

新型技术在有机氯分析检测的应用前景研究

涂天资

长沙理工大学

DOI:10.12238/eep.v7i3.1984

[摘要] 在国家领导人生态文明理念的指导下,我国近年来开展了《水污染行动计划》、《污染攻坚战》等一系列的国家战略,为实现美丽中国的美好愿景而加速推进水环境的治理。江河湖泊易受到附近农业活动中有机氯农药的污染,但有机氯农药(OCPs)在水体中的相关数据却仍存在许多空白亟待填补,其潜在来源及健康风险也尚未得到彻底研究。为了确保水质与保护生态环境及人类生命健康,本研究探索出利用新型高容量固相萃取结合高通量有机分析测试技术研究有机氯农药的赋存特征、潜在来源及其生态风险与健康风险的方案,为有机氯农药的控制与治理提供理论依据,促进我国可持续发展的实现。

[关键词] 有机氯农药; 新污染物; 检测分析方法

中图分类号: X786 文献标识码: A

Research on the Application Prospects of New Technologies in Organic Chlorine Analysis and Detection

Tianzi Tu

Changsha University of Technology

[Abstract] Under the guidance of the ecological civilization concept of national leaders, China has launched a series of national strategies in recent years, such as the Water Pollution Action Plan and the Pollution Battle, to accelerate the governance of water environment in order to achieve the beautiful vision of a beautiful China. Rivers and Lakes are vulnerable to the pollution of organochlorine pesticides in nearby agricultural activities, but there are still many gaps in the relevant data of organochlorine pesticides (OCPs) in water bodies to be filled, and their potential sources and health risks have not been thoroughly studied. In order to ensure water quality, protect the ecological environment and human health, this study explores the use of a new high-capacity solid-phase extraction combined with high-throughput organic analysis testing technology to study the occurrence characteristics, potential sources, ecological and health risks of organochlorine pesticides. This provides a theoretical basis for the control and treatment of organochlorine pesticides and promotes the realization of sustainable development in China.

[Key words] organochlorine pesticides; New pollutants; Detection and analysis methods

引言

目前,国际上广泛关注的污染物有四大类:一是持久性有机污染物,二是内分泌干扰物,三是抗生素,四是微塑料,其中有有机氯类痕量污染物因其可能的内分泌干扰作用已成为许多领域重要的新污染物。《重点管控新污染物清单(2023年版)》包含了六氯苯、 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、硫丹、滴滴涕与三氯杀螨醇等有机氯农药。

有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)是一类含一个或多个苯环的氯代芳香烃衍生物的总称,主要分为以苯和环戊二烯为原料的两大类。以苯环为原料的有机氯农药主要包括滴滴涕(Dichlorodiphenyltrichloroethanes, DDTs)、六六六(Hexachlorocyclohexanes, HCHs)和六氯苯(Hexachlorobenzene,

HCB);以环戊二烯为原料的有机氯农药主要有七氯(Heptachlor)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、氯丹(Chlordane)与艾氏剂(Aldrin)等^[1]。本研究揭示了有机氯农药的危害、介绍了新兴有机氯农药的概况、总括了其广泛存在情况并对比传统有机氯农药检测分析方法找寻到了更适用于有机氯农药测试的先进技术,以期今后对有机氯农药的监测研究提供有价值的参考。

1 有机氯农药的危害

长期以来,OCPs由于其杀虫效率高和成本低被广泛用于农业病虫害的预防和控制。自从上世纪40年代OCPs在农业上开始使用到60年代末,其已成为世界上生产量最高、使用量最大的农药种类。中国作为农业大国,曾在历史上使用过多种有机氯农

