珠穆朗玛峰东绒布冰川新降雪中有机氯农药

王峰"朱彤"*徐柏青"康世昌"

(① 北京大学环境学院,环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100871; ② 中国科学院青藏高原研究所,北京 100085)

摘要 报道了 2005 年 4 月 28 日珠穆朗玛峰地区东绒布冰川四个海拔高度(6500, 6300, 6100 和 5900 m, a.s.l.)新降雪样品中有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)的浓度. 这是目前海拔最高的 OCPs 观测数据报道,为研究高海拔地区对 OCPs 的冷凝效应提供了重要数据. 样品中检出了 Hexachlorobenzene(HCB), *p.p'*-DDT 和 *p.p'*-DDD,浓度范围分别为 44~72, 401~1560, 20~80 pg/L. *o.p'*-DDT 浓度在检出限水平,其他目标物质浓度均低于检出限. 反向轨迹分析表明携带这些物质 的气团来源于印度北部,样品中检出的 DDTs 很有可能来源于该地区的新源排放. 浓度与海拔高度 度的相关性研究表明, *p.p'*-DDT 和 *p.p'*-DDD 浓度与海拔高度呈正相关,而 HCB 浓度与海拔高度 无相关性,体现了目标物质本身物化性质、研究区域高海拔与低温环境、以及源区与采样区域的 相对位置对 OCPs 浓度与海拔高度相关性的影响.

关键词 珠穆朗玛峰 有机氯农药 降雪 大气传输

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants) 的物化性质(稳定性, 半挥发性)决定了其能够迁移到 远离排放源的区域.根据POPs全球长距离传输(LRT) 模式及理论研究^[1],低纬度至高纬度的温度变化梯度 使POPs倾向富集于低温的两极地区^[2,3].而高海拔区 存在着区域尺度的温度变化梯度,亦可能是POPs重 要的富集区域^[4].海拔高度变化对POPs浓度的影响 是研究高海拔区对POPs"冷凝效应"的重要证据之一. POPs源区与采样区域的相对位置是影响浓度随海拔 梯度变化的重要因素^[5].

降雪能较高效率地将大气颗粒相与气相中的 POPs冲刷至地表^[6],可有效反映区域环境污染程度, 是理想的研究目标介质.目前关于降雪中POPs的研 究采样地点海拔均低于 4500 m,未见有更高海拔降 雪中POPs研究的报道.

青藏高原平均海拔超过4000 m, 面积2.5×10⁶ km²,

是全球最高最大的高原; 4500 m以上年均气温低于 0 ℃^[7]; 位于亚欧大陆中部, 周边地区工农业生产活动频繁, 存在着强的POPs排放源^[8]. 青藏高原季风特征明显, 并且受西风带影响, 使其很可能成为周边区域POPs的低温"储存库". 目前关于青藏高原POPs的研究报道已初步证明青藏高原可富集周边环境中的OCPs^[8.9]. 研究青藏高原在POPs全球输送中的作用需要更多数据支持.

东绒布冰川南部濒临印度次大陆,受亚洲季风 影响,可反映来自南部的污染信息.印度为发展中农 业大国,历史上曾使用大量农药,且目前可能仍存在 已禁用农药的使用^[10].本研究的样品来源于 2005 年 4 月底珠穆朗玛峰地区(以下简称珠峰)东绒布冰川的 一次新降雪,本文报道了迄今为止海拔最高的新降 雪中OCPs的测量浓度,讨论了测得OCPs的可能来源 以及源区与沉降区域的相对位置等因素对浓度与海

收稿日期: 2006-09-04; 接受日期: 2007-03-19 国家杰出青年科学基金(批准号: 49925513)资助

^{*} 联系人, E-mail: <u>tzhu@pku.edu.cn</u>

拔高度相关性的影响.

