

典型污染场地六六六残留特征分析

李常亮^{1,2}, 刘文彬^{1*}, 汪莉², 巴特¹, 高丽荣¹, 张利飞¹, 郑明辉¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京科技大学环境工程系, 北京 100083)

摘要:在历史上受某六六六(HCH)生产企业污染的场地采集土壤样品, 分析和研究土壤中 HCH 的污染水平和污染分布趋势。结果表明, Σ HCH 值最大为 $271.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HCH 污染主要集中在表层(深度: $0 \sim 20 \text{ cm}$)、亚表层(深度: $20 \sim 40 \text{ cm}$)土壤, 表层、亚表层土壤中 HCH 含量远高于深层(深度: $40 \sim 150 \text{ cm}$)土壤中 HCH 含量; β -HCH 含量最高, 远高于其他 3 种异构体; 通过 Kriging 法插值, 画出表层土壤中 Σ HCH 的等值线图, 可清晰地看出 HCH 的分布趋势。本污染场地表层的硬化阻止了雨水的浸润作用, 使 HCH 向下迁移缓慢, HCH 含量随深度增加而降低, HCH 污染深度较浅。

关键词:六六六; 污染场地; 土壤; 残留; 处理处置

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0809-05

Analysis of HCH in a Typical Waste Contaminated Site

LI Chang-liang^{1,2}, LIU Wen-bin¹, WANG Li², BA Te¹, GAO Li-rong¹, ZHANG Li-fei¹, ZHENG Ming-hui¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Environmental Engineering Department, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Soil samples in contaminated site of a historical HCH plant were collected and the levels and the distribution of HCH were analyzed and studied. The highest level of Σ HCH was $271.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The contamination of HCH was mainly in $0 \sim 40 \text{ cm}$ depth of soil, while the concentration of HCH in $0 \sim 40 \text{ cm}$ depth of soil was much more than that in $40 \sim 150 \text{ cm}$ depth of soil. The concentration of β -HCH was much more than other three kinds of isomers. The distribution of HCH in $0 \sim 20 \text{ cm}$ depth of soil was calculated by Kriging model. The induration of the surface soil, which stopped the rainwater infiltrating, made the concentration of HCH reduce with depth and made the depth of contaminated soil shallow.

Key words: HCH; contaminated site; soil; residue; disposal

六六六(HCH)具有持久性有机污染物的特征性质: 持久性、半挥发性、生物富集性和高毒性。六六六作为一种有机氯农药, 曾在我国大规模生产和使用, 自 1983 年起已经停止生产和使用。土壤中残留的六六六可通过挥发、扩散、质流产生转移, 污染大气、地表水和地下水, 并可通过生物富集和食物链, 最终危及人体健康。经过 20 余年的降解, 我国农业土壤中六六六残留量已有明显下降^[1-11]。国外研究表明, 已经停产的六六六生产车间旧址及其周边区域、六六六残渣存放地的土壤中六六六残留量很高^[12-14]。我国存在多家历史上生产六六六的企业及多个六六六污染场地, 而有关六六六污染场地的污染情况及其清理、修复情况的报道却很少。

本研究选择历史上某大型 HCH 生产企业进行土壤样品采集, 按表层、亚表层、深层分析不同深度土壤中 HCH 的污染水平和污染分布趋势, 探讨该污染场地的特点, 以期为进一步实施污染场地评估及今后开展污染场地清理和修复工作提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究选择了我国一个大型 HCH 生产企业, 该企业是我国历史上 HCH 生产量最大的企业之一, 从 1958 年投产生产 HCH, 通过逐步扩大生产规模, 1965 年产量达到 481 t, 应国家的要求在 1982 年停止了 HCH 的生产, 历史产量超过万 t。该企业 HCH 已经停产 20 余年, 主要厂区都用水泥或者地砖做了硬化处理, 以防止雨水渗滤。根据现场情况, 本研究选择了 1 块典型的 HCH 污染场地, 综合风向、厂房分布、道路等因素, 采用棋盘式采样法和同心圆采样法相结合, 现场确定了 16 个采样点, 采样点位置如图 1 所示。每个采样点, 先挖去表层的水泥或地砖, 除去杂草、石块等, 用半圆槽钻套装采样器深度采集样品, 采集深度为 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 的表层土壤样品, 每个采样点的样品由梅花式采样法采集的 5 点样品混合而成。在采样点 3、15 处另外采集深度为 $20 \sim 40$ 、 $40 \sim 60$ 、 $60 \sim 80$ 、 $80 \sim 100 \text{ cm}$ 的样品, 在采样点 1、2 处