药。上世纪50年代, OCPs在我国开始推广使用; 在上世纪70年代, 我国的OCPs使用量已经达到顶峰。曾被大量生产使用过的OCPs种类有: 滴滴涕、硫丹、六六六、氯丹及六氯苯; 合成最多、使用最主要的两种OCPs为滴滴涕和六六六。据统计, 自20世纪50年代起到80年代禁止的30多年之间, 共生产六六六约490万吨, 滴滴涕40万吨, 二者产量和用量约占当时总农药产量的50~60%。然而, 许多研究发现, OCPs可引起严重的内分泌干扰、生殖毒性、神经毒性和其他致癌的不良健康影响。神经管缺损(NTD)是最常见且致残的胎儿先天性缺损。Yin等^[2]在中国北方的农村地区招募了119名受NTD影响的孕妇(病例)和119名分娩健康的新生儿(对照)的妇女, 这些发现表明, 产前暴露于OCPs与NTD风险增加有关。Wang^[3]等证明硫丹促进了前列腺癌细胞的细胞迁移和入侵。Cohn等发现子宫内DDTs与年轻女性患癌症的风险之间存在很强相关性, 并支持将滴滴涕作为内分泌干扰物、癌症的预测因子和高风险标志物。Feng等^[4]认为OCPs是环境中具有毒性最强的一类新污染物。由于OCPs的高毒性, 环境中OCPs的存在引起了全球的关注。

近年来, OCPs的应用被限制。中国工程院院士蔡道基在长期研究OCPs在环境中迁移转化及其在食物链中的传递规律后揭示了其对生态环境造成的严重危害, 并率先提出在全国禁用有机氯农药的建议。1983年, 为了削减其生态环境风险, 我国决定完全禁止使用六氯环己烷和滴滴涕等传统有机氯农药。2001年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》对多种有机氯农药进行了限制, 其中包括滴滴涕、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、灭蚁灵、毒杀芬与六氯苯。2009年, 第四次《斯德哥尔摩公约》缔约方大会又新增了林丹、 α -HCH与 β -HCH等有机氯农药。然而, 在植物病虫害防治的压力下, 一些新出现的具有潜在低毒性的OCP即新兴有机氯农药(CUOCPs)因被认为比传统有机氯农药风险更低在农业中得到了广泛应用。

2 新兴有机氯农药的概况

CUOCPs主要分为单环芳烃类、桥联二苯类、硝基苯类、杂环类四大类。单环芳烃类主要包括地茂散(Chloroneb)、敌草腈(Dichlobenil); 桥联二苯类主要包括三氯杀螨醇(Dicofol)、三氯杀螨砜(Tetradifon); 硝基苯类主要包括除草醚(Nitrofen)、苯草醚(Aclonifen); 杂环类主要包括吡啶灵(Pyridaben)、土菌灵(Etridiazole)等。其中被列为重点管控新污染物的三氯杀螨醇的使用量在2000年至2007年间达到顶峰, 全球三氯杀螨醇年产量估计为2700~5500t; 中国曾经是全球三氯杀螨醇的主要生产国, 在1988至2002年期间生产了大约40000t三氯杀螨醇。被广泛使用的CUOCPs不在国际监管机构的关注范围内, 没有被列为优先控制污染物, 也没有被纳入中国国家标准的检测指标, 这导致人们忽视了它们的存在以及对健康和环境的可能影响。然而, 某些CUOCPs在一些哺乳动物和细胞实验中表现出特殊的危害。一系列研究表明, 三氯杀螨醇能引起雄性大鼠的肝细胞癌变, 使大鼠和小鼠骨髓细胞发生基因突变, 使百慕大群岛的海洋蟾蜍(Bufomarinus)肢体畸形率从15%~25%增加到47%。Badraoui

等^[5]发现三氯杀螨砜能诱导内分泌紊乱并影响大鼠的卵巢形态。Ham等^[6]证实吡啶灵在妊娠早期通过细胞内机制抑制细胞生长并诱导细胞死亡。但这些研究只关注到少数类型的CUOCPs的毒性, 而关于CUOCPs在环境中的存在的研究还十分有限, Papadakis等发现希腊北部的主要河流和湖泊三氯杀螨醇的年平均浓度($0.01 \mu\text{g/L}$)超过了欧盟的环境质量标准; Zheng等认为三氯杀螨醇($\text{nd} \sim 10.64 \text{ng/L}$)是西太平洋最主要的污染物; Li等建模研究证明中高纬度地区的海水分布着大量的三氯杀螨醇并能够通过洋流输送到极地地区。CUOCPs可能成为确保生态环境质量和人类可持续发展的障碍。因此, 研究CUOCPs在环境中赋存特征的工作具有重要意义。

