

吉林省典型工农业地区多介质样品中有机氯农药和多氯联苯分布特征

潘 静, 杨永亮*, 盖 楠, 吴学丽, 路国慧, 武振艳

(国家地质实验测试中心, 中国地质科学院生态地球化学重点开放实验室, 北京 100037)

摘 要:采用气相色谱-电子捕获检测器分析了吉林省典型工农业地区表层土壤、水稻、玉米及稻田水样品中包括 HCHs、DDTs 在内的有机氯农药(OCPs)和 7 种多氯联苯(PCBs)指示性单体的含量。结果表明,表层土壤中 OCPs(HCHs+DDTs)平均含量排序为梅河口夏季($98.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>长春市($81.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>吉林市($72.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>梅河口秋季($25.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), PCBs 排序为梅河口夏季($98.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>长春市(平均 $61.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>吉林市($50.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)>梅河口秋季($27.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 梅河口土壤中 PCBs 异构体中以 PCB28 和 PCB52 为主; DDTs 含量较高的地区为吉林市和长春市,其旱地土壤有利于 DDTs 的残留;所有水稻籽粒样品中均检出了 HCHs 和 DDTs 残留,水稻和玉米中 HCH 和 DDTs 的残留均低于国家食品卫生标准的限值,水稻秧苗和玉米秆茎样品中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量都分别高于水稻和玉米籽粒样品中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量;水稻田水中 OCPs 含量都低于国家地表水质标准限值。

关键词:有机氯农药;多氯联苯;土壤;农作物;吉林省

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)11-2210-08

Distribution of OCPs and PCBs in Multi-medium Environmental Samples from Typical Industrial and Agricultural Areas in Jilin Province, China

PAN Jing, YANG Yong-liang*, GAI Nan, WU Xue-li, LU Guo-hui, WU Zhen-yan

(National Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of Eco-geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) and seven PCB isomers in multi-medium environmental samples including soil, rice, corn, and paddy field water from typical industrial and agricultural areas in Jinlin Province were analyzed by GC-ECD method. The average concentrations of OCPs were in the order of Meihekou summer ($98.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Changchun ($81.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Jilin ($72.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Meihekou autumn ($27.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). The average concentrations of PCBs ($\Sigma 7\text{PCBs}$) were in the order of Meihekou summer ($98.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Changchun ($61.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Jilin ($50.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > Meihekou autumn ($27.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). PCBs isomers were dominated by PCB28 and PCB52. Higher DDTs were found in Changchun and Jilin cities where dry field could well preserve DDTs from degradation. HCHs and DDTs were detected in all of the rice seed samples, but the concentrations all met the National Food Quality Standard. The $\Sigma 7\text{PCBs}$ in rice and corn stems were two-fold higher than those in their seeds, respectively. OCPs in the water samples from paddy fields all met the National Water Quality Standard for surface waters.

Keywords: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; soil; crop; Jilin Province

HCHs 和 DDTs 是两种世界上使用时间最长、用量最多的高残留有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs)。我国虽然自 1983 年即禁止使用,但由

于它们的化学性质稳定,至今在土壤和作物中尚有残留,并通过食物链危害人体健康。多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 也是一类含氯有机化合物,曾被广泛应用于电力工业、化工等领域。OCPs 和 PCBs 都是持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs),具有疏水性、亲脂性、难降解等特性,能蓄积在生物体中。由于具有半挥发性,它们可长距离迁移而到达偏远清洁地区,所以对于这类物质的研

收稿日期:2011-02-17

基金项目:国家自然科学基金项目(41003044,41073011);科技部国际合作项目(2006DFA21280)

作者简介:潘 静(1979—),女,博士,从事环境有机污染化学研究。

* 通讯作者:杨永亮 E-mail: ylyang2003@yahoo.com.cn

究具有很重要的意义。

吉林省是东北老工业基地,也是中国最大的商品粮基地之一,盛产玉米、大豆、水稻等。长期以来,为国家经济建设和改革开放做出了历史性贡献。但是一些工业地区环境污染较为严重,环境保护问题集中暴露,如2005年松花江水污染事件。一些学者对吉林省农田下的包气带及地下水、农田径流、第二松花江流域底泥沉积物以及吉林省中部土壤样品中有机氯农药或多氯联开展过研究^[1-3],但目前还没有关于吉林省土壤-农作物系统中持久性有机污染物分布的较为系统的研究。本研究选择吉林省典型工农业地区长春市、吉林市、梅河口市作为研究区域,探讨多介质环境样品(表土、稻田水、水稻、玉米)中OCPs和PCBs两类化合物污染状况和地理分布特征,为该地区的POPs风险评价提供基础数据。

