

河西走廊及兰州地区土壤中典型有机氯农药残留研究

柳 敏¹, 吴有方¹, 方利江¹, 丁中原¹, 张 千², 李 军², 高 宏^{1*}

(1. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:应用 Agilent 7890–5975C GC–MSD 对甘肃省河西走廊及兰州地区 17 个表层土壤样品中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留水平进行分析,并对其来源进行初步解析。研究结果表明:研究区土壤中 DDTs 残留范围为 $0.22\text{--}53.69 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $8.58 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; HCHs 残留范围为 $0.07\text{--}9.16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $1.32 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; DDTs 的残留较 HCHs 占优势, 约占二者总残留量的 87%。(DDE+DDD)/DDT 比值介于 0.12~0.48 之间, 平均值为 0.27, $\alpha,\text{o},\text{p}'\text{-DDT/p,p}'\text{-DDT}$ 比值在 0.11~0.79 之间, 平均值为 0.34, 表明研究区土壤中的 DDTs 主要来源于工业源 DDTs 残留。 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 介于 0.64~15.5 间, 平均值为 3.19, 可推断研究区近期内不存在 HCHs 的使用, 土壤中的 HCHs 残留主要来源于历史上工业 HCHs 和林丹的共同输入。与国内外其他地区土壤相比, 该地区 HCHs 和 DDTs 的残留量处于较低水平; 依照土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的要求, 研究区各采样点土壤环境处于相对安全的状态。

关键词:河西走廊; 兰州地区; 土壤; 有机氯农药

中图分类号:X833 文献标志码:A 文章编号:1672–2043(2012)02–0338–07

Typical Organochlorine Pesticides Residues in the Topsoils of Hexi Corridor and Lanzhou Area, China

LIU Min¹, WU You-fang¹, FANG Li-jiang¹, DING Zhong-yuan¹, ZHANG Gan², LI Jun², GAO Hong^{1*}

(1. College of Resource and Environment, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) are a group of persistent organic pollutants (POPs) because of their high toxicity, persistence and bioaccumulation. So far few data are available on the Northwest of China. In this paper, 17 topsoil samples were collected in Hexi corridor and Lanzhou area of Gansu Province, meanwhile, the HCHs and DDTs residues in these samples were determinated using Agilent 7890–5975C GC–MSD. In addition, the sources of HCHs and DDTs were appointed. The study results showed that the OCPs residue levels were in the range of $0.22\text{--}53.69 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for DDTs and $0.07\text{--}9.16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for HCHs, respectively, in the topsoils of both Hexi corridor and Lanzhou regions. And the average content of OCPs was $8.58 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for DDTs and $1.32 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for HCHs. Moreover, the results also indicated that DDTs was dominant in both topsoils of areas, accounting for 87% of the total residues of HCHs and DDTs. Furthermore, the DDT/(DDE+DDD) ratio ranged from 0.12 to 0.48, with a mean value of 0.27, and the $\alpha,\text{o},\text{p}'\text{-DDT/p,p}'\text{-DDT}$ ratios were from 0.11 to 0.79 with a mean value of 0.34, which denoted that DDTs residues were mainly from technical DDTs, while $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ ratio ranged from 0.64 to 15.5, with a mean value of 3.19, indicated that HCHs residues were mainly from both historical application of technical HCHs and Lindane in the study area. Compared with those in other regions and China's Soil Environment Quality Standard (GB 15618—1995), the topsoil burden of HCHs and DDTs in Hexi corridor and Lanzhou area was lower, which instructed that the soil environment in the study area was in a relatively safe state.

Keywords: Hexi corridor; Lanzhou area; soil; organochlorine pesticides

收稿日期:2011-07-16

基金项目:国家自然科学基金(40971267/D010903);春晖国际合作项目(Z2008-1-62025)

作者简介:柳 敏(1985—),女,甘肃兰州人,硕士研究生,研究方向为干旱区持久性有机污染物区域环境过程。E-mail:lium-2009@lzu.edu.cn

* 通讯作者:高 宏 E-mail:honggao@lzu.edu.cn

有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)具有高毒性、半挥发性、环境持久性、生物蓄积性以及长距离迁移等特性^[1],是一类典型的持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)。我国已于1983年开始逐步禁用,但有研究发现,在曾经大量使用过有机氯农药的地区,其在环境和人体样品中的残留浓度仍然处于很高的水平^[2]。土壤是POPs重要的储库,其在土壤中的半衰期长达几年至几十年,并可吸附于土壤有机质通过生物富集进入食物链危害人体健康^[3];同时污染土壤又是POPs全球循环的源^[3],污染物可通过挥发、扩散转移至大气、水体,形成二次污染。

