

广西岩溶洞穴大气中有机氯农药分布与传输

王英辉^{1,2}, 祁士华^{2*}, 李杰², 张俊鹏², 袁道先²

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 武汉 430074)

摘要 以广西桂林大岩洞穴为例对岩溶洞穴大气环境中有机氯农药污染进行研究. 结果表明, 洞外大气中 OCPs 含量为 $1.82 \sim 2.01 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 远高于洞内大气中总 OCPs 含量 (范围为 $0.27 \sim 0.83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). 大气中有机氯农药浓度呈现从洞口到洞内逐渐降低的趋势, 尤其 HCHs 表现更为明显, 表明外界大气传输对洞内污染贡献占主导作用. 洞内大气 OCPs 浓度与两极相当, 可作为有机氯农药的背景点. 洞穴大气中 HCH 同系物浓度分布与其本身降解速率大小相吻合, 表明在洞穴特有的原始环境下 HCH 类化合物可较好地反映出自身性质的差异. 同时, 异构体分布表明周围有新近使用的三氯杀螨醇, HCH 类农药以历史残留为主.

关键词 岩溶洞穴; 大气; 有机氯农药; 分布; 传输

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)03-0586-05

Distribution Character of Organochlorinated Pesticides in the Karst Cavity Atmosphere from Guilin City, South China

WANG Ying-hui^{1,2}, QI Shi-hua², LI Jie², ZHANG Jun-peng², YUAN Dao-xian²

(1. School of Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

Abstract The investigation was performed on organochlorinated pesticides (OCPs) pollution in karst cavity atmosphere in Guilin City, South China. The total concentrations of OCPs outside the cave atmosphere ranged from 1.82 to $2.01 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, were far more than those of inside cave (range of 0.27 – $0.83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). OCPs concentrations fell gradually from cave gate to inside, especially to HCH, which reflected outside atmospheric transportation contributed most of pollutants inside cave. OCPs concentrations inside cave equaled to those in South and North poles therefore could be considered as background for OCPs research. The concentrations distribution sequence of HCH isomers corresponded to degradation rates themselves and that might provide critical information on the exhibiting their inherent character differences of HCH pesticides well under peculiarly original surrounding. In addition, a possibly fresh introduction of discolol-type and a historical usage potential for HCH pesticides in studied area were identified by isomer percentage combined isomer ratios.

Key words karst cavity; atmosphere; organochlorinated pesticides (OCPs); distribution; transmission

有机氯农药 (organic chlorine pesticides, OCPs) 是环境中分布最广泛、残留期长、危害性大的有机化合物之一. 我国从 1983 年起禁止有机氯农药的生产和使用, 但历史积累的有机氯农药通过多种途径进入环境, 并且在不同环境介质之间迁移转化, 严重污染了大气、土壤、地下水和地表水. 目前, 各国学者对有机氯农药的分布和多介质迁移展开了广泛的调查研究^[1,2], 但区域小尺度和某些特殊环境下有机氯农药地球化学过程的研究尚需加强. 本项目组近年来对我国岩溶地区持久性有机污染物展开研究, 区域涉及西南岩溶五省, 对象包括地下 (表) 河、天坑、洞穴等, 取得了一些研究成果^[3-5]. 岩溶洞穴是岩溶地区特有的地貌特征之一, 具有重要的科学研究价值^[6,7]. 岩溶洞穴多为小型半封闭性的, 环境自我更新能力差, 受大气污染影响最大, 极易产生毒害性有机污染物的积累, 引起整个洞穴和地下水生态系统

的退化^[8]. 同时, 洞穴的半封闭结构和环境稳定的特点使其成为研究 POPs 多介质环境行为的理想试验场. 本研究对洞穴土壤和大气同时进行了调查, 土壤中 OCPs 和 PAHs 研究结果均已发表^[3,5], 本研究着重对洞穴大气中 OCPs 进行探讨.

