

六六六在典型污染场地中空间分布研究

马 运^{1,2}, 黄启飞¹, 王 琪¹, 杨子良¹

(1.中国环境科学研究院 固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012; 2.西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要:在受某六六六(HCH)生产企业污染的场地上采集土壤样品,分析和研究了土壤中六六六的污染水平和污染分布趋势。结果表明,六六六的浓度范围是 $0.34\sim 2\,287.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,六六六污染主要集中在-1 m 土层,平均浓度高达 $467.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在-3 m 和-5 m 土层中污染中心位置与-1 m 层土壤保持一致。通过 Kriging 法插值画出-1、-3、-5 m 土层等值线图,可清晰地看出六六六的分布趋势。六六六浓度随土壤深度增加迅速降低。然而,在-5 m 土层由于土壤类型为淤泥质粘土,六六六浓度相对于-3 m 土壤反而升高,该层的平均浓度为 $89.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。纵观整个污染场地六六六的污染分布情况,在地下水作用下污染物浓度向东南方向扩散,且六六六在垂直方向的迁移和残留浓度与土壤有机质含量有一定的相关性。

关键词:六六六;污染场地;土壤;空间分布

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1562-05

Spatial Distribution of HCH in A Typical Contaminated Site

MA Yun^{1,2}, HUANG Qi-fei¹, WANG Qi¹, YANG Zi-liang¹

(1. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;
2. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, 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 results showed that, the concentration range of HCH was $0.34\sim 2\,287.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the contamination of HCH main in -1 m depth of soil, and the average concentration in -1 m depth of soil sample was $467.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. In -3 m and -5 m depth the location of contaminated center keep uniform with -1 m depth of soil. The distribution of HCH in -1, -3 and -5 m depth of soil was calculated by Kriging model. HCH concentration decreased with the increase of depth in soil, especially from -1 m to -3 m depth. However, because -5 m depth of soil was silt clay, the average concentration was $89.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Taking a wide view of the HCH contaminated distribution, HCH concentration diffused to southeast by groundwater. The migration and residual concentration of HCH in vertical direction in this contaminated site had relationship with organic matter content.

Keywords: HCH; contaminated site; soil; spatial distribution

六六六,又名六氯环己烷(HCH),1825 年首先由 Michael Faladay 合成,1942 年发现其杀虫功效^[1]。在商品六六六中,包含有大约 55%~80% α -HCH、5%~14% β -HCH、12%~14% γ -HCH、2%~10% δ -HCH 和其他少量的有机氯化合物,而且不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率不同^[2]。六六六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。中国曾是生产和使用六六六的大国,自 20 世纪 60 年

代初开始生产有机氯农药到 1983 年停止生产,产量呈逐年持续增长趋势:20 世纪 60 年代六六六产量为 68 310 t,70 年代为 171 672 t,80 年代为 241 613 t^[3]。

污染场地(contaminated site)是潜在的污染源,一旦发生污染事故,往往会造成严重的社会经济影响。美国 Love 运河污染事件,是一起典型的污染场地引起的公害事件,致使大量人群的生命健康受到损害,并引起巨大经济损失,促进了 USEPA 推行超级基金法案。随着我国经济的快速发展与经济结构的调整,污染场地的问题显得越来越突出。

国内外一些学者针对停产的六六六生产车间旧址及其周边区域场地土壤中六六六的残留量做了大量研究^[4-5]。我国存在多家历史上生产六六六的企业及

收稿日期:2008-12-24

基金项目:国家科技支撑计划(2007BAC16B03, 2006BAC02A19)

作者简介:马 运(1983—),男,硕士研究生,主要从事固体废物污染控制技术方面的研究。E-mail:mayunswu@163.com

通讯作者:黄启飞 E-mail:huangqf@craes.org.cn

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。

本文以停产的六六六生产企业污染场地为研究对象,对场地周边不同深度的土壤样品进行采样分析,探索六六六在土壤中的空间分布趋势,以期为污染场地的环境治理与修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据现场情况,本研究选择1块典型的六六六污染场地,该厂生产六六六有20多年之久。综合风向、厂房分布、道路、地下水等因素,采用网格布点法^[9]在生产车间周围共布设18个采样点如图1所示。