目前国内对土壤中有机氯农药的研究主要集中在中国北部、东部、南部以及西南地区,鲜有关于西北地区的研究^[4]。河西走廊位于我国西北部,属大陆性干旱气候,其河西走廊灌溉农业区是西北地区重要的商品粮基地和经济作物集中产区,为甘肃省提供2/3以上的商品粮和经济作物,有机氯农药禁用前曾经大量施用OCPs;兰州地区是典型的半干旱地区,具有特殊的河谷盆地地形和复杂的气象条件,有资料表明,在有机氯农药禁用前,该地区有机氯农药HCHs和DDTs占总农药使用量的比例最高达到50%以上^[5]。本研究对河西走廊及兰州地区土壤中HCHs和DDTs的残留进行了测定,探讨其污染水平,并分析其污染的可能来源,以期为该地区POPs污染物实施监控以及开展生态风险评价提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2011年3月在瓜州、酒泉、张掖、金昌、民勤、武威、天祝和兰州采集农田和城市绿地表层土壤样品共17个(见图1),各采样点用GPS定位(见表1)。采用五点混合法采集土壤样品,即在设计点附近采集0~15 cm的表层土壤样5个,混合均匀后作为该样点的代表性土样,取1 kg封装于聚乙烯密实袋中,运回实验室于-20℃冷冻保存至分析。

1.2 材料与试剂

OCPs标准物质 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH和 α , p' -DDE、 p , p' -DDE、 α , p' -DDD、 p , p' -DDD、 α , p' -DDT、 p , p' -DDT购于美国Accustandard公司。回收率指示物为2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCmX)、PCB30、PCB198、PCB209,内标为PCB54(Aldrich公司)。

正己烷为色谱纯(SK Chemical公司);二氯甲烷为色谱纯(安徽时联特种溶剂股份有限公司);丙酮、浓盐酸(纯度36%~38%)为分析纯,丙酮经全玻璃仪器重蒸后使用;浓硫酸(纯度95%~98%)为优级纯。铜片纯度>99%。