1 材料与方法

1.1 研究洞穴和样品采集

选取桂林市西北方向桃花江右岸的光明山大岩洞为研究对象. 大岩洞位于山体的中部, 洞穴大致由东向北西横穿山体腹部, 并呈地下河状蜿蜒. 洞道长

收稿日期 2009-05-15 修订日期 2009-07-27

基金项目 广西青年科学基金项目 (桂青科 [02228098]); 国家自然科学基金项目 (40473043); 中国地质调查局计划项目 (水 [2008] 02-30-06)

作者简介 王英辉 (1970 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境有机地球化学, E-mail: wangyinghui@glite.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: swyh@gxu.edu.cn

975 m,宽 15 ~ 20 m,高 15 ~ 20 m. 据报道^[8],大岩洞内部带的月平均温度变化范围为 16.1 ~ 20.1℃,保持着相对恒定的原始环境,与外界交换弱且缓慢,反映出大型横向洞穴的环境变化特征. 随着洞外季节暖冷交替的变化,洞穴主要空气环境因子(温度、湿度等)随时间变化不显著. 地面有东口及北口,海拔标高分别为 208.9 m 和 202.2 m,东口高出洞穴平坦的底部约 21 m,北口低矮,较隐蔽,现已被人工堵填.

从大岩东洞口到北口沿水平剖面依次设置 10 个采样点,1 号点设置在洞口外侧,从洞口向内编号依次为 1 ~ 10 号样品,采样位置图见文献[3]. 大气采样点位置与洞内土壤采样点位置相同. 每个监测点平行放置 3 个 PUF 被动式大气采样器,PUF 碟片规格为国际通用标准,具体为:直径 14 cm,厚 1.135 cm,表面积 365 cm²,净重 4 140 g,体积 207 cm³,密度 0.021 3 g · cm⁻³. 每天吸收 2 m³ 空气. 共采集大气样品 30 件,采集时间为 2 个月. 每件样品采集完成后迅速带回实验室 - 20℃ 温度下保存.

1.2 有机分析

PUF 样品分别用二氯甲烷索氏萃取 48 h,浓缩,将溶剂换为正己烷,经硅胶-氧化铝层析柱分离净化,17 种有机氯农药采用 GC-ECD 气相色谱仪(Agilent 公司,HP-6890 配⁶³Ni-ECD 检测器)根据美国 EPA 检测有机氯农药的标准方法进行分析. 详细操作步骤、仪器条件以及试验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施参见文献[9]. OCPs 在分离、测试中的回收率和标准偏差均在 US EPA 610 方法限定的值以内. 测试结果,TC_mX 和 PCB209 的回收率为 69% ± 6% 和 76% ± 7%. 所得数据均经回收率校正. 本研究中测试的 DDT 的降解产物为 *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD,文中简写为 DDE 和 DDD.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的地球化学分布

大气中有机氯农药的含量分析结果如图 1 所示. 洞口外大气中 OCPs 含量为 1.82 ~ 2.01 ng · m⁻³(平均值为 1.88 ng · m⁻³),洞内大气中总 OCPs 含量范围为 0.27 ~ 0.83 ng · m⁻³(平均值为 0.45 ng · m⁻³),洞内大气中 OCPs 含量远低于洞外大气含量,表明尽管洞穴环境系统相对封闭,很少人为干扰,由于大气传输、雨水淋滤等作用也仍然受到了有机氯农药的污染,但污染程度不高. 总体来说,洞穴大气中有机氯农药的浓度和分布呈现从洞外到洞内逐渐降低的趋势,到了洞穴的最里面(北口)又略有增高,反映了洞内是以大气传输的污染贡献为主. 而且这种趋势变化在 OCPs 和 HCHs 表现得更为明显,而 DDTs 则很不明显. 这是由于 HCHs 比 DDTs 更易于随大气迁移,所以会与大气的迁移距离和方向表现出更强的相关性. 大气中 HCHs 含量高于 DDTs 含量,可能是与二者性质有关,六六六更易于在水体和大气中残留,而 DDT 更易于在土壤(沉积物)中残留. 大气有机氯农药中 β -HCH 含量最高,其次是 *o,p'*-DDT. 洞外大气有机氯农药中,含量最高的仍是 β -HCH,而 *o,p'*-DDT、DDE、 γ -HCH 和 β -HCH 的含量也很高,这与土壤中有机氯农药分布的特点相似^[3]. 与土壤中不同的是,洞外大气中七氯及其降解产物含量很低,表现了七氯更易于沉积于土壤中的特性. 曾在我国大量使用的硫丹,在洞穴大气中具有较高含量,但在洞穴土壤中的残留水平并不高,反映出该化合物来源的复杂性和不稳定性. 研究发现,10 号采样点(北口)的大部分有机氯农药并非表现出最低值(图2),而是略高于8、9号采

