

贵州遵义地区土壤中有机氯农药残留调查

刘汉林^{1,2}, 张明时², 叶锋², 秦樊鑫²

(1 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001;

2 贵州师范大学山地环境与地理信息系统重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘 要:于 2008 年 3 月—5 月对遵义地区土壤中有机氯农药残留进行了调查。结果表明, 15 种有机氯农药在所有样品中都有不同程度的检出。HCHs、DDTs 类物质的检出率分别为 90.7%、45.7%。 Σ HCH 残留量为未检出 ~12.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Σ DDT 残留量为未检出 ~239.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 总有机氯杀虫剂平均残留量为 4.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 同国内其他地区相比, 其残留水平偏低。

关键词:土壤; 农药残留; DDTs; HCHs; 遵义市

中图分类号: X825

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)03-0028-05

Investigation on Organochloride Pesticides Residues in Soils in Zunyi Area of Guizhou

LIU Han-lin^{1,2}, ZHANG Ming-shi², YE Feng², QIN Fan-xin²

(1. School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China;

2. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China)

Abstract: The organochlorine pesticide residues were investigated on the soils of Zunyi during the period from March to May in 2008. 15 kinds of organochlorine pesticides in soil were detected out in different levels. The detectable rates of HCHs and DDTs were 90.7% and 45.7% separately. The range of HCHs content was ND ~12.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with average value of 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the range of DDTs content was ND ~239.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with average value of 2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average concentration of the total organochloride pesticides was 4.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the residual levels was lower than that of other Chinese region.

Key words: Soils; Pesticides residue; DDTs; HCHs; Zunyi City

有机氯农药化学性质稳定, 难降解, 在土壤中残留期较长, 虽然我国在 20 世纪 80 年代已禁用, 但是在大部分地区土壤中仍检出有机氯农药残留^[1]。现采集贵州遵义地区 151 个土壤样品, 分析其有机氯农药的残留分布现状, 以期对贵州遵义地区土壤中有机氯的污染作较为全面的阐释。

1 研究方法

1.1 样品采集

2008 年 3 月—5 月在贵州省遵义地区 2 个市辖区、8 个县、2 个自治县, 2 个县级市共设采样点 151 个, 其中遵义县 23 个、道真县 14 个、赤水市 9

个、习水县 14 个、正安县 15 个、凤冈县 8 个、余庆县 5 个、务川县 14 个、仁怀市 14 个、桐梓县 12 个、湄潭县 7 个、绥阳县 12 个、钛厂重点源 - 1 东南 500 m、950 m 各 1 个以及钛厂重点源 - 1 西北 500 m、950 m 各 1 个。土壤类型主要为菜地、果园、农田、荒地、钛厂周围, 土壤样品取 0 cm ~ 5 cm 的表层, 由采样中心点和距中心点 4 个方向 5 m 处

收稿日期: 2008-10-20; 修订日期: 2009-02-10

基金项目: 黔科合高字 [(2006) 5014] 基金资助项目; (2007) 筑科 1 合同字第 1-11 号基金资助项目

作者简介: 刘汉林 (1973—), 男, 四川合江人, 在读硕士生, 主要研究方向为环境分析化学。

的点组成 1 个采样点位,每个方向分点位采集约 200 g,5 个分点位约 1 kg 混合为 1 个样品,土样在野外采集后迅速装入棕色广口瓶中带回实验室冷冻保存 (- 20)。

1.2 分析仪器和试剂

美国安捷伦公司 6890N 型气相色谱仪 (带微池电子捕获检测器 μ - ECD); KQ - 250DB 型数控超声波清洗器;旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI);氮吹仪;层析柱: 300 mm $\times$ 10 mm ;分析天平: 0.000 1 g

丙酮 (HPLC, 江苏汉邦科技有限公司);正己烷 (HPLC, TED A COMPANY, NC USA);无水硫酸钠 (分析纯,天津市科密欧化学试剂公司, 300 烘 12 h); Florisil (农残用, TED A COMPANY, NC USA, 650 烘 12 h 后,用纯净水灭活)。

15 种混合标准溶液购于中国计量科学研究院 (异辛烷中 15 种有机氯农药混合溶液),见表 1。

表 1 15 种有机氯农药标准溶液		mg/L
名称	质量浓度	
六氯苯	0.208	
α - BHC	0.203	
五氯硝基苯	0.100	
γ - BHC	0.205	
七氯	0.203	
艾氏剂	0.199	
β - BHC	0.121	
δ - BHC	0.208	
环氧七氯	0.208	
p, p' - DDE	0.208	
狄氏剂	0.201	
异狄氏剂	0.201	
o, p' - DDT	0.205	
p, p' - DDD	0.207	
p, p' - DDT	0.208	