1 样品的采集和分析方法

1.1 研究区概况

长春市和吉林市是典型工业地区,其中吉林市是我国石油化工重要生产基地。这两个城市的农田主要以旱地为主,农作物以玉米为主,吉林市也有水田种植水稻。梅河口市为农业地区,以水田为主,盛产水稻。吉林省降水分布规律随着地势从东南向西北而递

减。梅河口地处长白山余脉,地势东高西低,受长白山局域气候影响为多雨地区,年平均降水量为731 mm,6—8月降水量占全年降水的70%以上,降雨集中,降水强度大,高于吉林市的年平均降水量500 mm^[4]。

1.2 样品采集

1.2.1 土壤样品采集

2009年10月在长春、吉林和2009年6月、10月在梅河口地区利用GPS定位在21个站点分别采集表层(0~15 cm)土壤样品(图1)。梅河口地区为水稻产地,因此主要采集水稻田的土壤。样品保存于烘过的铝箔中。采集后混匀、自然风干、磨碎、过0.3 mm(60目)筛备用。

1.2.2 水样品采集

2009年6月采自梅河口和吉林的水稻田。采样时使用1 L玻璃瓶,在现场加入回收率指示物十氯联苯(PCB 209)和2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)。当天过滤获取水溶态和悬浮物样品,样品保存温度为4℃左右。滤膜采用Waterman 0.7 mm GF/F玻璃纤维滤膜。

1.2.3 农作物样品采集

于2009年6月采集水稻(*Oryza sativa*)秧苗,此时秧苗已生长大约20 cm高。于2009年10月在同一水稻田采集成熟的水稻籽粒,并在玉米地中采集整株玉米(*Zea mays*)样品(含籽粒),将样品风干后放入冰

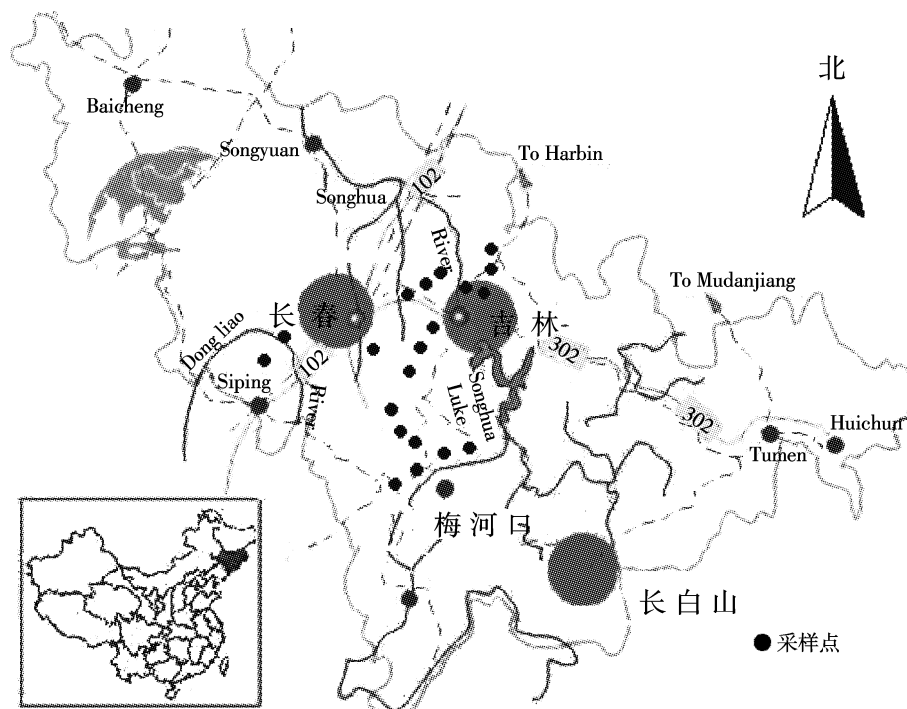


图1 研究区及采样点位图

Figure 1 Map of Jilin Province and the sampling sites

箱保存。

1.3 试剂与材料

正己烷、丙酮、二氯甲烷均为色谱纯(HPLC),购自天津市科密欧化学试剂开发中心;甲醇为分析纯,购自济南试剂总厂;铜片为分析纯,天津市华真特种化学试剂厂。浓硫酸(优级纯),青岛化学试剂厂;无水硫酸钠(分析纯),天津塘沽邓中化工厂。400℃加热脱水,如有必要则采用索氏提取器抽提4 h以上。置于真空干燥器中保存。

佛罗里硅土 Florisil PR, 60/100 目,经 675℃活化 4 h,储存于磨口或者有铝箔衬里的螺纹塞玻璃瓶中,每次使用前在玻璃容器中用铝箔覆盖并于 130℃活化至少 16 h,以除去储存过程中吸收的水分,加入 2%的试剂,振荡 10 min 左右,平衡 2 h 去活。

两种回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX)和十氯联苯(PCB209),20 种目标分析物 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180、 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、七氯、艾氏剂、 p,p' -DDE、狄氏剂、异狄氏剂、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT,均购自国家标准物质研究中心。