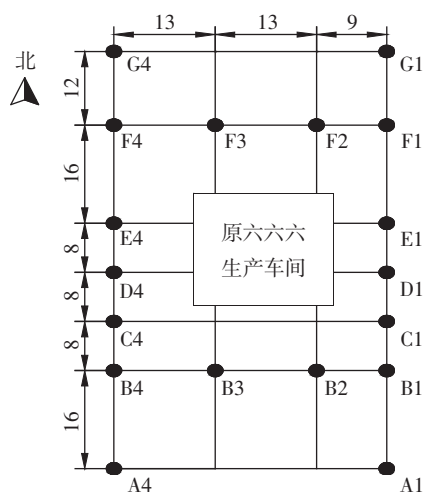


图1 企业厂区采样点布置图(单位:m)

Figure 1 Sample distribution in chemical plant (Unit:m)

表层土样采集方法:表土样品采集时先去除0~10 cm混凝土,采集10~20 cm土样。深层土壤样品的采集方法:采用XY-1型履带式钻机,回转钻进,每隔1 m采集1个样品,取样最大深度为5 m。土样采用敞口式薄壁取土器静压法采取。采出的土样为圆柱状,直径10 cm,高10 cm,重约1 kg。每个钻孔在开钻之前清洗钻头、钻杆和工具,以避免不同采样点之间样品的相互污染。土样采取后及时采用铝皮圆筒封装、标识、胶袋密封、装箱保存。将采集的土样风干去掉石块等杂物,研碎过60 m筛,充分混匀,取500 g装入样品瓶,保存以备用。

1.2 仪器和试剂

HP6890GC仪,配ECD检测器;LX3-64-01高速离心机;ZFQ-85A真空旋转蒸发器;SA-31振荡器;

275HTAE超声提取仪。

正己烷、丙酮均为分析纯,正己烷加入少量NaOH重蒸,丙酮加入少量高锰酸钾回流到紫色不退,然后进行重蒸。无水硫酸钠在300℃下烘烤4 h,放入干燥器中备用。弗罗里硅土,60~100目,650℃灼烧1~3 h,贮放在干燥器中,使用前在130℃下活化数小时,加入3%的蒸馏水脱活,贮于干燥器中,于室温下保存,仅供2 d内使用,2 d后需要重新活化。硅胶,80~120目,活化温度不超过150℃,在110℃活化4 h。 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH混合标准工作溶液由国家标准物质研究中心提供,浓度为0.10 g·L⁻¹,纯度为99%。

1.3 分析方法

样品提取:准确称取经风干、研细、过60目筛土壤样品10 g,置于250 mL具塞三角瓶中,加入丙酮/正己烷(1:1)(V/V)溶剂25 mL在振荡器上振荡10 min,超声波提取20 min,将浸泡液转移到离心管中,以每次5 mL的正己烷洗涤残渣,洗涤3次,将洗涤液合并于离心管中,离心20 min,然后经过滤,将滤液转入到梨形瓶中,滤渣用15 mL正己烷分3次洗涤,合并滤液,在40℃水浴中,用旋转蒸发器浓缩至2 mL待净化。

样品净化:在内径为1.5 cm、长30 cm的具塞并用脱脂棉塞住底部的玻璃柱中,自下而上依次填充1 cm厚的无水硫酸钠,9 g弗罗里硅土,1 g硅胶和1 cm厚的无水硫酸钠。先以30 mL正己烷预淋层析柱,弃去淋洗液,当液面接近无水硫酸钠时,将待净化的浓缩液移入柱内,此时开始收集淋洗液,以每次3 mL正己烷洗样液浓缩瓶,洗涤2次,一并转入色谱柱,当浓缩液几乎全部进入净化柱时,加入少量(1~2 mL)15%丙酮/正己烷(V/V)混合液淋洗,最后加50 mL的15%丙酮/正己烷(V/V)淋洗。收集洗脱液于梨形瓶中,于40℃水浴旋转浓缩,最后以氮吹浓缩并定容至1 mL供色谱分析。

