

武汉北湖地区土壤中有机氯农药残留分布特征

刘希雯^{1,2}, 胡立嵩^{1,3*}, 陆云平², 王 雁²

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

3. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:采集北湖地区土壤样品分析测试土壤中持久性有机物有机氯农药,利用气相色谱仪(GC-ECD)和美国 EPA8080A 关于有机氯农药含量的检测方法,对滴滴涕、六六六、艾氏剂等 23 种有机氯农药进行定量分析。结果表明:土壤样品中有机氯农药的浓度范围为 1.86~23.86 ng/g,远低于《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)的一级标准限量值 50 ng/g;说明该区域受有机氯农药六六六和滴滴涕污染程度较低,土壤中有机氯农药的污染有可能是通过大气传输过来的。

关键词:有机氯农药;持久性有机污染物;残留分布

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.009

0 引 言

我国自 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药到 1983 年禁止使用,共累计施用 DDT 约 40 万吨, HCH(六六六)约 49 万吨^[1]。由于过去使用量大,在环境中降解缓慢、滞留时间长,使得有机氯农药仍然是检出率最高的一类 POPs,其“三致效应”和对生殖系统的影响对人类健康构成极大威胁,而且对大气、土壤和水体的污染以及对环境质量和生态效应均产生重大影响。

持久污染物污染状况环境调查得到世界各国的重视,成为 POPs 研究的热点问题之一^[2],并对有机氯农药的污染现状、环境迁移及转化行为、生态毒性、污染源控制策略以及污染治理途径等各个方面开展基础研究和应用研究^[3]。20 世纪 90 年代以来,我国一些科研机构陆续开展了对生态环境介质中有机氯农药的研究和测定。不但在沿海海湾表层沉积物和内陆水体中检测出有机氯农药,在内陆土壤蔬菜和高原地区环境中也检测到有机氯农药的残留,如在广东省典型区域农业土壤中^[4]、泉州湾表层沉积物中^[5]、唐山市土壤中^[6]、北京市农田土壤中^[7]、南京某污灌区 6 种蔬菜中^[8]、西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体与沉积物中^[9]等均存在有机氯农药残留。针对土壤中有机

氯农药分析,未来发展趋势主要集中在样品前处理技术和气质联用技术上^[10]。

湖北是全国重要的农业地区,有机氯农药曾大量使用。不少学者^[11-12]对长江武汉段、东湖水域中的持久性有机污染物如有机氯农药、多氯联苯的来源、分布、迁移规律及对水生动植物的影响、在环境中的降解机制进行了比较深入的研究,取得了较有影响的成果,但针对停留在武汉地区土壤中的有机物污染的污染情况鲜有成果。研究发现,长江武汉段中检测出有机氯农药,而北湖位于长江以南,武钢以东,是重要的污水承载体,因此,本实验选取武汉北湖地区土壤作为研究对象,对土壤中机氯农药的残留状况进行研究,分析其残留分布现状并作出相应的评价。这对于防范武汉地区的生态风险,指导武汉地区的工业实践、农业的可持续发展和环境保护提供科学决策依据,都具有重要的实际应用意义。

1 研究方法

1.1 样品采集

通过 GPS 到达武汉市北湖地区预定的采样点后,按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)要求共采集 22 个点,44 个样,分别为表层(0~5 cm)和底层(5~20 cm),具体位置和样品编

收稿日期:2010-07-16

基金项目:生物地质与环境地质教育部重点实验室开放基金项目(BCEC0607)

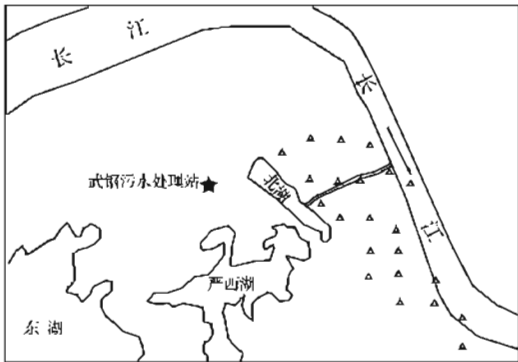
作者简介:刘希雯(1984-),女,湖南永州人,硕士研究生。研究方向:环境有机地球化学。

指导老师:胡立嵩,湖北咸宁人,讲师,博士,硕士研究生导师。研究方向:环境地球化学。*通信联系人

号见表 1,布点见图 1.

