

我国西南地区森林土壤中有机氯农药和多氯联苯残留的初步研究

谭伟^{1,2}, 郑芊³, 邴海健⁴, 李军⁵, 林田^{1,*}

(1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2.中国科学院大学 北京 100049;
3.华南农业大学 资源环境学院环境科学与工程系, 广州 510642; 4.中国科学院水利部 成都山地灾害与环境研究所,
成都 610041; 5.中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:对西南地区森林土壤中有机氯农药和多氯联苯的分布和剖面进行了区域尺度分析。相比较发达国家和地区,我国西南地区森林土壤中有机氯农药含量水平较高,多氯联苯则相对较低。这与我国此类持久性有机污染物历史使用情况吻合。多氯联苯和有机氯农药在腐殖质层的含量一般高于表层土壤中,说明淋溶作用导致污染物向下移动。DDTs和HCHs是土壤样品中有机氯农药的主要成分,说明我国历史上长期施用农药对森林土壤农药的组成有显著影响。环境参数(包括TOC、降雨量和海拔高度)对大多数有机氯农药的区域空间分布的作用并不显著,周边污染源是控制有机氯农药在腐殖质层土壤中分布的关键因素;尤其是DDTs比值分析结果显示仍有新鲜的工业滴滴涕输入。多氯联苯在腐殖质层中的含量明显要高于其在表层土壤中的含量,多氯联苯在土壤中的空间分布和土层中的垂直分布主要受土壤TOC含量的控制。以大气干湿沉降来源贡献为主的多氯联苯与土壤中的有机质有效结合会降低它们的再挥发过程,表明西南地区山地森林对多氯联苯具有一定森林过滤效应。

关键词:多氯联苯;有机氯农药;森林土壤;西南地区

中图分类号:S714.5 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2020)01-0129-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.011

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是上个世纪80年代以来在国际上受到广泛关注的一类对生态环境和人体健康具有潜在危害的环境有机污染物。POPs存在以下显著特点:具有毒性(致癌、致畸、致突变性)、难以降解、可产生生物蓄积和随食物链的放大效应,能通过大气进行长距离迁移,并沉积在远离其排放地点的地区,随后在生态系统中蓄积。典型的传统POPs,有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs),在全球范围内已停止生产和使用,但仍然能够在大气、水、土壤、沉积物和生物体等环境介质中检出^[1-2]。

一直以来,森林环境本身是POPs的一个“汇”或全球性储库,尤其是高山地形下的森林植物以及森林土壤是大气POPs的重要沉降区^[3]。然而,目前对POPs在森林生态系统中的生物地球化学的相关研究总体上尚十分薄弱,有关于森林土壤的研究

工作多局限在寒带森林,对中低纬度地区的森林土壤的研究较少^[4]。尤其是,随着传统POPs在我国排放的削减乃至禁用,POPs逐渐从一次污染源转为从其环境储存介质中的二次释放源。这一重要区域的POPs地球化学认知水平与其重要性相比相去甚远。

森林生态系统中传统POPs的归趋和源-汇转换,以及其潜在的二次释放源是全球环境研究的热点科学问题之一。我国西南地区具有开展相关研究的区域特色与优势。本论文针对我国西南地区森林土壤中有机氯农药和多氯联苯的研究结果是森林生态系统中POPs生物地球化学研究的基础数据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

本论文中,西南地区森林土壤样品的野外采集

收稿日期:2019-04-27; 改回日期:2019-08-23

基金项目:国家自然科学基金项目(41773139, 41603086)。

第一作者简介:谭伟(1993-),男,硕士研究生,主要从事环境地球化学。E-mail: 1249131113@qq.com

* 通讯作者:林田(1981-),男,博士,副研究员,研究方向为环境地球化学。E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn

时间为2012年5月~2013年3月,相关室内分析测定工作于2013年8月完成。选取5座山,设定14个采样点,平均海拔超过2000m,共采集样品27个,其中包括13个腐殖质层样品和14个表层土样品(表1)。同一个采样点,分别有三个重复样,三个重复样之间相隔5m。小心移开土壤表面的落叶,用预先清洁好的不锈钢小铲采集土壤剖面,完成采集后将该小铲擦拭干净后再使用。通过土壤颜色和质地,在现场进行初步分层。将腐殖质层与表层土用铝箔纸进行包裹,分装于干净的聚乙烯密实袋中,移至实验室的-20℃冰箱中保存。记录下样品的重量后对其进行冷冻干燥,通过冷冻干燥后的质量差算出含水率,随后对样品的总有机碳(TOC)含量进行测定。

