22	12.6	1.69	1.38	20.9	2.89	4.10	1.92	25.6	34.5	55.4	
20		E117 42 36'/N38° 59' 09"	14.3	6.68	4.83	1.85	27.7	5.82	1.45	8.82	3.41	19.5	47.2	
21	河口 以北 地区	E117 42 47'/N38° 57' 14"	6.65	8.18	0.670	1.10	16.6	2.10	2.44	19.3	0.780	24.6	41.2	
22		E117 43 44'/N39° 01' 31"	0.960	1.64	n. d.	n. d.	2.60	1.21	0.250	n. d.	0.550	2.01	4.61	
23		E117 44 21'/N39° 04' 15"	1.04	1.11	n. d.	n. d.	2.15	n. d.	n. d.	n. d.	0.220	0.220	2.37	
24		E117 43 10'/N39° 06' 08"	4.72	9.04	1.96	0.770	16.5	8.66	3.86	114	12.8	139	156	
25		E117 41 45'/N38° 56' 05"	5.42	2.97	0.840	0.600	9.83	2.26	8.25	n. d.	0.250	10.8	20.6	
26	河口 以南 地区	E117 03 25'/N38° 51' 14"	5.65	3.78	2.89	1.18	13.5	1.05	0.22	n. d.	4.76	6.03	19.5	
27		E117 36 58'/N38° 50' 40"	2.43	5.12	n. d.	2.62	10.2	5.51	2.48	n. d.	4.88	12.9	23.1	
28		E117 35 04'/N38° 47' 54"	n. d.	0.240	n. d.	17.2	17.5	n. d.	2.61	n. d.	2.45	5.06	22.6	
29		E117 33 27'/N38° 46' 16"	1.10	1.09	n. d.	n. d.	2.19	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	2.19	
30		E117 33 30'/N38° 46' 21"	5.70	1.41	n. d.	0.570	7.68	n. d.	n. d.	n. d.	0.770	0.770	8.45	
31	E117 32 54'/N38° 43' 18"	2.06	7.81	1.52	2.54	13.9	n. d.	0.19	n. d.	0.140	0.330	14.2		
		平均值	32.1	45.3	7.48	13.7	93.9	3.70	2.41	38.4	17.0	34.4	124	
		最小值	0.960	0.240	0.240	0.440	2.15	0.460	0.150	1.920	0.140	0.140	2.19	
		最大值	542	864	95.9	226	1728	19.6	8.25	114	284	288	1848	
		检出率/%	93.8	96.9	71.9	81.3	96.9	75.0	71.9	34.4	96.9	96.9	100	

1) n. d. 表示未检出, 下同

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 77.4% 的土样的 OCPs 低于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 该地区土壤中有有机氯农药残留以 HCHs 占优势, 约占总残留量的 72%, 这与国内外相关报道不符, 即认为一般农田土壤中 DDT 的残留量高于 HCH 的残留量^[13]. 可能是因为本研究采集的土壤为非农业土壤, 无有机氯农药施用历史, 其土壤中有有机氯的污染主要来自于大气传输和沉降, 而污染源主要是各采样点周边的化工、农药、焦化等工厂的排放, 也包括农田土壤中 OCPs 的挥发及被污染土壤的颗粒通过风力的运移所致.

