

卧龙巴郎山地区夏、冬两季土壤中有有机氯农药和 低氯代多氯联苯的海拔高度分布*

潘 静^{1, 2} 杨永亮^{1, 2, *} 陈大舟³ 朱晓华^{1, 2} 罗松光²
李 奇² 汤 桦³ 刘咸德⁴

(1 中国地质科学院生态地球化学重点开放实验室, 北京, 100037; 2 国家地质实验测试中心, 北京, 100037;
3 中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京, 100012; 4 中国环境科学研究院, 北京, 100012)

摘 要 利用同位素稀释质谱法测定了卧龙高海拔地区土壤中有有机氯农药 (OCPs) 和低氯代多氯联苯 (PCBs) 的含量。海拔高度 2800 m 以上, 土壤中 HCHs 和 DDTs 平均含量冬季 (0.517 和 0.556 ng·g⁻¹ dw) 高于夏季 (0.293 和 0.323 ng·g⁻¹ dw)。夏、冬两季的土壤中 PCB28 和 PCB52 含量浓度水平相近。以土壤干重表示的 OCPs 和低氯代 PCBs 含量随海拔升高而降低, 而用有机碳归一化表示的含量随海拔升高而增加, 证明了在卧龙高海拔地区存在着 POPs 的辛醇-空气分配系数与冷凝结效应相结合的富集现象。

关键词 有机氯农药, 多氯联苯, 土壤, 卧龙。

持久性有机污染物 (POPs) 可随大气进行远程迁移, 季风可将它们由相对温暖的地区携带到气候较寒冷的地区, 通过降雪沉降, 在一些看来是清洁的边远地区环境中冷凝出来并被土壤和植被捕集, 这种积聚过程被称为“冷凝结效应”^[1]。关于 POPs 的纬度分布规律以及冷凝结效应的研究已有较多的工作集中在极地地区, 主要是北极环境^[2]。同时, 欧美一些学者也在北美洛基山脉^[3]、欧洲阿尔卑斯山^[4]、比利牛斯山^[5]等高山地带开展了一些 POPs 在不同海拔高度植被与大气中分布的研究, 其样品采集高度, 大都在海拔 3000 m 之下。

由于处在极端环境, 目前对我国高原地区 POPs 污染的监测和研究甚少。对海拔 4000 m 以上的环境样品中 POPs 的研究则更少^[6]。目前已有关于西藏湖泊水体及沉积物中 OCPs^[7]、喜马拉雅山地区土壤及植被中 PAHs、OCPs^[8-9] 以及珠穆朗玛峰冰川新降雪^[10] 和空气^[11] 中的 OCPs 的报道。

本文对四川卧龙巴郎山系高海拔 (2600—4600 m) 地区中 POPs 的冷凝结效应进行初步研究, 利用高分辨率质谱仪对该地区不同海拔高度采集的土壤样品中的 OCPs 和蒸气压较高的低氯代 PCB 异构体的含量水平进行了分析测试, 并对这些 POPs 随海拔高度分布的特征及分布机理进行了初步讨论。

1 实验部分

1.1 样品采集

土壤样品分别于 2006 年 8 月和 2007 年 3 月夏、冬两季采自四川卧龙地区, 两季的采样点位置一致。采样深度均为 0—10 cm 表层土壤, 样品的详细描述见表 1。采样后样品用经过在 500 °C 烘烤 12 h 的铝箔纸包装并置于车载冰柜冷冻保存, 运回实验室后于 -20 °C 冷冻保存至分析。

1.2 样品分析

称量 5 g 土壤样品于滤纸筒中, 加入 ¹³C-PCB28, ¹³C-PCB52, ¹³C-γ-HCH, ¹³C_{p,p}-DDE 和 ¹³C_{p,p}-DDT 内标。用 200 ml 正己烷-丙酮混合溶液 (V:V = 1:1) 索氏抽提 24h, 并用活化的铜片除硫。提取液旋转蒸发至 1 ml 左右, 用氮气吹至 200 μl, 定量转移至 Florisil 小柱中, 用 10 ml 正己烷-丙酮 (V:V = 95:5) 淋洗, 淋洗液浓缩定容至 200 μl, 用高分辨率气-质联用仪测定。总有机碳含量用 MultiEA 2000 型元素分析仪 (德国耶拿分析仪器公司) 测定。