表1 西南地区森林土壤采样点信息表

Table 1 Forest soil sampling points in southwest China

采样点	样品编号	经度/°	纬度/°	高度/m	温度/°C	降雨量/mm
贡嘎山	GG-1	102.07	29.60	2060	11.86	883
	GG-2	102.03	29.59	2700	8.55	924
	GG-3	102.00	29.57	2900	7.49	948
	GG-4	101.99	29.57	3100	6.75	962
螺髻山	LJ-1	102.42	27.57	2200	12.63	1046
	LJ-2	102.39	27.58	3080	9.15	1098
	LJ-3	102.37	27.57	3830	3.54	1182
哀牢山	AL-1	100.99	24.50	2190	14.78	1080
	AL-2	101.03	24.53	2570	13.16	1116
雷公山	LG-1	108.18	26.37	1535	13.12	1336
	LG-2	108.20	26.38	1715	11.42	1405
	LG-3	108.20	26.38	1844	11.42	1405
梵净山	FJ-1	108.72	27.90	1428	12.94	1313
	FJ-2	108.70	27.91	2095	9.55	1452

1.2 样品的处理和测定

土壤样品经冷冻干燥后,研磨过80目筛。将已预先抽提的滤纸包裹土壤样品并置于索氏抽提器中,底瓶中加入二氯甲烷/丙酮(3:1,V/V)溶剂。溶剂中同时加入2g活化后的铜片和20ng的回收率指示物TCMX、PCB30、PCB198和PCB209,索氏抽提48h。提取液浓缩至1~2mL,分三次加入5mL的正己烷进行溶剂转换,浓缩至0.5~1mL后,采样层析柱分离纯化。层析柱从下往上依次是氧化铝(1cm)、中性硅胶(3cm)、酸性硅胶(3cm)、无水硫酸钠(0.5cm)。用二氯甲烷/正己烷(1:1,V/V)淋洗,淋洗液收集于20mL试剂瓶中,氮吹浓缩转移至1mL细胞瓶,浓缩至50μL,加入10ng¹³C-PCB141作为内标,待分析。

多氯联苯的含量检测所用仪器为三重四级杆气相色谱-质谱联用仪GC-MS-MS(Agilent 7890 GC/7000 MS),电子轰击源(EI),-70eV。进样模式采用多反应监测模式(MRM),无分流进样,进样量为1μL。载气为高纯氦气,流量1mL/min。碰撞诱导解离(CID)气体和碰撞室淬灭气体为氮气和氩气,流速分别是1.5和2.25mL/min。传输线、进样口、离子源和界面温度分别为280℃、250℃、230℃和150℃。柱流速为1.50mL/min。色谱柱为HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm,Agilent,CA,USA)。色谱柱升温程序:起始温度80℃保持0.5min,20℃/min升温至160℃,再以4℃/min升温至240℃,最后以10℃/min升温至295℃并保留10min。

有机氯农药的含量检测所用仪器为GC×MS,色谱条件为:DM-5MS毛细管色谱柱(长50m,内径0.25mm,膜厚0.25μm);高纯氦为载气;进样口温度250℃,初始炉温80℃。程序升温:80℃保持1min,80~160℃(10℃/min);160~190℃(3℃/min);190~290℃(5℃/min),290℃保持5min。

本研究测定了17种OCPs,包括α-硫丹、β-硫丹、α-HCH、γ-HCH、β-HCH、σ-HCH、ε-HCH、HCB、o,p'-DDT、p,p'-DDT、o,p'-DDD、p,p'-DDD、o,p'-DDE、p,p'-DDE、顺式氯丹、反式氯丹和七氯,32种PCBs(分别是二氯:PCB8;三氯:PCB28和PCB37;四氯:PCB44、PCB49、PCB52、PCB60、PCB66、PCB70、PCB74和PCB77;五氯:PCB82、PCB87、PCB99、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118和PCB126;六氯:PCB128、PCB138、PCB153、PCB156、PCB158、PCB166和PCB169;七氯:PCB170、PCB179、PCB180、PCB183、PCB187和PCB189)。

1.3 质量控制和质量保证(QA/QC)

为了防止实验过程中潜在的污染和保持分析的重现性,本组样品共匹配分析了3个实验室空白样品和3个重复样品。每天使用标样进行GC-MS校准,标准误差(SD)范围为1%~11%。仪器检测限(IDL)范围为0.03~0.32pg,方法检测限(MDL)范围为1.5~41.3pg/g。回收率指示剂为TCMX、PCB30、PCB198和PCB209,回收率分别为62%±7.6%、70%±5.2%、82%±4.9%和85%±3.7%。实验室空白样品中未检出目标化合物,重复样品的差异范围<15%。最终结果并未做回收率校正。

2 结果和讨论

2.1 森林土壤中多氯联苯和有机氯农药含量水平

多氯联苯在腐殖质和表层土中的平均总含量 ($\Sigma 32\text{PCBs}$) 分别为 886 和 430 ng/kg (表 2)。这个含量范围与亚洲背景土壤中所测的含量相一致^[5]。7 个多氯联苯指示物 (PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180) 大约占 $\Sigma 32\text{PCBs}$ 的 48.7%, 其中 PCB 28、PCB 138、PCB 153 所占比例最高。

