

· 调查与评价 ·

## 贵州农作物土壤中OCPs残留现状与差异性分析

赵志燊,余磊

(贵阳学院贵州生态环境中优势农产品残留农药降解关键技术研究重点实验室,贵州 贵阳 550005)

**摘要:**通过在贵州主要农作物种植区域采集5 cm、10 cm、15 cm深度的土壤样品,检测其中22种OCPs的残留量。结果表明:在所有水稻土壤样品中除了环氧七氯-A、反式九氯和狄氏剂未检出外,其余19种OCPs均有不同程度检出;OCPs在上述3种深度土壤中总残留量分别为0.526 ng/g、0.497 ng/g、1.605 ng/g。DDTs在3种深度水稻土壤中的总残留量(0.359 ng/g)低于HCHs总残留量(1.135 ng/g)。水稻土壤中 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH残留量显著高于玉米土壤。水稻土壤中HCHs和硫丹残留主要源自历史上工业制剂的使用,DDTs在水稻土壤中的降解方式主要为厌氧。农作物种植区域土壤中OCPs残留量均符合国家农用地土壤污染风险管控标准。

**关键词:**有机氯农药;残留特征;差异性;农作物土壤;贵州

中图分类号:X833 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2023)04-0029-05

### Present Situation and Difference Analysis of Organochlorine Pesticide Residues in Farmland Soil in Guizhou

ZHAO Zhi-shen, YU Lei

(Key Laboratory of Critical Technology for Degradation of Pesticide Residues in Superior Agro-products in Guizhou Ecological Environment, Guiyang University, Guiyang, Guizhou 550005, China)

**Abstract:** The residues of 22 kinds of OCPs were detected by collecting soil samples at depths of 5 cm, 10 cm and 15 cm in the main crop planting areas in Guizhou. The results showed that except Heptachloro-A epoxide, trans-Nonachlor and Dieldrin, the remaining 19 OCPs were detected to varying degrees in all the paddy soil samples. The total residues of OCPs in the above three soil depths were 0.526 ng/g, 0.497 ng/g, and 1.605 ng/g, respectively. The total residue of DDTs (0.359 ng/g) in the three soil depths was lower than that of HCHs (1.135 ng/g). The residues of  $\gamma$ -HCH and  $\delta$ -HCH in paddy soil were significantly higher than those in corn soil. The residues of HCHs and endosulfan in paddy soil were mainly derived from the historical use of industrial agents. The degradation mode of DDTs in paddy soil was mainly anaerobic. The residue of OCPs in soil conformed to the national risk control standard for soil contamination of agricultural land.

**Key words:** Organochlorine pesticides; Residual characteristic; Difference; Farmland soil; Guizhou

有机氯农药(OCPs)作为典型的持久性有机污染物,能够对人体和野生动物的免疫和生殖系统产生毒害作用,并具有显著的致癌性<sup>[1]</sup>。由于持久性和难降解性,我国已于1983年禁止大部分OCPs的生产和使用。然而,残留的OCPs会随着动态气流的迁移,伴随颗粒物与雨水等自然沉降,几十年后仍能在环境介质中检出<sup>[2-6]</sup>。吸附OCPs的土壤在高温气候条件下会成为细颗粒物或粉尘,再次进入大气中,并通过呼吸道进入人体<sup>[7]</sup>;栽培的瓜果

蔬菜也可对土壤中残留的OCPs进行富集,经口摄入,被人体肠胃器官富集、吸收<sup>[8]</sup>。1960—1983年

收稿日期:2022-07-27;修订日期:2023-04-12

基金项目:贵州省教育厅青年科技人才成长“贵州水稻中OCPs残留现状研究及健康风险评估”基金资助项目[黔教合KY字(2018)296];贵州省教育厅贵州生态环境中优势农产品残留农药降解关键技术研究重点实验室基金资助项目[黔教合KY字(2018)005]