2.1 HCHs 分布特征和来源分析

图 2 显示了海河河口地区土壤中 HCHs 的沿程分布状况, 呈现出非均一性的特点. 15 号采样点土壤中的 HCHs 含量最高为 $1728 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 采样点 13、14、和 16 号均在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上, 这些位点均位于天津大沽化工厂附近, 该工厂曾经连续多年大量生产有机氯农药, 这可能是导致这些点位土壤中 HCHs 含量高的主要原因. 而除在 7 号点 HCHs 未检出外, 22、23、29 号的 HCHs 含量均较低, 这些点位均位于滨海地带, 为非农业用地, 无有机氯农药的施用历史, HCHs 可能来源于大气沉降. 从不同功能区的比较也可以看出, 各区域土壤中 HCHs 含量的大小顺序为: 塘沽区 (大沽化工厂周边) [$(394 \pm 663) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] > 东丽区 [$(39.3 \pm 21.0) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] > 天津城区 [$(17.8 \pm 14.0) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] \geq 海河入海口区 [$(17.7 \pm 8.7) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] > 河口以南地区 [$(10.8 \pm 5.4) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] > 河口以北地区 [$(7.77 \pm 6.8) \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]. 大沽化工厂周边区域 HCHs 的含量高出其它区域数十倍, 说明该厂是本区域土壤 HCHs 的主

要来源. 另外, 东丽区土壤中的 HCHs 也呈现较高水平, 究其原因, 一方面是由于该区域分布大量农田, 曾大量施用有机氯农药造成土壤中的高残留^[11], 并通过挥发扩散输送到海河沿岸土壤中; 另一方面是由于该区拥有东丽经济开发区、军粮城工业园区等, 分布了化工、电力、钢铁、焦化等企业, 工业排放可能导致该地区有机氯污染. 海河入海口区 HCHs 水平高于河口其它地区可能是由于它距天津大沽化工厂较近, HCHs 通过大气传输易于扩散沉降到该地区的土壤中.

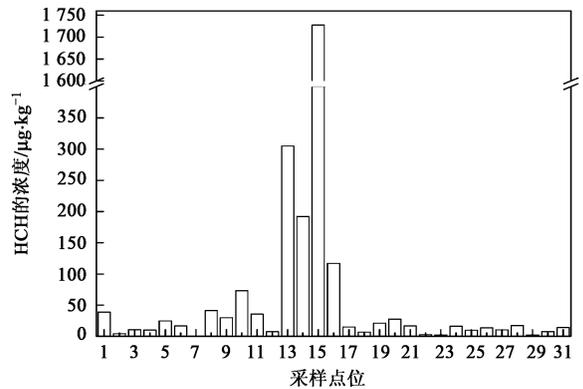


图 2 海河干流沿岸及河口地区土壤中的 HCHs 分布特征

Fig. 2 Distributions of HCHs in soils from Haihe River and Haihe Estuary area

与国内其他研究区域的结果相比较 (表 2), 该地区土壤中 HCHs 的含量与同一地区及广州市的农业土壤的污染水平处于同一数量级, 而明显比其它地区 (广东、南京、黄淮) 高, 也远远高于国外土壤中的测定值. 表明该地区 HCHs 的污染较为严重, 类似的研究结果也曾被报道^[11,12].

表 2 土壤中 HCHs、DDTs 含量的比较

Table 2 Comparison of HCHs and DDTs contents in soils

土壤来源	HCHs 含量范围(平均含量)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	DDTs 含量范围(平均含量)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	文献
天津污灌农业土壤	384~4 037	606~2 702	[11]
天津农业土壤	1.30~1 095(45.8)	0.071~972(56.0)	[14]
广州市农业土壤	5.28~175(62.1)		[15]
广东典型区域农业土壤	n. d. ~ 104(5.90)	n. d. ~ 158(10.2)	[16]
南京农业土壤	2.70~131(13.6)	6.30~1 051(64.1)	[13]
南京工业用地	13.8~26.1(19.8)	11.2~61.7(31.3)	
黄淮海典型农业土壤	0.530~13.9(4.01)	n. d. ~ 126(11.2)	[17]
昆明地区土壤	0.080~2.33(1.05)	n. d. ~ 153(20.9)	[18]
北京市农业土壤	0.640~32.3(1.47)	1.42~5 910(77.2)	[19]
北京市农业土壤		0.130~1 830(76.8)	[20]
德国中部农业土壤	5.25~10.0(7.52)	23.7~173(72.0)	[21]
澳大利亚土壤	2.26		[22]
希腊填埋场周边土壤	1.55~10.1	1.54~106	[23]
越南水稻土	0.150~55.0	5.50~1 300	[24]
台湾土壤	0.330~4.80	2.40~78.0	
美国阿拉巴马农业土壤		49.7	[25]
海河河口地区土壤	n. d. ~ 1 728(93.9)	n. d. ~ 288(34.4)	本研究