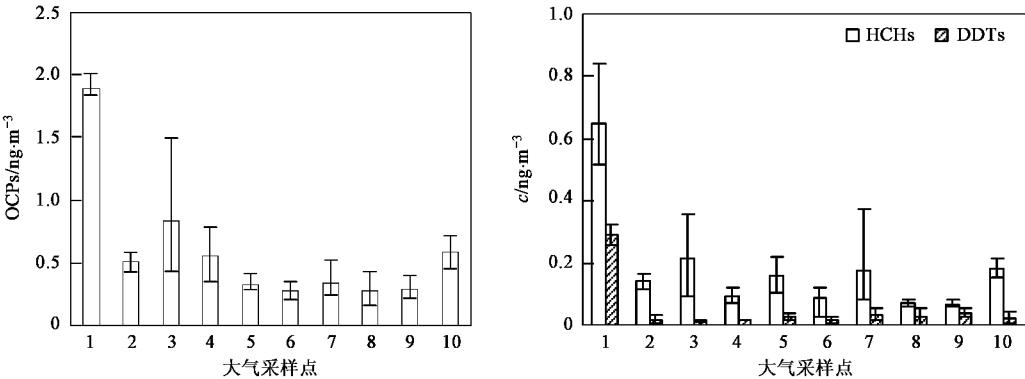


图 1 OCPs 和 DDTs、HCHs 浓度分布
Fig. 1 Concentrations of OCPs, DDTs and HCHs

样点,也证实了北口有裂缝存在,大气通过裂缝向洞内传输污染物质^[3,5]。

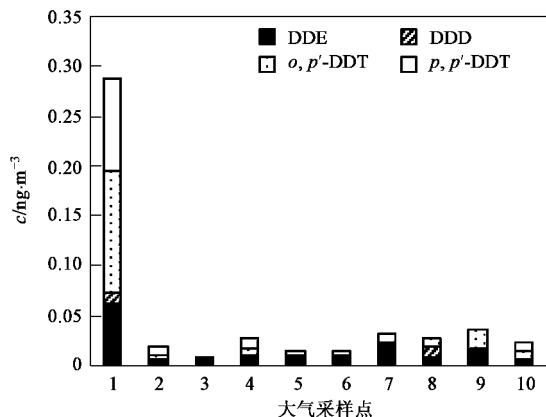


图2 DDTs同分异构体含量分布

Fig. 2 Concentrations of DDTs isomers

与近期相关研究报告比较,大岩洞外大气中HCH浓度值低于天津、广州等城市,但高于香港、青岛、太湖地区,与其它国家相比较,HCH浓度值低于韩国和印度,但高于日本、墨西哥、美国Belize和英国Birmingham。DDT类化合物浓度低于墨西哥^[10]、美国^[11]等国家,略高于韩国^[12]。可见,HCH浓度在国内处于中等水平,与国外相比则处于较高污染水平,DDT类化合物则处于较低污染水平。与其他偏远地区相比,大岩洞内大气中 γ -HCH浓度与北极(平均值26 pg/m³)和南极(平均值22 pg/m³)相当, α -HCH的残留水平低于北极和南极^[13-15]。DDT类化合物浓度值低于中国其他背景点的含量,如浙江临安背景点、海南尖峰岭背景点和福建兴化湾背景点^[16]。氯丹类含量高于两极但与中国其他背景点含量相当^[13-16]。

由于桂林市周边以水稻种植为主,历史上OCPs用量不高,所以土壤中OCPs污染较轻^[3],而大气中OCPs处于中等水平,可能有机污染物主要来自于大气的长距离迁移,研究区处于喀斯特盆地以致污染物不易扩散造成的。