作者简介:赵志燊(1991—),男,贵州贵阳人,实验师,硕士,研究方向为农药在食品和环境中的残留检测与健康风险评估。

贵州对OCPs高频使用期间,六六六(HCHs)的年使用量从不足100 t增至1 000多t,共计达到7万多<sup>[9]</sup>。直至1983年禁用OCPs,在贵州9个地州市的土壤中HCHs的平均残留量均已达到μg级别,如毕节地区土壤中HCHs最低值已达0.35 μg/g,主要农作物晚稻和玉米中的检出率均高于90%<sup>[9]</sup>。然而,贵州省主要农作物土壤中OCPs残留数据还较为匮乏,故今以该省种植水稻和玉米的地区为研究区域,采集土壤样品,检测其中22种OCPs含量,分析OCPs组成、分布与来源特征,为研究地区性土壤中OCPs生态风险和环境污染评价提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点布设和样品采集

水稻、玉米等是贵州省的主要农作物,其种植地域主要分布在贵阳市、遵义市和铜仁市等,水稻一年一季,玉米一年两到三季。于2020年3月,选择遵义市凤冈县新建镇长碛村(以下简称凤岗县)、播州区三合镇冷水村(以下简称播州区)、贵阳市开阳县金中镇茅坡村(以下简称开阳县)、铜仁市松桃苗族自治县永安乡永安村(以下简称松桃县)连续种植水稻3年以上的农用地布设土壤采样点,共设4个采样点,深度包括5 cm、10 cm、15 cm,每个深度采集3个样品,共计36个样品。开阳县为玉米主要种植县,在上述金中镇茅坡村再选玉米农用地布设1个玉米土壤采样点,同样3个深度各采集3个样品,共计9个样品,与水稻土壤作OCPs残留量比较。采样方式为方形农田(含长方形和近似正方形)采集4个角与对位交叉线中心的土壤,5个样品混合为同一深度土壤样品。去除碎石等杂质后,混合样品质量>200 g,装入聚乙烯密封袋,遮光密闭放入冰柜冷冻室于-4℃下保存。

### 1.2 样品分析

样品经冷冻干燥器(沪析10-50DG型)冷冻,真空干燥。刀式研磨仪(德国莱驰GM200型)研磨,过80目不锈钢筛网。准确称取5 g(精确到0.001 g),置于棕色样品瓶中,加入1 g铜粉以去除样品提取液中的硫,再加入正己烷与丙酮体积比1:1混合试剂15 mL,超声时间30 min,提取2次。采用旋转蒸发仪将提取液浓缩至2 mL~3 mL,待净化处理。脱脂棉、硅胶(80目~100目)、中性氧化铝(分析纯)经农残级二氯甲烷与正己烷体积比

1:1混合溶剂索氏抽提72 h,待溶剂挥发后,分别于100℃、220℃和280℃烘干。硅胶、中性氧化铝以5%超纯水去活化,平衡24 h后,浸于色谱纯级正己烷中待用。无水硫酸钠(分析纯)450℃灼烧10 h,冷却后待用。玻璃净化层析柱(内径1 cm和柱长20 cm)依次加入脱脂棉、硅胶(7 cm)、氧化铝(4 cm)、无水硫酸钠(2 cm)。将浓缩提取液通过层析柱净化,采用40 mL正己烷与二氯甲烷体积比1:1混合溶剂洗脱。旋转蒸发仪恒温30℃浓缩至1 mL左右,氮气吹扫至干,色谱纯级正己烷1 000 μL定容,气相色谱仪含电子捕获检测器(岛津-2014C型)装载气相色谱柱(美国安捷伦DB-5型,30 m×0.25 mm×0.25 μm)分析。气相色谱仪升温程序采用文献[10]中的方法。

### 1.3 质量控制和质量保证

取不含待检农药的本地黄壤冷冻干燥样品5 g(精确到0.001 g),分别添加22种待检OCPs低剂量0.01 μg、中等剂量0.05 μg和高剂量0.5 μg,做基质加标回收率测定。每种剂量3个平行样。22种OCPs低、中和高剂量基质加标回收率分别为73.8%~138.2%、70.3%~103.1%和61.7%~122.8%,除高剂量的回收率有个别化合物偏低外,其余化合物回收率均较好,方法可用于土壤中残留22种OCPs的检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水稻土壤中OCPs残留特征