收稿日期: 2007-04-18; 修订日期: 2007-06-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415006); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-420)

作者简介: 李常亮(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 POPs 环境行为与处置技术, E-mail: lichangliang2001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liuwb@cees.ac.cn

另外采集深度为 20 ~ 40、40 ~ 60、60 ~ 80、80 ~ 100、100 ~ 120、120 ~ 150 cm 的样品,在采样点 4、14 处另外采集深度为 20 ~ 40 cm 的样品,在采样点 13 处另外采集深度为 20 ~ 40 cm、40 ~ 60 cm 的样品. 在不同的采样点,采集样品的深度和数量不同,主要是考虑到不同点处 HCH 的污染深度和程度不同,有可能形成以采样点 1 为中心轴线的锥形模型.

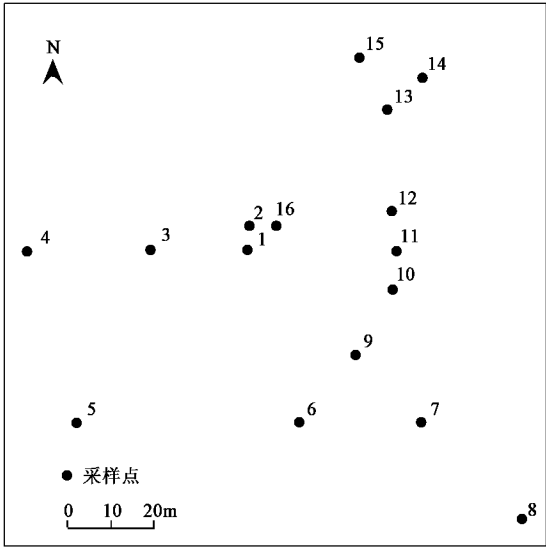


图 1 采样点位置分布
Fig.1 Sampling sites

1.2 样品分析

将采集到的土壤风干去掉石块等杂物,研碎过 60 目筛,充分混匀,取 500 g 装入样品瓶,并保存在 - 18℃ 冰箱中备用.

样品提取采用索氏提取的方法. 准确称量 10 g 土壤至小烧杯中,加 5 g 无水硫酸钠,充分混匀,无损地移入滤纸筒内,上部盖 5 g 无水硫酸钠,将滤纸筒装入索氏提取器中,用 50 mL 石油醚-丙酮(1:1)浸泡土样 12 h 后,加热提取 4 h,将提取液移入分液漏斗中,加入 100 mL 1% 硫酸钠溶液进行萃取,弃去下层丙酮水溶液,加入提取液体积 1/10 的浓硫酸进行净化 3 次,再将溶液用 4 g 酸性硅胶处理 1 次,用 50 mL 1% 硫酸钠溶液萃取 3 次,萃取液经无水硫酸钠干燥,定容后进气相色谱仪进行测定.

HCH 分析采用配有 DB-5 毛细管柱的 6890 气相色谱仪(Agilent 公司). 无分流进样,进样量 1 μL,检测器和进样器温度分别为 310℃ 和 250℃. 程序升温:60℃ 保留 0.5 min,以 25 ℃·min⁻¹ 的速率升至 235℃,保留 2 min,然后以 2 ℃·min⁻¹ 的速率升至 250℃,保留 5 min,然后温度升至 280℃,后运行

5 min.
方法的检出限和回收率见表 1 所示.