表 1 土壤样位置及样品编号
Table 1 Soil sample locations and sample code

样品编号	经纬度(E/N)	样品编号	经纬度
BHS-01(U、D)	114°32.256'/30°37.164'	BHS-12(U、D)	114°31.836'/30°36.825'
BHS-02(U、D)	114°32.993'/30°37.303'	BHS-13(U、D)	114°31.371'/30°36.757'
BHS-03(U、D)	114°33.047'/30°37.296'	BHS-14(U、D)	114°32.550'/30°35.985'
BHS-04(U、D)	114°33.880'/30°34.196'	BHS-15(U、D)	114°32.672'/30°34.895'
BHS-05(U、D)	114°30.234'/30°37.575'	BHS-16(U、D)	114°32.750'/30°34.493'
BHS-06(U、D)	114°30.641'/30°37.751'	BHS-17(U、D)	114°33.194'/30°34.399'
BHS-07(U、D)	114°31.741'/30°37.765'	BHS-18(U、D)	114°33.182'/30°34.627'
BHS-08(U、D)	114°32.071'/30°37.887'	BHS-19(U、D)	114°34.239'/30°33.946'
BHS-09(U、D)	114°32.061'/30°37.074'	BHS-20(U、D)	114°32.494'/30°35.135'
BHS-10(U、D)	114°31.331'/30°36.992'	BHS-21(U、D)	114°32.680'/30°35.327'
BHS-11(U、D)	114°31.339'/30°37.185'	BHS-22(U、D)	114°32.498'/30°35.325'



注:△代表样品采样点

图 1 土壤样品布点图

Fig. 1 The distribution of soil sampling site

1.2 样品处理和分析

样品有机组分的分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室完成.以美国 EPA8080A^[13]关于有机氯农药含量的检测方法为基础,样品分析前经冷冻干燥、研磨,称取 10.000 0g 土壤样品,用提取过的滤纸包好,加入回收率指示物四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCR209),钳入一定量 Cu 片,加入约 120 mL 二氯甲烷,索氏抽提 24 h 后,取下平底烧瓶.抽提液经旋蒸浓缩,用硅胶/氧化铝层析柱分离净化^[14],

用约 25 mL 淋洗液(二氯甲烷与正己烷体积比为 2: 3)分 2 到 3 次淋洗,洗脱样品中的有机氯组分,将洗脱后的有机氯组分经浓缩定容至 0.2 mL,加入内标五氯硝基苯(PCNB)冷冻保存,待 GC 分析.

气相色谱仪条件:载气: N₂ 流速 3.0 mL/min; 色谱柱: HP5 毛细管柱, 30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm; 进样方式: 手动, 不分流; 柱箱温度: 100 ℃ (保留 1 min) 以 6 ℃/min 速度升到 200 ℃, 再以 4 ℃/min 速度升到 250 ℃, 再以 1 ℃/min 速度升到 255 ℃, 再以 6 ℃/min 速度升到 290 ℃; 检测器: 63Ni-ECD; 进样量: 2 μL; 各种有机氯农药检出限在 0.001 ~ 0.005 ng/g.

2 结果和讨论

2.1 土壤样品中滴滴涕、六六六的残留水平

在待测有机氯农药中,滴滴涕、六六六分别测试 4 种同分异构体,分别检测了 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p, p'-DDE、p, p'-DDD + o, p'-DDT (两者未分开)、p, p'-DDT, 其检出率(土壤样品总数上下层各 22 个)见表 2,有机氯农药六六六和滴滴涕的含量及组成见图 2、图 3.

表 2 六六六、滴滴涕的检出率(%)

Table 2 The detection rate of DDT and HCH

	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	p, p'-DDE	p, p'-DDD + o, p'-DDT	p, p'-DDT
上层	90.9	40.9	31.8	77.3	27.3	59.1	95.5
下层	95.5	31.8	22.7	77.3	18.2	59.1	95.5

由表 2、3 可知,目标有机氯农药六六六和滴滴涕在所测试的样本中均有检出,六六六中以 α-HCH

检出率最高,γ-HCH 检出率最低;滴滴涕中以 p, p'-DDT 检出率最高, p, p'-DDE 检出率最低.