1 实验部分

1.1 样品采集

2005年4月28日珠峰北坡东绒布冰川(86°57'E, 28°01'N,如图1所示)发生一次降雪.于降雪当天和 第二天自高海拔至低海拔(A:6500m,B:6300m,C: 6100m,D:5900m)采集四个样品.A和B样品均为降 雪当天取自冰川表层,而C和D样品则于第二天采集 于冰川向低海拔延伸的冰塔林中.4个样品采集时间 相差不超过24h.样品取自2cm厚的新降雪表层,用 丙酮和正己烷润洗过的不锈钢铲收集,盛于500mL 密封玻璃瓶中(玻璃瓶在500℃下灼烧5h以上,瓶塞 内侧为特富龙材质).



图 1 珠峰地区东绒布冰川采样地点示意图

样品采集后在 4℃以下低温环境中储存, 直至萃 取分析.

1.2 试剂与标准物质

甲醇(HPLC Grade, J&K Chemical LTD, USA)用 于标准溶液的配置.

OCPs 混合标样(10 ng/µL, Dr. Ehrenstofer, Germany), 含 α-HCH, β-HCH, γ-HCH, HCB, Heptachlor, Heptachlor-epoxide, α-endosulfan, β-endosulfan, Aldrin, Endrin, Dieldrin, o.p'-DDT, p.p'-DDT, o.p'-DDD, p.p'-DDD, o.p'-DDE, p.p'-DDE.

OCPs 单标: *cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, α-HCH-D6, *p*,*p*'-DDE-D8(Dr. Ehrenstofer, 10 mg).

1.3 样品萃取及分析

本研究样品前处理方式采用顶空固相微萃取 (HS-SPME). 根据我们的实验结果,对于水样中的 OCPs, 顶空固相微萃取比直接浸入固相微萃取有更 高的萃取效率,可得到更低的方法定量限(Method Quantification Limitation, MQL,定义为十倍于噪音 的响应值,见表 1). 且该方法所需样品量少,与固相 萃取(SPE),液液萃取(LLE)等方法相比,可大大降低 艰苦环境中操作的繁琐程度.

在积雪融化及样品储存过程中,颗粒态和溶解态的OCPs在两相间已进行重新分配,最终结果并不能反映原始的状态^[111],因此本工作未对颗粒态和溶解态的OCPs分别进行讨论,样品不经过滤直接进行萃取.

固相微萃取加热搅拌装置、操作手柄及萃取头均 购自 Supelco(USA). 萃取涂层材质为 65 μm Polydimethyl-Siloxane/Divinylbenzene(PDMS-DVB). 顶 空 固相微萃取操作条件:样品体积 35 mL,顶空与样品 体积之比 1:7,萃取温度 90℃,搅拌速度 900 rpm,萃 取时间 60 min.每个样品平行分析三次.萃取完毕, 直接进样至色谱分析,进样口热解析时间 4 min.

分离分析仪器为气相色谱-离子阱质谱联用仪 (Trace GC/PolarisQ, Finnigan). 色谱柱为 DB5-MS(30 m ×0.25 mm×0.25 μm, J&W). 载气为高纯氦气(≥ 99.999%). 色谱条件为: 载气流速1 mL/min, 进样口 温度 250℃, 不分流进样 4 min. 色谱柱升温程序为: 初始温度 90℃, 保持 2 min, 然后以 25℃/min 升至 225℃, 再以 0.2℃/min 升至 227℃, 再以 25℃/min 升

表1 珠峰东绒布冰川雪样中 OCPs 浓度及方法定量限(单位: pg/L)^{a)}

化合物		A(6500 m)	B(6300 m)		C(6100 m)	D(5900 m))	MQL
HCB	65		72		44	60		40
<i>p,p</i> '-DDT	1560		1410		401 470		80	
<i>p,p</i> '-DDD	80		51		20	21		20
DDD/DDT	0.051		0.036		0.045	0.044		-
N.D. Comp.	HCHs	<i>p,p'</i> -DDE	o,p'-DDT	o,p'-DDD	o,p'-DDE	Endosulfans	Chlordanes	Heptachlor
MQL	100~200	80	40	20	30	500	50	100

a) N.D. Comp.: 低于检出限的化合物; MQL: 方法定量限

至 260℃,保持 5 min. 质谱条件为,离子源温度: 250℃,传输线温度:280℃,电离方式:EI,电子能量: 70 eV,扫描方式: MSMS,离子阱中缓冲气流速: 3 mL/min.