1.4 样品处理

1.4.1 样品前处理与净化

(1) 土壤

准确称量 10 g 土壤样品于滤纸筒中,加入 TMX+PCB 209 替代内标。用 150 mL 正己烷/丙酮混合溶液($V:V=1:1$)索氏抽提 16 h,并用活化的铜片除硫。提取液旋转蒸发至 3 mL 左右,定量转移至 Florisil 小柱中,用 10 mL 乙醚/正己烷($V:V=6:94$)淋洗,淋洗液浓缩定容至 5 mL 左右,用浓硫酸磺化至硫酸层呈无色,然后用 2%硫酸钠水溶液破乳,洗至中性,无水硫酸钠除水,旋转蒸发至 3 mL 左右,氮吹浓缩,定容至 1 mL 上机分析。

(2) 水样

采用液-液萃取法。用 30 mL 丙酮将水样转移至 1 000 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 正己烷,振摇 5 min,静止 30 min。将正己烷层转入 250 mL 平底烧瓶中,再向水相中加入 25 mL 正己烷进行第 2 次、第 3 次萃取,步骤同上。合并 3 次萃取的有机相,在 35℃旋转蒸发浓缩至 5 mL,过无水硫酸钠层,收集到 K-D 瓶中,氮气浓缩并用正己烷定容至 1 mL,上机测定。

(3) 植物

准确称取 5 g 左右风干后的样品,加入 30 ng 回收率指示物,用 1:1($V:V$)的农残级丙酮/正己烷溶液

进行索氏提取 16 h。提取液旋转蒸发浓缩至 5 mL 左右,反复加 3 次正己烷溶液去丙酮,用浓硫酸磺化至硫酸层呈无色,然后用 2%硫酸钠水溶液破乳,洗至中性,过无水硫酸钠柱除水。过佛罗里层析柱(从上往下依次为 2 cm 的无水硫酸钠、5 g 脱活的佛罗里土和 2 cm 的无水硫酸钠,采用干法装柱,用 20 mL 的正己烷预淋洗),用 100 mL 淋洗液(体积比为 6:94 的无水乙醚/正己烷)淋洗出 OCPs 和 PCBs。用高纯氮吹浓缩定容至 1 mL,上机分析。

1.4.2 仪器及分析条件

用岛津 2010 气相色谱仪(配 ECD 检测器),GC solution 化学工作站;HPDB-5 弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m),分流进样。气相色谱仪在样品测试前进行必要的校准、核对和条件化,重复进同一浓度标样 5~7 次,直到测定结果的 RSD<5%,以确保色谱仪的准确性。用保留时间和标准样品进行定性,用外标法和五点校正曲线进行定量。升温程序:初始柱温 100℃保持 2 min,然后以 15℃ $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升温至 180℃,再以 5℃ $\cdot$ min $^{-1}$ 升温至 300℃,保持 4 min。进样口温度 260℃,检测器温度 320℃。以高纯氮气作为载气,进样量 1 μ L。

1.5 质量控制与质量保证

每批分析样带 1 个空白样,以确认试剂和容器的清洁程度。加标样每批分析样(约 10 个)带 1 个待测样添加标样;每批分析样一般带 1 个或 2 个平行样,以确认测试结果的再现性。回收率指示物 TMX 和 PCB209 的回收率为 75%~109%。通过重复基质加标,得到 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 的检出限分别为 0.018、0.017、0.024、0.020、0.017、0.018、0.025、0.029 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤中 OCPs 和 PCBs 的含量水平

表 1 列出了吉林市、长春市郊区以及梅河口地区表层土壤中 HCHs、DDTs 和 7 种指示性 PCBs 的含量。土壤中 HCHs、DDTs 均被检出。吉林市总 HCHs 含量为 16.4~75.1 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均 40.6 ng $\cdot$ g $^{-1}$,总 DDTs 含量为 3.2~95.8 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均 32.0 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 。长春市郊区表层土壤中总 HCHs 和 DDTs 含量平均值分别为 30.0 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 和 51.2 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 。梅河口地区水稻秧苗生长期(夏季)稻田表层土壤中总 HCHs 的含量为 45.7~105.3 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均 83.8 ng $\cdot$ g $^{-1}$ 。秋季水稻收割季节总 HCHs 的含量为 7.2~32.0 ng $\cdot$ g $^{-1}$,平均 22.2 ng $\cdot$ g $^{-1}$,显著低于