1.3 样品处理

土壤样品经冷冻干燥后去除植物残体,研磨过100目筛称取30 g,加入回收率指示剂,用二氯甲烷索氏抽提24 h。将抽提液旋转蒸发至约1 mL,以正己烷

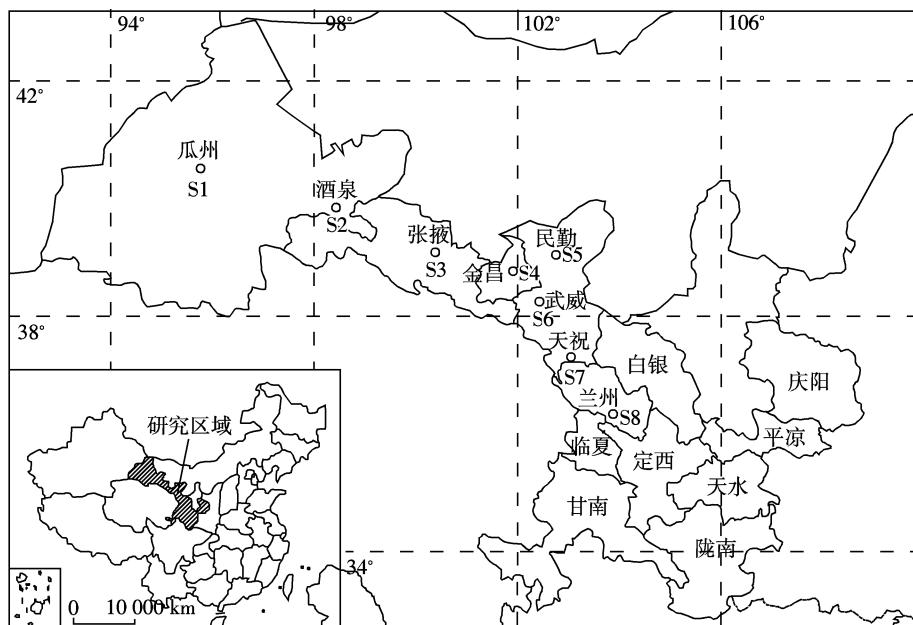


图1 采样点位置示意图

Figure 1 The distribution of sample sites

表1 采样点分布及位置

Table 1 The distribution and location of sample sites

采样点	采样地区	东经	北纬
S1-1	瓜州	95°46.257'	40°32.013'
S1-2		95°43.593'	40°28.484'
S2-1	酒泉	98°31.418'	39°44.190'
S2-2		98°25.836'	39°46.438'
S3-1	张掖	100°26.103'	38°56.134'
S3-2		100°9.666'	39°8.768'
S3-3		100°17.354'	38°34.073'
S4-1	金昌	102°9.874'	38°30.463'
S4-2		102°20.234'	38°37.464'
S5-1	民勤	103°6.821'	39°46.438'
S5-2		102°58.511'	38°35.221'
S6-1	武威	102°37.543'	37°55.480'
S6-2		102°36.109'	38°00.795'
S7	天祝	103°7.563'	36°59.029'
S8-1	兰州	103°51.410'	36°2.758'
S8-2		104°9.218'	35°56.630'
S8-3		104°2.113'	35°46.667'

转换溶剂,通过中性硅胶-氧化铝柱(内径8 mm的玻璃柱,由下至上依次填入3 cm去活化氧化铝、3 cm去活化硅胶、1 cm无水硫酸钠)进行净化,用正己烷/二氯甲烷($V:V=1:1$)混合液淋洗,洗脱液氮吹至约0.5 mL,通过硫酸硅胶柱(依次填入1 cm去活化硅胶,3 cm硫酸硅胶,1 cm无水硫酸钠)再次净化,用正己烷淋洗,浓缩至约0.5 mL,注入GPC凝胶色谱柱进一步纯化,逐步加入80 mL正己烷/二氯甲烷混合液($V:V=1:1$),弃掉前33 mL,收集后续40 mL含有目标化合物的溶液,浓缩至0.5 mL,加入20 ng PCB54作定量内标,待分析。

1.4 样品分析

应用Agilent 7890-5975C GC-MSD检测OCPs。色谱柱:Varian CP-Sil 8 CB,50 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;进样口温度250 $^{\circ}$ C,不分流进样1 μ L;以高纯氮气为载气;温度230 $^{\circ}$ C;程序升温条件:初始温度为100 $^{\circ}$ C,保持2 min,再升温至290 $^{\circ}$ C,升温速率为4 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$,最后在290 $^{\circ}$ C保留20 min。离子源EI,以选择离子检测(SIM)方式扫描。色谱数据以安捷伦色谱工作站处理,化合物的定量采用6点校正曲线和内标法。

每11个样品增加1个实验室全分析过程空白,仪器检测过程中每10个样品增加1个OCPs标样,控制仪器偏差在 $\pm 10\%$ 以内。方法回收率介于50%~120%,测得数据均经回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 河西走廊及兰州地区土壤中典型有机氯农药的残留分布特征

河西走廊及兰州地区土壤中HCHs和DDTs残留量及分析统计结果见表2。结果显示,研究区土壤中HCHs残留范围是0.07~9.16 ng \cdot g $^{-1}$,平均值为1.32 ng \cdot g $^{-1}$;DDTs残留范围是0.22~53.69 ng \cdot g $^{-1}$,平均值为8.58 ng \cdot g $^{-1}$ 。土壤中DDTs残留较HCHs占优势,约占二者总残留量的87%,这与相关研究中“一般农田土壤中DDTs的残留量高于HCHs的残留量”^[6]的结论一致。分析原因推测,DDTs较HCHs具有更强的亲脂憎水性,且DDTs分子量较高、体积较大、溶解度低,所以更易被土壤中的有机质所吸附^[7];HCHs具有较大的蒸汽压,更倾向于从土相挥发至气相,使得土壤中HCHs普遍低于DDTs。

2.2 HCHs 残留特征

河西走廊及兰州地区土壤样品中HCHs残留量低于上海城区及湖南东部地区稻田的土壤样品^[8-9],与环鄱阳湖区蔬菜地土壤中HCHs残留水平相当^[10]。图2显示,研究区内张掖地区土壤样品中HCHs残留量较高,其中以临泽县气象局园林土壤样品S3-2中的HCHs残留量最高,为9.16 ng \cdot g $^{-1}$;张掖市气象局园林土壤S3-1次之,残留量为2.82 ng \cdot g $^{-1}$,与兰州大学校区园林土壤S8-1相当;S3-3和S8-3均为背景土壤,分别采自张掖祁连山森林生态站气象观测点和兰州兴隆山,