1.4 质量控制与保证

采样过程中伴随采样空白(MilliQ 水),验证样品 采集、运输及储存过程是否存在污染;分析空白 (MilliQ 水)用于检验萃取过程及仪器分析过程中是否 会引入污染. 空白分析均未检出目标物质,表明操作 过程未受污染. 用浓度为1 ng/L 的标准溶液检验整个 分析过程中仪器响应的偏差程度,结果显示偏差范 围均保持在 20%左右. 进样口 p, p'-DDT 的分解率控 制在 10%以内.

萃取过程中添加同位素标记的α-HCH-D6 和 *p,p'*-DDE-D8(1 ng/L)作为内标物质,以校准操作过程 中的偶然误差及多次萃取后萃取头效率下降引入的 误差,使分析结果重现性保持在 10%左右. 需要特别 指出的是,在实验过程中发现 *p,p'*-DDE-D8 会引入 *p*, *p'*-DDE 干扰(本文未对 *p,p'*-DDE 进行讨论),而 α-HCH-D6 不会引入α-HCH 干扰.

2 结果与讨论

2.1 新降雪中 OCPs 的浓度

本研究的目标物质主要包括: α-, β-, γ-HCH; *o,p'*-DDT, -DDD, -DDE; *p,p'*-DDT, -DDD, -DDE; HCB; α-, β-endosulfan; *cis-*, *trans*-Chlordane; Heptachlor, Heptachlor-epoxide. 在四个样品中,检出了 HCB(44~72 pg/L), *p,p'*-DDT(401~1560 pg/L), *p,p'*-DDD(20~80 pg/L), *o,p'*-DDT 浓度在检出限范围. 其 他目标物质浓度均低于检出限.表1中列出了不同海 拔高度检出物质的浓度,及 HS-SPME-GC-MSMS 分 析各种目标物质的方法定量限.

本研究观测到的HCB浓度略高于文献报道的欧

洲的一些高海拔区积雪中的含量(Colle Del Lys, Jori, Gossenkolle, Staroiesnianske, Redo, 2000~4250 m a.s.l., 2.6~37 pg/L)^[12-14]. 而本次观测的ΣDDTs则要远远高于上述区域积雪中的浓度(1.6~330 pg/L)^[12-14]. 采样位置和时间不同,则必然受到不同排放源的影响,这可能是造成上述差异的主要原因. 另外,不同的采样和萃取方法也会产生一定的影响^[13].

为阐明降雪前一段时间当地气团可能的来源途 径,利用美国NOAA气象资料(ftp://www.arl.noaa.gov/ pub/archives/fnl),通过HYSLPIT4^[15]反向轨迹模式计 算到达东绒布冰川的气团运动轨迹.计算起始点位 于距A点 500 和 3500 m的上空,分别代表边界层与自 由大气气团的运移轨迹,由降雪当天反向演算 120 h. 计算结果(图 2)表明,在降雪前 5 天(120 h)时间内,输 送至采样区域 500 m高度的气团起源自印度北部,经 尼泊尔到达珠峰地区,而输送至采样区域 3500 m高 度的气团起源自阿富汗,经巴基斯坦、印度北部、尼 泊尔到达珠峰地区.

