

文章编号: 0254-5357(2013)04-0649-10

废弃生产场地有机氯农药的残留与迁移特征

蘧丹^{1,2}, 姜世中¹, 唐阵武^{2*}, 何浩³, 程家丽⁴

(1. 四川师范大学地理与资源科学学院, 四川 成都 610066;

2. 华北电力大学资源与环境研究院, 北京 102206; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012;

4. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100050)

摘要: 我国历史上曾生产和使用了大量的有机氯农药, 现存的有机氯农药生产企业场地是污染高风险区。先前的报道多集中在场地内污染特征研究, 较少关注场地周边有机氯农药污染及其环境风险性。为了解有机氯农药场地土壤污染水平及其对周边环境的影响, 本文以重庆某废弃有机氯农药场地及其周边为研究区域, 分析土壤中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)及其降解产物的含量水平, 阐明场地内污染特征以及周边土壤的残留规律, 评估场地内及周边土壤中有机氯农药污染对人体健康风险。结果表明, 场地土壤中 Σ HCHs的含量水平为3.89~13385.78 ng/g, 低于国内已报道的其他污染场地。 Σ DDTs的含量水平为22.74~11186.10 ng/g, 与已报道的我国张家口、扬州等地生产场地污染水平相当, 但低于邢台、太原和青岛等地农药厂生产场地污染水平。该生产场地土壤中有机氯农药污染的人体致癌风险值均高于可接受的范围, 属于重污染区。场地周边400 m范围的土壤中HCHs和DDTs的含量水平虽整体上低于场地内, 但污染水平也较高, HCHs污染和DDTs污染的总致癌风险均超过了儿童可接受的限值。随着与生产场地距离的增加, 场地周边土壤HCHs和DDTs的含量水平呈幂函数下降的趋势, 这同时又表明生产场地有机氯农药仅对场地周边一定范围内的环境产生较大污染。因此, 对于生产场地污染不能仅仅关注场地内, 还应充分考虑场地周边一定范围内的污染与环境风险性。

关键词: 废弃生产场地; 土壤; 有机氯农药; 人体健康风险; 迁移

中图分类号: S151.93; S482.32; X820.4 **文献标识码:** A

尽管有机氯农药六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)已停止生产和使用, 但目前我国大气、水体、土壤和生物体的污染仍较为普遍, 部分区域环境介质中仍存在新的输入源, 一些地区人体内农药质量分数仍处于相对较高的水平^[1-5]。我国历史上共生产了490万吨HCHs和40万吨DDTs^[6-7], 产生了大量的有机氯农药生产场地。已有研究表明, 这些HCHs和DDTs生产场地土壤中遗留了高浓度的农药, 部分原药生产车间土壤中污染物的含量甚至达到几千mg/g, 存在较大的生态风险^[8-10]。这些历史遗留的持久性有机污染物(POPs)可能还会在相当长时间内对我国环境质量安全造成重要影响。HCHs和DDTs具有半挥发性, 这些高风险区的污染不仅对场地内生态系统健康造成严重的威胁, 还成

为周边环境的重要污染源。在我国, 有机氯农药历史生产场地多位于老城区或老工业区。随着城市的发展, 这些遗留的生产场地多数被置换为居住用地和商业用地, 土壤中遗留的高浓度污染物成为较大的安全隐患^[11]。迄今, 我国对有机氯农药历史生产场地的治理和修复仍较少。由于HCHs被列入POPs公约管控名单较晚, 少数的场地土壤修复也多局限于DDTs。我国学者李常亮等^[12]、马运等^[13]、易爱华^[14]曾对生产场地的HCHs和DDTs污染情况进行研究, 结果表明生产场地土壤中有机氯农药高残留对环境造成严重危害, 但这些研究仅局限于生产场地内, 忽略了生产场地周边的污染, 对有机氯农药在场地周边环境中的迁移的研究较少。

因此, 为全面了解有机氯农药生产场地的污染

收稿日期: 2012-11-25; 接受日期: 2013-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41001329); 河北省自然科学基金资助项目(B2011502017); 中央高校基本科研业务费项目(12MS01)

作者简介: 蘧丹, 硕士研究生, 主要从事持久性污染物环境行为及其生态风险研究。E-mail: qudan527@sina.com.

通讯作者: 唐阵武, 副教授, 博士, 主要从事持久性污染物环境行为及其生态风险研究。E-mail: zwtang@ncepu.edu.cn

风险,本文选取重庆市某废弃农药厂为研究对象,用梅花形布点法采集污染场地及其周边土壤样品,采用气相色谱法分析测定土样中有机氯农药残留,比较不同地点土壤有机氯农药分布的差异性,揭示污染场地土壤的有机氯农药污染特征;通过分析土壤中有有机氯农药随距离的迁移特征,明确场地周边人体可接受 HCHs 和 DDTs 的致癌风险范围,以期为污染场地有机氯农药的风险评价、风险管理以及环境修复提供理论依据。

1 研究区概况

选取重庆市某典型废弃的农药厂为研究区域。该农药厂于 1952 年开始生产 HCHs 粉剂,1982 年生产能力扩大到年产 2 万吨,至 1983 年停产时 HCHs 历史累积产量达 22 万吨;1952 年该厂建成 25% 的 DDTs 乳油生产装置,1966 年又增加了 35% 的 DDTs 乳油生产设备,至 1979 年停产时 DDTs 年生产能力为 1.12 万吨 35% 的 DDTs 乳油。农药厂位于重庆市主城区东北方向,紧邻嘉陵江,占地面积 246.48 亩。场地由 6 个车间、库房与物料堆放区以及行政办公区组成,车间均布置于山坡的台地上。2008 年,该厂全面停产搬迁,场地废弃,但场地内除设备已清运外,建筑与其他设施均未清理,土壤未修复。