表2 河西走廊及兰州地区土壤中HCHs和DDTs的残留状况

Table 2 Residues of HCHs and DDTs in soils from

Hexi corridor and Lanzhou area

名称	范围/ng \cdot g $^{-1}$	平均值/ng \cdot g $^{-1}$	标准差/ng \cdot g $^{-1}$	变异系数/%
α -HCH	0.01~1.6	0.33	0.44	133
β -HCH	0.01~8.07	0.81	1.95	242
γ -HCH	0.02~0.41	0.11	0.12	112
δ -HCH	nd~0.24	0.08	0.07	84
Σ HCHs	0.07~9.16	1.32	2.22	169
o,p' -DDE	nd~0.49	0.08	0.13	149
p,p' -DDE	0.02~6.29	0.99	1.60	162
o,p' -DDD	nd~0.39	0.08	0.11	141
p,p' -DDD	0.01~2.7	0.36	0.65	179
o,p' -DDT	0.05~6.94	1.45	2.09	145
p,p' -DDT	0.1~39.96	5.61	9.89	176
Σ DDTs	0.22~53.69	8.58	13.56	158

注: Σ HCHs为 α -、 β -、 γ -、 δ -HCH含量之和; Σ DDTs为 o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT含量之和;nd为未检出。

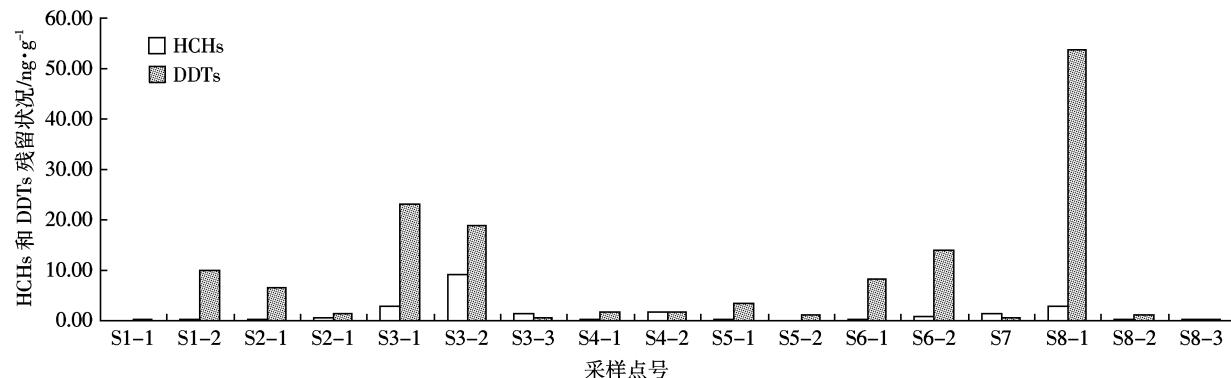


图 2 河西走廊及兰州地区土壤中 HCHs 和 DDTs 分布特征

Figure 2 Distribution of HCHs and DDTs in soils from Hexi corridor and Lanzhou area

但其 HCHs 残留相差较大, 分别为 $1.39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.18 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, S3-3 中 HCHs 残留量高出 S8-3 的 7 倍多, 可推测整个张掖地区有过 HCHs 输入量较大的历史。

图 3 显示, 从研究区土壤样品中 HCHs 异构体的残留来看, β -HCH 在 HCHs 中的百分含量最大, 平均为 61.1%。这与其他地区^[8-9]土壤中 HCHs 的残留特征相似, 主要原因是由于 β -HCH 分子结构中所有氯原子都处在碳架的平面上, 使得其相对其他异构体物理性质更加稳定, 更难被微生物降解。随工业 HCHs 禁用时间的延长, 其在环境中含量逐渐增高^[11]。研究区土壤中 4 种异构体平均残留量依次为 β -HCH> α -HCH> γ -HCH> δ -HCH, 这与工业源 HCHs 中各异构体比例相比(α -、 β -、 γ -和 δ -HCH 各占 67%~70%, 5%~12%, 10%~12% 和 6%~10%^[8]), 表明研究区土壤中的 HCHs 异构体之间发生了明显转化, 可推断研究区近期内不存在 HCHs 的使用, 土壤中的 HCHs 残留主要