色谱条件:六六六分析采用配有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 μ L,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℃,运行5 min。

1.4 质量控制

取六六六标样贮备液,制备一系列浓度的待测液进行测定。分别以标样峰面积对浓度作线性拟合,线

性方程的相关系数均高于 0.99。在空白土样中分别添加 0.05 mg·kg⁻¹ 的 HCB 标准土样,测定方法的加标回收率。采用外标法峰面积进行定量,定量方法采用校正曲线法。方法的检出线和回收率见表 1 所示。

表 1 方法的检出限与回收率
Table 1 HCH detection limits and recoveries ratio

污染物	方法检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%
α -HCH	0.05	80
β -HCH	0.03	91
γ -HCH	0.03	90
δ -HCH	0.02	86

2 结果与讨论

2.1 HCH 浓度描述性统计

表 2 为本研究所采的 4 层土壤样品中污染物浓度描述性统计分析,从中可以看出,表层土壤污染物平均浓度仍达到 5.04 mg·kg⁻¹,-1 m 处土壤污染物平均浓度 467.75 mg·kg⁻¹ 远高于表层土,由于该企业 1983 年停产时做了简单清理,即在地表层覆盖了 20 cm 的客土,因此-1 m 土壤能真实地反映场地的污染情况。-3 m 和-5 m 处土层污染物浓度较-1 m 处均有明显降低,但仍高于国家土壤环境质量三级标准 1 mg·kg⁻¹,可见在农药生产企业污染场地,深层土壤污染仍然相当严重。

描述性统计分析只能说明土壤样点六六六的含量特征,但是不能完全反映整个研究范围内的区域特征,也就是说不能反映土壤六六六含量的空间结构性和随机性。因此,需要用地统计学的方法来弥补这一缺陷。Kriging 法^[7]是一种地统计学内插方法,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,模拟出六六六浓度在土壤中的变化趋势^[8]。各土

层采样点六六六浓度原始数据并不符合正态分布规律,不满足运用地统计学分析作图的要求,但采用 SPSS13.0 经过对数转化后的六六六浓度通过了柯尔莫哥洛夫-斯密诺夫检验(K-S 检验),表明数据已经服从正态分布。由于表层土壤已被清理,采用 Kriging 插值法分别对-1 m、-3 m、-5 m 土层土样进行插值分析,运用 Surfer 8.0 作六六六浓度空间分布的等值线图,结果见图 2~图 4。

2.2 六六六浓度水平空间分布

从图 2 六六六呈现以生产车间为中心,向东、西两侧扩散的趋势,随着离生产车间距离的增大,六六六浓度逐渐降低。如图所示生产车间东侧采样点 C1(35,24)和西侧 D4(0,32)原为厂房大门所在区域,在该区域装卸六六六的过程中由于六六六的散落导致该范围出现较高的浓度。

从图 3 可知,-3 m 土层六六六污染中心位置与表土层对应。原因可能是在该生产车间周围场地没有

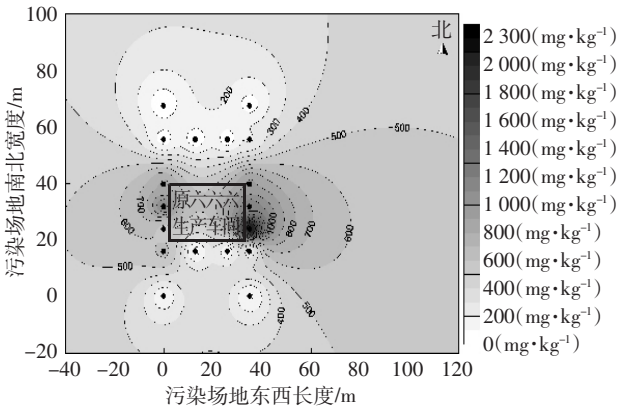


图 2 某污染场地农药厂地下-1 m 处土样 HCH 浓度分布
Figure 2 Σ HCHs concentration distribution in -1 m depth of soil on pesticide plant