由于多氯联苯在我国的生产和使用较其他国家晚, 同时国际上对多氯联苯的禁用较早。因此, 多氯联苯在我国的使用量要明显低于世界其他国家。多氯联苯在中国背景土壤中的含量远低于在北美 (平均为 4 300 ng/kg)^[5]、英国 (平均为 4 500 ng/kg)^[6] 和德国 (平均为 24 700 ng/kg)^[7] 等发达地区土壤含量。

DDTs 在腐殖质层和表层土中的含量分别为 197~21 300 和 115~13 200 ng/kg, 平均值分别为 5 280 和 3 550 ng/kg。这个含量明显低于南方农业土壤 (0.520~414 ng/g)^[8]、德国森林土壤 (均值 146 ng/g)^[9] 以及捷克山地森林土壤 (8.80~1 908.3 ng/g)^[10]; 但是略高于包括西班牙和英国在内的背景土壤中测定的含量 0.02~4.73 ng/g (平均值 0.79 ng/g) 和奥地利背景土壤含量 (nd~22.0 ng/g)^[11]。

HCHs 在腐殖质层和表层土中的含量分别为 64.1~982 和 69.2~1 100 ng/kg, 平均值分别为 337 和 324 ng/kg。HCHs 在腐殖质层和表层土中的含

量水平相当, 显著不同于其他类型的污染物。HCHs 含量明显高于西班牙和英国的背景土壤含量 (nd~0.52 ng/g, 平均值为 0.06 ng/g)^[12] 以及加拿大西部的山地土壤含量 (0.003~7.89 ng/g)^[13]。

HCB 在腐殖质层和表层土中的含量范围分别为 160~1 310 和 50.5~562 ng/kg, 平均值为分别为 459 和 220 ng/kg, 低于德国森林土壤含量 (平均值为 4 ng/g)^[9] 和捷克山地森林土壤含量 (平均值为 1.5 ng/g)^[10]。

工业氯丹的主要组成部分为反式氯丹、顺式氯丹和七氯^[14]。样品中检测到的氯代同分异构体主要为反式氯丹、顺式氯丹, 顺式氯丹在腐殖质层和表层土的含量分别为 34~215 ng/kg (平均值为 76 ng/kg) 和 12~153 ng/kg (平均值为 41 ng/kg); 反式氯丹为 36~251 ng/kg (平均值为 110 ng/kg) 和 32~168 ng/kg (平均值为 66 ng/kg)。与英国存档土壤^[15]、加拿大西部背景土壤^[13] 以及青藏高原东部边缘土壤^[16] 的含量值一致, 但高于秘鲁安第斯山脉和意大利阿尔卑斯山脉的报道值^[17]。七氯的含量低于反式氯丹和顺式氯丹, 在腐殖质层和表层土的含量分别为 11~52 ng/kg (均值为 35 ng/kg) 和 6~77 ng/kg (均值为 28 ng/kg)。森林土壤中七氯的含量较低, 可能是由于中国没有单独使用七氯的纯化形式。

硫丹的含量普遍较低, α -硫丹在腐殖质层和表层土的含量为 nd~56 ng/kg (均值为 23 ng/kg) 和 nd~21 ng/kg (均值为 9 ng/kg); β -硫丹为 nd~64 ng/kg (均值为 22 ng/kg) 和 nd~35 ng/kg (均值为 11 ng/kg); 普遍低于加拿大^[8] 和青藏高原^[18] 的土壤含量值。

表 2 西南地区森林土壤中多氯联苯和有机氯农药的含量水平

Table 2 Concentrations of PCBs and OCPs in forest soils from southwest China

化合物	O 层(腐殖质层)		A 层(表层)	
	含量(均值)/(ng/kg)	最大值/最小值	含量(均值)/(ng/kg)	最大值/最小值
DDTs	197~21 300 (5 280)	108	115~13 200 (3 550)	115
HCHs	64.1~982 (337)	15	69.2~1 100 (324)	16
HCB	160~1 310 (459)	8	50.5~562 (220)	11
氯丹	85.6~511 (221)	6	56.2~398 (135)	7
硫丹	9.13~120 (43.1)	13	nd~44.4 (20.0)	-
OCPs	849~23 100 (680)	27	333~14 500 (426)	43
di-PCBs	7.90~45.0 (30.4)	6	6.44~39.9 (19.5)	6
tri-PCBs	30.6~285 (136)	9	12.7~186 (74.6)	15
tetra-PCBs	35.0~389 (124)	11	9.31~177 (53.5)	19
penta-PCBs	4.10~139 (59.9)	34	1.02~92.0 (19.6)	90
hexa-PCBs	5.68~193 (90.9)	34	2.02~168 (50.4)	83
hepta-PCBs	0.484~82.3 (32.2)	171	0.507~41.6 (14.1)	82
7IP-PCBs	51.5~484 (223)	9	15.4~300 (118)	19
PCBs	211~2 090 (886)	10	62.9~1 280 (430)	20