2 样品采集与分析评价方法

2.1 样品采集

该农药厂场地土壤基本硬化。本研究中,土壤样品的采集位置见图 1。① 场地内:采集 12 个场地土壤样品,选择原车间内、库房内、生产车间和贮存仓库室外、办公区与车间之间空地,钻孔采集硬化层以下 0~10 cm 土壤;对于场地内的山坡,采集 0~10 cm 表层土壤。② 场地周边:根据场地周边环境特点,在场地周边距离场地围墙 400 m 范围内选择道路、空地和居民区采集表层土壤样品,采用梅花形布点,每 5 个样组成一个混合样,共采集 9 个混合样品,其中场地南部为村庄和农地,东部为集镇居民区,人口密度大;场地西部为二级公路,人为干扰强烈;场地北部原为居民区,但现全部拆迁,现 400 m 范围内大部分覆盖建筑物,裸露土壤较少。该农药厂所在位置的主导风向为北风,在下风向距离农药厂场地(以场地内最南端的废弃容器堆放地计算)500 m、1000 m、1500 m、2000 m 的区域分别采集 3 个表层土壤混合样品,每一混合土样均由同一距离不同位置的 5 个表层土壤样

品组成。采集的土壤样品以铝箔包裹,密闭保存于便携式冷藏箱内,带回实验室后 -20℃ 保存。

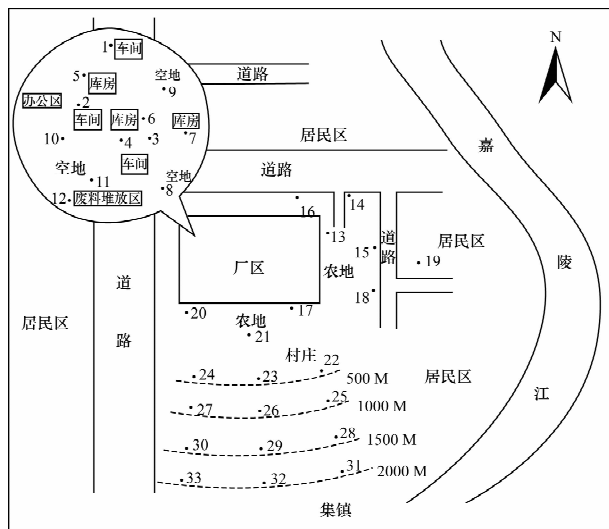


图 1 采样点布置示意图

Fig. 1 Map of sampling sites

2.2 样品前处理

称取 10.00 g 冷干的土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 30 mL 正己烷-二氯甲烷混合提取液($V:V=1:1$),超声提取 30 min,提取液转移至装有适量无水硫酸钠和铜片的 100 mL 具塞三角瓶中;再加入 30 mL 混合提取液重复提取两次。合并所有提取液,旋转蒸发浓缩至 2 mL 并经溶剂转换后,用硅胶氧化铝柱(内径 12 mm)净化。净化柱从上至下依次为 2 cm 无水硫酸钠、5 cm 中性氧化铝、5 cm 中性硅胶和 2 cm 无水硫酸钠。用 70 mL 二氯甲烷-正己烷($V:V=3:7$)混合液洗脱。洗脱液以微弱氮气吹扫定容至 0.50 mL,加入内标物五氯硝基苯后上机分析。

正己烷和二氯甲烷(J. T. Baker 公司)为色谱纯,无水硫酸钠、氧化铝(100~200 目)、硅胶(100~200 目)和铜片为分析纯;实验用水为超纯水。氧化铝和硅胶使用前,均使用二氯甲烷超声抽提 30 min,于马弗炉中分别以 250℃ 和 180℃ 活化 12 h,加 3% (质量分数)超纯水去活化,摇匀,置于干燥器中待用。

2.3 仪器分析与质量控制

采用 Agilent 7890 型气相色谱仪,配⁶³Ni 电子捕获检测器测定有机氯农药。色谱柱为 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,美国 Hewlett-Packard 公司)。进样口温度 250℃,检测器温度 315℃。升温程序为:初温 60℃,保持 2 min,以 20℃/min 升至

160℃,再以5℃/min升至210℃,再以5℃/min升至270℃,保持3 min。不分流进样,进样量为1 μL,载气为高纯氮气,柱流量为1.0 mL/min。

以有机氯农药单标的保留时间定性,并经Agilent 7890 GC/5975 MS气相色谱-质谱仪确认。有机氯农药单标均购自中国计量科学研究院国家标准物质研究中心,定量的有机氯农药混合标样和内标物五氯硝基苯均购于美国AccuStandard公司;以内标法进行定量,HCHs(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH)的方法检出限为0.03~0.05 ng/g,DDTs(p , p' -DDT, o , p' -DDT, p , p' -DDE, o , p' -DDE, p , p' -DDD, o , p' -DDD)的方法检出限为0.04~0.86 ng/g。在所有样品分析的过程中增加QA/QC样品分析,即空白样、加标空白和平行样。以混标进行加标回收率实验,HCHs和DDTs的加标回收率分别为74.9%~94.4%和77.9%~92.7%,相对标准偏差小于15%。

2.4 健康风险评估方法

根据《污染场地风险评估技术导则(征求意见稿)》和北京市环保局《场地环境评价导则》推荐的高值评价方法,通过计算土壤中污染物的摄入量来分析场地及周边居民的健康风险。该废弃农药场地规划为居住用地,周边主要为居住区,因此本文按居住用地的要求来进行风险评估。人体健康风险评估中主要包括经口摄入、皮肤摄入或呼吸摄入三种暴露方式,综合风险为三种风险之和。当污染物的非致癌风险值 <1 时,认为不会对场地居民造成明显的非致癌健康影响^[15];对致癌风险,当其风险值小于 10^{-6} 认为是人体可接受的。相关计算方法参考《场地环境评价导则》,模型参数的确定根据姜林等的报道^[16],致癌风险斜率系数和参考剂量根据US EPA推荐值确定^[17]。