Thermo Finnigan Trace GC 2000 气相色谱仪和 Thermo Finnigan MAT 900 XL 型高分辨率质谱仪。色谱

2008 年 10 月 22 日收稿。

* 国家自然科学基金 (40773010), 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2003CB415003) 资助。

** 通讯作者, E-mail: ylyang2003@yahoo.com.cn

柱为 DB-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氦气, 流速 0.8 mL · min⁻¹; 进样口温度: 230 °C, 传输线: 250 °C; 分流比为 10:1, 进样量 1 μL 程序升温: 初始温度 70 °C, 保持 1 min, 以 30 °C · min⁻¹ 升温至 160 °C, 再以 2.5 °C · min⁻¹ 升温至 200 °C, 最后以 5 °C · min⁻¹ 升温至 250 °C, 保持 15 min

EI 离子源温度 210 °C; 电子能量 42 eV; 灯丝发射电流 0.55 mA; 电子倍增检测器电压 1.9 kV, 高分辨质谱仪的分辨率调为 2500 在多离子检测 (MID) 模式下测量, 采用 FC43 的碎片峰作为质量锁定和质量校正标准. 采用同位素稀释法, 校正标准测定各个同系物异构体的响应因子和线性范围, 测量相应质量数的离子的比值并与标准的比值比较, 进行准确定量. 各 ¹³C 内标物的加标回收率为 85%—102%. 一般情况下, 最小检出限在 0.1 pg 左右.

表 1 采样点位置及样品描述

Table 1 Sampling locations and sample descriptions

采样地点	GPS 定位	海拔高度 /m	土壤类型
垭口	102° 53. 670' E, 30° 54. 642' N	4487	高山寒漠土
塘房	102° 54. 280' E, 30° 53. 602' N	3927	高山草甸土
95 公里	102° 57. 317' E, 30° 52. 399' N	3601	高山草甸土
贝母坪	102° 58. 922' E, 30° 53. 805' N	3345	山地棕色针叶林土
邓生保护站	102° 58. 338' E, 30° 51. 468' N	2828	山地棕壤
驴驴店	102° 59. 358' E, 30° 53. 209' N	2636	山地棕壤

2 HCHs 在卧龙土壤中的海拔梯度分布

卧龙土壤样品中 HCHs 各异构体含量测定结果见表 2. 夏季 HCHs 的含量范围为 0.224—5.801 ng · g⁻¹ dw (干重), 冬季为 0.289—0.724 ng · g⁻¹ dw. 夏季驴驴店的 HCHs 含量高其它站位一个数量级以上, 其原因可能与该站位处有商业活动有关. 若只考虑海拔高度 2800 m 以上的站点, 则土壤样品中 HCHs 的含量夏季平均为 0.29 ng · g⁻¹ dw; 冬季平均 0.517 ng · g⁻¹ dw.

土壤中 HCHs 以干重表示的含量与海拔高度呈负相关关系, 夏季线性方程为 $Y = -0.00009X + 0.6083$ 相关系数 R 为 -0.591 ; 冬季线性方程为 $Y = -0.0003X + 1.5093$ 相关系数 R 为 -0.830 . 这与多种因素如不同海拔高度站点土壤中的有机质含量以及污染物的来源有关. 据报道加拿大西部山区的 HCHs 含量随海拔升高而增加, 主要是由于附近低海拔处仍在继续使用这些农药^[12]. 奥地利报道的松树枝中 HCHs 浓度随海拔升高而降低, 也是由于低海拔农业区仍在继续使用 γ-HCH 的缘故^[4].

α-HCH / γ-HCH 比值可以用来判断污染物的来源^[13]. α-HCH / γ-HCH 比值越高, 表明来源的年代比较久远或是更远处的污染源所致. 据报道, 成都大气 α-HCH / γ-HCH 的比值为 2.34^[14]. 卧龙夏、冬两季土壤样品中 α-HCH / γ-HCH 比值夏季为 0.68—3.25, 平均为 1.33, 冬季为 0.79—2.44, 平均 1.49. 推断大气运移的气团来自仍在继续使用林丹的地区.

夏、冬两季卧龙土壤中 HCHs 异构体的相对组成有明显的差别. 在夏季, α-HCH 只占 HCHs 的 20% 左右, 而在冬季则占 40% 左右. α-HCH 易挥发和降解, 因而在较冷气温的冬季土壤中才产生了在 HCHs 异构体组成中的相对富集现象.