土壤环境中的 HCHs 主要来自于工业废气排放、农药施用和从其他环境相中迁移而来等。HCHs 异构体在环境中的成分不同, 可以表明不同的污染来源^[25]。采样点中, 除 7 号点外, 该地区土壤中各 HCHs 异构体均有检出, 检出率在 71.9% ~ 96.9% 之间, 4 种异构体组分含量特征为 β -HCH > α -HCH > δ -HCH > γ -HCH。图 3 给出了该地区土壤中 4 种 HCHs 同分异构体的组成特征。由图 3 可知, 该地区土壤中 HCHs 主要以 α -HCH、 β -HCH 为主, 两者分别占 HCHs 总量的 41.6% 和 38.5%, 其它 2 种异构体所占的比例相对较低。可见该地区土壤中的 HCHs 的组成已完全不同于原来的工业品组成 (α -HCH

60% ~ 70%, β -HCH 5% ~ 12%, γ -HCH 12% ~ 14%, δ -HCH 6% ~ 10%), 特别是含有高分子的 β -HCH, 而它来自于 HCHs 的长期生物降解, 因而该地区的 HCHs 部分来自历史上的输入积累的可能性较大。许多文献报道表明在土壤环境中, 通过长时间的迁移和转化, 相对于其它异构体土壤中 β -HCH 的含量最高^[12, 15, 17]。另外, α -HCH 的组成比例也较高, 说明该地区的土壤中 HCHs 可能有新的污染输入, 因为如果在一些环境样品中 α -HCH 占优势, 则反映出最近有使用 HCHs 的可能^[27]; 还有可能是通过大气远距离传输而至, 因为 α -HCH 相对其它异构体挥发性强, 易于进入大气发生远距离迁移^[28]。