在检测的22种OCPs中,除环氧七氯-A、反式九氯和狄氏剂在3种深度土壤中均未检出外,其余19种OCPs在贵州水稻土壤中的残留量见表1。由表1可知,γ-HCH和δ-HCH在3种深度土壤中的检出率明显高于β-HCH。DDT及其代谢产物DDE和DDD均有不同程度检出。环氧七氯-B在10 cm与15 cm土壤中的检出率最高,达到60%。在残留量与土壤深度的变化趋势中,α-HCH和4,4'-DDT的平均残留量随着深度的增加而逐渐减小,δ-HCH、环氧七氯-B、4,4'-DDE、异狄氏剂、β-硫丹和顺式九氯的平均残留量随着深度增加而逐渐增加。在5 cm、10 cm、15 cm土壤中22种OCPs总残留量分别为0.526 ng/g、0.497 ng/g、1.605 ng/g(未检出的OCPs残留量以0计)。可见,在15 cm土壤中OCPs残留量最高,这说明在较深土壤中OCPs受到包括微生物、光照等降解

消除与雨水冲刷带来的纵向径流消除效果较小<sup>[11-14]</sup>。在3种深度土壤中DDTs(包括2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDD、4,4'-DDD、2,4'-DDT、4,4'-DDT)总残留量为0.359 ng/g,低于HCHs(包括 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH)总残留量(1.135 ng/g)。相较于之前,魏中青等<sup>[15]</sup>2007年在对贵州红枫湖地区水稻土壤的检测中发现,DDTs总残留量为4.73 ng/g~30.06 ng/g,HCHs总残留量为2.46 ng/g~11.44 ng/g;方志青等<sup>[16]</sup>2013年在对贵州黔南农业表层土壤OCPs的检测中发现,DDTs总残留量和HCHs总残留量分别为未检出~4.27 ng/g和未检出~8.44 ng/g。文中水稻土壤中DDTs和HCHs总残留量范围分别为未检出~3.46 ng/g和未检出~11.41 ng/g,DDTs总残留量随着时间延长,消解程度大于HCHs。检测结果显示,虽然水稻土壤中DDTs和HCHs的残留量整体较低,但在2019年贵州稻米检测中,对应水稻土壤地区的部分稻米中仍能检测出DDTs和HCHs<sup>[10]</sup>。这说明在含有低浓度DDTs和HCHs的水稻土壤中仍然存在水稻根际从土壤吸收残留DDTs和HCHs传递到稻谷的现象。总体而言,不同深度土壤22种OCPs总残留量平均值为2.63 ng/g,低于国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中规定的风

险筛选值(100 ng/g)。

## 2.2 水稻土壤中OCPs来源解析

水稻种植土壤中各OCPs残留量占OCPs总残留量的比例见图1。由图1可见, $\delta$ -HCH残留量在OCPs总残留量中所占的比例最高,为25.68%;其次为异狄氏剂,占比为16.02%。HCHs残留量占比高达43.18%,这与朱晓青<sup>[9]</sup>研究结果,该省为达到增量保产,在当时高频使用HCHs对农作物害虫进行查杀的事实相吻合。在工业合成HCHs中, $\alpha$ -HCH与 $\gamma$ -HCH含量的比值范围为4~7,且 $\gamma$ -HCH在一定时间后会转化为 $\alpha$ -HCH,降解速率亦快于 $\alpha$ -HCH<sup>[17]</sup>。在后期提高合成工艺后,林丹中的 $\gamma$ -HCH的含量占比>99%,持续输入林丹会使 $\alpha$ -HCH与 $\gamma$ -HCH的含量比值<3。因此,在土壤中 $\alpha$ -HCH与 $\gamma$ -HCH残留量比值以3为界限,用于判断在禁用后期是否有林丹投入使用<sup>[17]</sup>。文中水稻土壤中 $\alpha$ -HCH与 $\gamma$ -HCH残留量比值为2.08,<3,可判定在工业HCHs的历史使用之外,林丹在禁用后期也存在投入使用。另外, $\beta$ -HCH残留量与 $\alpha$ -HCH和 $\gamma$ -HCH残留量之和的比值以0.5作为界限,判定HCHs是历史使用或是近期投入使用<sup>[17]</sup>。文中水稻土壤中对应的比值为1.10,>0.5,说明HCHs的检出主要为历史使用残留。

表1 贵州不同深度水稻土壤中OCPs的残留量  
Table 1 Residues of OCPs at different depths of paddy soil in Guizhou