表 2 污染场地土壤六六六含量统计性描述
Table 2 Descriptive statistics of soil Σ HCHs concentration on pesticide plant

土层深度/m	数据处理	样本数	标准差	最大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	偏度	峰度	K-S P
表土	原始数据	18	5.44	23.4	0.34	5.04	3.85	14.6	0.01
	对数转化	18	0.44	1.37	-0.11	0.51	-0.52	-0.50	0.58
-1 m 处	原始数据	18	611.7	2 287.6	19.2	467.8	3.86	14.5	0.00
	对数转化	18	0.67	3.36	1.28	2.25	0.01	-0.77	0.72
-3 m 处	原始数据	18	33.9	129.3	9.16	40.5	5.13	26.9	0.00
	对数转化	18	0.34	2.11	0.96	1.48	0.19	-0.53	0.65
-5 m 处	原始数据	18	67.2	232.2	14.8	68.3	3.85	14.6	0.01
	对数转化	18	0.38	2.37	1.17	1.67	-0.52	-0.50	0.58

注:土层深度以表土层为基准,表土层以下的为负值。

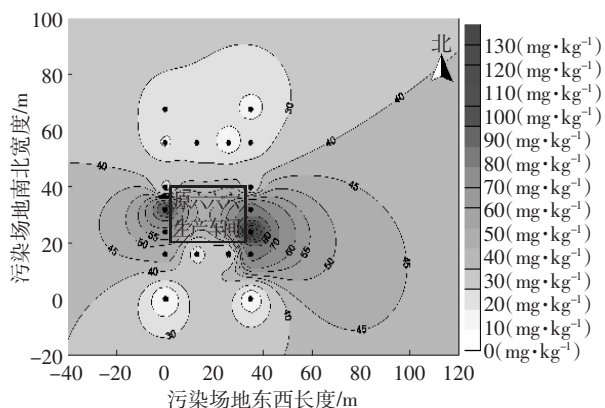


图 3 某污染场地农药厂地下 -3 m 处土样 HCH 浓度分布

Figure 3 Σ HCHs concentration distribution in -3 m depth of soil on pesticide plant

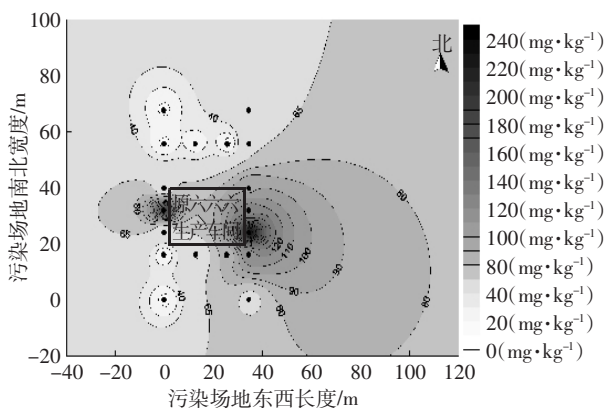


图 4 某污染场地农药厂地下 -5 m 处土样 HCH 浓度分布

Figure 4 Σ HCHs concentration distribution in -5 m depth of soil on pesticide plant

硬化,厂房、设备简陋,地表无任何防护措施,污染物容易渗入土壤随水的淋溶作用进行竖直迁移,所以造成-3 m 土层六六六浓度仍然很高。污染中心及污染趋势与表土层相对应。说明深层土壤的污染程度与表土层中六六六的竖直迁移密切相关。

如图 4 所示,-5 m 土层污染物浓度较之-3 m 土层有明显的升高,污染中心位置与-1、-3 m 层相对应,车间西侧污染物扩散范围明显减小,车间东侧污染范围整体上呈现向东南偏移的趋势。由于该层上层土壤含有地下水,在地下水的作用下污染场地中地势相对较低的东南部成为污染物迁移的汇集区。原因主要是该层土壤质地属于淤泥质粘土,有机质含量较高,有利于土壤对有机氯农药的吸附。