3 DDTs 的海拔梯度分布

夏季土壤中 DDTs 含量范围为 0.101—1.930 ng · g⁻¹ dw, 平均 0.59 ng · g⁻¹ dw; 冬季为 0.117—1.079 ng · g⁻¹ dw, 平均 0.493 ng · g⁻¹ dw. 夏季最高含量出现在海拔 2636 m 的驴驴店, 冬季最高出现在海拔 2828 m 的邓生. 各站位中 DDE 浓度明显高于 DDD 的浓度. 如果只考虑海拔 2800 m 以上的站位, 则冬季土壤中 DDTs 的平均含量 (0.556 ng · g⁻¹ dw) 高于夏季土壤 (0.323 ng · g⁻¹ dw) 几乎一倍, 表明冬季由于气温低, 在海拔较高的站位可产生相对于夏季的积聚作用, 推断很可能是在高海拔处降雪湿沉降的原因. 以干重表示的 DDTs 含量随海拔升高而降低, 夏、冬季的相关系数 R 分别为 -0.776 和 -0.931 .

表 2 夏、冬两季各站位土壤样品中 OCPs 和 PCBs 的含量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$)
 Table 2 Concentrations of OCPs and PCBs in summer and winter soils ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{dw}$)

	驴驴店	邓生保护站	贝母坪	95 公里	塘房	垭口
夏季						
TOC %	5.78	10.65	6.72	3.17	3.05	1.59
α -HCH	1.386	0.076	0.138	0.076	0.063	0.056
β -HCH	3.661	0.106	0.079	0.072	0.034	0.067
γ -HCH	0.426	0.078	0.131	0.067	0.093	0.064
δ -HCH	0.328	0.067	0.089	0.023	0.035	0.050
HCHs	5.801	0.327	0.437	0.238	0.224	0.237
<i>p, p</i> -DDE	0.557	0.306	0.157	0.022	0.038	0.033
<i>p, p</i> -DDD	0.163	0.026	0.100	0.006	0.007	0.024
α, p -DDT	0.381	0.226	0.102	0.063	0.038	0.089
<i>p, p</i> -DDT	0.829	0.149	0.100	0.032	0.018	0.078
DDTs	1.930	0.707	0.459	0.123	0.101	0.224
PCB28	0.049	0.049	0.077	0.028	0.032	0.040
PCB52	0.017	0.014	0.025	0.008	0.008	0.010
冬季						
TOC %	3.50	5.33	5.43	5.40	1.98	1.29
α -HCH	0.097	0.240	0.326	0.317	0.096	0.059
β -HCH	0.082	0.157	0.206	0.126	0.113	0.117
γ -HCH	0.088	0.179	0.153	0.130	0.083	0.075
δ -HCH	0.036	0.070	0.039	0.042	0.019	0.037
HCHs	0.304	0.645	0.724	0.614	0.311	0.289
<i>p, p</i> -DDE	0.064	0.557	0.483	0.349	0.038	0.041
<i>p, p</i> -DDD	0.010	0.037	0.028	0.027	0.009	0.012
α, p -DDT	0.030	0.320	0.192	0.098	0.032	0.036
<i>p, p</i> -DDT	0.078	0.165	0.084	0.152	0.037	0.081
DDTs	0.183	1.079	0.787	0.625	0.117	0.169
PCB28	0.048	0.100	0.068	0.051	0.041	0.054
PCB52	0.009	0.020	0.013	0.011	0.009	0.011

土壤样品中 (DDD + DDE) / DDT 比值在夏季为 0.73—2.58, 冬季为 0.66—6.09, 表明冬季土壤中 DDT 比夏季更加具有长期风化的特征。所有站位土壤中 (DDD + DDE) / DDT > 0.5 (图 1(a) 和 (b)), DDT 大部分降解转化为 DDD 和 DDE, 说明 DDT 主要来自于施用农药长期风化后或是没有近期使用 DDT 类农药的源区。季节性的差异主要是由于在夏季具有较强的东南季风输入的气团要比在冬季有较高的出现率, 而我国农药使用 (稻田施用和灭蚊) 主要在南方, 尤其是华东南、湖南、广东和四川地区^[15]。土壤样品中 DDD / DDE 比值在夏季为 0.09—0.75, 冬季为 0.06—0.31。所有站位土壤中 DDD / DDE < 1 (图 1(c) 和 (d)), 反映 DDT 主要发生好氧降解, 并且在冬季更不利于厌氧降解。