化合物	5 cm(n=12)			10 cm(n=12)			15 cm(n=12)		
	检出率/%	范围w/(ng·g <sup>-1</sup> )	平均值w/(ng·g <sup>-1</sup> )	检出率/%	范围w/(ng·g <sup>-1</sup> )	平均值w/(ng·g <sup>-1</sup> )	检出率/%	范围w/(ng·g <sup>-1</sup> )	平均值w/(ng·g <sup>-1</sup> )
$\alpha$ -HCH	26.7	~1.112	0.144	20.0	~0.035	0.004	0	—	0
$\beta$ -HCH	0	—	0	6.7	~0.071	0.005	13.3	~1.784	0.236
$\gamma$ -HCH	20.0	~0.148	0.026	26.7	~0.142	0.019	26.7	~0.234	0.026
$\delta$ -HCH	33.3	~0.191	0.040	46.7	~0.414	0.107	20.0	~7.277	0.528
艾氏剂	26.7	~0.072	0.014	20.0	~0.026	0.002	13.3	~0.073	0.007
环氧七氯-B	26.7	~0.172	0.033	60.0	~0.215	0.053	60.0	~0.350	0.075
反式氯丹	0	—	0	6.7	~0.010	0.001	0	—	0
2,4'-DDE	20.0	~0.082	0.010	26.7	~0.079	0.015	20.0	~0.057	0.009
$\alpha$ -硫丹	40.0	~0.330	0.044	46.7	~0.277	0.052	20.0	~0.235	0.022
顺式氯丹	6.7	~0.012	0.001	0	—	0	0	—	0
4,4'-DDE	20.0	~0.021	0.002	26.7	~0.096	0.013	6.7	~0.448	0.030
2,4'-DDD	33.3	~0.321	0.058	0	—	0	13.3	~0.523	0.062
异狄氏剂	6.7	~0.305	0.020	33.3	~0.367	0.079	26.7	~3.691	0.322
$\beta$ -硫丹	20.0	~0.385	0.028	26.7	~0.344	0.040	13.3	~1.473	0.105
4,4'-DDD	6.7	~0.006	0	6.7	~0.010	0.001	0	—	0
2,4'-DDT	6.7	~0.076	0.005	20.0	~0.346	0.025	13.3	~0.017	0.002
顺式九氯	20.0	~0.132	0.024	13.3	~0.371	0.041	6.7	~2.499	0.167
4,4'-DDT	26.7	~0.651	0.073	20.0	~0.555	0.040	13.3	~0.171	0.014
灭蚊灵	6.7	~0.065	0.004	0	—	0	0	—	0