1.3 样品前处理

有机氯农药残留样品的前处理主要包括样品的提取和净化。常用的提取方法有:索氏提取、超声波萃取、超临界流体萃取、微波萃取、固相萃取以及加速溶剂萃取等。常用的净化方法有:浓硫酸磺化、吸附柱层析法、凝胶渗透色谱、高效液相色谱等^[2]。根据文献 [3 - 4],经长期实验室研究和实验方法的对比,确定采用超声波萃取 - 弗罗里硅藻土层析柱净化来处理样品。

1.4 仪器分析条件

弹性石英毛细管色谱柱: O V - 1701 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) (莱德色谱柱公司);载气:高纯氮气 (>99.999%)。

检测器温度: 320 ;进样口温度: 280 ;程序升温: 200 ,保持 1 min, 5 /min 升至 250 ,保持 6 min;进样量 1.0 μ L,不分流;恒定柱流量 1.5 mL/min;尾吹流量 60 mL/min。以保留时间定性和峰面积外标法定量。该条件下的谱图见图 1 (谱图中对应标样的质量浓度见表 1)。

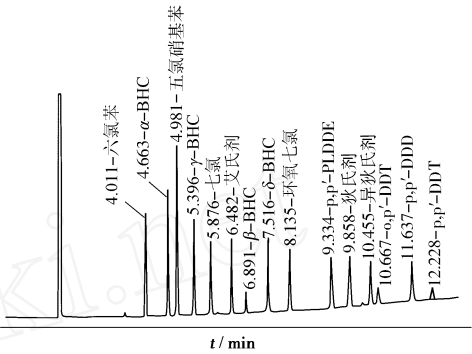


图 1 15 种有机氯农药标准溶液的色谱峰

1.5 样品定量分析的质量保证和质量控制 (QA /QC)

在样品分析测试中采用每分析 10 个土壤样品插入 1 个标准样进行控制。同时,从分析样品中抽出部分样品做回收率实验 3 次、土壤盲样考核 3 次、土壤加标盲样考核 3 次、平行实验 10 次、全程序空白 10 次。15 种有机氯农药的回收率均为 90% ~ 117%,平行样测定的 RSD < 1.2 %。

15 种有机氯农药最低检测限为 0.003 μ g/kg ~ 0.041 μ g/kg,采用五点标准曲线外标法定量,各组标准曲线 $r > 0.999$ 。

2 结果与讨论

2.1 贵州遵义地区土壤中有机氯农药残留概况

遵义地区不同地方检出有机氯农药的种类和总量见图 2。

由图 2 可见,所含有有机氯农药残留的种类遵义县最多,为 13 种,仅艾氏剂、环氧七氯未检出,其次是道真县、仁怀市,检出 12 种,其余分别为:习水县、正安县、凤冈县和绥阳县 9 种,桐梓县 8 种,务川县、余庆县、赤水市 7 种,湄潭县、遵义钛厂 5 种。从有机氯农药残留总量来看,仁怀市最高,其次是遵义县,含量最低的是遵义钛厂重点源东南西北 4