表 1 吉林省典型工农业地区多介质样品中有机氯农药和多氯联苯的平均浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Average concentration of OCPs and PCBs in multi-medium samples from typical industrial and agricultural areas in Jilin Province($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品类型	吉林市土壤 (<i>n</i> =10)	长春市土壤 (<i>n</i> =3)	梅河口土壤夏季 (<i>n</i> =4)	梅河口土壤秋季 (<i>n</i> =4)	水稻秧苗 (<i>n</i> =7)	水稻籽粒 (<i>n</i> =7)	玉米茎秆 (<i>n</i> =3)	玉米籽粒 (<i>n</i> =3)	梅河口稻田水 (<i>n</i> =3)	吉林市稻田水 (<i>n</i> =4)
α -HCH	7.7	6.9	10.6	1.9	2.0	1.9	2.0	2.7	0.094	0.025
β -HCH	6.8	7.8	12.8	1.3	6.5	1.8	6.3	1.5	0.056	0.052
γ -HCH	15.9	7.4	25.7	18.0	8.1	3.3	9.6	3.0	0.018	0.003
δ -HCH	10.2	7.9	34.7	1.0	12.2	7.4	14.8	9.7	0.035	0.004
Σ HCHs	40.6	30.0	83.8	22.2	28.8	14.4	32.7	16.9	0.204	0.083
<i>p,p'</i> -DDE	3.9	4.0	3.9	0.4	5.6	1.0	3.1	0.8	0.036	0.002
<i>p,p'</i> -DDD	4.5	5.8	3.5	0.5	8.5	2.3	7.2	5.5	0.021	0.011
<i>o,p'</i> -DDT	5.0	5.4	4.6	1.7	13.9	4.7	6.3	7.3	0.041	0.006
<i>p,p'</i> -DDT	18.6	36.0	3.1	0.4	6.5	0.4	4.1	3.0	0.015	0.002
Σ DDTs	32.0	51.2	15.1	3.0	34.5	8.4	20.7	16.6	0.112	0.022
Σ OCPs	72.6	81.2	98.9	25.2	63.3	22.8	53.4	33.5	0.316	0.105
PCB28	12.0	9.4	38.2	16.6	6.1	5.2	9.4	6.6	0.28	0.016
PCB52	10.9	12.8	38.1	3.8	11.2	3.3	8.0	3.3	0.225	0.024
PCB101	7.2	5.1	9.3	0.4	7.8	0.5	4.3	0.6	0.053	0.014
PCB118	6.9	10.8	2.0	0.7	1.2	0.8	1.5	1.5	0.165	0.004
PCB138	6.0	4.1	7.4	0.3	12.4	1.1	23.4	nd	0.295	0.056
PCB153	4.1	10.9	2.1	4.5	8.5	0.7	11.1	16.4	0.006	0.009
PCB180	3.2	7.9	1.6	0.8	2.5	10.2	1.8	1.2	0.047	0.031
Σ 7PCBs	50.3	61.0	98.7	27.1	49.7	21.8	59.5	29.6	0.962	0.149

注:nd-未检出;*n*-样品数。

夏季;夏季 DDTs 的含量为 5.8~22.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均 15.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。秋季 DDTs 的含量为 nd~4.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均 3.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著低于夏季。夏季大部分站点的 HCHs 浓度超过了国家土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 的限值 (50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 但秋季未超标。DDTs 则均未超标。

本研究结果显著高于文献报道的吉林省中部土壤样品中有机氯农药的分析结果 (HCHs: 2.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; DDTs: 3.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[1]。与国内其他地区相比, 本研究区总 HCHs 和 DDTs 含量平均值低于珠江三角洲 (HCHs: 62.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; DDTs: 82.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5], 但总 HCHs 含量显著高于长江三角洲苏南农田土壤 (平均 11.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 总 DDTs 含量低于苏南农田土壤 (163.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6]。部分站点的 HCHs 和 DDTs 含量超过国家土壤环境质量标准规定的 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

吉林市表层土壤样品中, Σ 7PCBs 含量平均为 50.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吉林市为石油化工产业城, 因此较高氯代的多氯联苯异构体含量明显高于其他地区。据文献报道, 第二松花江流域底泥沉积物中 PCBs 含量在上游的吉林市含量最高, 为 85.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 而在其他农业区或支流汇入的下游则含量比较低^[3]。与国内其他地区

相比, 吉林市表层土壤中 PCBs 含量较高, 如高于青岛市表层土壤中多氯联苯总含量 (3.1~14.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均 8.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[7]。长春市为重工业城市, 土壤中多氯联苯含量平均 61.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。梅河口地区表层土壤样品中, Σ 7PCBs 含量夏季平均为 98.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和秋季平均为 27.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 夏季高于工业地区长春和吉林市并与第二松花江流域底泥沉积物持平^[3], 应引起重视。我国还没有 PCBs 的土壤标准, 参照加拿大土壤指导值 (农业土壤: 0.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 居民区土壤: 1.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 本研究区 PCBs 均未超标^[8]。