表 1 方法检出限与回收率			
Table 1 HCH detection limits and recovery ratio			
污染物	方法检出限/ng·g ⁻¹	回收率/%	相对标准差/%
α-HCH	0.05	80	3
β-HCH	0.03	91	5
γ-HCH	0.03	90	7
δ-HCH	0.02	86	3

2 结果与讨论

本研究共采集了 40 个土壤样品,样品分析结果如表 2 所示. 在 HCH 的 4 种异构体中,α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH 的检出率分别为 97.5%、100%、97.5%、90.0%,最大值分别为 6.28、247.85、40.77、11.44 mg·kg⁻¹. ΣHCH 值最大为 271.72 mg·kg⁻¹,有 2 个样品高于 200 mg·kg⁻¹,有 7 个样品在 10 ~ 200 mg·kg⁻¹ 之间,有 14 个样品在 1 ~ 10 mg·kg⁻¹ 之间. 根据目前我国正在制定中的污染土壤建议标准(10 mg·kg⁻¹),该场地依然存在 HCH 的较重污染,最高处已经超过标准的 27 倍.

2.1 表层和亚表层土壤中 HCH 的污染情况
对于表层(深度:0 ~ 20 cm)土壤中 ΣHCH 的数据进行具有线性变异图模型的 Kriging 法插值. Kriging 法^[15] 是一种地学统计内插方法,可以描述数据中隐含的趋势,产生较好代表原始数据特点的网格,模拟出 HCH 污染在表层土壤中的变化趋势. 然后利用 Surfer 软件绘制表层土壤中 HCH 污染程度等值线图,如图 2 所示.

在 16 个表层土样品中,ΣHCH 值最高达 96.50 mg·kg⁻¹,有 5 个点高于 10 mg·kg⁻¹,7 个点在 1 ~ 10 mg·kg⁻¹ 之间,4 个点低于 1 mg·kg⁻¹. 在 5 个亚表层(深度:20 ~ 40 cm)土壤样品中,ΣHCH 值最高达 271.72 mg·kg⁻¹,最低为 0.23 mg·kg⁻¹. 在点 1 和点 3 处,也就是图 2 所示的 A、B 处,亚表层土壤中 ΣHCH 值分别为 255.22 mg·kg⁻¹、271.72 mg·kg⁻¹,高于这 2 点的表层土 ΣHCH 含量,说明 HCH 有向土壤深层迁移的趋势.

在商品 HCH 中,包含有大约 55% ~ 80% α-HCH、5% ~ 14% β-HCH、12% ~ 14% γ-HCH、2% ~ 10% δ-HCH 和其他少量有机氯化合物,而且不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率不同^[4]. 微生物降解是土壤中 HCH 自然降解的主要过程,在微生物平衡生长阶段,HCH 脱氯速度由大到小的顺序为

表2 污染场地土壤中HCH分析结果/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 2 Concentrations of HCH in the soil samples of
the waste contaminated site/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