3 研究场地土壤的有机氯农药污染水平

场地和场地周边土壤中HCHs和DDTs的污染水平,分析结果见表1。

3.1 场地内土壤的有机氯农药污染

3.1.1 有机氯农药的污染水平

由表1可见,场地内土壤中 Σ HCHs(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH之和)质量分数为3.89~13385.78 ng/g,平均为1853.99 ng/g;场地土壤中 Σ DDTs(为DDT+DDD+DDE)质量分数为22.74~11186.10 ng/g,平均为2481.65 ng/g。由图2可见,场地土壤中HCHs和DDTs质量分数存在明显的差

异。位于库房的5[#]采样点土壤中HCHs质量分数最大,这可能与该库房历史上存放大量的六六六产品有关。其次为紧邻曾生产六六六车间的1[#]采样点。本研究中,还发现位于废弃设备露天堆放区的11[#]和12[#]采样点表层土壤中HCHs质量分数也达几千ng/g,该堆放区堆存了大量的化学品盛装空桶,可能与盛装空桶中HCHs污染有关。同时,5[#]采样点土壤中DDTs污染也最为严重,表明库房中先前堆存的有机氯农药产品遗漏可能造成了目前较高的土壤污染。4[#]采样点土壤中DDTs质量分数次之,该采样点虽位于生产车间,但地表均硬化,一定程度上限制了DDTs进入土壤。相似地,废弃设备露天堆放区土壤(11[#]和12[#])中DDTs污染也很严重。虽然该企业已停产有机氯农药多年,但遗弃的盛装器具中有有机氯农药污染仍需特别重视。其余各采样点土壤中HCHs和DDTs的污染,总体上为 $w_{\text{库房}} > w_{\text{车间}} > w_{\text{空地}}$ 。

我国研究者也对其他历史生产场地中有机氯农药污染进行了报道。李常亮等^[12]测定了我国某大型六六六生产场地土壤中HCHs为70~96500 ng/g,平均值为14323.75 ng/g;马运等^[13]报道了我国东部地区某农药厂土壤中 Σ HCHs为340~23400 ng/g,平均为5040 ng/g。相对于其他已报道的HCHs污染场地,重庆某废弃农药厂场地土壤中HCHs污染水平较低。此外,先前的研究也报道了国内其他农药生产企业土壤的DDTs污染。易爱华^[14]研究了近期停产的邢台农药厂、已停产但场地未清理的太原化工厂和场地已清理的青岛农药厂土壤的DDTs污染,发现场地表层土壤中 Σ DDTs分别为1.50~14271.96 ng/g、2.01~91758.49 ng/g和0.06~3967.34 ng/g,污染比本研究的场地土壤严重。然而,刘敏等^[18]发现张家口某DDTs生产企业污染场地表土 Σ DDTs为1.50~14271.96 ng/g,Zhang等报道了扬州某农药生产场地表层土壤 Σ DDTs质量分数为0.59~71561 ng/g^[19],与本研究结果相当。重庆某农药厂场地表土中有机氯农药质量分数较低,这可能与该农药厂停产时间较早,而该农药厂又建于山地的岩石上,所处区域降雨量大,雨水冲刷剧烈等因素有关。近年来,研究者对我国农业土壤HCHs和DDTs污染进行了大量研究,目前农业土壤中HCHs的质量分数多为几到几十ng/g, μ g/g级水平较为少见^[20-23],而农业土壤中DDTs质量分数也多在几十ng/g水平^[24-26],极少数重污染土壤达到 μ g/g级水平。由此可见,重庆某农药厂场地内的表土有机氯农药质量分数整体上仍远高于一般农业土壤。

表1 场地及场地周边土壤中HCHs和DDTs的质量分数和组成

Table 1 The levels and profiles of HCHs and DDTs in the soils from inside manufacturing site and surrounding area

化合物	场地				场地周边			
	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$			降解产物 所占比例/%	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$			降解产物 所占比例/%
	最大值	最小值	平均值		最大值	最小值	平均值	
α -HCH	2609.98	0.51	445.54	24.0	1884.68	11.85	329.10	47.9
β -HCH	10463.69	1.84	1336.24	72.1	976.27	40.22	253.32	36.9
γ -HCH	259.55	0.50	39.94	2.2	289.02	0.15	79.70	11.6
δ -HCH	231.66	1.04	32.27	1.7	90.41	1.87	25.28	3.7
HCHs	13385.78	3.89	1853.99	100.0	3209.47	60.47	687.39	100.0
o, p' -DDE	41.74	0.34	10.16	0.4	14.46	0.15	4.01	1.4
p, p' -DDE	709.85	5.36	184.42	7.4	458.76	7.96	84.21	28.4
o, p -DDD	1605.96	0.18	148.62	6.0	491.19	0.14	77.85	26.3
p, p -DDD	2818.99	2.63	283.45	11.4	40.57	ND	12.81	4.3
o, p -DDT	1976.17	ND	338.95	13.7	99.13	ND	21.69	7.3
p, p -DDT	8679.00	3.88	1516.05	61.1	419.35	6.32	95.88	32.3
DDTs	11186.10	22.74	2481.65	100.0	1049.69	38.55	296.45	100.0

注: ND 表示低于方法检出限。

3.1.2 有机氯农药的组成特征

由场地内土壤中HCHs的组成(表1)可见,场地内 β -HCH明显占优势,平均质量分数占72.1%;其次为 α -HCH,平均质量分数占24.0%。工业品中HCHs各异构体,一般为 α -HCH的含量占60%~70%、 β -HCH占5%~12%、 γ -HCH占10%~15%、 δ -HCH占6%~10%及其他异构体占3%~4%^[27-28]。由此可见,该场地土壤中HCHs降解明显。同时,由于 β -HCH的 $\lg K_{oc}$ 值(3.4)较大,水汽压(4.3×10^{-5} Pa)和溶解度(3.2×10^{-4} g/L)均较小,在土壤中较难被生物降解,因此其在土壤中一般累积较高。本研究中,场地土壤 $w_{\alpha\text{-HCH}}/w_{\gamma\text{-HCH}}$ 为1.02~32.44,平均为7.47,与HCHs工业品的组成相近,表明场地土壤中HCHs污染源主要为工业HCHs的历史生产,这与该企业未曾生产林丹的实际相符合。