2.2 表层土壤中 OCPs 和 PCBs 的地理分布特征及来源初探

图 2 给出各研究区表层土壤中 HCHs、DDTs 和 PCBs 含量的地理分布。3 类化合物在不同站点相差很大。从吉林市由北向南至梅河口市, 总 HCHs 和 PCBs 的含量明显增高, 而 DDTs 的含量则有减少趋势。其原因值得探讨。

梅河口地区为农业区, 相对较高的 HCHs 应为 20 世纪 80 年代以前农田施用农药的残留。三地区表层土壤中 α -HCH/ γ -HCH 的比值范围为 0.3~1.2, 平均

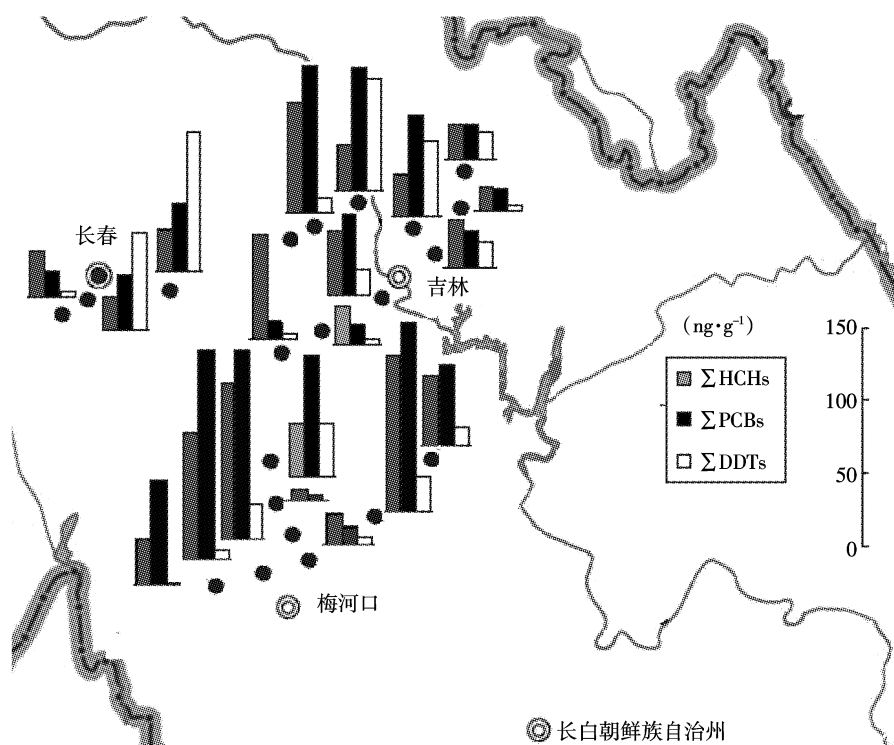
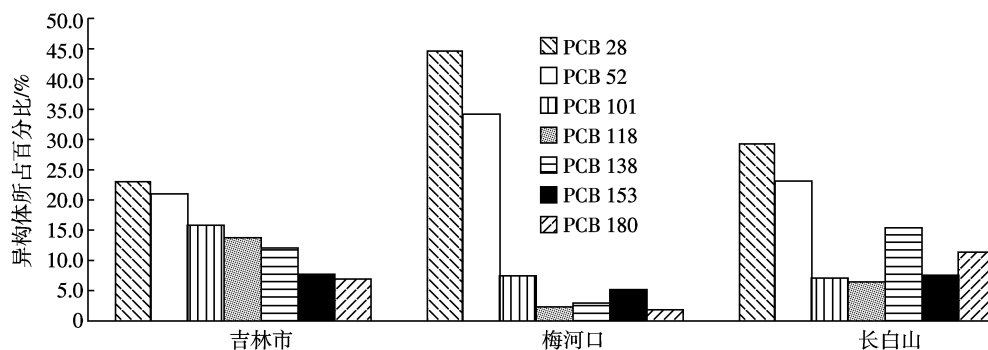


图2 研究区域表层土壤中 POPs 含量分布

Figure 2 Distribution map of POPs concentrations in the studied areas

图3 吉林市、梅河口地区、长白山地区^[15]表层土壤中 7 种 PCB 异构体的相对丰度比较Figure 3 Relative abundance of PCB isomers in topsoils from Jilin City, Meihoukou and Changbai Mountain^[15]

0.8,说明 HCHs 经过多年的降解,含量大幅下降。吉林市土壤样品中(DDD+DDE)/DDT 平均为 0.5,表明该区域大部分地方近几年没有施用过 DDTs 农药。绝大部分样品的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值范围在 0.7~1.5,由于三氯杀螨醇的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值在 7.0 左右^[9],推断研究区未施用三氯杀螨醇。

据报道,土壤中 DDT 的降解率随含水量的增大呈逐渐增大的趋势,因而相对于旱地,水田土壤不利于 DDTs 存留^[10-12]。DDTs 含量较高的地区为吉林市和长春市,这些地区旱地较多,有利于 DDTs 的残留。