个方向的样品,仅占总量的 0.8%,其余总量为 17%~38%。受有机氯农药残留污染最重的县市是仁怀和遵义县,占到了总量的 60.2%,其余各地污染较轻。

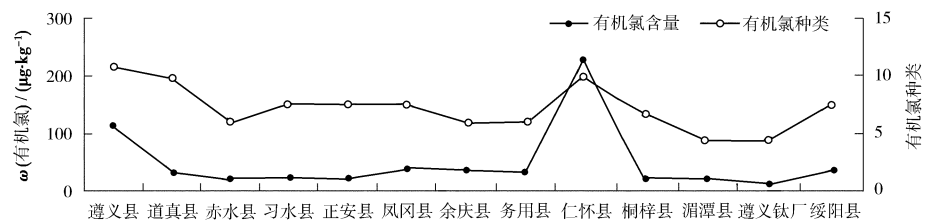


图 2 遵义地区不同地方检出有机氯农药的种类和总量

贵州遵义地区土壤中有机氯农药残留状况见表 2。

表 2 遵义地区土壤中有机氯农药残留状况 $\mu\text{g/kg}$					
名称	检出率 /%	平均值	最大值	总值	占总 POPs 比例 /%
α - BHC	9.27	0.02	0.46	2.42	0.36
β - BHC	39.1	0.32	3.11	48.0	7.05
γ - BHC	3.97	0.04	0.74	5.4	0.79
δ - BHC	80.1	1.23	11.8	185	27.2
p,p' - DDE	32.5	1.74	207	263	38.6
o,p' - DDT	19.2	0.54	45.6	81.2	11.9
p,p' - DDD	11.3	0.21	14.8	31.5	4.62
p,p' - DDT	5.30	0.27	12.5	40.6	5.96
六氯苯	15.9	0.04	0.69	6.49	0.95
五氯硝基苯	3.97	0.004	0.14	0.54	0.079
七氯	5.96	0.018	0.64	2.68	0.39
艾氏剂	2.65	0.03	1.93	4.5	0.66
环氧七氯	1.99	0.006	0.36	0.88	0.13
狄氏剂	2.65	0.005	0.32	0.72	0.11
异狄氏剂	8.61	0.05	3.16	8.05	1.18
合计				681	

最小值均未检出。

由表 2 可见,在所检测的 151 个土壤样品中都有不同程度地检出有机氯农药残留。

2.2 有机氯农药残留分析评价

2.2.1 土壤中 DDTs、HCHs 残留分析评价

遵义地区土壤中 HCHs、DDTs 残留量统计见表 3。

表 3 遵义地区土壤中 HCHs、DDTs 残留量统计			
农药种类	w(总值) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	占总有机氯比例 /%	检出率 /%
HCHs	241	35.4	90.7
DDTs	416	61.1	45.7

由表 3 可见,在遵义地区,总 HCH 的检出率很高,在遵义地区有机氯污染主要来自于 DDTs、HCHs 的污染。这与历史上该地区曾大量使用 HCHs 和 DDTs,且这两类农药具有难降解,易残留的事实一致。

遵义地区 ΣHCH 残留质量比为未检出 ~ 12.7 $\mu\text{g/kg}$,平均值为 1.6 $\mu\text{g/kg}$, ΣDDT 为未检出 ~ 239.7 $\mu\text{g/kg}$,平均值为 2.8 $\mu\text{g/kg}$ 。根据《土壤环境质量标准》(GB 15618 - 1995),该市土壤中 HCHs、DDTs 污染较轻。土壤中 ΣHCH 均在一级土壤质量标准规定的限量范围内 ($< 50 \mu\text{g/kg}$),而 ΣDDT 超过一级土壤质量标准的仅有 2 个采样点(但未超过三级土壤质量标准),占 1.3%,分别来自于遵义县深溪镇水淹村的果园和采自仁怀市火石岗乡兴隆村的一块菜地。据当地村民介绍这两块地几个月前都曾使用过含有 35% DDT 的三氯杀螨醇农药,因而导致这两处采得的土壤中 ΣDDT 异常偏高,遵义的为 52.2 $\mu\text{g/kg}$,仁怀的为 239.7 $\mu\text{g/kg}$ 。其余土壤中残留的 HCH 和 DDT 的异构体、代谢物及总量均服从对数正态分布,这与文献 [5] 报道的微量有机污染物在土壤中浓度服从对数正态分布的结论一致。

与国内外其他地区相比,遵义地区 HCHs 和 DDTs 残留处于较低水平。土壤中 ΣHCH 和 ΣDDT 的平均残留量比较见表 4。

混合 HCH 中 $w(\alpha\text{-HCH})/w(\gamma\text{-HCH})$ 大约为 4~7, $>$ 或 $<$ 这一范围说明发生了环境变化^[17]。由表 2 可见, $w(\alpha\text{-HCH})/w(\gamma\text{-HCH})$ 均值为 0.4,说明遵义地区土壤中 HCH 同系物之间发生了明显转化,转化的原因可能是因为时间、农业活动、气温、降水等。同时,按 HCHs 原药组成分析,当 HCHs 最初进入土壤后,以 $\alpha\text{-HCH}$ 的残留

表 4 土壤中 Σ HCH 和 Σ DDT 的平均残留量 $\mu\text{g}/\text{kg}$		
土壤来源	Σ HCH	Σ DDT
遵义市 (2008 年)	1.6	2.8
雷州半岛 (2004 年) ^[6]	3.43	3.83
南京地区 (2002 年和 2003 年) ^[7]	13.6	64.1
东莞市 (2002 年) ^[8]	1.76	3.49
广州市 (2004 年) ^[9]	62.1	
北京地区 (2004 年) ^[10]		76.8
汕头市 (2002 年) ^[11]	15.3	26.9
安徽省 (2004 年) ^[12]		49.8
德国中部农地 (2000 年) ^[13]	7.52	72.0
以色列农地 (1994 年) ^[14]	1.16	12.3
哥伦比亚 (1997 年) ^[15]	150	3 119
澳大利亚 (1998 年) ^[16]	1.53	0.139