2.2 DDTs同分异构体的分布降解特征

工业源DDTs主要由*p,p'*-DDT(80%~85%)和*o,p'*-DDT(15%~20%)组成,*o,p'*-DDT比*p,p'*-DDT更易降解。最近许多研究表明,在工业DDT禁用后,三氯杀螨醇逐渐成为环境中“新”DDT的主要来源。如果环境中出现了多*o,p'*-DDT而少*p,p'*-DDT的污染特征,则表明此DDT可能主要来源于三氯杀螨醇^[17]。此外,除了DDT的异构体以

外,三氯杀螨醇中还有大量DDT的降解产物DDE存在。DDT进入环境后,发生降解,生成DDE和DDD。因此,通常情况下可用(DDE+DDD)/DDT比值来示踪DDTs类农药的降解程度,并判断是否有新的DDTs类农药的输入。(DDE+DDD)/DDT>0.5表明DDT降解比较完全,比值低说明有新的DDT来源。DDT在好氧条件下转化为DDE,厌氧条件下微生物降解为DDD,因此DDE/DDD比值可指示DDT降解条件^[17]。

从图2看出,洞外大气4种同分异构体含量中,*o,p'*-DDT所占比例最高(43.05%),其次是*p,p'*-DDT(31.94%)和DDE(21.90%),DDD最低(3.11%)。在洞内发现DDE的含量普遍高于其他同系物,占DDTs的比例为15.48%~69.91%(平均43.05%),受北口裂隙的影响,在9和10号采样点也发现,*o,p'*-DDT所占比例较高(分别51.35%和33.33%),这说明当地可能有三氯杀螨醇在使用,这与土壤中的研究结论一致^[3]。从DDT的降解产物来看,洞外和洞内大气中DDE/DDD比值均远远大于1(平均值为6.82和2.62),这与洞穴相对封闭、CO₂含量较高而氧气较少的环境条件不相符合,说明洞穴内外大气中高含量DDE主要是由于外界贡献,并非DDT降解。因此,DDE/DDD比值此时不适用于判断DDT的降解条件。从图3可以看出,洞内外大部分大气采样点中(DDE+DDD)/DDTs比值大于1(平均值1.24),同样也可能是DDE高含量所导致,并不能反映DDT的降解程度。

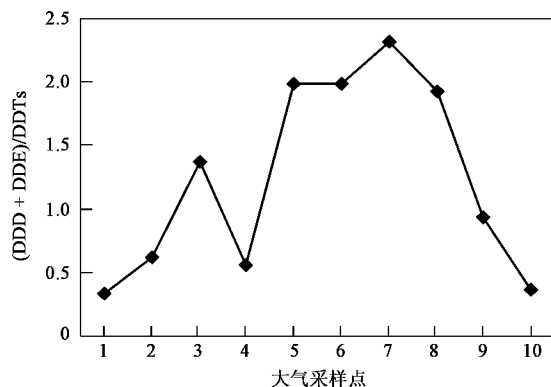


图3 (DDE + DDD)/DDTs 比值

Fig. 3 (DDE + DDD)/DDTs ratio

2.3 HCHs同分异构体的分布降解特征

工业六六六(Technical HCH)和林丹的使用是环境中HCH的直接来源。工业六六六是由多个异构体组成的混合物,主要由 α -HCH(67%)、 β -HCH

(8%)、 δ -HCH (7.5%) 和 γ -HCH (15%) 组成. 林丹的主要成分为 γ -HCH (99%). 由于各个异构体之间的物理化学性质的差异,以及各异构体之间可能的相互转化,使得环境中 HCH 残留中各异构体组成特征可以作为一种环境指示指标. 另一方面, α -HCH 与 γ -HCH 的比值在指示 HCH 的环境地球化学行为方面亦有重要的意义. 一般来说, γ -HCH 相对于 α -HCH 更容易降解,且在一定的条件下, γ -HCH 可向 α -HCH 发生异构转化,因此,在降解过程中, α -HCH/ γ -HCH 的值会越来越高. 一般而言,当 α -HCH/ γ -HCH < 3 时,表示周围环境中林丹代替了工业六六六在使用;当比值介于 3 ~ 7 之间时,表示是未经转化的混合六六六.