4 PCB28 和 PCB52 的海拔分布

夏季土壤中 PCB28 和 PCB52 的平均值分别为 0.046 和 $0.014 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 冬季平均值分别为 0.060 和 $0.011 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ 。夏、冬两季 PCBs 在各站位的浓度水平相当, 具有大致相同的变化趋势 (图 2)。夏季在海拔 3300 m 处有一峰值, 在海拔 3600 m 以上又有增长的趋势。冬季峰值则出现在 2800 m 处, 在 3900 m 以上又有增大趋势。卧龙地区基本上没有工业, 人为 PCBs 污染影响可能性较小, 大气沉降是 PCBs 的重要来源。但由于在不同海拔高度的气温和气团不一样, 其沉降方式也不一样。海拔 3600 m 以下气温较高, 主要以降雨为主, 植被发育好, 而在海拔 3600 m 以上则以降雪为主, 植被急剧减少, 造成 PCBs 含量随海拔高度产生不同的分布模式。

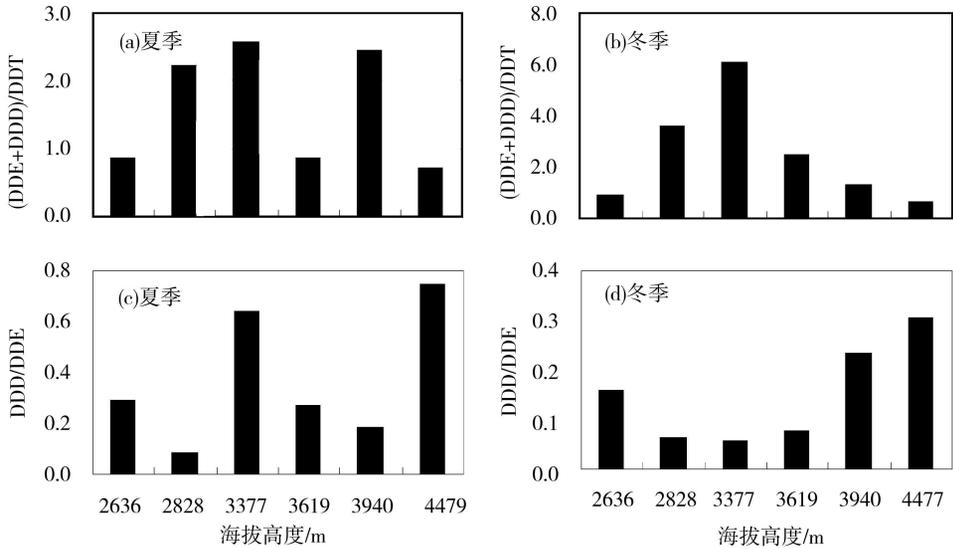


图 1 夏、冬季 (DDD+DDE)/DDT (a、b) 和 DDD/DDE (c、d) 比值的海拔高度分布

Fig 1 (DDD+DDE)/DDT and DDD/DDE ratios in summer and winter soils as a function of altitude