梅河口地区表层土壤样品中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量夏季

平均高于吉林市。造成这一现象的主要原因可归因于 PCBs 的物化性质及当地多雨的气候条件。梅河口地区土壤中 7 种 PCBs 同系物中以 PCB28 和 PCB52 为主,而吉林市土壤中 PCBs 同系物中高氯代异构体相对较多(图 3)。PCBs 含氯原子数越多,其亲脂性则越高,蒸汽压和水溶性则越小,在土壤中的积累和在食物链中的传递富集性就越强,因而通过大气长途传递的趋势减弱。在 25℃时,不同氯原子取代数和不同取代位置的 PCBs 溶解度在 $10^{-5}\sim 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,相差 8 个数量级,所以随大气降水的迁移性能相应差异就比较大^[13]。PCB28 和 PCB52 蒸汽压和水溶性都较

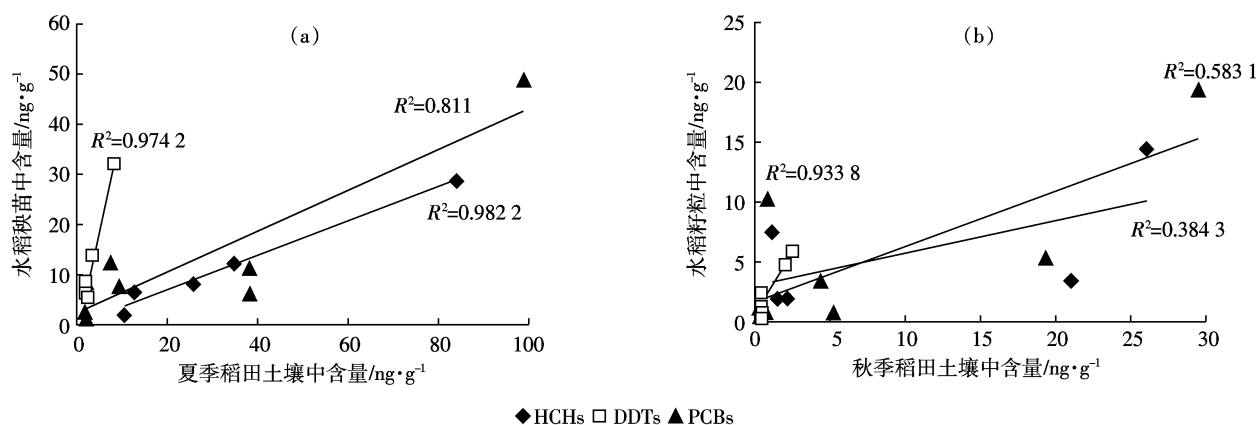


图4 梅河口稻田土壤中和水稻秧苗与籽粒中各 POPs 化合物含量的相关性(a 夏季秧苗,b 秋季籽粒)

Figure 4 Correlations between concentrations of individual POPs compounds in(a) rice seedling and paddy field soils in summer and(b) rice seed and soils in autumn in Meihekou City

高,通过大气降水传递的趋势较强^[14]。

相对吉林市和梅河口地区,长白山表层土壤中较高氯代的 PCB 异构体组分显著增多^[15](图3),表明在高山冷凝捕集作用下较高氯代的 PCB 异构体通过大气传输和降雨(雪)富集在气温较冷的高海拔地区处^[16]。

2.3 水稻和玉米中 OCPs 和 PCBs 残留

2.3.1 HCHs 和 DDTs 在水稻秧苗和籽粒中分布特征

表1给出从吉林市到梅河口从北至南的采样区间水稻和玉米中 OCPs 残留含量。大于90%样本中检测到 HCHs 和 DDTs。水稻秧苗中总 HCHs 含量范围为 10.5~51.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 28.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水稻秧苗中总 DDTs 含量范围为 14.9~71.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 34.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水稻籽粒中总 HCHs 含量范围为 5.2~25.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 14.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。总 DDTs 含量范围为 nd~12.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 8.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水稻秧苗和籽粒中 α -HCH/ γ -HCH 的比值平均分别为 0.5 和 0.2,表明为历史上使用的 HCHs 残留。所有样品中 HCHs 和 DDTs 残留总量均低于国家粮食卫生标准 GB 2715—2005 的限值($\leq 0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。

水稻秧苗中 HCHs 和 DDTs 残留总量均高于水稻籽粒中的含量。水稻秧苗生长时期为夏季,如前所述,夏季稻田表层土壤中总 HCHs 和 DDTs 的含量高于秋季。图4给出梅河口(a)夏季稻田土壤与水稻秧苗中各 POPs 化合物含量的相关性和(b)秋季稻田土壤与水稻籽粒中各 POPs 化合物含量的相关性。可以看出,水稻秧苗中 HCHs 和 DDTs 残留总量与土壤中相应的含量相关,相关系数均在 0.9 以上($P<0.05$)。而在秋季稻田土壤中与水稻籽粒中 HCHs 和 PCBs 各