研究发现,在化合物组成上,洞内外大气中均以 β -HCH 为最高,特别是在洞穴中部(图 4, 2 ~ 7 号采样点), β -HCH 占总 HCH 的 49.1% ~ 73.4%. β -HCH 结构中所有氯原子都处在碳架的平面内,使得其相对于其他异构体来说,物理性质更加稳定,水溶性和挥发性较低,更不易生物降解,在洞穴环境人为扰动非常少的情况下,随着 HCH 禁用时间的延长,其在环境中相对含量逐渐增高. 在所有大气样品中, β -HCH 占 HCHs 的比例为 24.9% ~ 73.4%, 远远偏离工业六六六中 β -HCH 比例的初始值,表明六六六经过了长期降解,是以历史残留为主.

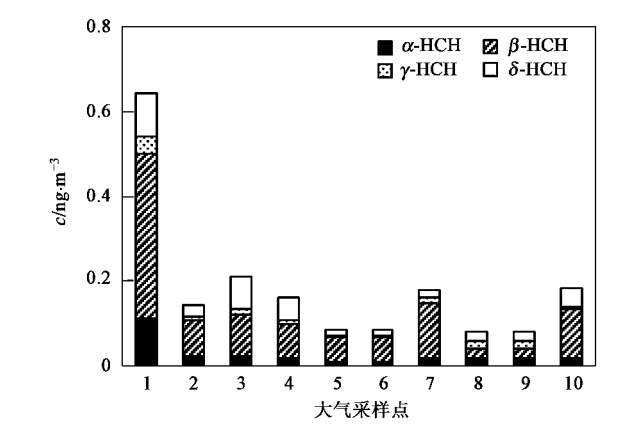


图 4 HCHs 各同分异构体含量分布
Fig. 4 Concentrations of HCHs isomers

将同分异构体进行比较,洞内大气中 HCH 同系物含量高低顺序为 β -HCH (平均值 $0.07 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > δ -HCH (平均值 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > α -HCH (平均值 $0.02 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > γ -HCH (平均值 $0.01 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). 由于 HCH 不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率,在微生物平衡生长阶段,脱氯速度由大到小的顺序为 γ -HCH > α -HCH > δ -HCH > β -HCH,所以岩

洞大气中 HCH 同系物的含量分布正好反映了各同分异构体本身降解速率的差异,也说明岩洞大气中 HCH 类农药以历史残留为主. 洞外大气中其含量高低顺序为 β -HCH ($0.39 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > α -HCH ($0.11 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) $\approx$ δ -HCH ($0.11 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > γ -HCH ($0.04 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$),与洞内的排列顺序近似相同. 图 5 中 α -HCH/ γ -HCH 比值在洞外比洞内高,可能是由于洞内外温度不同而引起的不同 HCH 异构体在不同相(如颗粒相/气相)之间的相分配造成的. α -HCH/ γ -HCH < 3,表明大气中新近可能有少量林丹输入.

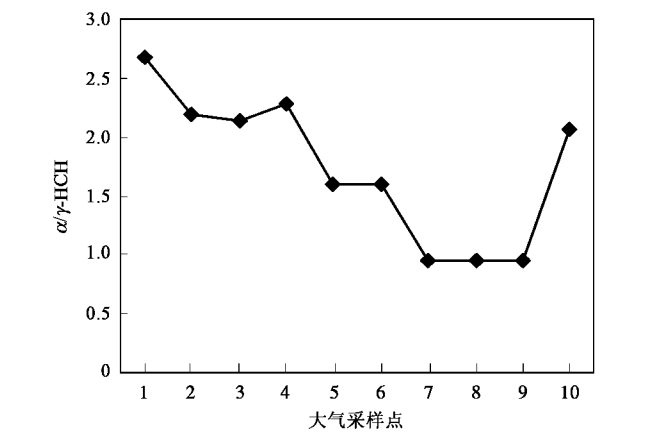


图 5 α -HCH/ γ -HCH 比值
Fig. 5 α -HCH/ γ -HCH ratio

3 结论

(1) 对桂林岩溶洞穴大气中有机氯农药分析结果表明,洞穴内部由于外界空气传输、雨水淋滤等作用受到了有机氯农药的污染,其浓度分布特征表明外界大气输入对洞穴大气中 OCPs 贡献占主导作用.