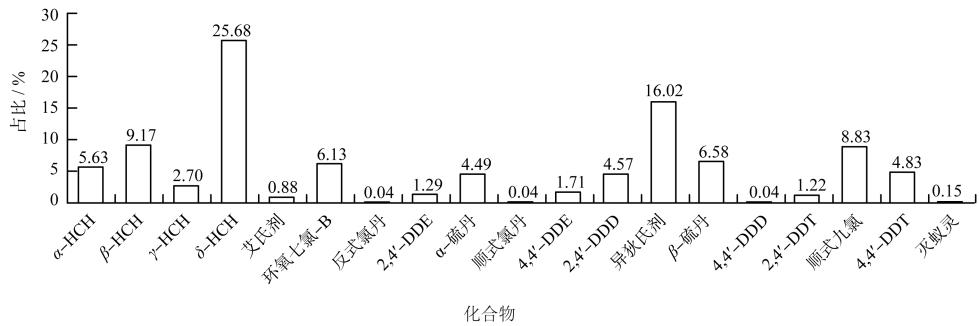


图1 水稻土壤中各OCPs残留量占OCPs总残留量的比例

Fig. 1 Proportion of each OCPs residue to the total residue in paddy soil

相关研究表明,相较于其他用途的DDTs,工业DDTs中2,4'-DDT与4,4'-DDT含量比值在0.2~0.3之间,且4,4'-DDT的占比最高<sup>[18]</sup>。文中水稻土壤的2,4'-DDT与4,4'-DDT残留量比值为0.25,且各DDT的占比从大到小依次为4,4'-DDT>2,4'-DDD>4,4'-DDE>2,4'-DDE>2,4'-DDT>4,4'-DDD,4,4'-DDT的占比最高。上述结果说明,种植水稻土壤残留的DDTs为早期工业合成投入使用的DDTs。土壤中DDTs通过微生物降解后的产物包括DDE和DDD,DDE与DDD的残留量比值可作为区分DDTs降解方式的参考依据:若比值>1,则主要为好氧方式;反之,则为厌氧方式<sup>[17,19]</sup>。文中水稻土壤中DDE仅占DDD的0.65,故在微生物降解上以厌氧为主。这与南方水稻种植以水田为主,土壤较长时间被灌溉水所湿润,接触氧气少相吻合。

截至2018年底硫丹现存的农药登记证在我国已被全面取缔,2019年国内开始全面淘汰硫丹在市场上的流通和使用<sup>[20]</sup>,此前相当长一段时间内硫丹在多种农作物种植的病虫害防治中均有应用。工业硫丹中主要包括α-硫丹和β-硫丹,α-硫丹残留量与两种硫丹残留量之和的比值以0.7作为界限,判定是否有近期硫丹的使用<sup>[21]</sup>。文中水稻土壤中该比值为0.41,<0.7,说明土壤中硫丹的残留主要源于工业硫丹的历史使用。这与杨卫萍等<sup>[22]</sup>于2014年对贵州9个行政区内的200多家农药销售市场的农药销售调查数据中发现,易降解农药如大多数菊酯类农药(氟氯氰菊酯、甲氰菊脂、氯氰菊酯、溴氰菊酯)与烟碱类农药(吡虫啉)为购买农药的主要品种相吻合。新开发的低毒、易降解农药的投入使用,降低了传统毒性大、降解周期较长的硫丹的使用频率。

### 2.3 与其他农作物种植土壤中OCPs残留量比较

开阳县种植玉米的土壤中OCPs的总残留量平均值为4.91 ng/g,低于国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中规定的风险筛选值(100 ng/g)。将该县主要种植玉米与种植水稻的土壤中OCPs残留量进行比较,发现γ-HCH、δ-HCH、4,4'-DDE和异狄氏剂在水稻土壤中的残留量分别为0.30 ng/g、2.74 ng/g、0.19 ng/g和1.48 ng/g,均显著高于玉米土壤中的残留量(0.06 ng/g、0.19 ng/g、0.01 ng/g和0.07 ng/g);艾氏剂β-硫丹和顺式九氯在玉米土壤中的残留量分别为0.25 ng/g、1.02 ng/g和2.92 ng/g,均显著高于水稻土壤中的残留量(0.04 ng/g、0.50 ng/g和1.16 ng/g)。表明,早期生产的OCPs在贵州水稻种植中投入量较多,且我国以水稻作为主食而大力种植<sup>[23-24]</sup>,从而导致种植水稻的土壤中残留的早期OCPs及其代谢产物含量高于玉米种植土壤。到后期水稻产量得到了一定的保证,又使用新型OCPs农药如艾氏剂、硫丹和顺式九氯等种植玉米,新投入的OCPs残留量相应偏高。

### 3 结论

(1)在贵州主要农作物水稻、玉米种植土壤中OCPs的总残留量分别为2.63 ng/g、4.91 ng/g,均低于国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中规定的风险筛选值(100 ng/g)。

(2)贵州水稻种植土壤中的2,4'-DDT与4,4'-DDT残留量比值为0.25,在0.2~0.3范围内;α-HCH与γ-HCH残留量比值为2.08,<3;α-硫丹残留量与α-硫丹和β-硫丹残留量之和的比值为0.41,<0.7,判定DDTs、HCHs和硫丹主要源于历