2.2 森林土壤中多氯联苯和有机氯农药的空间分布特征

所有测定化合物中, DDTs 空间分布最显著, 其最高含量和最低含量值之间的差异超过 100 倍, 其他化合物仅在 20 倍之内。该结果表明研究区域内有潜在污染源, DDTs > (DDEs + DDDs) 可以证实有新鲜滴滴涕产品的输入。

将多氯联苯和有机氯农药的含量与环境变量(如 TOC、高度、降雨量和温度)之间进行主成分分析来探讨森林土壤中污染物的分布规律。相似的矢量方向反映了变量之间的共变关系且变量之间的夹角越小表示它们之间的相关性越强。从图 1 中我们可以看出, 多氯联苯在森林土壤中的含量在很大程度上受土壤有机质含量、降雨量所影响, 而受其他变量的影响并不大。土壤中多氯联苯的含量对 TOC 的高依赖性在很多研究中都有提到^[19-20]。因此, 我们具体分析了多氯联苯在腐殖质层和表层土中含量与 TOC 之间的关系(图 2)。结果显示 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 与 TOC 之间有显著的正相关性 ($p < 0.05$), 并且我们所得的回归参数与 Meijer 等^[21]的观测结果基本一致。本研究中, 作为亚热带气候区中多氯联苯与 TOC 之间的回归曲线的斜率值要比温带气

候区低 2~10 倍, 该结果与 Meijer 等所观测的结果相似, 说明多氯联苯的含量对土壤有机质含量的依赖性在低纬度地区要低于在高纬度地区^[20]。与温带地区的土壤相比, 亚热带地区土壤的重要特征在于植被凋落物中的酸性成分较少并且土壤有机质降解较快。这些特征都可能会导致亚热带土壤中多氯联苯与 TOC 之间的斜率值较低。降雨量也是影响土壤中 PCBs 含量的主要因素(图 1)。降雨量增大, 从而导致多氯联苯的湿沉降量增加。这也可能和我国西南地区降雨量丰富有关, 从侧面反映出湿沉降是西南地区森林土壤中多氯联苯的主要来源。

本研究中, 森林土壤中有机氯农药与环境变量之间并不存在相关关系(除硫丹外, 图 1)。总体来说, 周边污染源是控制有机氯农药在腐殖质层土壤中分布的关键因素, 基本上隐藏其环境变量的影响。

2.3 多氯联苯和有机氯农药在腐殖质和表层土中的分布

多氯联苯和有机氯农药在腐殖质层的含量一般高于表层土壤中的含量(平均分别是 2.06 倍和 1.48 倍)。但是在比较 TOC 归一化之后, 对比在腐殖质层和表层土壤中的含量发现, 它们之间的差异