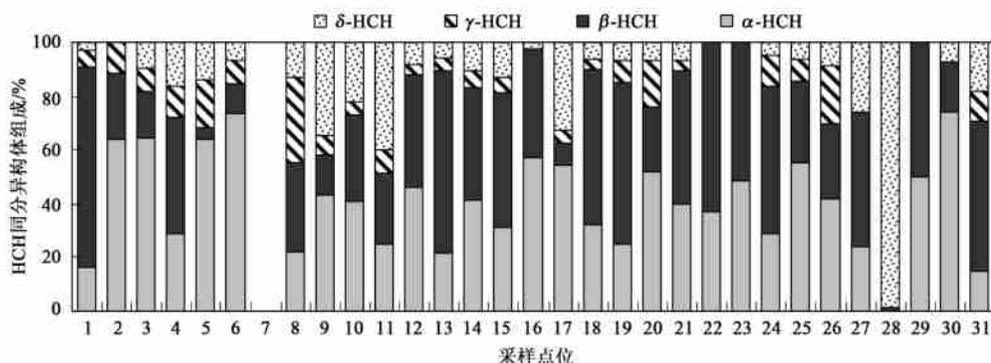


图 3 海河干流沿岸及海河河口地区土壤中 HCH 组成特征

Fig. 3 Composition of the HCHs in soils from Haihe River and Haihe Estuary area

此外, 很多研究用 α -HCH/ γ -HCH 的比值作为特征指数判断 HCHs 的来源, 一般认为若样品中 HCH 的 α -HCH/ γ -HCH 的比值在 4~7 之间则源于工业品; 若比值 < 1 则说明环境中有林丹的使用; 若样品中 α -HCH/ γ -HCH 的比值增大则说明样品中 HCH 更可能是来源于长距离大气传输^[29]。图 4 显示了该地区土壤中 HCHs 的特征指数。可以看出, 只有 8 号采样点的 α -HCH/ γ -HCH 的比值 < 1, 31 号采样点的 α -HCH/ γ -HCH 的比值接近 1, 表明这 2 个点位的土壤最近可能有新的污染输入来源, 即可能有林丹的使用。而占样品点总数 30% 的采样点 α -HCH/ γ -HCH 的比值在 4~7 之间, 说明这些点位的 HCHs 来源于工业品。而其余点位的 α -HCH/ γ -HCH 的比值均大于或小于这一范围, 说明发生了环境变化, 即土壤中 HCHs 同系物之间发生了明显转化, 它们有可能来源于生物降解或长距离大气传输。

2.2 DDTs 的分布特征和来源分析

由表 1 和图 5 可知, 海河河口地区土壤中的 DDTs 的沿程分布也呈现出非均一性。除 29 号采样

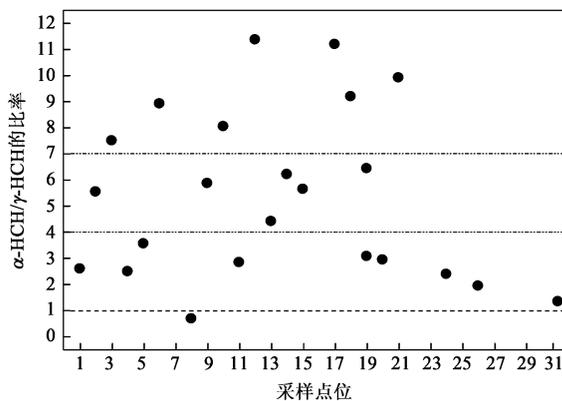


图 4 海河干流沿岸及河口地区土壤中的 HCHs 的特征指数

Fig. 4 Characteristic exponents of HCHs in soils from Haihe River and Haihe Estuary area

点土壤中 DDTs 未检出外, 最大值出现在 7 号点为 $288 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最小值在 17 号点为 $0.140 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。7 号点附近有小化工厂, 高含量的 DDTs 可能与这些工厂的排放有关。采样点 1、15、24 号的 DDTs 也较高, 都可能与附近的农药厂分布或农药使用有关,

1号点距北辰区很近,据报道由于受天津市人民农药厂的影响,北辰区 OCPs 残留水平很高^[11],可能是导致该点位 DDTs 含量高的主要原因之一;15号点位明显地是受天津大沽化工厂的影响。此外,通过对该研究区域不同地区 DDTs 含量分布的比较可知,河口以南地区土壤中 DDTs 含量明显低于其它区域,东丽区偏高于其它4区(天津市区、海河入海口区、塘沽化工区和河口以北地区),而这4个地区之间无明显差异。

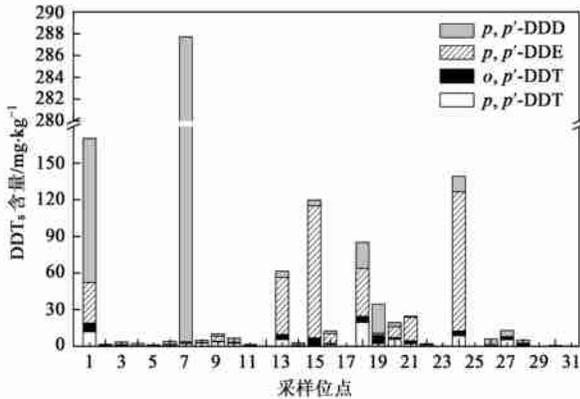


图5 海河干流沿岸及河口地区土壤中的 DDTs 分布特征

Fig. 5 Distribution of DDTs in soils from Hahe River and Haihe Estuary area

与国内外其它地区土壤中 DDTs 含量相比(表2),该地区土壤中 DDTs 的含量处于中等水平,与南京工业用地的平均含量基本持平,低于同地区(天津)的一般农业土壤和市郊污灌区农田土壤中的 DDTs 平均含量。这些差别反映了不同地区农药使用数量、种类、土地类型、环境条件等的差异性。