化合物含量之间的相关性较差。

2.3.2 HCHs 和 DDTs 在玉米秆茎和籽粒中的分布特征

玉米籽粒中 HCHs 残留总量平均为 14.8~18.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 16.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。玉米秆茎中 HCHs 残留总量范围为 32.6~70.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 32.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。玉米籽粒和秆茎中 HCHs 以 δ -HCH 异构体为主。

玉米籽粒中总 DDTs 含量范围为 12.4~17.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 16.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。玉米秆茎中总 DDTs 含量范围为 1.9~4.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 20.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。所有玉米籽粒样品中 HCHs 和 DDTs 均低于国家粮食卫生标准 GB 2715—2005 的限值。玉米秆茎中 HCHs 和 DDTs 残留总量均高于籽粒中的含量。有文献报道,利用玉米秆茎富集污染物的性质可对 POPs 污染土壤进行植物修复^[17-18]。

2.3.3 农作物中多氯联苯

水稻籽粒样品中, $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量范围为 8.7~52.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 21.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水稻秧苗样品中, $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量范围为 16.3~76.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 49.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。7种 PCBs 同系物中 PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 和 PCB180 的检出率为 80%。水稻秧苗样品中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量大于籽粒样品 2 倍之多。玉米籽粒样品中, $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量为 6.5~82.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 29.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。秆茎样品中, $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量为 20.8~122.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 59.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,为籽粒样品中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量 2 倍之多。据报道,我国某污染区水稻样品中的 PCBs 总浓度在 1.6~32 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的范围内,水稻各器官对 PCBs 的吸收呈以下明显规律:糙米<稻秆<稻壳<稻叶^[19]。

PCBs 是憎水性化合物,其正辛醇-水分配系数 K_{ow} 值很大,通过植物根系吸收及输送系统进入植物的可能性不大^[19],推测大气沉降是植物中 PCBs 污染

的主要原因。水稻不同组织对多氯联苯的吸收不同,以稻叶受污染程度最高;叶子暴露在空气中,易受大气的干、湿沉降中 PCBs 的污染。图 4(b)表明 PCBs 在水稻籽粒中的污染程度与土壤中浓度并非简单的正比关系。

2.4 稻田水中有机氯农药残留

总体上,梅河口地区稻田水中总 OCPs 浓度($0.32 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)高于吉林市稻田水($0.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)(表 1)。吉林市和梅河口稻田水中的总 HCHs 平均含量一般高于总 DDTs 平均含量,造成这种现象的原因可能因为 HCHs 在水中溶解度一般高于 DDTs。DDTs 类化合物的辛醇-水分配系数要比 HCHs 类化合物高出 3 个数量级,意味着 DDTs 类化合物较难在水中以溶解态存在^[10]。梅河口地区稻田水中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量平均 $0.96 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,显著高于吉林市($0.15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。此现象与两地区表层土壤中 $\Sigma 7\text{PCBs}$ 含量的情况相似,其与梅河口地区降雨强度较大有无关联需要进一步研究。

吉林市和梅河口市水稻田水中 HCHs、DDTs、PCBs 浓度水平都低于国家地表水环境质量标准(GHZZ 1—1999)中的 I 类水质浓度(HCHs: $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; DDTs: $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; PCBs $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),由此可以认为这些稻田水中 HCHs 和 DDTs 对水稻质量不会构成威胁。

3 结论

(1)吉林省表层土壤中 DDTs、HCHs 和 PCBs 均被检出。HCHs 和 PCBs 最大值都出现在梅河口,而 DDTs 含量在长春和吉林市旱地土壤中较高。OCPs 总体生态风险处于较低水平。秋季水稻收割季节总 HCHs 和 DDTs 的含量显著低于夏季。夏季大部分站点的 HCHs 的浓度超过了国家土壤环境质量标准规定的 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,但秋季未超标。DDTs 均未超标。HCHs 和 DDTs 应为 20 世纪 80 年代农田施用农药的残留。梅河口地区表层土壤样品中 7 种 PCBs 同系物中以 PCB28 和 PCB52 为主,反映了大气来源。

(2)吉林省水稻和玉米中 HCHs 和 DDTs 的残留符合国家食品卫生标准。水稻秧苗和玉米秆茎样品中各类化合物平均含量分别大于水稻籽粒和玉米籽粒样品中的平均含量。

(3)水稻秧苗中 HCHs 和 DDTs 残留总量与稻田土壤中相应的含量相关。而水稻籽粒中 HCHs 和 PCBs 各化合物含量与稻田土壤含量之间的相关性较差。

(4)吉林市和梅河口市水稻田水中的 HCHs、DDTs、PCBs 浓度都低于国家地表水环境质量和生活饮用水卫生标准中规定的 I 类水质浓度。

参考文献:

- [1] 于新民,陆继龙,郝立波,等. 吉林省中部土壤有机氯农药[J]. 地质通报, 2007, 26(11): 1476–1479.
YU Xin-min, LU Ji-long, HAO Li-bo, et al. Content and composition of organochlorinated pesticides in soils of central Jilin, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(11): 1476–1479.
- [2] 闫百兴,汤 洁,何 岩. 松嫩平原西部农田径流中有机氯农药的分布特征[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 82–86.
YAN Bai-xing, TANG Jie, HE Yan. Distribution characteristics of metabolites of BHC and derivatives of DDT from the agricultural runoff in the western Songnen Plain[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(2): 82–86.
- [3] 范丽丽. 松花江流域底泥沉积物中多氯联苯和多环芳烃的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2007: 1–85.
FAN Li-li. Studies on PCBs and PAHs in sediments from the Songhua River watershed[D]. Harbin: Harbin Industrial University, Master degree thesis, 2007: 1–85.
- [4] 张玉斌,曹 宁,许晓鸿,等. 吉林省低山丘陵区水土保持措施对土壤颗粒组成和速效养分影响分析[J]. 中国农学通报, 2009, 25(20): 287–291.
ZHANG Yu-bin, CAO Ning, XU Xiao-hong, et al. The analysis of soil particle composition and available nutrient under different soil and water conservation measures in Jilin Low Mountain and mound area[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(20): 287–291.
- [5] 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.
GAO Fan, JIA Jian-ye, WANG Hao, et al. Residue characters of HCH in agricultural soils of Guangzhou[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(11): 10–14.
- [6] 安 琼,董元华,王 辉,等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 414–419.
AN Qiong, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Organochlorine pesticide residues in cultivated soils in the south of Jiangsu, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 414–419.
- [7] 耿存珍,李明伦,杨永亮,等. 青岛地区土壤中 OCPs 和 PCBs 污染现状研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2006, 21(2): 42–48.
GENG Cun-zhen, LI Ming-lun, YANG Yong-liang, et al. Study and analysis of pollution levels of OCPs and PCBs in soils in Qingdao Area[J]. *Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition)*, 2006, 21(2): 42–48.
- [8] Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Polychlorinated biphenyls (total) [S]/Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, 1999: 1–11.
- [9] Qiu X, Zhu T, Li J, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Lake Taihu, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1368–1374.

- [10] Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50: 742-768.
- [11] 安 琼, 董元华, 魏 峰, 等. 旱地和淹水土壤中 DDT 的降解及 DDMU 和 DDMS 的形成趋势[J]. 环境科学, 2007(12): 2794-2799. AN Qiong, DONG Yuan-hua, WEI Feng, et al. Dynamics of DDMS and DDMU in soils under rice and ryegrass planting[J]. *Environmental Science*, 2007(12): 2794-2799.
- [12] 潘淑颖, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 光催化降解表土层中 DDT 的影响因素研究[J]. 中国农学通报, 2008, 24(10): 515-520. PAN Shu-ying, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, et al. Effects of various factors on the photo-catalytic degradation of DDT on surface layer of soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2008, 24(10): 515-520.
- [13] Li N, Wania F, Lei Y D, et al. A comprehensive and critical compilation, evaluation and selection of physical chemical property data for selected polychlorinated biphenyls[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 2003, 32: 1535-1590.
- [14] Gouin T, Wania F. Time trends of arctic contamination in relation to emission history and chemical persistence and partitioning properties[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5986-5992.
- [15] 万奎元, 杨永亮, 武振艳, 等. 长白山表层土壤中有机氯农药和多氯联苯的海拔高度分布特征[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 150-154. WAN Kui-yuan, YANG Yong-liang, WU Zhen-yan, et al. Elevational gradient distribution of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in topsoils from Changbai Mountain[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2): 150-154.
- [16] Wania F, Westgate J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(24): 9092-9098.
- [17] 彭胜巍, 周启星. 持久性有机污染土壤的植物修复及其机理研究进展[J]. 生态学杂志, 2008, 27(3): 469-475. PENG Sheng-wei, ZHOU Qi-xing. Research advances in phytoremediation and its mechanism of POPs contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2008, 27(3): 469-475.
- [18] 卫泽斌, 郭晓方, 丘锦荣, 等. 间套作体系在污染土壤修复中的应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 267-272. WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, QIU Jin-rong, et al. Innovative technologies for soil remediation: Intercropping or co-cropping [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(Suppl.): 267-272.
- [19] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 454-458. BI Xin-hui, CHU Shao-gang, XU Xiao-bai. Migration behaviors of polychlorinated biphenyls in rice field[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(4): 454-458.