2.3 六六六总浓度的垂直空间分布

为了进一步研究六六六在污染场地中竖直方向浓度变化的情况,本研究选取 B1、C1、D1、E1、F1 共 5 个采样点,对表土、-1、-2、-3、-4、-5 m 共 6 层土壤样

品进行分析。结果如图 5 所示。

目前国内外学者对于 POPs 在土壤剖面的污染状况的研究最深采样深度为 1.8 m,赵柄梓等^[9]研究 1 m 深农田土壤,Zhu 等^[10]研究 1.8 m 深农田土壤,认为六六六浓度已经降到安全水平。本研究针对生产企业的污染场地,由于存在极高浓度的污染物从渗漏点向深层土壤的竖直迁移,深层土壤的污染物浓度也相当高。

如图 6 所示,各典型采样点六六六浓度随土壤深度的增加在-1~-3 m 范围内迅速降低。-3~-4~-5 m 的 3 层呈现先增高后降低的趋势,但-5 m 土层六六六平均浓度 $68.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,仍高于-3 m 层的 $40.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其原因主要是-4、-5 m 土壤类型为淤泥质粘土,粒径和孔隙度较小,有机质含量平均值也高于-3 m 土层,造成-4 m 土层对六六六有较强吸附。徐瑞薇等^[11]研究 MET(多效唑)在土壤中淋溶时也发现:在土柱中淋溶快慢和持留主要与土壤中沙粒含量和有机质含量有关,在沙粒含量低、有机质含量高的

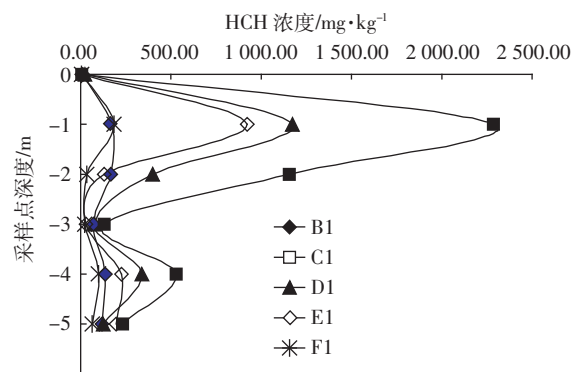


图 5 六六六剖面浓度分布图

Figure 5 HCH concentration distribution in vertical section

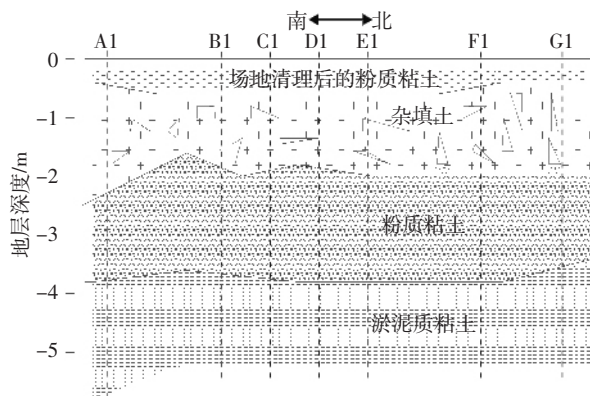


图 6 工程地质剖面图

Figure 6 Sampled point geological section graph vertical section on pesticide plant

土壤中淋溶慢,反之则快。胡泉等的研究也得出了相似的结论^[12]。

2.4 土壤理化性质对六六六残留的影响

土壤某些理化性质如 pH 值、黏粒含量、总有机碳(TOC)含量等都可能对土壤中残留的污染物产生影响^[13]。本研究所测土壤样品 pH 值在 7.6~9.1,六六六(对数变换后)和 pH 值(Box-Cox 指数变换后)两者之间无显著性相关关系($r=-0.043$, $P=0.671$)。实测的黏粒含量和总有机碳(TOC)含量分别为 15.8%~43.9%和 0.38%~9.65%。黏粒含量(角变换后)与六六六(对数变换后)两者间的相关性也不显著($r=0.178$, $P=0.059>0.05$),但六六六与 TOC(角变换后)的相关性却相当好($r=0.693$, $P<0.0001$)。有机污染物与 TOC 的这种关系在其他研究中也类似报道^[14-15]。