DDTs 的4种代谢物的最大值范围为 $8.25 \sim 284 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,4种代谢物平均含量为 p, p' -DDE $> p, p'$ -DDD $> p, p'$ -DDT $> o, p'$ -DDT(见表1),而且 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE 的平均含量之和约占残留量的 69.4%,说明该地区土壤现有 DDTs 残留主要源自历史输入。占样品总数约 25% 的样品中 DDT 的含量较高,说明该地区也可能存在新的 DDTs 污染源。除了 1、7、10、19、26、27 号点位的 p, p' -DDD 明显高于 p, p' -DDE,其它点位土壤中以 p, p' -DDE 占优势或者二者的含量均较低,无明显差异,这与现有报道相吻合。而这6个点位均处于低洼地带,经常处于湿润状态,可能形成了厌氧环境,导致了 DDT 在土壤中降解为 p, p' -DDD。另外,常用 DDT 及其降解产物 DDD 和 DDE 在环境中的相对比例来推测 DDTs 的来源^[29]。受 DDT 污染后的土壤经长期风化后,(DDD +

DDE)/DDTs 比值一般大于 1^[30]。该地区土壤中(DDE + DDT)/DDT 比值在 0.02~76.5 之间,均值为 5.99,占采样点总数 77.4% 的样品的(DDD + DDE)/DDTs 比值均大于 1,由此可知该地区 DDTs 的大范围污染是在过去形成的,相当数量的 DDTs 经长期降解转化后,已降解为 DDE 或 DDD。同时也表明近期仍有新的污染源输入,因为(DDE + DDT)/DDT 比值 < 1 的采样点数占总采样点数的 22.6%。从表1可知:少数点位(如 15、19、21、25、28、31号)的 o, p' -DDT $> p, p'$ -DDT,这些点位土壤中 DDT 的输入被认为可能与使用 DDT 的替代产品-三氯杀螨醇或者是大气沉降有关^[31],因为农药三氯杀螨醇在天津仍被允许使用,三氯杀螨醇的化学结构与 o, p' -DDT 非常相似,并且三氯杀螨醇允许含有 35% DDT 类物质。

综上所述,天津海河干流及河口地区土壤的有机氯污染主要来自工业点源和农业面源。HCHs 和 DDTs 是土壤中的典型有机污染物,尽管我国已禁止生产和使用,但小规模工业生产仍在继续^[32]。1970~1980年间,天津地区曾大量施用包括 HCH、DDT 和林丹在内的有机氯农药。除农田施用外,2座大型化工厂(天津大沽化工厂和天津渤海化工有限公司)也是该地区 HCHs 和 DDTs 的主要污染源^[33];也有报道表明,该地区较高的有机氯农药含量可能与历史上天津地区曾经存在很多农药厂而造成的点源污染有关^[17]。

为了分析有机氯农药生产企业对区域环境的影响,以天津大沽化工厂附近的4个采样点为圆点,根据31个采样点距离圆点的远近不同,将其划分为5个圈层(见图1)来分析典型污染源对该地区土壤中有机氯农药的含量分布的影响。图6显示了每圈中所包含的采样点土壤中 HCHs 和 DDTs 的平均含量。结果表明:分布在中心的点位土壤中的 HCHs、DDTs 含量最高,随着离中心距离的增加,OCPs 含量呈现降低趋势。这表明该化工厂排放的有机氯农药污染物对周围地区可能产生较大影响,且可以初步推断该厂是海河河口地区有机氯农药的重要污染源之一。限于采样点数量的不足及不同层面数据缺乏,更明确的结论还需进一步的调查研究。可见对污染点源的有机氯农药排放进行控制,进而减少土壤等多介质中有机氯农药的污染是十分必要的。