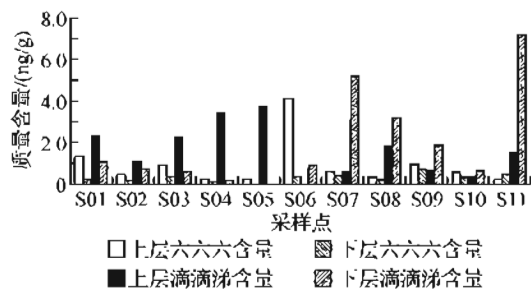


图2 土壤中六六六和滴滴涕质量含量

Fig. 2 The content of DDT and HCH in soil sample

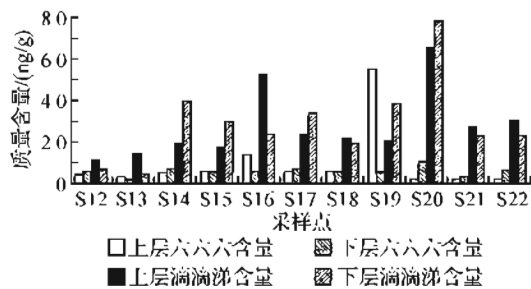


图3 土壤中六六六和滴滴涕质量含量

Fig. 3 The content of DDT and HCH in soil sample

2.2 土壤样品中滴滴涕、六六六的来源分析

表3 为土壤中有有机氯农药六六六和滴滴涕的

比较.

由表3 得知,上层六六六(Σ HCH = α -HCH + β -HCH + δ -HCH + γ -HCH)残留量为 0.20 ~ 5.48 ng/g,下层为 ND(未检出) ~ 1.05 ng/g,上下层残留总量变化不大,从表3、2 中可知,在测试土壤中 δ -HCH和 γ -HCH 的局部残留含量较高,其上层检出含量范围分别为 ND ~ 1.04 ng/g 和 ND ~ 4.10 ng/g,平均含量为 0.43 ng/g 和 0.25 ng/g,但其标准偏差和变异系数也很大,说明 δ -HCH 和 γ -HCH 在所测试的区域内分布很不平衡,显示出相当大的离散性,这是因为 δ -HCH 是最稳定的六六六同分异构体,降解缓慢,而 γ -HCH 在土壤中的残留分布又很大程度上受土壤某些理化性质如 pH 值、黏粒含量、有机质含量等因素的影响; β -HCH 在所测试区域中含量较低,上层含量只有 0.07 ng/g,下层含量也只有 0.06 ng/g. 本次实验中,上层土壤中 68% 未检出 γ -HCH,下层土壤中有 77% 未检出 γ -HCH. 故认为该地区六六六有可能是通过大气传输过来.

表3 土壤中有有机氯农药六六六和滴滴涕的比较

Table 3 The comparison of DDT and HCH in soil sample

农药名称	含量范围/(ng/g)	平均值(\bar{x})	标准偏差(s)	变异系数 $C_v/\%$
α -HCH	上层 ND ~ 0.44	0.20	0.12	61.2
	下层 ND ~ 0.46	0.23	0.13	57.0
β -HCH	上层 ND ~ 0.47	0.07	0.11	169
	下层 ND ~ 0.26	0.06	0.09	163
γ -HCH	上层 ND ~ 4.10	0.25	0.87	355
	下层 ND ~ 0.15	0.02	0.05	195
δ -HCH	上层 ND ~ 1.04	0.43	1.24	289
	下层 ND ~ 0.33	0.14	0.11	75
Σ HCHs	上层 0.20 ~ 5.48	0.94	1.39	148
	下层 ND ~ 1.05	0.46	0.25	55
p,p'-DDE	上层 ND ~ 0.85	0.10	0.22	217
	下层 ND ~ 0.23	0.03	0.07	228
p,p'-DDD + o,p'-DDT	上层 ND ~ 1.07	0.25	0.34	138
	下层 ND ~ 2.12	0.42	0.57	137
p,p'-DDT	上层 ND ~ 6.37	2.39	3.09	130
	下层 ND ~ 7.06	1.99	1.90	96
Σ DDTs	上层 ND ~ 6.53	2.74	3.19	117
	下层 ND ~ 7.79	2.43	2.15	88

滴滴涕残留量明显比六六六高,上层滴滴涕(Σ DDT = p,p'-DDE + p,p'-DDD + o,p'-DDT + p,p'-DDT)残留总量为 ND ~ 6.53 ng/g,下层为 ND ~ 7.79 ng/g,上下层残留总量变化也不大. 这可能是因为滴滴涕比六六六更不易挥发和降解或者近期有新的污染源进入^[15],由此可知,在测试土壤中 p,p'-DDT 的局部残留含量较高,其上层检出含量范围为 ND ~ 6.37 ng/g,下层检出含量范围 ND ~ 7.06 ng/g,平均含量分别为 2.39 ng/g 和 1.99 ng/g.