对于场地DDTs的组成(表1), p, p' -DDT质量分数所占比例最大(61.1%),其次为 o, p' -DDT(13.7%)和 p, p' -DDD。一般,DDT工业品中包含75%的 p, p' -DDT、15%的 o, p' -DDT、5%的 p, p' -DDE、<0.5%的 p, p' -DDD及其他物质^[29]。该场地土壤中 $w_{o, p'\text{-DDT}}/w_{p, p'\text{-DDT}}$ 为0~1.15,平均为1:4.5。Harner等研究认为, p, p' -DDT和 o, p' -DDT通常以相同比率降解^[30],而Zhu等对我国北京郊区土壤进行研究后发现,其土壤中 p, p' -DDT比 o, p' -DDT降解更为显著($w_{o, p'\text{-DDT}}/w_{p, p'\text{-DDT}}$ 平均值为1:2.5)^[25],本研究与之相一致。本研究中,场地土壤中 w_{DDE}/w_{DDD} 比值为0.17~4.47,其中9个采

样点该比值<1,表明土壤中DDTs以厌氧降解环境占主导,场地内土壤基本硬化可能造成了土壤厌氧环境更主要。 $w_{(DDE+DDD)}/w_{DDT}$ 的比值可用来示踪DDTs的降解,并可用来判断残留的DDTs是否存在新的输入源^[31]。一般而言, $w_{(DDE+DDD)}/w_{DDT}$ 比值越大,表明DDTs在土壤中的时间越久远,当其比值小于1时表明可能存在新输入的DDTs。本研究中,场地土壤该比值为0.06~25.23,平均为3.17,其中3[#]~6[#]、8[#]及12[#]采样点该比值<1,说明这些采样点土壤中残留的DDTs存在新的来源。该企业尽管停产DDTs较早,但贮存的相关废弃的DDTs产品和DDTs污染设备长期以来均未清理,污染物可能不断地释放至土壤中。

3.2 场地周边土壤的有机氯农药污染

场地周边土壤中 Σ HCHs质量分数为60.47~3209.47 ng/g,平均值为815.49 ng/g。位于场地库房及曾生产HCHs车间东部的16[#]采样点土壤中HCHs质量分数最高,该采样点与车间仅隔围墙和一条小路,场地HCHs可能随灰尘或地表径流迁移至场地外,从而造成了该采样点土壤中HCHs的高累积。位于场地下风向21[#]采样点土壤中HCHs质量分数次之。本研究中,位于居民区内的16[#]、17[#]、19[#]、20[#]、21[#]采样点土壤中HCHs质量分数高于道路边13[#]、14[#]、15[#]、18[#]采样点。位于场地南部土壤中HCHs质量分数高于东部采样点的质量分数,这可能与北风为该区域的主导风向有关。场地周边土壤中 Σ DDTs质量分数为29.88~1049.69 ng/g,平均值为296.68 ng/g。13[#]采样点土壤DDTs质量分数

最高,该采样点毗邻场地库房。位于下风向的20#采样点土壤 DDTs 质量分数次之。场地周边土壤中 HCHs 和 DDTs 的分布特征相似,居民区土壤污染高于道路旁土壤,下风向采样点土壤污染整体严重。由图2可见,虽然场地周边土壤 HCHs 污染水平低于 HCHs 生产车间、库房及空桶堆放区周围土壤,但与场地内空地及非 HCHs 生产车间土壤污染相当甚至严重。这表明,场地内虽然直接受到有机氯农药生产的污染,但地表基本全部硬化,一定程度上减少了土壤的污染。而场地外土壤硬化较少,毗邻场地的土壤易于累积来自场地内的有机氯农药。因此,对于有机氯农药生产场地,仅关注场地内土壤的污染是不够的,场地周边土壤的污染也应引起足够的重视。

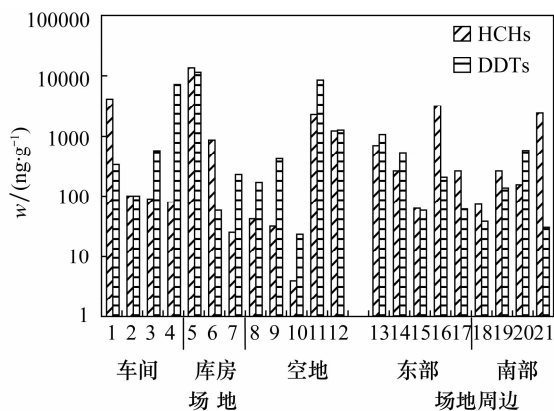


图2 场地内及场地周边土壤中 HCHs 和 DDTs 分布

Fig.2 The distribution of HCHs and DDTs in the soils from inside manufacturing site and surrounding area

表1也描述了场地周边土壤中 HCHs 和 DDTs 的组成。对于场地周边土壤,不同的 HCHs 异构体中,也以 α -HCH 为主要组分(平均质量分数占 70.5%), γ -HCH 次之(平均质量分数占 20.3%), β -HCH 平均质量分数占 9.1%。土壤中 α -HCH、 β -HCH 与 HCHs 工业品组成基本相似,而 γ -HCH 略高。场地周边土壤 DDT 异构体质量分数表现为 $w_{p,p'-DDT}$ (32.9%) > $w_{p,p'-DDE}$ (29%) > $w_{o,p'-DDD}$ (25.2%) > $w_{o,p'-DDT}$ (7.2%) > $w_{p,p'-DDD}$ (4.3%) > $w_{o,p'-DDE}$ (1.3%)。与 DDTs 工业品相比,组成变化较大,表明场地周边土壤中 DDT 发生了代谢转化。与场地土壤 DDTs 组成也有较大差异, p,p' -DDT 的质量分数较场地 p,p' -DDT (平均占 61.1%) 低,而 p,p' -DDE 和 o,p' -DDD 所占比例均高于场地土壤(场地内分别平均为 7.4% 和 6.0%)。这种差