3 结论

(1) 有机氯农药普遍残留在海河干流沿岸及河口地区土壤中,总的 OCPs 含量范围为 2.19~1848

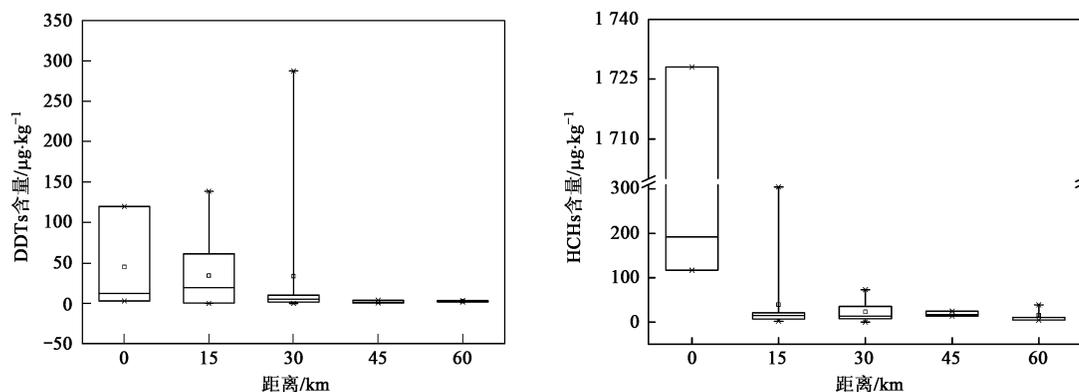


图 6 污染源对土壤中有机氯农药分布的影响

Fig. 6 Pollution source of influence to distribution of OCPs in soils

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重), 平均值为 $124 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 HCHs、DDTs 的平均含量分别为 $93.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $34.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. HCHs 占优势, 约占 OCPs 总残留量的 72%.

(2) 从海河干流到河口地区, OCPs 的含量分布呈非均一性, 受污染点源的分布的影响较大, 农药化工企业分布区域土壤中的有机氯农药(OCPs)含量明显高于其它区域, 海河干流区域相对高于河口地区.

(3) 与国内外其他研究区域相比, 海河河口地区土壤中 HCHs 的含量与同一地区及广州市的农业土壤的污染水平处于同一数量级, 而明显比其它地区高. 该地区土壤中 DDTs 的含量处于中等水平, 与南京工业用土的平均含量基本持平, 低于同地区(天津)的一般农业土壤和市郊污灌区农田土壤中的 DDTs 平均含量.

(4) 海河干流沿岸及河口地区土壤有机氯污染, 一方面主要来自于工业点源即沿岸的化工农药等工厂的排放, 呈现出化工厂周边土壤的有机氯农药含量较高, 并随着离污染源距离的增加, 其含量有降低的趋势; 另一方面源于农业面源, 即历史上广泛施用有机氯农药, 长期残留在环境中, 通过土壤风化、地表径流、大气沉降等进入该区域. 但在部分区域仍然存在新的 OCPs 输入, 如林丹工业品和三氯杀螨醇等.

致谢: 采样和试验过程中得到薛南冬博士和郭观林博士等全室同事的帮助, 在此一并表示诚挚感谢.

参考文献:

[1] Miglioranza K S B, Moreno J E A, Moreno V J, *et al.* Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of "Los Padres" pond watershed, Argentina [J]. *Environ Pollut*, 1999, **105**: 91-99.

[2] Li X H, Wang W, Wang J, *et al.* Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2008, **70**: 1669-1668.

[3] Daly G L, Lei Y D, Teixeira C, *et al.* Organochlorine pesticides in the soils and atmosphere of Costa Rica [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 1124-1130.

[4] Eljarrat E. Level of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain [J]. *Chemosphere*, 2001, **44**: 1383-1387.

[5] Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, *et al.* Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soil [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**: 633-641.

[6] 王小萍, 龚平, 姚檀栋. 偏远地区大气中持久性有机污染物研究进展 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 273-282.

[7] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, *et al.* Gradient distribution of persistent organic contaminations along northern slope of Central-Himalayas, China [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **372**(1): 193-202.