DDT 在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解

转为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE,而 DDE 很难降解,因此 DDT 在土壤环境中经过长期的物理、化学及生物变化后,其土壤中 $w(\text{DDT})/w(\text{DDE} + \text{DDD})$ 应小于 1,如果该值大于 1,表明近期有 DDTs 输入^[16]. 在本次试验中虽然 p,p'-DDD + o,p'-DDT 两峰未分开,绝大多数地方 $w(\text{DDT})/w(\text{DDE} + \text{DDD})$ 仍大于 1,说明不断有新的 DDTs 输入,而量又非常少,极有可能是残留在环境中的滴滴涕通过大气传输过来,这与六六六的污染状况分析一致.

2.3 主要有机氯农药的组成特征

土壤中主要的有机氯农药除了六六六和滴滴

涕外,还有其它组成部分.土壤样中各采样点有机氯农药占总有机氯质量分数见图4.

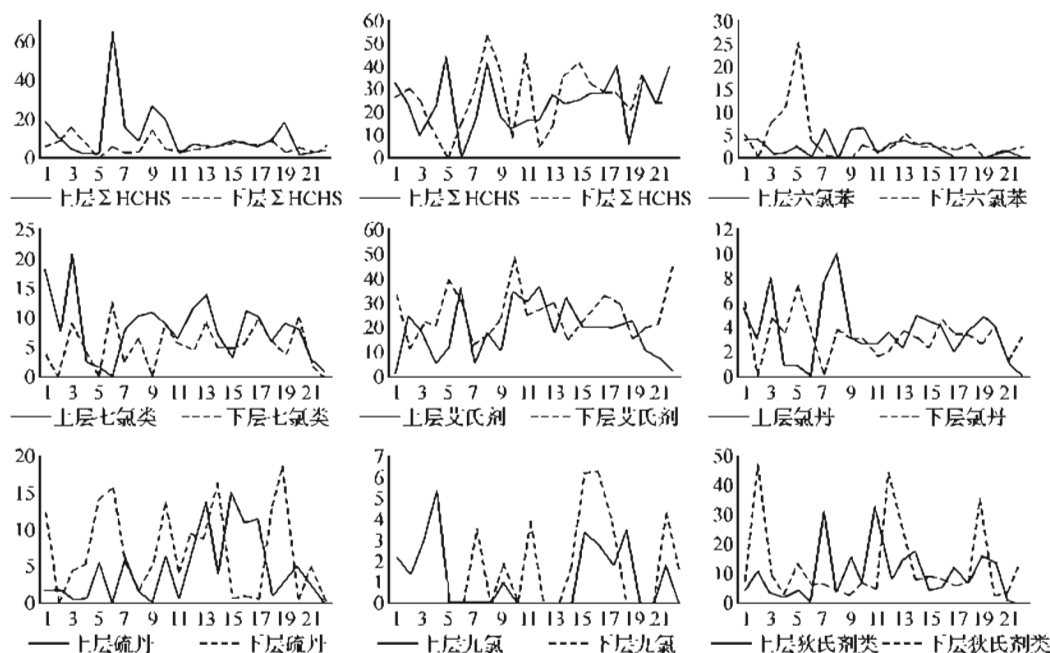


Fig. 4 The proportion of organochlorine pesticides

注:七氯类指七氯和环氧七氯之和;氯丹指顺式氯丹和反式氯丹之和;硫丹指硫丹Ⅰ和硫丹Ⅱ之和;九氯指顺式九氯和反式九氯之和;狄氏剂类指狄氏剂和异狄氏剂之和,纵坐标表示质量分数,横坐标表示采样点。

从图4可知,土壤中主要的有机氯农药除了六六六和滴滴涕外,还有艾氏剂类、硫丹类和狄氏剂类.上下层土壤中有机氯农药含量并没有明显同步增长与减少的趋势,这是由于表层土壤受外界干扰频繁所致.异狄氏剂醚、异狄氏剂酮、硫丹硫酸盐和甲氧滴滴涕质量分数为90%以上采样点未检出,所以未将其含量在上图列出.