位置	深度/cm	采样点	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	$\sum\text{HCH}^{1)}$
表层	0~20	1	ND ²⁾	6.29	5.39	ND	11.68
		2	0.24	1.00	0.31	0.14	1.69
		3	0.44	24.24	0.20	0.16	25.04
		4	0.02	0.34	0.01	<0.01	0.38
		5	0.02	2.37	0.01	0.02	2.42
		6	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	0.07
		7	0.03	0.64	0.02	0.02	0.72
		8	0.35	4.29	0.25	0.21	5.10
		9	0.16	28.41	0.08	0.24	28.89
		10	0.46	7.36	0.24	0.18	8.24
		11	1.31	94.18	0.39	0.63	96.50
		12	0.26	0.69	0.22	0.17	1.35
		13	0.04	0.23	0.03	0.01	0.30
		14	<0.01	0.07	ND	ND	0.07
		15	0.18	0.81	40.77	ND	41.75
		16	0.71	3.91	0.36	ND	4.98
亚表层	20~40	1	2.41	247.85	2.49	2.47	255.22
		2	0.03	0.18	0.01	<0.01	0.23
		3	6.28	238.17	15.84	11.44	271.72
		4	0.17	0.61	0.07	0.05	0.90
		13	0.46	1.71	0.15	0.08	2.39
		14	0.26	2.99	0.08	0.05	3.37
深层	40~60	1	0.08	0.31	0.03	0.02	0.44
			0.38	23.11	0.51	0.21	24.21
			0.12	8.91	0.11	0.10	9.24
			0.04	0.88	0.07	0.03	1.02
			0.05	1.44	0.06	0.03	1.58
			0.07	0.44	0.01	0.01	0.54
	60~90	2	0.05	0.25	0.02	<0.01	0.32
			0.08	0.13	0.02	<0.01	0.24
			0.04	0.14	0.01	<0.01	0.19
			0.02	0.07	<0.01	<0.01	0.10
			0.02	0.07	<0.01	<0.01	0.10
			<0.01	0.06	<0.01	<0.01	0.07
	80~100	3	0.17	8.40	0.32	0.21	9.10
			0.37	12.85	0.85	0.63	14.70
			0.06	2.93	0.12	0.10	3.20
			0.44	0.97	0.12	0.04	1.57
			0.01	0.14	0.01	0.01	0.17
			<0.01	0.13	<0.01	<0.01	0.13
	120~150	15	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.02
			<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.02

1) $\sum\text{HCH} = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH} + \delta\text{-HCH}$; 2) ND 表示未检出,下同

$\gamma\text{-HCH} > \alpha\text{-HCH} > \delta\text{-HCH} > \beta\text{-HCH}^{[16]}$, 在相对比较碱性的环境中,HCH 的脱氯作用增加, $\gamma\text{-HCH}$ 最易被土壤微生物所降解,并通过光化学反应转化生成 $\alpha\text{-HCH}$. 大量的 $\alpha\text{-HCH}$ 可以转化为 $\beta\text{-HCH}^{[5,8]}$. 混合 HCH 中 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 大约为 4~7,大于或小于这一范围则说明发生了环境变化.

由表 2、表 3、图 3 可以看出,在表层和亚表层土壤中,除采样点 15 以外,其他点都是 $\beta\text{-HCH}$ 含量最高,这与商品 HCH 中各异构体含量百分比相差很大. 在表层和亚表层土壤中, $\beta\text{-HCH}$ 含量百分比为 78.7%, $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\gamma\text{-HCH}$ 、 $\delta\text{-HCH}$ 的含量百分比依次为 7.7%、10.7%、2.8%. $\alpha\text{-HCH}$ 和 $\gamma\text{-HCH}$ 的含量百分比接近,比较难判断 $\gamma\text{-HCH}$ 是否降解为 $\alpha\text{-HCH}$.

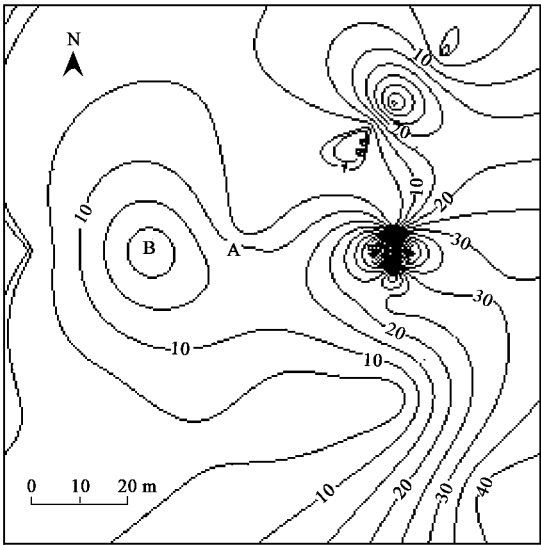


图2 表层土壤中HCH污染分布趋势(单位: $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Fig.2 Distribution of HCH in 0~20 cm depth of soil