[8] Kallenborn R, Oehme M, Wynn-Williams D, *et al.* Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica [J]. *Sci Total Environ*, 1998, **220**(2-3): 167-180.

[9] 刘军, 干爱华, 丁辉, 等. 海河干流、大沽排污河沉积物中有机氯农药的残留状况 [J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(3): 169-173.

[10] Gong Z M, Xu F L, Dawson R, *et al.* Residues of hexachlorocyclohexane isomers and their distribution characteristics in soils in the Tianjin area, China [J]. *Arch Environ Contam Toxicol* 2004, **46**: 432-437.

[11] 龚钟明, 曹军, 朱雪梅, 等. 天津市郊污灌农田土壤中的有机氯农药残留 [J]. *农业环境保护*, 2002, **21**(5): 459-461.

[12] 龚钟明, 曹军, 李本钢, 等. 天津地区土壤中六六六的残留及分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(3): 311-314.

[13] 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 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(4): 470-474.

[14] Wang X J, Piao X Y, Chen J, *et al.* Organochlorine pesticides in soils profiles from Tianjin China [J]. *Chemosphere*, 2006, **60**(9):

- 1514-1520.
- [15] 高凡, 贾建业, 王好, 等. 广州市农业土壤中六六六(HCH)的残留特征[J]. 环境科学与技术, 2006, **29** (11): 10-14.
- [16] 杨国义, 万开, 张天彬, 等. 广东省典型区域农业土壤中有机氯农药含量及其分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26** (5): 1619-1623.
- [17] 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 I. 表层残留量及其异构体组成[J]. 土壤学报, 2005, **42**(5): 761-767.
- [18] 陈建军, 张乃明, 秦丽, 等. 昆明地区土壤重金属与有机氯农药残留分析[J]. 农村生态环境, 2004, **20** (4): 37-40.
- [19] 张红艳, 高如泰, 江树人, 等. 北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析[J]. 中国农业科学, 2006, **39** (7): 1403-1410.
- [20] 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 等. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究, 2007, **20** (1): 24-29.
- [21] Manz M, Wenzel K D, Dietze U. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. *Sci Total Environ*, 2001, **277**: 187-198.
- [22] Cavanagh J E, Burns K A, Brunskill G J, *et al.* Organochlorine Pesticide Residues in Soils and Sediments of the Herbert and Burdekin River Regions, North Queensland—Implications for Contamination of the Great Barrier Reef [J]. *Mar Pollut Bull*, 1999, **39**: 367-375.
- [23] Chrysikou L, Gemenetis P, Kouras A, *et al.* Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in north Greece [J]. *Environment International*, 2008, **34**: 210-225.
- [24] Thao V D, Kawano M, Tatsukawa R. Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical Asian countries [J]. *Environ pollut*, 1993, **81**: 61-71.
- [25] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, *et al.* Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils [J]. *Environ Pollut*, 1999, **106**: 323-332.
- [26] Doong R A, Peng C K, Sun Y C, *et al.* Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan [J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, **45**: 246-253.
- [27] Kannan K, Tanabe S, Tatsukawa R. Geographical distribution and accumulation features of organo-chlorine residues in fish in tropical Asian and Oceania [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 2673-2683.
- [28] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclo-hexane isomers [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 2197-2207.
- [29] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of Lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(24): 4373-4378.
- [30] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1992, **48**: 255-264.
- [31] Gao H J, Xin J S, Wang F, *et al.* Residual Levels and New Inputs of Chlorinated POPs in Agricultural Soils From Taihu Lake Region [J]. *Pedosphere*, 2005, **15** (3): 301-309.
- [32] 辰星. 我国农药生产开始进入高效安全新时期[J]. *农药*, 1990, **29**(2): 1-1.
- [33] 李清淑. 天津汉沽区有机氯农药污染水平[J]. *环境科学丛刊*, 1986, **6**(9): 5-14.