量最高, δ -HCH 最低,但是由于 HCHs 各异构体的稳定性不同, β -HCH 在 4 种异构体中最为稳定而 γ -HCH 最不稳定^[18], 另外, α -HCH 可以转化为 β -HCH^[19], 所以随着时间的推移, 最终在土壤中占优势可能是 β -HCH 和 δ -HCH, 这就是为什么表 2 中 HCHs 四种异构体 β -HCH 和 δ -HCH 的检出率和总值都很高, 而另外两个却很低的缘故。这也进一步说明了该地区绝大部分土壤中 HCHs 来源于 20 世纪 80 年代初期前使用的 HCHs, 只有极少数样点不排除近来有 HCHs 的输入。

同样, 最初进入土壤的 DDTs 以 p, p' -DDT 为主, p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 极少^[20]。文献 [21] 表明, DDT 在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化为 DDD, 在好氧条件下转化为 DDE。经长期风化的受污染土壤, $w(\text{DDE} + \text{DDD})/w(\text{DDT}) > 1$ ^[22], 短期内受过 DDTs 污染的土壤 $w(\text{DDE} + \text{DDD})/w(\text{DDT}) < 1$ 。

由表 2 可见, DDTs 主要以 p, p' -DDE 为主, 其次是 o, p' -DDT, $w(\text{DDE} + \text{DDD})/w(\text{DDT}) > 1$ 的土壤样品有 132 个, 占 87.4%, $w(\text{DDE} + \text{DDD})/w(\text{DDT}) < 1$ 的土壤样品占 12.6%, 主要集中在遵义县和正安县, 这说明该地区土壤中 DDTs 大部分来自于以前使用 DDT 的残留, 也说明近年来该地区个别地方可能依旧在使用滴滴涕或含有滴滴涕杂质的其他农药, 这些样品主要分布在果园、菜地、工厂附近。

2.2.2 其他农药残留分析评价

艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯属于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》

(POPs 公约) 首批列入该公约受控名单的 12 种持久性有机污染物 (POPs), 但其在土壤中的研究报道并不多见。

由表 2 可见, 六氯苯、五氯硝基苯、七氯、艾氏剂、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂 7 种有机氯农药虽然都有不同程度的检出, 但其检出率和含量都较低, 均值为 $0.004 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.03 \mu\text{g}/\text{kg}$, 同时, 7 种有机氯农药总值占总量的 3.5%, 这说明这几种有机氯农药在该地区并没有大量广泛使用, 也不是有机氯残留的主要物质。

2.3 不同土壤利用类型的有机氯农药残留

遵义地区不同土壤利用类型有机氯农药残留见表 5。

表 5 不同土壤利用类型有机氯农药残留 $\mu\text{g}/\text{kg}$				
土壤利用类型	15 种有机氯农药		Σ HCH + Σ DDT	
	范围	平均值	范围	平均值
果园	2.30 ~ 244	5.42	0.26 ~ 244	8.21
菜地	0.87 ~ 55.6	4.26	0.08 ~ 53.1	4.65
农田	0.22 ~ 11.2	2.24	0.12 ~ 9.11	3.34
荒地	0.20 ~ 3.41	1.21	未检出 ~ 3.02	2.44
钛厂附近	0.19 ~ 0.28	0.23	未检出 ~ 1.23	2.35
总计	0.19 ~ 244	4.51	未检出 ~ 244	4.35

由表 5 可见, 有机氯残留以果园土壤最高, 其次是菜地和农田土壤, 荒地和钛厂附近土壤最低。DDTs 和 HCHs 总量高低顺序与此相同。出现这种现象主要是由于土壤的利用方式不同, 种植作物、种植方式、植物害虫的不同而所施的农药种类和量、土壤翻耕程度、土壤透气性以及微生物活动强弱等的不同造成的。

3 结论

(1) 遵义地区土壤中 15 种有机氯农药都有不同程度的检出, 检出率为 100%。各种有机氯农药中检出率最高的是 HCHs, 占 90.7%, 而 DDTs 各异构体和代谢物的总值占总有机氯农药的 61.1%。HCHs 和 DDTs 同时检出的几率是 94%, 总值是有机氯农药残留总值的 96.5%。由此可以看出, HCH 和 DDT 的各异构体和代谢物是遵义地区有机氯农药残留最常见也是最主要的物质。

(2) 土壤样品中 Σ HCH 均达一级土壤质量标准, Σ DDT 中只有 2 个达二级土壤质量标准, 其余达一级质量标准。说明该地区的土壤污染较轻, 均

值低于国内外大多地方土壤中 HCH、DDT 的平均值。其余农药残留也大多低于国内其他地方。

(3)通过对 HCHs 和 DDTs 各代谢物和异构体的成分分析,遵义地区大部分的有机氯农药残留,都是来自历史上使用这些农药的残留,但是不排除近年来该地区个别地方可能依旧在使用 DDTs 或含有 DDTs 杂质的其他农药。