各异构体之间的理化性质不同可能是影响它们在土壤中残留量不同的主要原因, $\beta\text{-HCH}$ 的 $\lg K_{oc}$ 值(3.4)最大, $\gamma\text{-HCH}$ 的 $\lg K_{oc}$ 值(3.0)最低; $\beta\text{-HCH}$ 的水汽压($4.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)和溶解度($3.2 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)最小, $\alpha\text{-HCH}$ (水汽压 $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,溶解度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\gamma\text{-HCH}$ (水汽压 $2.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,溶解度

表3 土壤中HCH污染的统计性描述/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 3 Descriptive statistics of concentrations of HCH in different depth of soil/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

指标	表层、亚表层土壤					深层土壤				
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	$\sum\text{HCH}$	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	$\sum\text{HCH}$
平均值	0.61	29.06	2.91	0.69	33.28	0.11	3.58	0.13	0.08	3.91
最小值	ND	0.07	ND	ND	0.07	ND	0.02	ND	ND	0.02
最大值	6.28	247.85	40.77	11.44	271.72	0.44	23.11	0.85	0.63	24.21

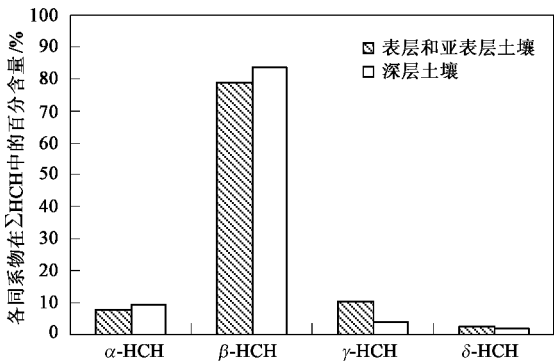


图3 不同深度土壤中 HCH 各异构体的分布特征

Fig.3 Distribution of HCH isomers in two different depth of soil
 $6.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 δ -HCH (水汽压 $2.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 溶解度 $9.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)均比较大。

造成土壤中 β -HCH 残留量高的原因主要是 β -HCH 稳定性高,水溶性和挥发性都非常低,同时也有可能部分 α -HCH 转化为 β -HCH. 在龚钟明等^[3~5]关于农业土壤中 HCH 残留的报道中,都提到 β -HCH 含量最高。

2.2 深层土壤中 HCH 的污染情况

由图3可以看出,深层(深度:40~150 cm)土壤和表层、亚表层土壤中 HCH 各异构体含量百分比基本一致。在深层土壤中 β -HCH 含量百分比仍是最大,原因是随着表层和亚表层土壤被 HCH 污染, HCH 向下迁移,表层和亚表层土壤中 β -HCH 含量百分比最大,深层土壤中 β -HCH 含量百分比也是最大。

对于深层土壤的分析结果显示,污染基本随着深度的增加减轻,如图4所示。在采样点1、2、3、15处,随深度增加, Σ HCH 值明显降低。如采样点15处,表层土壤的 Σ HCH 值为 $41.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在深度为100 cm处 Σ HCH 值已降至 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于

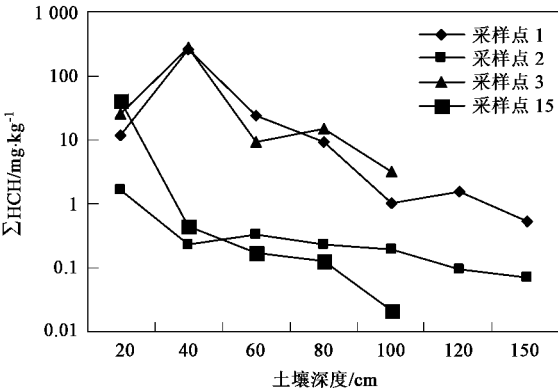


图4 Σ HCH 含量随深度变化

Fig.4 Movement of HCH at different depth

《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)要求的限值 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