史使用残留,近期没有新投入使用。

(3)水稻土壤中DDE与DDD残留量比值为0.65,判定DDTs微生物降解方式以厌氧为主。早期以HCHs为主的OCPs主要投入水稻种植中,种植玉米施用相对较少。

#### [参考文献]

- [1] PAYDAR P, ASADI KARAM G, FALLAH H, et al. Serum levels of organochlorine pesticides and breast cancer risk in Iranian women [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 77: 480–489.
- [2] 魏雪芬,蒋煜峰,王蓓蕾,等.兰州西固区土壤中有机氯农药污染特征及风险评价[J].环境监测管理与技术,2017,29(3):27-31.
- [3] 肖春艳,邹超,赵同谦,等.降雨中有机氯农药土壤-水界面迁移过程的实验模拟[J].环境化学,2012,31(12):1953-1959.
- [4] LISOUZA F A, OWUOR P O, LALAH J O. Sources, distribution, and risk assessment of organochlorine pesticides in Nairobi City, Kenya [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 96 (10) : 178–185.
- [5] LI Y L, LOHMANN R, ZOU X Q, et al. Air-water exchange and distribution pattern of organochlorine pesticides in the atmosphere and surface water of the open Pacific ocean [J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114956.
- [6] VELUDO A F, FIGUEIREDO D M, DEGRENDELE C, et al. Seasonal variations in air concentrations of 27 organochlorine pesticides (OCPs) and 25 current-use pesticides (CUPs) across three agricultural areas of South Africa [J]. Chemosphere, 2022, 289: 133162.
- [7] 周春玉,叶汝求,汤国才,等.广州气溶胶中有机物的分布及其与人体健康关系的研究[J].环境科学研究,1991,4(2):41-51.
- [8] TAO S, XU F L, WANG X J, et al. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (8) : 2494–2499.
- [9] 朱晓青.有机氯农药对贵州农业生态环境污染状况及残留分析[J].农业环境科学学报,1988,7(4):38-40.
- [10] 赵志燊,尚静.贵州稻米滴滴涕及六六六暴露水平与风险评估[J].贵州农业科学,2020,48(5):126-131.
- [11] 刘祎丹,王洋洋.微生物降解有机氯农药研究[J].河南农业,2019(4):34-35.
- [12] 赵鸿云,刘珊,周成珊,等.有机农药光催化降解机理研究进展[J].农学学报,2018,8(8):22-26.
- [13] 刘志刚,欧浪波,胡丹,等.北京城市雨水、树冠水和地表径流中有机氯农药的污染特征[J].环境工程学报,2012,6(3):804-810.
- [14] 许国飞,马玲玲,徐殿斗,等.北京地区雨水中溶解态有机氯农药的特征及源解析[J].中国环境科学,2009,29(11):1153-1157.
- [15] 魏中青,刘丛强,梁小兵,等.贵州红枫湖地区水稻土多氯联苯和有机氯农药的残留[J].环境科学,2007,28(2):255-260.
- [16] 方志青,林野,王娅.黔南地区表层土壤中有机氯农药残留分布特征[J].贵州农业科学,2013,41(11):85-87.
- [17] 程铖,刘威杰,胡天鹏,等.桂林会仙湿地表层土壤中有机氯农药污染现状[J].农业环境科学学报,2021,40(2):371-381.
- [18] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12) : 4385–4390.
- [19] HARNER T, WIDEMAN J L, JANTUNEN L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils [J]. Environmental Pollution, 1999, 106(3):323–332.
- [20] 唐睿,余浪,高永健,等.新疆棉田硫丹防虫替代技术的筛选与评价[J].新疆农业科学,2020,57(6):1071-1080.
- [21] QU C K, ALBANESE S, LIMA A , et al. Residues of hexachlorobenzene and chlorinated cyclodiene pesticides in the soils of the Campanian Plain, southern Italy [J]. Environmental Pollution, 2017, 231(2) : 1497–1506.
- [22] 杨卫萍,魏琛,陆天友.贵州省农村农药使用情况调查及水源地污染现状研究[J].环境监测管理与技术,2015,27(5):34-37.
- [23] 薛文通.我国居民家庭主食消费状况调研报告(上)[J].农业工程技术(农产品加工业),2014(7):28-33.
- [24] 于洪兰,肖艳云,魏立军,等.浅析我国水稻育种的发展趋势[J].园艺与种苗,2014(8):55-58.

## 启事

本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据-数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库,凡被录用的稿件将同时在相关数据库产品中进行网络出版或提供信息服务,其作者著作权使用费与本刊稿酬一并支付。如作者不同意将文章编入数据库,请在来稿中注明,本刊将做适当处理。