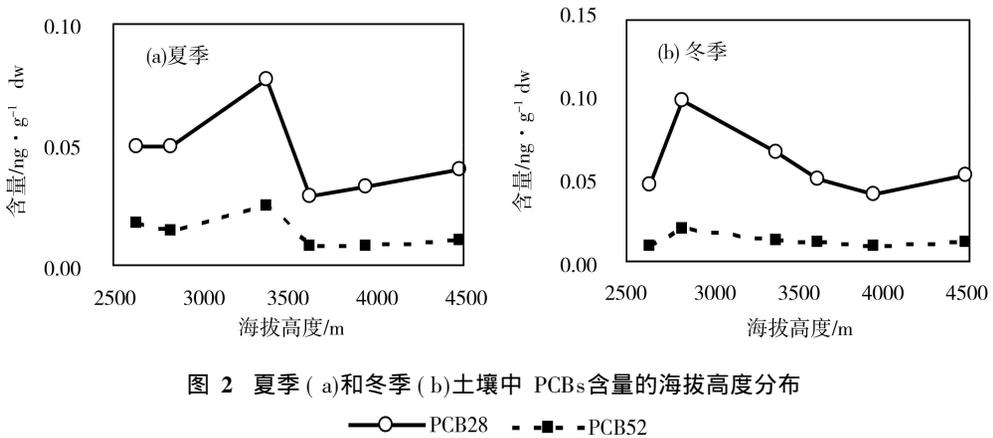


图 2 夏季 (a) 和冬季 (b) 土壤中 PCBs 含量的海拔高度分布

—○— PCB28 - -■- - PCB52

Fig 2 Changing patterns of PCBs with altitude in summer (a) and winter (b) soils

Grimall 等^[6]对中央比利牛斯山 (海拔 2240 m) 的松枝、鱼和沉积物样品中 PCBs 的研究发现: 低挥发性 (蒸气压 $< 10^{-5}$ Pa) 如 PCB101, 153, 138 和 180 的含量随海拔高度的升高而增加, 但挥发性较高的化合物 (蒸气压 $\geq 10^{-5}$ Pa) 如 PCB28 则没有这种关系, 与本研究的結果一致。POPs 的海拔分布受采样地点、降水量、气温的空间与时间变化、风向、朝向、区域污染源等多种因素的影响, 因此要结合具体区域来进行探讨。

5 海拔梯度分布机理初探

探讨 POPs 在土壤中的贮存和分布以及在空气与土壤之间的分配时, 经常利用有机碳 (TOC) 归一化的方法表示污染物的含量。由于海拔高度越高, 植被越稀少, 无论是夏季还是冬季, 卧龙地区土壤中 TOC 与海拔高度呈现出负相关关系。夏季线性方程 $Y = -0.0038X + 18.456$, $R = -0.8003$; 冬季线性方程 $Y = -0.0017X + 9.7281$, $R = -0.6299$ 。夏季 TOC 的海拔高度梯度要比冬季的梯度大, 其原因是在海拔较低站位夏季 TOC 大幅升高, 而在海拔 4500 m 站点, 夏、冬两季的 TOC 含量都非常低, 几乎没有区别。

土壤中 OCPs 和 PCBs 浓度与 TOC 呈现出正相关关系。相关系数 R 分别为 HCHs 0.653 (夏季), 0.979 (冬季); DDTs 0.939 (夏季), 0.900 (冬季); PCB28 0.527 (夏季), 0.572 (冬季) 和 PCB52 0.538 (夏季), 0.571 (冬季)。从而可推断这些化合物的环境行为受到由正辛醇-空气分配系

数等参数的支配. 亲脂性较强的 DDTs 含量与 TOC 的关系最大.

卧龙土壤中 HCHs 和低氯代 PCBs 有机碳归一化表示的浓度与海拔高度呈现出正相关关系. 相关系数 R 分别为 HCHs 0.938(夏季), 0.892(冬季); PCB28 0.883(夏季), 0.684(冬季)和 PCB52 0.827(夏季), 0.733(冬季). 采自最高海拔地点的表层土壤样品表现出最高的含量, 原因与不同海拔高度站点的土壤及植被类型有关. 海拔高度越高, 植被越稀少, TOC 含量则越低. 例如塘房的土壤为高山草甸土, 而垭口的土壤为高山寒漠土, 土壤中细砾石含量在 80% 以上, 土壤发育为原始状态. 土层薄, 有机质贫乏. 无论是夏季还是冬季, 土壤中 TOC 与海拔高度都呈现出负相关关系, 因而有机碳归一化的 HCHs 和低氯代 PCBs 含量与海拔高度呈正相关关系. 这表明卧龙地区 HCHs 和低氯代 PCBs 在土壤中的分布服从其辛醇-空气分配系数 (K_{OA}) 的支配规律, 并表现出随海拔高度增大而富集于土壤有机质中, 证实了在卧龙高海拔地区存在着 POPs 的 K_{OA} 与冷凝效应相结合的富集现象.

综上所述, 海拔高度 2800 m 以上土壤样品中 HCHs 和 DDTs 平均含量是冬季高于夏季, 以土壤干重表示的含量随海拔升高而降低. PCB28 和 PCB52 含量夏、冬两季在各站位的浓度水平相近, 具有大致相同的变化趋势. 土壤中各类污染物浓度水平低, 可推断无人为污染因素影响, 是由大气远距离传输造成的.

用有机碳归一化表示的土壤中 OCPs 和低氯代 PCBs 含量随海拔升高而增加. 卧龙地区 POPs 在土壤中随海拔高度增大而富集于土壤有机质中, 证明了在卧龙高海拔地区存在着 POPs 的辛醇-空气分配系数与冷凝效应相结合的富集现象.