异性可能是由于 DDTs 在迁移的过程中发生了降解或者是周边土壤的降解环境不同造成的。 $w_{o,p'-DDT}/w_{p,p'-DDT}$ 为 0~0.67,平均值为 1:6.25,其中 7 个采样点该比值均 < 1:5,说明 p,p' -DDT 的降解更为明显,这与场地内土壤的研究结果一致。 w_{DDE}/w_{DDD} 的比值为 0.03~234.47,平均值为 29.40,其中 7 个采样点该比值 > 1,说明场地周围土壤好氧环境占优势。 $w_{(DDE+DDD)}/w_{DDT}$ 的比值为 0.34~22.06,其中 7 个采样点该比值 > 0.5,说明场地周边土壤残留的 DDTs 主要来自场地内。

4 有机氯农药污染的人体健康风险

为了解该农药生产场地土壤中 HCHs 和 DDTs 污染的人体健康风险,以 95% 置信上限浓度值为依据,分别计算了 HCHs 和 DDTs 对成人和儿童的非致癌风险及致癌风险值(表 2 和表 3),200 m 处污染选取了周边土壤中 17#、20# 和 21# 的污染数据。由于没有 δ -HCH 和 DDT 代谢产物的推导参考剂量(RfD)或致癌斜率系数(CSF)的参考资料,因此本研究中 HCHs 的风险值为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 的风险值之和,DDTs 风险值为 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 风险值之和。

4.1 有机氯农药污染对人体的非致癌风险

有机氯农药污染对人体的非致癌风险见表 2。由表 2 可见,对于非致癌风险,场地内成人经口摄入、皮肤接触摄入和呼吸摄入三种暴露方式的 HCHs 和 DDTs 总非致癌风险值分别为 0.0630 和 0.0224,儿童的三种暴露方式风险值之和分别为 0.2771、0.1351,无论成人还是儿童,经口和皮肤接触摄入的风险均是主要风险,而呼吸摄入的风险却较小。对于成人,HCHs 的总暴露风险较 DDTs 高;而对于儿童,HCHs 的总暴露风险较 DDTs 大。场地周边,成人的 HCHs 和 DDTs 总非致癌风险值分别为 0.0156 和 0.0025,儿童的三种暴露方式风险值之和分别为 0.0941 和 0.0153,成人和儿童的总暴露风险均以 HCHs 较高。场地周边土壤有机氯农药污染的总非致癌风险值整体上小于场地内。

4.2 有机氯农药污染对人体的致癌风险

有机氯农药污染对人体的致癌风险见表 3。由表 3 可见,对于致癌风险,场地内 HCHs 和 DDTs 污染的成人三种暴露途径的总致癌风险值分别为 4.19×10^{-5} 和 4.17×10^{-6} ,儿童的总致癌风险值分别为 1.81×10^{-4} 和 2.35×10^{-5} ,儿童高于成人,HCHs 的总致癌风险大于 DDTs。场地周边 HCHs 和 DDTs 污

染的成人总致癌风险值分别为 1.49×10^{-5} 和 4.72×10^{-7} , 儿童的总致癌风险值为 8.98×10^{-5} 和 2.65×10^{-6} 。无论对于成人还是儿童, 场地内的 HCHs 和 DDTs 污染的致癌风险值均高于场地周边。美国国家环保局在国家风险计划中建议以 1.0×10^{-6} 为生命期限内可接受的致癌风险值。根据该建议值, 场地内土壤 HCHs 及 DDTs 污染的风险值均超出了生命期限内可接受限值。需要特别关注的是, 场地周边土壤 HCHs 污染和 DDTs 污染的总致癌风险也

超过了儿童可接受的限值。

本研究中假定了 HCHs 和 DDTs 各污染物对人体的作用是独立的, 实际上如果其相互间存在着协同作用, 评价结果还可能低估了污染物暴露的风险。更为重要的是, HCHs 和 DDTs 均具有生物高累积性, 相关研究报道了蔬菜、粮食等可大量累积土壤中的 HCHs 和 DDTs^[32-34], 而人体所需的肉食性食物通常也会通过食物链累积较高浓度的有机氯农药^[35-37]。含有 HCHs 和 DDTs 的食物的摄入量和摄

表2 非致癌风险值计算结果(以95%置信上限值计算)

Table 2 Non-carcinogenic risks of the HCHs and DDTs in the soils from inside manufacturing site and surrounding area (calculated by 95% upper confidence limit)