印度历史上曾大量使用DDT,使用总量仅次于 美国^[16].尽管印度从 1989 年开始禁止DDT的农业使 用而仅限于卫生防疫领域,但仍然有部分农民倾向 于其价廉高效而用于农业生产,目前印度的DDT年 使用量仍然达 7500~10000 t左右^[10,17].在印度北部的 Ganges River流域^[18], Yamuna River流域^[10]等区域均 发现了高浓度的DDTs残留.我们在 2002 年 6 月珠峰 地区大气观测中亦发现了比较高的DDTs浓度,反向 轨迹的推算结果表明其很有可能来自于印度^[8].本研 究在珠峰东绒布冰川新降雪中观测到较高的 *p,p'*-DDT浓度,也很有可能是来源于印度北部地区. 极低的DDD/DDT比值(0.05 左右),说明DDT进入环 境的时间很短,也证明了新源排放的贡献.另外,比 较接近的DDD/DDT比值亦可说明四个采样点的降雪 均来自同一气团.

目前尚无印度大气中 HCB 浓度的直接观测数据



图 2 采样时间东绒布冰川的气团反向轨迹示意图 轨迹计算起始点距 A 点分别为 500 m(a)和 3500 m(b)的上空

报道. 根据EMEP^[19]的模型推算结果, 2003 年印度大 气中HCB浓度大于 80 pg/m³, 高于东欧地区(40~80 pg/m³)和欧洲南部及北部(10~30 pg/m³). 这与珠峰东 绒布冰川降雪中HCB浓度高于欧洲高海拔区的观测 结果是一致的.

以上分析说明高海拔区的"冷凝效应"可富集周 边源区POPs,间接反映源区的信息.携带源区POPs 信息的积雪日积月累形成冰川,通过钻取冰芯分析 其中POPs浓度的时间序列,不仅可以恢复这些信息, 而且可以探讨源区POPs的使用程度及环境残留的历 史变化趋势.借助于类似的分析方法,我们已分析了 青藏高原慕士塔格冰芯^[20]、珠峰东绒布冰芯和唐古 拉山中部冰芯中OCPs的浓度时间序列.显然,将同 一区域新降雪与与冰芯中POPs浓度进行比较,会更 有助于信息的提取和分析.

2.2 OCPs 浓度与海拔高度的相关

POPs浓度与海拔高度的相关性是研究高海拔区 对POPs"冷凝效应"的关键问题之一.北美高山区不 同海拔高度的大气^[21,22]和降雪^[4]中POPs的研究结果 表明,分子量较小,挥发性较强的POPs(如HCB, HCHs, 分子量较小的PCBs, PAHs等)容易传输至更高 海拔, 使浓度与海拔高度呈正相关; 而对于挥发性较 弱的物质(如DDTs, 分子量较大的PCBs, PAHs等)则 没有明显的相关性.

由表1可以看出,本研究中HCB浓度受海拔高度 变化影响不大,而*p,p'-*DDT和*p,p'-*DDD的浓度则与海 拔高度呈正相关.这与上述观测结果相反.可能是三 个主要因素的综合作用导致了这种与北美研究结果^[4] 相反的现象:

(1) 目标物质本身的物化性质: HCB饱和蒸汽压 (25℃, 10^{-0.78} Pa)远高于p,p'-DDT/DDD(25℃, 10^{-3.17}/ 10^{-3.01} Pa)^[23], 分别是OCPs迁移性较强和较弱的代表 性物质. 根据模式计算^[24], HCB的理论长距离传输潜 势远(1.1×10⁵ km), 而p,p'-DDT的理论传输距离则要短 许多(800 km). 沉降速率是影响POPs物质传输潜势的 重要因素, 被定义为 K_{OA} 和 K_{AW} 的函数, 而后两者又是 温度的函数, DDTs的沉降速率要高于HCB^[25].

(2)研究区域的高海拔及低温环境:采样前后一段时间内,东绒布冰川A点(6500 m)5 月份平均气温 为-11.2℃¹⁾. 青藏高原 7000 m海拔以下,四、五月份 平均温度梯度为 0.7~0.8℃/(100 m)左右^[26,27]. 由于东

¹⁾ 谢爱红, 秦大河, 任贾文, 等. 2005 年 5—7 月珠穆朗玛峰北坡 6523 米气象要素变化特征. 冰芯与寒区环境联合重点实验室年报, 2005, 11: 225—231

绒布冰川(6300~6600 m)为冰雪表面,而冰塔林周边 (5800~6200 m)为基岩下垫面,两者温度递减速率必 然要大于上述平均值,即高海拔的A和B采样点日平 均温度要低于C和D采样点5℃左右.极低的环境温 度及较大的温度梯度,是导致目标物质环境行为差 异的可能因素之一.