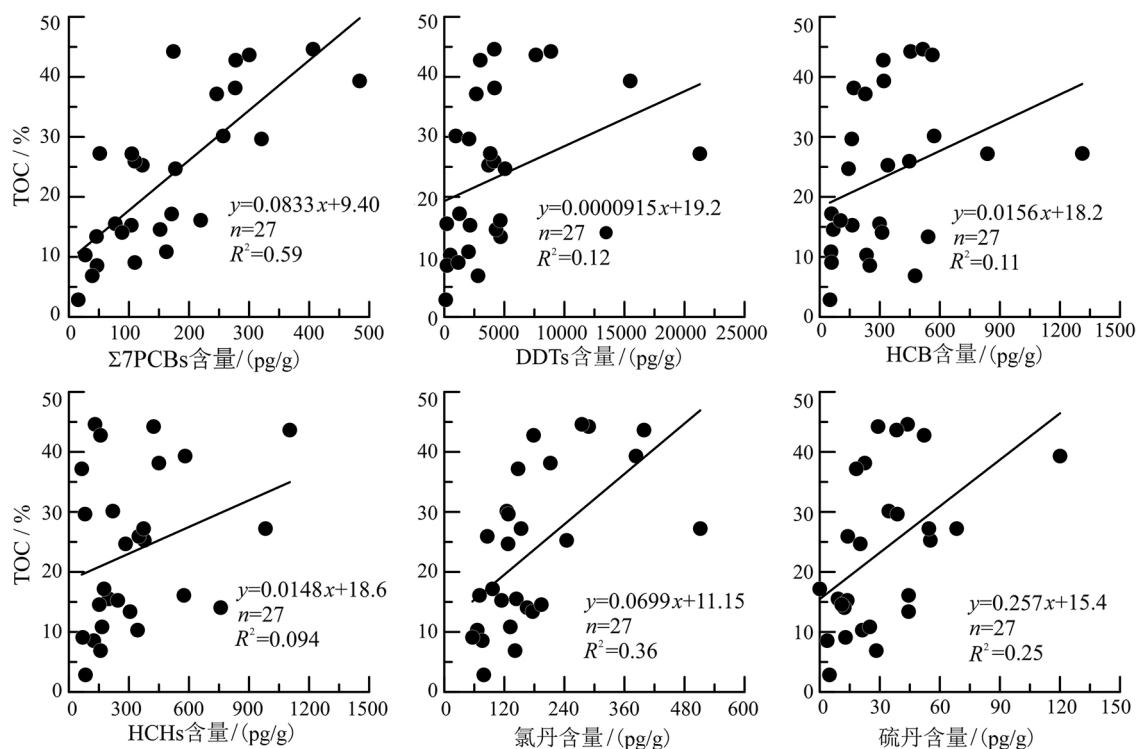


图 2 土壤中目标化合物与 TOC 值之间的线性关系

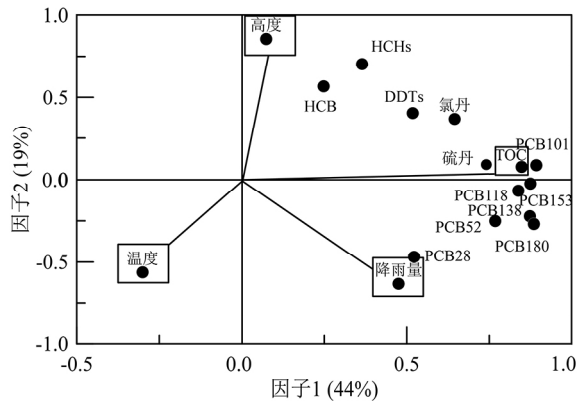


图 1 环境变量与部分单体在腐殖质层的主成分分析
Fig.1 Environment variables and principal component analysis of some monomers in humus layer soils

性几乎完全消失了。并且将 TOC 归一化后的腐殖质层和表层土中的含量进行对比,发现它们之间的变化趋势非常一致且归一化含量趋于接近(除个别 DDTs 和 HCHs 单体外)(图 3)。这说明了 TOC 的含量作为一个关键的因素不仅影响着持久性有机污染物在空间中的分布,同时也控制着持久性有机污染物在土层中的垂直分布^[21]。

多氯联苯组成上主要为三氯和五氯联苯,这与我国多氯联苯历史使用情况吻合。三氯(PCB28、PCB37)在腐殖质层的平均含量是表层的 1.8 倍,五氯(PCB82、PCB87、PCB99、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB126)在腐殖质层的含量是表层的 3 倍。这表明多氯联苯主要富集在腐殖质层,