参 考 文 献

- [1] Wania F, Mackay D. Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions *Atmospheric Environment*, 1993, **27B** (10) 18
- [2] Blais JM, Schindler D W, Muir D C G et al., Accumulation of Persistent Organochlorine Compounds in Mountains of Western Canada *Nature*, 1998, **395B** (585) 588
- [3] Blais JM, Schindler D W, Sharp M et al., Fluxes of Semivolatile Organochlorine Compounds in Bow Lake—a High Altitude Glacier Fed Subalpine Lake in the Canadian Rocky Mountains *Limnology and Oceanography*, 2001, **46B** (2019) 2031
- [4] Weiss P, Lorbeer G, Scharf S. Regional Aspects and Statistical Characterizations of the Load with Semivolatile Organic Compounds at Remote Austrian Forest Sites *Chemosphere*, 2000, **40B** (1159) 1171
- [5] Grimalt J O, Barend L, Drooge V, Polychlorinated Biphenyls in Mountain Pine (*Pinus Uncinata*) Needles from Central Pyrenean High Mountains (Catalonia, Spain) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, **63B** (61) 67
- [6] 潘静, 杨永亮, 陈大舟等, HRCGC/HRMS 测定卧龙高海拔地区冰雪和水中 OCPs 和 PCBs. 环境化学, 2008, **27** (6) B 843) 844
- [7] 张玲伟, 张干, 祁士华等, 西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体及沉积物中有机氯农药的初步研究 *1 地球化学*, 2003, **32** (4) B 363) 367
- [8] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y et al., Gradient Distribution of Persistent Organic Contaminants along Northern Slope of Central Himalayas *China Science of the Total Environment*, 2006, **372B** (193) 202
- [9] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y et al., Concentration Level and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Grass around Mt Qomolangma *China Chinese Science Bulletin*, 2007, **52B** (1405) 1413
- [10] 王峰, 朱彤, 徐柏青等, 珠穆朗玛峰东坡冰川新降雪中有机氯农药 *1 中国科学*, 2007, **37B** (670) 675
- [11] Li J, Zhu T, Wang F et al., Observation of Organochlorine Pesticides in the Air of the Mt Everest Region *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, **63B** (33) 41
- [12] Davidson D A, Wilkinson A C, Blais JM et al., Orographic Cold Trapping of Persistent Organic Pollutants by Vegetation in Mountains of Western Canada *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (2) B 209) 215
- [13] Calamari D, Bacci E, Focardi S et al., Role of Plant Biomass in the Global Environmental Partitioning of Chlorinated Hydrocarbons *Environmental Science and Technology*, 1991, **25** (8) B 1489) 1495
- [14] 郑晓燕, 环境样品中含氯有机污染物分析测定和应用研究 *1 中国矿业大学硕士学位论文*, 2002
- [15] Wang T Y, Lu Y L, Zhang H et al., Contamination of Persistent Organic Pollutants (POPs) and Relevant Management in China *Environmental International*, 2005, **31B** (813) 821

DISTRIBUTION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SOILS WITH ALTITUDE FROM WOLONG HIGH MOUNTAIN AREA, SICHUAN PROVINCE, CHINA

PAN Jing^{1, 2} YANG Yongliang^{1, 2} CHEN Da Zhou³ ZHU Xiaohua^{1, 2}
LUO Songguang² LI Qi² TANG Hua³ LIU Xianle⁴

(1 The Key Laboratory of Eco-geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2 National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

3 Division of Metrology in Chemistry, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

4 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

ABSTRACT

Concentrations of organochlorine pesticide (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils at different altitude levels of Wolong high mountain area were analyzed with HRGC/HRMS. The total average concentrations of HCHs and DDTs showed higher levels in winter soils (0.1517 and 0.1556 ng# g⁻¹ dw, respectively) than that in summer (0.1293 and 0.1323 ng# g⁻¹ dw, respectively) at stations above 2800 m. Similar concentration levels of PCB28 and PCB52 occurred in both summer and winter soils. The concentrations of all compounds expressed in dry weight of soil mass showed inverse correlations with altitude but showed positive relationship with altitude if normalized by TOC content (ng# g⁻¹ TOC), demonstrating the enrichment of these compounds with the altitudes controlled by the octanol/air partition coefficients of the chemicals (K_{OA}) and the temperature effect.

Keywords OCPs, PCBs, soil, Wolong