(3) 源区与采样区域的相对位置(即POPs的大气 输送沉降过程): 根据降雪前一段时间的大气反向轨 迹推算,携带OCPs的高空气团自南向北传输至东绒 布冰川垭口后,继续向北部低海拔区域运移时发生 沉降. 若简化该过程, 相当于源区位于高海拔, 目标 物质由高海拔向低海拔输送. 沉降速率高的DDTs更 容易在环境温度极低的东绒布冰川范围内发生沉降, 仅有少量可以沉降至低海拔的冰塔林中,因而高海 拔DDT浓度要高于低海拔. HCB迁移性相对较强而沉 降量较小,可继续向下传输至低海拔区,因而高海拔 与低海拔浓度相差不大. 根据Alpine Glacier不同海 拔的大气OCP观测结果^[14],高海拔(4300 m)HCHs和 DDTs浓度要高于低海拔(3200 和 1600 m). 其采样期 间反向轨迹分析结果表明, 该污染物主要为来自法 国的气团向南输送至Alpine Glacier所致.本文认为, 该观测结果从一定程度上也反映了源区与采样区域 的相对位置对海拔高度与目标物质浓度相关性的影 뗴

另外,根据Herbert等^[28]在Troms(Norway Arctic) 现场观测的新降雪OCPs浓度随时间的变化,HCB, DDTs的挥发半衰期均大于 24 h,而本研究中A,B样 品与C,D样品采样时间相差不到 24 h,应该不是导致 浓度差异的主要因素.

综上所述,可以认为目标物质本身的物化性质、 极低的环境温度及源区与采样区域的相对位置(即 POPs的大气输送沉降过程)是导致此次珠峰观测结果 与北美研究结果⁽⁴⁾相反的主要因素.本次研究结果亦 印证了迁移性强的HCB等物质能通过全球尺度的输 送在两极地区富集,而DDTs等迁移性较弱的物质则 往往更倾向沉降于离源区较近的中低纬高海拔山区.

3 结论

本文报道了在珠峰地区东绒布冰川的新降雪样 品中,检测到 HCB, p,p'-DDT 和 p,p'-DDD,这是迄今 为止海拔最高的 OCPs 观测数据报道.反向轨迹分析 表明污染物质来源于印度北部,说明中低纬度高海 拔区对周边地区 POPs 的冷富集作用. 目标物质浓度 与海拔高度的相关性与此前诸多研究结果相反, 体 现了源区与采样区域的相对位置对 OCPs 浓度与海拔 高度相关性影响的重要性.

尽管印度历史上及目前存在着很大的HCHs使用 量^[29],本研究中未检出HCHs及其他有机氯农药.这 很有可能是单次降雪的偶然性造成的.因此要反映 源区整体的污染状况,需要做长期连续的观测.由于 高海拔区域环境恶劣,难以实现连续现场采样.我们 于 2005 年 5 月在珠峰地区不同的海拔高度(6500, 6300,5800,5000 和 4200 m, a.s.l.)放置五套大气被动 采样器,一年后顺利回收.目前亦已获得珠峰东绒布 冰川中OCPs浓度的时间序列,将会有更全面的数据 反映印度OCPs源区对珠峰地区环境的影响.

致谢 感谢 2005 年中国科学院珠峰科学考察队全体队员的热心帮助,特此致谢.