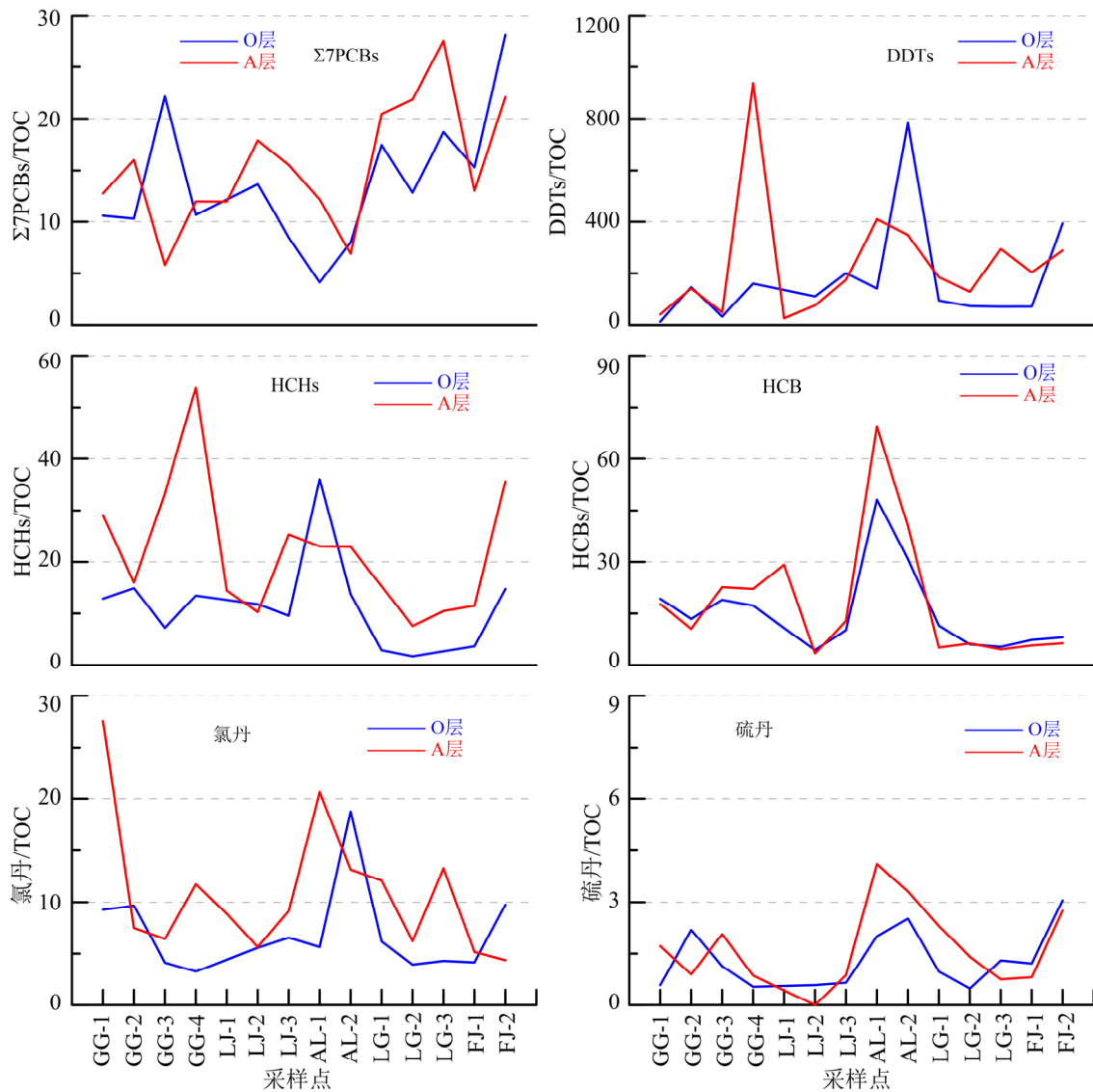


图 3 TOC 归一化后两土层中多氯联苯和有机氯农药的含量关系

这可能是由于腐殖质层与大气直接接触,大气中的污染物经过干湿沉降首先被腐殖质层所吸收;并且由于腐殖质层的有机质远高于表层土壤,使得腐殖质层存储多氯联苯(尤其是高氯联苯)的能力高于表层土壤。

土壤中残留 HCHs 可能来源于工业六六六和工业林丹的使用。工业六六六的主要成分为 α -HCH (53%~70%)、 β -HCH (3%~14%)、 γ -HCH (11%~18%)、 δ -HCH (6%~10%) 和 ϵ -HCH (3%~5%), 工业林丹主要由 99% 的 γ -HCH 组成^[20 22-23]。由于工业六六六和林丹具有不同的 α -HCH/ γ -HCH 比值,分别为 HCHs (3-7) 和林丹(几乎为零),可以根据 α -HCH/ γ -HCH 比值来判断土壤残留 HCH 的来源^[24]。西南地区土壤腐殖质层和表层的 α -HCH/ γ -HCH 平均值分别为 2.21 和 2.18,均低于工业六六六的 α -HCH/ γ -HCH。考虑到过去十几年中大量使用工业六六六以及当前林丹作为有效的杀虫剂而被使用,此比值表明西南地区土壤中残留 HCH 一部分来自工业六六六的历史使用,一部分来自当前作为杀虫剂的林丹的使用。此外, α -HCH/ β -HCH 可用于指示该地区有没有新的工业六六六的输入^[25]。本研究中,腐殖质层和表层土的平均 α -HCH/ β -HCH 分别为 1.28 和 1.13,所有这些西南地区森林土壤样品的 α -HCH/ β -HCH 均低于工业六六六的 α -HCH/ β -HCH (11.8)。这表明我国西南地区森林土壤中没有新鲜 HCHs 的输入,主要是过去大规模工业六六六使用后在环境中的残留。另一方面,上述比值在不同土壤层位间差异不明显,加之 HCHs 在腐殖质层和表层土中的含量水平相当,这可能与此类化合物水溶性高、脂溶性低有关,淋溶作用导致污染物向下移动显著。

DDT 可被微生物降解为稳定且有毒性的 DDD 和 DDE^[25]。一般来说较低的 DDTs/(DDEs+DDDs) 反映 DDT 的历史使用,而比 1 大得多的值则与最近使用的 DDT 输入有关^[8]。本研究中腐殖质层和表层土的 DDTs/(DDEs+DDDs) 的平均值分别为 2.19 和 1.24,新鲜 DDT 的来源主要包括工业滴滴涕和三氯杀螨醇。由于工业滴滴涕中 p,p' -DDT 大约是 o,p' -DDT 的 5 倍,而三氯杀螨醇中 o,p' -DDT 的质量分数大于 p,p' -DDT,因此利用 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 可以反映 DDT 来源^[26]。研究结果显示 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 在腐殖质层和表层土的平均比值分别为 0.59 和 0.37,表明新鲜 DDT 主要来自工业滴滴涕