污染物	区域	经口摄入		皮肤接触		呼吸摄入		综合风险	
		成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
HCHs	厂区	0.0315	0.2347	0.0315	0.0422	2.39×10^{-5}	1.78×10^{-4}	0.0630	0.2771
	厂区周边	0.0120	0.0892	0.0036	0.0048	9.07×10^{-5}	6.76×10^{-5}	0.0156	0.0941
	200 m	0.0327	0.2440	0.0098	0.0132	2.48×10^{-5}	1.85×10^{-4}	0.0425	0.2574
	500 m	0.0480	0.3578	0.0144	0.0193	3.64×10^{-5}	2.71×10^{-4}	0.0624	0.3774
	1000 m	0.0120	0.0894	0.0036	0.0048	9.09×10^{-6}	6.77×10^{-5}	0.0156	0.0943
	1500 m	0.0055	0.0408	0.0016	0.0022	4.15×10^{-6}	3.09×10^{-5}	0.0071	0.0430
	2000 m	0.0074	0.0552	0.0022	0.0030	5.61×10^{-6}	4.18×10^{-5}	0.0096	0.0582
DDTs	厂区	0.0172	0.1281	0.0052	0.0069	1.30×10^{-5}	9.70×10^{-5}	0.0224	0.1351
	厂区周边	0.0019	0.0145	0.0006	0.0008	1.47×10^{-6}	1.10×10^{-5}	0.0025	0.0153
	200 m	0.0033	0.0247	0.0010	0.0013	2.51×10^{-6}	1.87×10^{-5}	0.0043	0.0260
	500 m	0.0005	0.0035	0.0001	0.0002	3.52×10^{-7}	2.62×10^{-6}	0.0006	0.0036
	1000 m	0.0008	0.0062	0.0002	0.0003	6.28×10^{-7}	4.68×10^{-6}	0.0011	0.0065
	1500 m	0.0088	0.0656	0.0026	0.0035	6.67×10^{-6}	4.97×10^{-5}	0.0115	0.0692
	2000 m	0.0006	0.0046	0.0002	0.0002	4.64×10^{-7}	3.46×10^{-6}	0.0008	0.0048

表3 致癌风险计算结果(以95%置信上限值计算)

Table 3 Carcinogenic risks of the HCHs and DDTs at in the soils from inside manufacturing site and surrounding area (calculated by 95% upper confidence limit)

污染物	区域	经口摄入		皮肤接触		呼吸摄入		综合风险	
		成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
HCHs	厂区	2.05×10^{-5}	1.52×10^{-4}	2.15×10^{-5}	2.88×10^{-5}	2.04×10^{-10}	1.52×10^{-9}	4.19×10^{-5}	1.81×10^{-4}
	厂区周边	1.14×10^{-5}	8.51×10^{-5}	3.52×10^{-6}	4.72×10^{-6}	3.55×10^{-10}	2.65×10^{-9}	1.49×10^{-5}	8.98×10^{-5}
	200 m	1.35×10^{-5}	1.00×10^{-4}	4.40×10^{-6}	5.90×10^{-6}	2.88×10^{-11}	2.15×10^{-10}	1.79×10^{-5}	1.06×10^{-4}
	500 m	3.20×10^{-5}	2.39×10^{-4}	1.01×10^{-5}	1.35×10^{-5}	1.49×10^{-10}	1.11×10^{-9}	4.21×10^{-5}	2.52×10^{-4}
	1000 m	1.16×10^{-5}	8.63×10^{-5}	3.57×10^{-6}	4.66×10^{-6}	6.37×10^{-11}	4.75×10^{-10}	1.52×10^{-5}	9.10×10^{-5}
	1500 m	2.73×10^{-6}	2.03×10^{-5}	8.75×10^{-7}	1.17×10^{-6}	3.49×10^{-11}	2.60×10^{-10}	3.60×10^{-6}	2.15×10^{-5}
	2000 m	4.50×10^{-6}	3.35×10^{-5}	1.42×10^{-6}	1.91×10^{-6}	4.77×10^{-11}	3.55×10^{-10}	5.92×10^{-6}	3.54×10^{-5}
DDTs	厂区	2.92×10^{-6}	2.18×10^{-5}	1.25×10^{-6}	1.68×10^{-6}	-	-	4.17×10^{-6}	2.35×10^{-5}
	厂区周边	3.30×10^{-7}	2.46×10^{-6}	1.42×10^{-7}	1.90×10^{-7}	-	-	4.72×10^{-7}	2.65×10^{-6}
	200 m	5.63×10^{-7}	4.20×10^{-6}	2.42×10^{-7}	3.24×10^{-7}	-	-	8.05×10^{-7}	4.52×10^{-6}
	500 m	7.89×10^{-8}	5.88×10^{-7}	3.38×10^{-8}	4.54×10^{-8}	-	-	1.13×10^{-7}	6.34×10^{-7}
	1000 m	1.41×10^{-7}	1.05×10^{-6}	6.04×10^{-8}	8.11×10^{-8}	-	-	2.01×10^{-7}	1.13×10^{-6}
	1500 m	1.50×10^{-6}	1.12×10^{-5}	6.42×10^{-7}	8.61×10^{-7}	-	-	2.14×10^{-6}	1.20×10^{-5}
	2000 m	1.04×10^{-7}	7.76×10^{-7}	4.46×10^{-8}	5.99×10^{-8}	-	-	1.49×10^{-7}	8.36×10^{-7}

注:“-”表示缺乏呼吸摄入计算的相关参数,没有计算该致癌风险值。

入方式直接影响着风险暴露水平。本研究中,对于成人和儿童的致癌和非致癌风险的计算均没有考虑食用场地上生长的植物以及场地周边动物性食品的风险,因此计算值可能要较实际的人体健康暴露风险小得多。另一方面,污染暴露风险还与消费者的生活方式、消费习惯以及职业密切相关,对于一些敏感人群的暴露风险可能要大得多。

5 有机氯农药的空间迁移

5.1 有机氯农药的总体迁移特征

以场地下风向 200 m、500 m、1000 m、1500 m、2000 m 距离的土壤污染为例,分析了农药厂 HCHs 和 DDTs 在场地周边环境中的迁移特征(图 3)。200 m 处污染选取了周边土壤中 17[#]、20[#]和 21[#] 的污染数据。该三点距离场地内废弃容器堆放地的平均距离为 200 m。200 m、500 m、1000 m、1500 m、2000 m 处土壤中 HCHs 平均质量分数分别为 928.91 ng/g、1772.69 ng/g、322.19 ng/g、69.06 ng/g、119.51 ng/g, DDTs 平均质量分数分别为 217.92 ng/g、38.37 ng/g、92.05 ng/g、213.88 ng/g、23.09 ng/g。分析结果表明,随着距离场地远近程度的不同,土壤中 HCHs 和 DDTs 质量分数(y)均随距离(x)大小呈幂函数下降,且分别满足幂指方程 $y = 3024.1x^{-1.7408}$ 和幂指方程 $y = 1369.5x^{-2.0456}$,模拟方程均达显著性水平。