3 结 语

a. 土壤中主要的有机氯农药除了六六六和滴滴涕外,还有艾氏剂类、硫丹类和狄氏剂类,有机氯农药浓度范围为1.86~23.86 ng/g,测试区域土壤中目标有机氯农药六六六和滴滴涕含量与《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)的一级标准限量值50 ng/g相比,均远低于这一标准.说明该区域受有机氯农药六六六和滴滴涕污染程度较低,该地区土壤中有机氯农药的污染有可能是通过大气传输过来.

b. 表层土壤上(0~5 cm)、下(5~20 cm)层中主要的有机氯农药残留量没有明显的变化趋势,由于同是表层土壤,纵向深度小,受大气、河流、植被影响强烈,使得有机氯农药残留量分散性较强.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 史雅娟,吕永龙,任鸿昌,等.持久性有机污染物研究的国际发展动态[J].世界科技研究与发展,2003,25(2):72-78.
- [3] 余刚,黄俊,张彭义.持久性有机污染物:倍受关注的全球性环境问题[J].环境保护,2001(4):37-39.
- [4] 杨国义,万开,张天彬,等.广东省典型区域农业土壤中六六六和滴滴涕的残留及其分布特征[J].环境科学研究,2008,21(1):113-117.
- [5] 王伟,祁士华,苏秋克,等.泉州湾表层沉积物中残留DDTs污染现状及风险评价[J].安全与环境工程,2006,13(1):41-43.
- [6] 廖凤蓉,唐跃刚,吴明远,等.唐山市土壤中有机氯农药的初步研究[J].农业环境与科学,2008,5:132-135.
- [7] 张红艳,高如泰,江树人,等.北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析[J].中国农业科学,2006,39(7):1403-1410.
- [8] 南淑清,多克辛,李红亮.两种有机氯农药在污水灌溉区蔬菜中的残留及生物富集[J].中国环境监测,2007,23(5):59-62.
- [9] 张伟玲,张干,祁士华,等.西藏错鄂湖和羊卓雍湖水

- 体及沉积物中有机氯农药的初步研究[J]. 地球化学, 2003, 32(4): 363-367.
- [10] 陈卫明, 邓天龙, 张勤, 等. 土壤中有机氯农药残留的分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 151-156.
- [11] 王海, 王春霞, 陈伟, 等. 武汉东湖表层沉积物有机物污染状况[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 434-438.
- [12] 杨嘉谟, 王赞, 苏青青. 长江武汉段水体悬浮物中有机氯农药的残留状况[J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 28-29.
- [13] EPA 8080A. Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography [S]. Washington D C: Standards Press of USA, 1999: 568-573.
- [14] 游远航, 祁士华, 叶琴, 等. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J]. 资源环境与工程, 2005, 19(2): 115-118.
- [15] 金士威, 黎明, 廖涛, 等. 武汉市郊农田土壤中有机氯农药的残留分析[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7): 1-3.
- [16] 陈一清, 李倦生, 吴小平, 等. 湘江流域土壤中有机氯农药的残留规律[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 63-67.

Study on the residual distribution of organochlorine pesticide in North Lake region of Wuhan

LIU Xi-wen, HU Li-song, LU Yun-ping, WANG Yan

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This article analysed organochlorine pesticides of persistent organic pollutants By means of collecting soil samples in North Lake region. The Experiment used the gas chromatography (GC-ECD) and a detection method called EPA8080A to analyze 23 types of organochlorine pesticides. They were DDT, HCH, Aldrin, etc. The results showed the content of organochlorine pesticides in the soil ranged from 1.86-23.86ng/g which was much lower than the "soil environmental quality standard" (GB15618-1995), and it limits the quantity being worth 50 ng/g. It showed that the region affected by organochlorine pesticides DDT and HCHs were in the low-level contamination. The organochlorine pesticides contamination in soil may be transmitted from the atmosphere.

Key words: organochlorine pesticides; persistent organic pollutants; residual distribution

本文编辑: 张瑞