的使用^[24 27]。腐殖质层和表层土平均 DDTs/(DDEs+DDDs) 相差约一倍,这可能与降雨量、TOC 以及 DDT 在腐殖质层和表层土的分解速率的不同等因素有关;同时也表明目前有新鲜 DDT 来源贡献。由于外源新鲜 DDT 通过干湿沉降首先进入腐殖质层再通过重力、渗透等缓慢过程进入到表层土,这一过程也将影响腐殖质层和表层土的 DDTs/(DDEs+DDDs)。腐殖质层和表层土的 TC/CC 平均值分别为 0.68 和 0.58,二者相差不大且均小于 1,表明西南地区土壤中反式氯丹的含量高于顺式氯丹,这可能与 TC 的不稳定性、易挥发性以及易被生物降解的性质等因素有关。工业硫丹的 α -硫丹/ β -硫丹约 2.3 (从 1.5~2.7)^[28-29],利用此比值可以用来判别土壤中硫丹的来源,腐殖质层和表层土 α -硫丹/ β -硫丹平均值分别为 0.96 和 1.01。两比值相差不大,且 90% 以上的样品中比值低于工业硫丹,说明我国西南地区土壤中硫丹的存在时间较长。

3 结论

1) 我国西南地区森林土壤中多氯联苯在腐殖质和表层土中的平均总含量(Σ 32PCBs) 分别为 886 和 430 ng/kg,略高于亚洲背景土壤含量值,但远远低于北美、南美、英国、德国等地区的森林土壤含量。对于有机氯农药来说,DDTs 的含量最高,在腐殖质层和表层土的平均总含量分别为 5 280 和 3 550 ng/kg,但明显低于南方农业土壤。HCHs 和 HCB 次之,氯丹和硫丹含量最低,远远低于我国背景土壤含量。

2) 多氯联苯在森林土壤腐殖质层中的含量在很大程度上受土壤有机质含量和降雨量的影响。有机氯农药与环境变量之间并不存在相关关系。总体来说,周边污染源是控制有机氯农药在腐殖质层土壤中分布的关键因素,基本上不受其他可能的环境变量的影响。

3) 多氯联苯和有机氯农药在腐殖质层的含量一般高于表层土壤(平均分别是 2.06 倍和 1.48 倍),但是,对比在腐殖质层和表层土壤中的 TOC 归一化含量发现,它们之间的差异性几乎完全消失了,表明 TOC 控制着持久性有机污染物在土层中的垂直分布。

4) 大气干湿沉降是多氯联苯的主要来源,多氯联苯与土壤中的有机质有效结合会降低它们的再挥发过程,表明西南地区山地森林对多氯联苯具有

参 考 文 献

- [1] Hu G C , Luo X J , Li F C , et al. Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake , North China: Concentrations , sources profiles and potential risk [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 2010 , 22(2) : 228-234.
- [2] 刑颖 , 吕永龙 , 刘文彬 等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析 [J]. *环境科学* 2006 27(2) : 228-234
- [3] Holoubek I , Dusek L , Sanka M , et al. Soil burdens of persistent organic pollutants: Their levels , fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and location [J]. *Environmental Pollution* , 2009 , 157(12) : 3207-3217.
- [4] Jiang H , Zhang Y L , Peng C H , et al. Modelling the spatial pattern of net primary productivity in Chinese forests [J]. *Ecological Modelling* , 1991 , 122(3) : 275-288.
- [5] Li Y F , Liu L , Zhang Z , et al. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions , air-soil exchange , and fractionation effect [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , 44(8) : 2784-2790.
- [6] Meijer S N , Steinnes E , Ockenden W A , et al. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: Implications for global cycling [J]. *Environmental Science & Technology* , 2002 , 36(10) : 2146-2153.
- [7] Aichner B , Bussian B , Lehnik-Habrink P , et al. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: A case study of German forest soils [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 47(22) : 12703-12714.
- [8] Li J , Zhang G , Qi 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(1) : 215-224.
- [9] Aichner B , Bussian B , Lehnik-Habrink P , et al. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: A case study of German forest soils [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 47(22) : 12703-12714.
- [10] Holoubek I , Dusek L , Sanka M , et al. Soil burdens of persistent organic pollutants - their levels , fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations [J]. *Environmental Pollution* , 2009 , 157(12) : 3207-3217.
- [11] Weiss P , Lorbee , G , Scharf S. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites [J]. *Chemosphere* 2000 , 40 (9-11) : 1159-1171.
- [12] Cabrerizo A , Dachs J , Jones K C , et al. Soil-Air exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2011 , 11(24) : 12799-12811.
- [13] Daly G L , Lei Y D , Teixeira C , et al. Pesticides in western Canadian mountain air and soil [J]. *Environmental Science & Technology* 2007 , 41 (17) : 6020-6025.
- [14] Dearth M A , Hites R A. Complete analysis of technical chlordane using negative ionization mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology* 1991 , 25(2) : 245-254.
- [15] Meijer S N , Halsall C J , Harner T , et al. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil [J]. *Environmental Science & Technology* 2001 , 35(10) : 1989-1995.
- [16] Liu H , Qi S , Xing X , et al. Currently used organochlorine pesticides in Mianzhu-Aba prefecture transect , eastern of the Tibetan Plateau , western China [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2015 , 150: 115-124.
- [17] Tremolada P , Villa S , Bazzarin P , et al. POPs in mountain soils from the Alps and Andes: Suggestions for a 'precipitation effect' on altitudinal gradients [J]. *Water Air and Soil Pollution* 2008 , 188(1-4) : 93-109.
- [18] Fang J , Chen A , Peng C , et al. Changes in forest biomass carbon storage in China between 1949 and 1998 [J]. *Science* , 2001 , 292(5525) : 2320-2322.
- [19] Salihoglu G , Salihoglu N K , Aksoy E , et al. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey [J]. *Journal of Environmental Management* , 2011 , 92(3) : 724-732.
- [20] Meijer S N , Ockenden W A , Sweetman A , et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications on sources and environmental processes [J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 , 37(4) : 667-672.
- [21] Moeckel C , Nizzetto L , Di Guardo A , et al. Persistent organic pollutants in boreal and montane soil profiles: Distribution , evidence of processes and implications for global cycling [J]. *Environmental Science & Technology* , 2008 , 42(22) : 8374-8380.
- [22] Zhang A , Liu W , Yuan H , et al. Spatial distribution of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in Zhejiang Province , China , and correlations with elevation and temperature [J]. *Environmental Science & Technology* 2011 , 45 , (15) : 6303-6308.
- [23] Xu Y , Tian C , Zhang G , et al. Influence of monsoon system on alpha-HCH fate in Asia: A model study from 1948 to 2008 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* , 2013 , 118 (12) : 6764-6770.
- [24] Yang R , Zhang S , Li A , et al. Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil , lichen , conifer needles , and bark of the southeast Tibetan Plateau: Implications for sources and environmental cycling [J]. *Environmental Science & Technology* , 2013 , 47 (22) : 12736-12743.