3 结论

(1)企业多年的生产造成厂区内及周围土壤中六六六污染严重,残留浓度最高达到 $2\,287.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,六六六污染主要集中在 -1 m 层。

(2)通过 Kriging 法插值,利用 surfer 软件所画 -1、-3 和 -5 m 土层中六六六的等值线图,清晰地看出 HCH 分布状况,深层土壤中污染物呈现向东南方向水平迁移的趋势。

(3)本污染场地缺乏防渗漏措施,六六六随水的淋溶作用存在明显的竖直迁移,导致深层土壤污染严重,各土层污染中心位置均保持一致,-5 m 深土样中浓度最高达 $232.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(4)六六六在土壤中的残留量与土壤类型和理化性质密切相关,该污染场地中土壤有机质含量对六六六残留浓度的变化有很大的影响。

由于 POPs 的危害性以及土壤污染的滞后性、隐蔽性、不可逆转性等特点,POPs 造成的污染场地的问題必须引起足够的重视。在全球共同行动控制削减 POPs 的同时,我国也应该及时采取有效的措施解决 POPs 引起的环境问题,保护人民群众的身体健康。

参考文献:

- [1] Smith A G. Handbook of pesticide Toxicology[M]. San Diego C A, Academic Press. 1991:731-915.
- [2] 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.
GAO Fan, JIA Jian-ye, WANG Hao, et al. Characteristics of HCH residue in a gricultural soil of Guangzhou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(11):11-14.
- [3] 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,1996,4:33-35.

- HUA Xiao-mei, SHAN Zheng-jun. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China[J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4:33-35.
- [4] Concha-Grana 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.
 - [5] 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.
 - [6] 李国刚,李红莉.持久性有机污染物在中国的环境监测现状[J].中国环境监测,2004,20(4):53-60.
LI Guo-gang, LI Hong-li. The present status of persistent organic pollutants (POPs) environmental monitoring in China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2004, 20(4):53-60.
 - [7] Gringarten E, Deutsch C V. Teacher's aide: variogram interpretation and modeling[J]. *Mathematical Geology*, 2001, 33(4):507-534.
 - [8] 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
ZHANG Cheng-cai, QIN Kun, LU Yan, et al. GIS spatial analysis theory and methods[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2004:66-68.
 - [9] 赵柄梓,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.
ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao, ZHU An-ning, et al. Residues of HCH and DDT in typical agricultural soils of Huang-huai-hai plain, China II. Spatial variability and vertical distribution of HCH and DDT[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6):916-922.
 - [10] Zhu Y F, Liu F, Xi Zh Q, et al. Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:770-778.
 - [11] 徐瑞薇,胡钦红,靳 伟,等.多效唑在土壤中降解、吸附和淋溶作用[J].环境化学,1994,13(1):53-39.
XU Rui-wei, HU Qin-hong JIN Wei, et al. Study on degradation, adsorption and leaching of paclobutrazol in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1994, 13(1):53-39.
 - [12] 胡 泉,樊耀波,王敏健.影响有机污染物在土壤中的迁移转化行为的因素[J].环境科学进展,1999,7(5):14-22.
HU Xiao, FAN Yao-bo, WANG Min-jian. Factors affecting behavior and fate of organic pollutants in soil[J]. *Techniques and Equipment for Enviro Poll Cont*, 1999, 7(5):14-22.
 - [13] Fellenberg G. The chemistry of pollution[M]. England: Wier, A. Trans: John Wiley and Sons, 2000:101-111.
 - [14] Alawi M, Khalili F, Da'as K. Interaction behavior of organochlorine pesticides with dissolved Jordanian humic acid[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1995, 28:513-518.
 - [15] Park J W, Dec J, Kim J E, et al. Dehalogenation of xenobiotics as a consequence of binding to humic materials[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2000, 38:405-410.