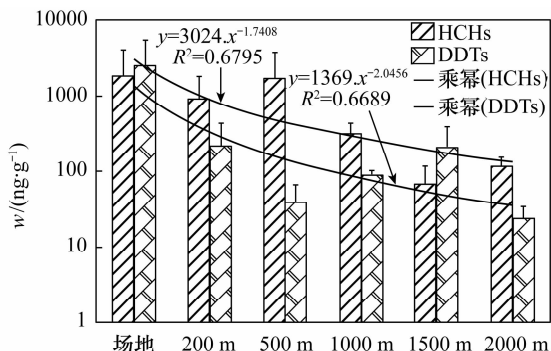


图3 场地及周边土壤中 HCHs 和 DDTs 质量分数的变化
Fig.3 Spatial distribution of HCHs and DDTs in the soils from inside manufacturing site and surrounding area

5.2 有机氯农药各组分的迁移特征

分析了不同距离土壤中有有机氯农药的组成。200 m、500 m、1000 m、1500 m、2000 m 的土壤中,不同 HCHs 异构体质量分数的百分比平均为: α -HCH 占 19.63%, β -HCH 占 69.72%, γ -HCH 占

2.31%, δ -HCH 占 8.34%。各异构体质量分数随距离增加而总体减小,但所占百分比变化趋势不明显。尽管 β -HCH 的辛醇/空气分配系数 (K_{OA}) 较 α -HCH 和 γ -HCH 大一个数量级,但并未发现 β -HCH 随着距离的增加百分质量分数呈降低的趋势,这可能与 HCHs 迁移的过程中受到微生物降解、光降解等诸多因素的影响有关。DDTs 异构体在 200 m、500 m、1000 m、1500 m、2000 m 的质量分数百分比平均为 $w_{p,p'-DDT}$ (59.36%) > $w_{p,p'-DDE}$ (27.25%) > $w_{p,p'-DDD}$ (7.26%) > $w_{o,p'-DDT}$ (4.04%) > $w_{o,p'-DDD}$ (1.66%) > $w_{o,p'-DDE}$ (0.42%), DDTs 各异构体质量分数随距离增加而总体减小,但不同 DDTs 组分的比率也可能因其降解受诸多因素的影响而未表现出明显的变化趋势。

5.3 不同距离有机氯农药的人体健康风险

随着距离的变化,HCHs 和 DDTs 污染的致癌风险和非致癌风险也发生变化。由表 2 可见,对于成人和儿童,HCHs 和 DDTs 污染的非致癌风险值均随距离增加呈减小的趋势。整体上,场地以外土壤有机氯农药污染的非致癌风险值均为人体可接受范围。对于 HCHs 污染的致癌风险,也表现出随着距离的增加而减小的趋势,但值得注意的是,无论对于成人还是儿童,2000 m 范围以内土壤 HCHs 污染的致癌风险均超出人体可接受范围(根据 1.0×10^{-6} 人体可接受致癌风险值)。对于土壤 DDTs 污染的致癌风险,虽总体上随距离的增加而减小,但 1500 m 处儿童综合致癌风险值仍超出了可接受的范围。

6 结语

本文研究了某一废弃农药场地内及场地周边土壤中有机氯农药的污染特征,分析了污染物的迁移特征及其人体的健康风险。结果表明,研究的有机氯农药生产企业场地内土壤中 HCHs 平均污染水平虽低于国内其他一些场地,但仍远高于一般农业土壤;场地内 DDTs 污染水平与国内部分生产场地相当,属于重污染水平。该废弃生产场地内 HCHs 和 DDTs 污染对成人和儿童均存在较大的健康风险。对于场地周边 400 m 范围内的土壤,HCHs 和 DDTs 质量分数虽整体上低于场地内,但污染的总致癌风险均超过了儿童可接受的限值,甚至 2000 m 范围以内土壤 HCHs 污染的致癌风险也超出人体可接受范围。同时,研究也表明场地周边土壤中有有机氯农药残留量随着距离的增加而减小,生产场地一定范围以外的污染风险可能较小。因此,对于有机氯农药

生产场地,不仅需要高度关注场地内的污染风险,还必须关注其周边一定范围内环境中的污染风险。

由于受研究条件的限制,本文对周边环境污染的研究样品采集有限。以后的研究中,需要进一步对污染场地四周较大距离内土壤开展充分研究,还需进一步关注场地周边动植物体以及人体内有机氯农药污染风险的研究,充分了解污染场地农药残留对周边环境的影响。