(2) 桂林地区大气中 OCPs 污染程度处于中等水平,这与来自于大气长距离迁移的污染物在喀斯特盆地不易扩散有关. 洞穴内大气中 OCP 浓度与北极和南极相当,低于中国其他背景点的含量,因此可作为一个理想的有机氯农药的背景点.

(3) 洞穴内外大气中都以 β -HCH 为主,HCHs 同系物的含量分布与各化合物本身降解速率大小相吻合,表明在洞穴特有的原始环境下大气中 HCH 类农药可以较好地体现出自身性质的差异. DDTs 同分异构体表明周围有新近使用的三氯杀螨醇,HCH 类农药是以历史残留为主.

致谢:衷心感谢中国地质科学院岩溶地质研究所林玉石、张远海和房工保高级工程师在洞穴调查

和采样过程中给予的大力指导和帮助！在样品分析中得到舒菲菲博士、王君、穆倩硕士的帮助,在此表示感谢！

参考文献：

[1] Zhang G,Li J,Cheng H R,*et al.* Distribution of organochlorine pesticides in the northern south China sea :implications for land outflow and air-sea exchange [J]. Environ Sci Technol,2007, **41** 3884-3890.

[2] Jones K C,Halsall C J,Martin F, *et al.* Sources,fate,behaviour and effects of organic chemicals at the regional and global scale [J]. J Environ Monitor,2007, **9** 500-510.

[3] 王英辉,祁士华,李杰. 广西桂林地区岩溶洞穴土壤中有机氯农药地球化学分布特征[J]. 地质通报,2007, **12** (6) 15-20.

[4] Oramah I T, Qi S H, Wang Y H. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in DATOU Karst Tiankeng of South China [J]. Environ Geochem Health,2008, **30** 423-429.

[5] 王英辉,祁士华,李杰,袁道先. 广西岩溶洞穴土壤中多环芳烃污染特征及解析[J]. 环境科学, 2009, **30** (5) :1255-1259.

[6] 陈伟海. 洞穴研究进展综述 [J]. 地质论评, 2006, **52** (6) : 783-790.

[7] 袁道先. 全球岩溶生态系统对比：科学目标和执行计划[J]. 地球科学进展, 2001, **16** (4) :461-466.

[8] 陈伟海,邓亚东,韩道山. 桂林市芦笛岩、大岩洞穴环境特征 [J]. 中国岩溶,2004, **23** (2) 113-119.

[9] 林峰,麦碧娴,张干. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. 环境化学,1999, **18** 115-121.

[10] Alegria H, Bidleman T F, Figueroa M S. Organochlorine

pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico [J]. Environ Pollut, 2006, **140** (3) 483-491.

[11] Alegria H A, Bidleman T F, Shaw T J. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34** (101) 1953-1958.

[12] Yeo H G,Choi M,Sunwoo Y. Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea[J]. Atmos Environ, 2004, **38** (28) 4779-4788.

[13] Hung H, Blanchard P, Halsall C J. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorinepesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic :Results from a decade of monitoring[J]. Sci Total Eniron, 2005, **342** (1-3) : 119-144.

[14] Halsall C J, Bailey R, Stern G A. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere [J]. Environ Pollut, 1998a, **102** (1) 51-62.

[15] Kallenborn R,Oehme M,Wynn-Williams D. 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.

[16] Jaward T M, Zhang G, Nam J J, *et al.* Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39** 8638-8645.

[17] Zeng E Y, Venkatesan M I. Dispersion of sediment DDTs in the coastal ocean off southern California [J]. Sci Total Environ, 1999, **229** 195-208.