参考文献

- Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutant. Environ Sci Technol, 1996, 30: 390A—396A
- 2 Macdonald R W, Barrie L A, Bidleman T F, et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence, and pathways. Sci Total Environ, 2000, 254: 93–234
- 3 Dickhut R M, Cincinelli A, Cochran M, et al. Atmospheric concentrations and air-water flux of organochlorine pesticides along the Western Antarctic Peninsula. Environ Sci Technol, 2005, 39: 465-470[DOI]
- 4 Blais J M, Schindler D W, Muir D C G, et al. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. Nature, 1998, 395: 585-588[DOI]
- 5 Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains. Environ Sci Technol, 2005, 39: 385–398[DOI]
- 6 Franz T P, Eisenreich S. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. Environ Sci Technol. 1998, 32: 1771–1778[DOI]
- 7 施雅风, 主编. 中国冰川与环境——现在, 过去和未来. 北京: 科学出版社, 2000
- 8 Li J, Zhu T, Wang F, et al. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. Ecotox Environ Saf, 2006, 63: 33-41[DOI]
- 9 Malanichev A, Shatalov V, Vulykh N, et al. Modeling of POP hemispheric Transport. EMAP MSC-E/CCC Technical Report 8/2002, Moscow. 2002
- 10 Singh R P. Comparison of organochlorine pesticide level in soil and groundwater of Agra, India. Bull Environ Contam Toxicol, 2001, 67: 126-132[DOI]
- 11 Wania F, Mackay D, Hoff J T. The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon

vapors. Environ Sci Technol, 1999, 33: 195 -197[DOI]

- 12 Carrera G, Fernandez P, Vilanova R M, et al. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. Atmos Environ, 2001, 35: 245-254[DOI]
- 13 Herbert B M J, Halsall C J, Fitzpatrick L, et al. Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds. Chemosphere, 2004, 56: 227–235[DOI]
- 14 Finizio A, Villa S, Raffaele F, et al. Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). Ecotox Environ Saf, 2006, 63: 25–32[DOI]
- 15 Draxler R R, Hess G D. An overview of the Hysplit_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition. Aust Meteorol Mag, 1998, 47: 295–308
- 16 Li Y F, Macdonald R W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. Sci Total Environ, 2005, 342: 87–106[DOI]
- Pandit G G, Rao A M, Jha S K, et al. Monitoring of organochlorine pesticide residues in the Indian marine environment. Chemosphere, 2001, 44: 301-305[DOI]
- 18 Kumari A, Sinha R K, Gopal K. Concentration of Organochlorine Pesticide Residues in Ganga Water in Bihar, India. Environ Ecol, 2001, 19: 351-356
- 19 EMEP. Persistent organic pollutant in the Environment. Status Report, 2005/03
- 20 李靖. 珠峰地区大气和慕士塔格冰芯中有机氯农药观测研究.

博士学位论文. 北京: 北京大学, 2005

- 21 Shen L, Wania F, Lei Y D, et al. Hexachlorocyclo-hexanes in the North American Atmosphere. Environ Sci Technol, 2004, 38: 965 --975[DOI]
- 22 Shen L, Wania F, Lei Y D, et al. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. Environ Sci Technol, 2005, 39: 409-420[DOI]
- 23 Shen L, Wania F. Compilation, evaluation and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. J Chem Eng Data, 2005, 50: 742-768[DOI]
- 24 Beyer A, Mackay D, Matthies M, et al. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. Environ Sci Technol, 2000, 34: 699-703[DOI]
- 25 Beyer A, Wania F, Gouin T, et al. Temperature dependence of the characteristic travel distance. Environ Sci Technol, 2003, 37: 766 -771[DOI]
- 26 中科院青藏高原综合科学考察队.珠穆朗玛峰科学考察报告 1975 气象与环境.北京:科学出版社,1980
- 27 中科院青藏高原综合科学考察队.珠穆朗玛峰科学考察报告 1966—1968 气象与太阳辐射.北京:科学出版社,1975
- 28 Herbert B M J, Halsall C J, Villa S, et al. Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2998—3005[DOI]
- 29 Li Y F. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997. Sci Total Environ, 1999, 232: 121–158[DOI]