(4)土地利用类型不同,导致土壤中各有机氯农药残留种类和量也有差别。其中以果园最高,菜地次之,荒地和钛厂最低。

[参考文献]

- [1] 赵玲,马永军. 有机氯农药残留对土壤环境的影响[J]. 土壤, 2001, 32(6): 309 - 311.
- [2] 王赟,杨嘉谟,万辉. 痕量有机氯化物分析中的样品预处理方法[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 8 - 10.
- [3] 杨丽莉,邓延慧. 超声波提取 - 气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(3): 33 - 34.
- [4] 吴宇峰,李利荣,时庭锐,等. 土壤和沉积物中 17 种有机氯农药残留量的测定[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(1): 37 - 38.
- [5] VOGT N B, BRAKSTAD F, THRANE K, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by the SMCA method[J]. Environmental Science and Technology, 1987, 21(1): 35 - 44.
- [6] 关卉,杨国义,李丕学,等. 雷州半岛典型区域土壤有机氯农药污染探查研究[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 323 - 326.
- [7] 安琼,董元华,王辉,等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 470 - 474.
- [8] 张天彬,饶勇,万洪富,等. 东莞市土壤中有机氯农药的含量及其组成[J]. 中国环境科学, 2005, 25(Suppl): 89 - 93.
- [9] 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): 10 - 14.
- [10] 史双昕,周丽,邵丁丁,等. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 24 - 29.
- [11] 郝蓉,宋艳敏,万洪富,等. 南亚热带典型地区农业土壤中多环芳烃和有机氯农药研究[J]. 生态学报, 2007, 27(5): 2021 - 2029.
- [12] 史双昕,邵丁丁,周丽,等. 安徽省土壤中有机氯杀虫剂的残留状况研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1534 - 1540.
- [13] MANZM, WENZEL K D, DIETZE U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. Sci Total Environ, 2001, 277(1 - 3): 187 - 198.
- [14] MC G D. Organic micropollutant and trace element pollution of Irish soils[J]. Sci Total Environ, 1995(164): 125 - 133.
- [15] FNI Z D A, B D L E M A N T F, SZETO S Y. Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia[J]. Chemosphere, 1998, 36(2): 345 - 355.
- [16] CAVANAGH J E, BURNS K A, BRUNSKILL G J, et al. Organochlorine pesticide residues in soils and sediments of the Herbert and Burdekin River Regions, North Queensland - Implications for contamination of the Great Barrier Reef[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 39(1 - 12): 367 - 375.
- [17] KM S K, OH J R, SH M W J, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002(45): 268 - 279.
- [18] REKHA P N, AMBUJAM N K, KRISHNAN I K K, et al. Groundwater quality in paper mill effluent irrigated area with special reference to organochlorine residues and heavy metals Bull[J]. Environ Contam Toxicol, 2004(72): 312 - 318.
- [19] 蔡道基. 农药环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 3 - 18.
- [20] KM S K, OH J R, SH M W J, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002(45): 268 - 279.
- [21] HITCH R K, DAY H P. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1992(48): 255 - 264.
- [22] HARER T, W D E M A N J L, JANTUNE L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils[J]. Environmental Pollution, 1999, 106(3): 323 - 332.

· 简讯 ·

世界海洋大会发表《万鸦老海洋宣言》

在印度尼西亚万鸦老举行的世界海洋大会 2009 年 5 月 14 日发表了《万鸦老海洋宣言》。这一宣言强调应在气候变化框架下加强对海洋议题的讨论,呼吁各国和国际组织通过综合性措施加强对海洋的管理以应对气候变化。

宣言称,世界各国应出台具体措施,努力达成对海洋、海岸资源和生态系统的可持续性管理,努力减少海洋、海岸和陆地污染,加强对气候变化与海洋相互影响的研究,以及采取有效措施促进对海洋保护区的管理。宣言还呼吁各方在今年 12 月丹麦哥本哈根举行的联合国气候变化大会上讨论海洋、海岸与气候变化之间的相互作用。

世界海洋大会于 5 月 11 日至 15 日举行。来自 70 余个国家的官员、学者和 12 个国际组织的成员共 1 800 多人参加了本次大会。大会重点讨论了海洋在全球气候变化过程中的作用及气候变化对海洋的影响。

摘自 www.jshb.gov.cn 2009 - 05 - 18