- [25] Tao S ,Liu W ,Li Y , et al. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain ,China[J]. Environmental Science & Technology ,2008 ,42 (22) : 8395–8400.
- [26] Qiu X ,Zhu T ,Yao B , et al. Contribution of dicofol of the current DDT pollution in China[J]. Environmental Science & Technology ,2005 ,39 (2) : 259–264
- [27] Bosch C ,Grimalt J O ,Fernandez F. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils[J]. Chemosphere , 2015 ,138: 40–46.
- [28] Chen L ,Feng Q ,He Q , et al. Sources , atmospheric transport and deposition mechanism of organochlorinepesticides in soils of the Tibetan Plateau [J]. Science of the Total Environment 2017 , 577: 405–412.
- [29] Wang B ,Huang J ,Lu Y , et al. The pollution and ecological risk of endosulfan in soil of Huai'an city ,China [J]. Environmental Monitoring and Assessment ,2012 ,184(12) : 7093–7101.

A Preliminary Study on Residues of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Forest Soils of Southwest China

TAN Wei^{1 2} , ZHENG Qian³ , BING Haijiang⁴ , LI Jun⁵ , LIN Tian¹

- (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 ,China; 2. University of Chinese Academy of Science , Beijing 100049 , China;
3. College of Natural Resource and Environment , South China Agricultural University , Guangzhou 510642 ,China;
4. Institute of Mountain Hazards and Environment , Chinese Academy of Sciences , Chengdu 610041 ,China;
5. State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China)

Abstract: The regional distributions and profiles of organochlorine Pesticides (OCPs) and Polychlorinated biphenyls (PCBs) in forest soils from southwest China were analyzed. The concentrations of OCPs in the study area were at a higher level compared with those in background areas , which is consistent with the heavily application of OCPs in China , but concentrations of PCBs were relatively lower. The concentrations of PCBs and OCPs in the humus layer soil were generally higher than those in the surface soil , partly due to the leaching effect. DDTs and HCHs were the main components of OCPs in soil samples , indicating that the long-term application of pesticides in China had a significant impact on the composition of OCPs in forest soils. Environmental parameters (including TOC , rainfall and altitude) have no significant effect on the regional spatial distribution of most OCPs. The distribution of OCPs in the humus layer soil was mainly controlled by surrounding pollutions of pesticides. The DDTs ratio analysis indicated that fresh industrial DDT inputs still existed. The concentrations of PCBs in humus layer soils were significantly higher than those in surface soils , and the spatial distribution and vertical distribution of PCBs in soils were mainly controlled by the TOC content. PCBs , mainly derived from atmospheric dry/wet depositions , can effectively combine with organic matter in soils and reduce their re-volatilization. The result also suggests that mountain forests in southwest China have a certain cold trapping effect on PCBs.

Key words: PCBs; OCPs; forest soil; Southwest China