7 参考文献

- [1] 朱晓华,杨永亮,路国慧,吴学丽,何俊,罗松光. 广州市珠海区有机氯农药污染状况及其土-气交换[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 91-96.
- [2] 何俊,杨永亮,潘静,路国慧,吴学丽,朱晓华,武振艳. 广州市公园表层土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 401-406.
- [3] 万奎元,杨永亮,薛源,武振艳,朱晓华,吴学丽,王晓春,罗松光. 长白山表层土壤中有机氯农药和多氯联苯醚的海拔高度分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 150-154.
- [4] Xu D D, Zhong W K, Deng L L, Chai Z F, Mao X Y. Regional distribution of organochlorinated pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(6): 743-752.
- [5] 荣素英,王茜,李君. 唐山地区人体内有机氯农药蓄积水平调查[J]. 现代预防医学, 2012, 39(10): 2420-2430.
- [6] 华小梅,单正军. 我国农药的生产,使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2): 33-45.
- [7] 余刚,牛军峰,黄俊. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京:科学出版社, 2005.
- [8] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105(1): 143-150.
- [9] Li J, Zhang G, Qi S H, Li X D, Peng X Z. 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(1): 215-224.
- [10] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, Zeng E Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2): 618-624.
- [11] 赵沁娜. 城市土地置换过程中土壤污染研究进展评述[J]. 土壤, 2009, 41(3): 350-355.
- [12] 李常亮,刘文彬,汪莉,巴特,高丽荣,张利飞,郑明辉. 典型污染场地六六六残留特征分析[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 809-813.
- [13] 马运,黄启飞,王琪,杨子良. 六六六在典型污染场地中空间分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1562-1566.
- [14] 易爱华. DDT在污染场地中的迁移分布规律研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2007.
- [15] 余世清,唐伟,卢滨. 某农药厂废弃场地六六六和滴滴涕污染分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2645-2653.
- [16] 姜林,王岩,王军玲,韩玉花. 场地环境评价导则[R]. 北京:北京市环境保护局,北京市环境保护科学研究院, 2007.
- [17] US EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part A [R]. EPA/540/1289/002, 1989.
- [18] 刘敏,马运. 典型污染场地中滴滴涕浓度空间变异性研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(11): 12-17.
- [19] Zhang L F, Dong L, Shi S X, Zhou L, Zhang T, Huang Y. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 628-633.
- [20] Wang X J, Piao X Y, Chen J, Hu J D, Xu F L, Tao S. Organochlorine pesticides in soil profiles from Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(9): 1514-1520.
- [21] Chen L G, Ran Y, Xing B S, Mai B X, He J H, Wei X G, Fu J M, Sheng G Y. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 879-890.
- [22] 陈瑶. 湖南省农田土壤中HCH和DDT残留状况研究[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 44-47.
- [23] 张凌云,谢振伟,任朝辉. 南充农村土壤中有机氯农药残留现状分析[J]. 四川环境, 2012, 31(6): 9-12.
- [24] 赵柄梓,张佳宝,朱安宁,夏敏,卢信,蒋其鳌. 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.
- [25] Zhu Y F, Liu F, Xi Z Q, Cheng H X, Xu X B. Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 770-778.
- [26] 史冰洁,李小娜,帅琴,庞绪贵,代杰瑞,胡圣虹. 山东烟台地区苹果果园土壤中DDTs和HCHs残留分布特征与来源分析[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 318-324.

- [27] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of linden and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(24): 4373 - 4378.
- [28] 阳文锐,王如松,李锋. 废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评估[J]. *生态学报*, 2008, 28(11): 5454 - 5460.
- [29] Yang R Q, LV A H, Shi J B, Jiang G B. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 347 - 354.
- [30] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, Bidleman T F, Parkhurst W J. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils [J]. *Pollution*, 1999, 106(3): 323 - 332.
- [31] 马子龙,毛潇萱,丁中原,高宏,黄韬,田慧,郭强. 新疆哈密地区有机氯农药大气、土壤残留特征、气-土交换及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 1120 - 1128.
- [32] Lichtenstein E P. Absorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils into various crops [J]. *Journal of Agriculture Food and Chemistry*, 1958, 7(6): 430 - 433.
- [33] Zohair A, Salim A B, Soyibo A A, Beck A J. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(4): 541 - 553.
- [34] Chen S H, Xu F L, Dawson R, Jiao X C, Tao S. Adsorption and absorption of dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT) and metabolites (DDD and DDE) by rice roots [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1): 256 - 261.
- [35] Rafat A, Nida M S, Hussein E. Occurrence of organochlorine pesticide residues in eggs, chicken and meat in Jordan [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(6): 667 - 671.
- [36] Leyla K, Ihsan A, Abdurrahman A. Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya, Turkey [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7): 885 - 889.
- [37] Kampire E, Kiremier B T, Nyanzi S A, Kishimba M. Organochlorine pesticide in fresh and pasteurized cow's milk from Kampala markets [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(7): 923 - 927.

Distribution and Diffusion of Organochlorine Pesticides in Soils from an Abandoned Manufacturing Site

QU Dan^{1,2}, JIANG Shi-zhong¹, TANG Zhen-wu^{2*}, HE Jie³, CHENG Jia-li⁴

(1. College of Geography and Resources Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China;
2. Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;
3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;
4. Institute of Nutrition and Food Hygiene, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

Abstract: In past decades, large amounts of organochlorine pesticides (OCPs) were produced and used in China. These abandoned OCPs manufacturer sites have become high-risk areas. Previous studies have investigated the contamination status of OCPs in these sites. However, most of the available data focused only on the inside of the factory and few studies consider the pollutions and risks of OCPs in the surrounding area. Levels and distributions of hexachlorocyclohexanes (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) and DDT metabolites were investigated in surface soils from an abandoned manufacturing site, in Chongqing, southwest China, in order to better understand the contamination status and environmental impact on the surrounding area. In this study, the potential human health risks were also assessed from within the factory and from the surrounding area. Concentrations of Σ HCHs ranged from 3.89 to 13385.78 ng/g in surface soils from inside the factory, which were generally lower than those reported in other contaminated sites. Levels of Σ DDTs ranged from 22.74 ng/g to 11186.10 ng/g in surface soils, which were consistent with previous observations in contaminated sites located in Zhangjiakou and Yangzhou city, but lower than those in Xingtai, Taiyuan and Qingdao city. The results of health risk assessment showed that the carcinogenic risk of OCP contaminants exceeded the acceptable risk in soils from inside the factory, which contributed to the heavily-polluted area. Within 400 meters from the manufacturing facility, the levels of OCPs in soils were also high although they were lower than those inside the factory. To children, the carcinogenic risk of HCHs and DDTs in surface soils is still higher than the standard recommended by some research institutions. With the distance increasing to the site, levels of HCHs and DDTs decreased with the trend of the power function, which indicated that the pollution of OCPs only occurred in a certain region outside the factory. Therefore, the OCP pollutions and risks should be considered from not only inside contaminated sites but also certain regions outside sites.

Key words: abandoned manufacturing sites; soils; organochlorine pesticides; human health risk; diffusion