3 有机氯农药的广泛存在

Shen等发现OCPs表现出显著的持久性和高残留特性, 与其他有机污染物相比, 其在水中和沉积物中的半衰期更长, 这表明它们不容易从环境中消失。Qadeer等指出即使在长期暴露后, OCPs在受污染的介质中也可能保持在高水平。Huang等证实大多数OCPs是半挥发性和生物累积性的, 它们可以不断转移到环境中并在生物体中富集, 从而对人类健康和环境构成潜在风险。因此, 早在上世纪被禁用的滴滴涕、六六六等传统OCPs也仍在全球环境中广泛存在, 它们在陆地、海平面上、海洋和极地都有被检测到。而较高浓度的OCPs在人口稠密和农业发达的流域被发现, 如太湖流域(水中 $\text{nd} \sim 114 \text{pg/L}$; 空气中 $\text{nd} \sim 133 \text{pg/m}^3$)、中国黄河流域(水中平均浓度 8.29ng/L)、印度亚穆纳河流域(沉积物中 $21.4 \sim 140 \text{ng/g}$), 以及智利的尼乌布尔河流域(水中 $0.12 \sim 26.3 \text{ng/g}$)等, 这说明人们对残留的传统有机氯农药污染仍需保持警惕。

OCPs在自然环境中难以降解, 进入水环境系统后, 大多数OCPs与生物碎屑、悬浮物质及胶体等相结合并最终富集于沉积物, 积蓄在沉积物中的OCPs一方面通过再悬浮和解吸作用再次进入水体而造成二次污染, 另一方面水体及沉积物中的OCPs被水生生物体摄入后不易分解, 并通过水生生物体富集, 成为水生生态系统安全和人类健康的重要威胁之一。沉积物是水域生态环境的重要组成部分, 它不仅是OCPs归趋的重要汇相, 也是水环境中OCPs的重要污染源。有关湖泊和河流的水体、悬浮颗粒物及沉积物等水域环境介质中的OCPs污染一直受到国内外学者的极大关注, 并成为世界范围内的研究热点。然而, 曾经大部分关注河湖水相或者沉积物中的某些痕量有机污染物的赋存特征的研究主要停留在单一介质如沉积物。因此, 探明OCPs在水体和沉积物中的环境行为、赋存关系、作用机制及健康风险具有重要意义。

OCPs可以通过大气降尘、水流等输送污染饮用水源, 而水的多级净化过程却未能充分消除受污染水源中的有机氯农药。Ormad等发现饮用水处理厂中OCPs的去除效率通常低于70%。因此, 饮用水中OCPs含量高的可能性很大。Wu等与Jin等证实了作为大量人口重要饮用水源的长江和太湖已检测到浓度和风险水平相当高的OCPs。然而, 关于饮用水水源和相关饮用水中的OCPs

的相关数据非常少;但饮用水是人类社会的重要资源,其质量对人类健康极为重要,因此迫切需要重点关注OCPs的存在对其安全性的影响。

4 有机氯农药的分析检测方法

在有机氯农药分析检测技术层面,此前较常用的是传统固相萃取技术,其吸附材料虽具有高选择性,但样本富集体积较小(通常为1L),造成了其最低检出限偏高;而且对于洁净水体(饮用水和地下水等)、开阔海域、偏远区域的痕量或超痕量有机物($<10\text{--}12\text{g/L}$),样本富集体积不能满足仪器检出限,仪器的最低检出限一般在 $10\text{--}9\text{g/L}$ 。然而,CUOCPs并不总是以高浓度存在,传统固相萃取技术的瓶颈导致其可能因无法被检测到而被忽视,这增加了其对生态系统和人类健康的潜在风险。因此,迫切需要一种先进的技术来改进检测。此外,低浓度有机物分析的检测误差相对更大,导致结果出现偏差。因此,需要一种更可靠的探索低浓度有机化合物的迁移机制的技术。为了克服这些阻碍,结合大体积固相萃取(Hi-throat/Hi-volumeSPE)技术应用新型高通量有机分析测试可获得多种痕量污染物在水体中的赋存和时空变化,可使得目标物的富集和检测精度提高10倍以上,被广泛应用于大气、海洋、淡水水体中痕量有机物的富集浓缩检测。此外,与传统技术相比,该新型技术还具有因其高选择性能一次性分离分析得到多种有机物相关数据的独特优势。大体积固相萃取高通量有机分析检测技术于2020年首次提出并用于探讨城市自来水中79种半挥发性有机化合物的赋存特征与潜在风险^[7],近年来,高容量SPE已被证实是对不同类型水体中的有机磷酸酯类、多环芳烃和有机磷农药^[8]进行痕量/超痕量有机分析的有效工具,其凭借与传统技术相比分析时间更快、检测下限更低与分析种类更多等优点被国际环境科学工作者广为认可。