HCH 会随水分在土壤中迁移。水分移动越频繁,越有利于 HCH 在土壤中迁移。土壤结构会影响水分在土壤中的移动和土壤对农药的吸附。土壤越黏重,其比表面积越大,吸附能力就越大, HCH 随水分向下迁移的几率就越小,从而在土壤上层中的停留时间就越长。

赵炳梓等^[6]研究发现剖面深层的 HCH 含量与表层相似,推断 HCH 有向剖面深层迁移的趋势。而本场地的 HCH 污染较浅,在1 m深处的土壤污染浓度都低于或接近 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本污染场地表层的硬化阻止了雨水的浸润作用,使 HCH 向下迁移缓慢,受污染的土壤深度不大,从而减少了受 HCH 严重污染的土壤的体积,降低了 HCH 污染对地下水的影响风险。本研究结果表明,污染场地表层的硬化可以有效减轻 HCH 向深层土壤的扩散,对于减少污染土壤的量具有一定的作用,从而可以降低未来对场地进行处理处置的成本。

3 结论

(1) Σ HCH 值最大为 $271.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; HCH 污染主要集中在表层(深度:0~20 cm)、亚表层(深度:20~40 cm)土壤;表层、亚表层土壤中 HCH 含量远高于深层(深度:40~150 cm)土壤中 HCH 含量。

(2) β -HCH 含量最高,远高于其他3种异构体。

(3) 通过 Kriging 法插值,利用 Surfer 软件画出表层土壤中 Σ HCH 的等值线图,清晰地看出 HCH 分布趋势。

(4) 本污染场地表层的硬化阻止了雨水的浸润作用,使 HCH 向下迁移缓慢, HCH 含量随深度增加而降低, HCH 污染深度较浅。污染场地表层的硬化对于减少污染土壤的量,降低未来对场地进行处理处置的成本具有一定的作用。

参考文献:

[1] 江孝绰,李瑞琴.土壤及作物中农药残留量所揭示的问题[J].环境科学研究,1993,6(5):6-10.
[2] 龚钟明,曹军,朱雪梅,等.天津市郊污灌区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.
[3] 龚钟明,曹军,李本纲,等.天津地区土壤中六六六(HCH)的残留及分布特征[J].中国环境科学,2003,23(3):311-314.
[4] 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):11-14.
[5] 赵炳梓,张佳宝,周凌云,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):761-768.

- [6] 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 II. 空间分布及垂直分布特征[J]. 土壤学报, 2005, **42**(6): 916-922.
- [7] 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.
- [8] 朴秀英, 王学军, 陶澍, 等. 有机氯农药在天津耕作土壤剖面中的分布[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(2): 26-29.
- [9] Wang X, Piao X, Chen J, *et al.* Organochlorine pesticides in soil profiles from Tianjin, China [J]. Chemosphere, 2006, **64**: 1514-1520.
- [10] Zhu Y, Liu H, Xi Z, *et al.* Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, **60**: 770-778.
- [11] Li J, Zhang G, Qi S, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. Science of the Total Environment, 2006, **372**: 215-224.
- [12] Oliveira R M, Brillhante O M. Hexachlorocyclohexane contamination in an urban area of Rio De Janeiro, Brazil [J]. Environment International, 2006, **32**(3): 289-294.
- [13] Concha-Graña E, Turnes-Carou M I, Muniategui-Lorenzo S, *et al.* Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminated area [J]. Chemosphere, 2006, **64**: 588-595.
- [14] Pereira R C, Camps-Arbestain M, Garrido B R, *et al.* Behaviour of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site [J]. Environmental Pollution, 2006, **144**: 201-217.
- [15] 张成才, 秦昆, 卢艳, 等. GIS 空间分析理论与方法[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004. 66-68.
- [16] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(15): 2197-2207.