5 展望

近年来,由于工农业快速发展,水资源恶化和环境污染日益受到关注。长期广泛使用农药控制害虫与保护作物,不可避免地会向河湖内释放传统有机氯农药与新兴有机氯农药,从而污染湖泊。然而,关于水体污染的研究曾经大多集中在总氮(TN)、总磷(TP)和重金属方面;此外,痕量有机污染物输入复杂,且周边工业农业及生活污水输入积累较长,可能在水体与沉积物迁移转化。因此,有必要对湖泊中传统与新兴有机氯农药进行调查分析,进一步完善水体中有机氯农药污染基础数据库,为有机氯农药污染的控制与治理提供科学依据,助力提升水质、保护人类生命健康和实现可持续发展。但囿于研究方法的限制,系统全面同时筛查水体及底泥中有机氯类等(后简称痕量有机污染物)的赋存特征等未见报道,多种污染物共赋存和分配特征尚不清楚。

所以,以河湖为研究对象,结合大体积固相萃取(Hi-throat/Hi-volume SPE)技术与高通量有机分析测试的先进技术的检测分析工作亟待进行。这些工作具体包括针对水质风险管控需求,

选择重点水域重点关注断面,筛查分析其水体及底泥中的有机氯类痕量有机污染物,识别其空间时间变化分布;明确主要断面的污染特征;了解河湖中有机氯类痕量有机污染物在水体和沉积物间的分配系数;建立河湖有机氯类痕量有机污染物赋存与分布图谱及风险分析;对比城市与非城市区域的贡献并提出风险防控对策;根据饮用水源地痕量有机污染物分布特征建立本底数据库,为水质风险管控提供数据基础。以期逐步拓展到我国其他主要重点保护水域的痕量有机污染物筛查与生态风险分析,促进我国落实新污染物环境调查监测制度与化学物质环境风险评估制度。

[参考文献]

[1]Harman C, Grung M, Djedjibegovic J, et al. Screening for Stockholm Convention persistent organic pollutants in the Bosna River(Bosnia and Herzegovina)[J].Environ.Monit. Assess, 2013,185(2):1671–1683.

[2]Yin S,Sun Y,Yu J,etal.Prenatal exposure to organochlorine pesticides is associated with increased risk for neural tube defects[J].Science of the Total Environment,2021,770: 145284.

[3]WangY,GuoY,HuY,etal.Endosulfantriggersepi-thelial-mesenchymaltransitionviaPTP4A3-mediatedTGF- β signalingpathwayinprostatecancer cells[J].ScienceofTheTotalEnvironment,2020,731:139234.

[4]Feng J L,Zhai M X,Liu Q,etal. Residues of organochlorine pesticides(OCPs)in upper reach of the Huaihe River, East China [J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2011,74(8):2252–2259.

[5]Badraoui R, Abdelmoula N B, Feki N, et al. Endocrine disruption and ovarian morphometric responses in rats following exposure to tetradifon[J].General and Comparative Endocrinology,2010,166(2):268–272.

[6]Ham J,You S,Lim W,etal.Pyridaben induces mitochondrial dysfunction and leads to latent male reproductive abnormalities[J].Pesticide Biochemistry and Physiology,2021,171:104731.

[7]Zhang S,Zhu N,Zheng H,etal.Occurrence of seventy-nine SVOCs in tapwater of China based on high throughput organic analysis testing combined with high volume solid phase extraction[J].Chemosphere,2020,256:127136.

[8]Shan G Q, Qian X, Chen X, Feng X M,Cai M H, Yang L P, Chen M,Zhu L Y,Zhang S F.Legacy and emerging per-and poly-fluorooalkyl substances in surface seawater from northwestern Pacific to Southern Ocean: Evidences of current and historical release[J].Journal of Hazardous Materials.2021,411:125049.