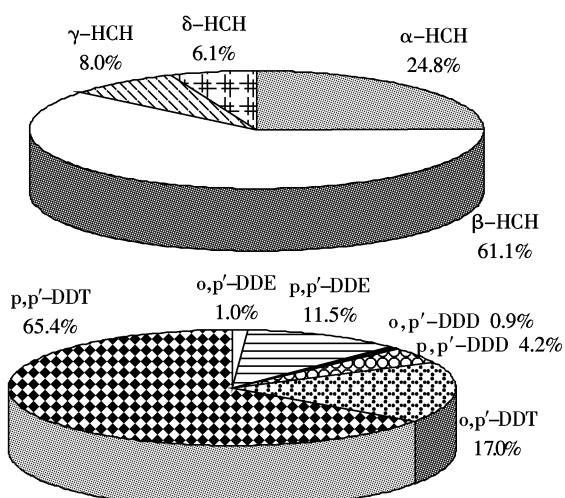


图 3 河西走廊及兰州地区土壤中 HCHs 和 DDTs 组成百分比

Figure 3 Percentages of DDTs and HCHs in soil from Hexi corridor and Lanzhou area

来源于历史输入, 且其在环境中残留时间很长。

α -HCH/ γ -HCH 在指示 HCHs 的环境地球化学行为方面也有重要意义。工业 HCHs 中 α -HCH/ γ -HCH 的比值一般为 4~7, 林丹中 γ -HCH 的百分含量在 99.5% 以上, α -HCH/ γ -HCH 接近于 0^[12], 同时由于 γ -HCH 相对 α -HCH 更容易降解, 且在一定条件下 γ -HCH 可向 α -HCH 发生异构转化, 在降解过程中 α -HCH/ γ -HCH 会越来越高。图 4 显示, 本研究区土壤中 α -HCH/ γ -HCH 介于 0.64~15.5 间, 平均值为 3.19, 说明河西走廊及兰州地区土壤中 HCHs 的残留来自林丹和工业 HCHs 的混合源。

2.3 DDTs 残留特征

河西走廊及兰州地区土壤样品中 DDTs 残留低于北京、珠江三角洲地区土壤中 DDTs 残留^[13-14], 高于香港、崇明岛普通农业区土壤中 DDTs 残留^[15-16], 与环鄱阳湖区蔬菜地土壤中 DDTs 残留水平相当^[10](表 3)。图 2 显示, 兰州(S8-1)土壤样品中检出的 DDTs 含量最高, 超出我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)一级标准值, 处于二级; 张掖(S3-1, S3-2)土壤样

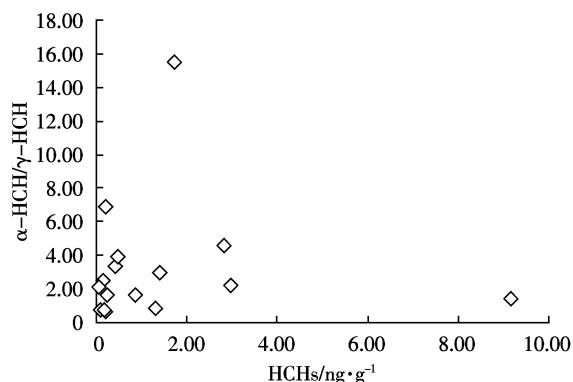


图 4 河西走廊地区土壤中的 HCHs 特征指数

Figure 4 Characteristic exponents of HCHs in soils from Hexi corridor area

表3 河西走廊及兰州地区土壤中(DDE+DDD)/DDT和 $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}/\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ 比值

Table 3 (DDE+DDD)/DDT-ratio and $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}/\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ -ratio in soils from Hexi corridor and Lanzhou area

采样点号	(DDE+DDD)/DDT	$\text{o},\text{p}'\text{-DDT}/\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$
S1-1	0.23	0.29
S1-2	0.48	0.37
S2-1	0.12	0.24
S2-2	0.37	0.20
S3-1	0.14	0.18
S3-2	0.21	0.79
S3-3	0.23	0.33
S4-1	0.23	0.15
S4-2	0.19	0.32
S5-1	0.13	0.13
S5-2	0.23	0.37
S6-1	0.37	0.13
S6-2	0.16	0.70
S7	0.34	0.70
S8-1	0.21	0.11
S8-2	0.40	0.35
S8-3	0.47	0.49

品中 DDTs 残留次之, 分别为 $23.03 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $18.95 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。背景土壤样品 S3-3 和 S8-3 中 DDTs 残留水平相当。推测 S8-1 中的高残留可能是校园喷洒含有 DDTs 杂质的农药所致。

工业生产的 DDTs 一般是由 $\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ (占 80%~85%) 和 $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}$ (占 15%~20%) 的混合物组成^[8]。DDT 进入环境后降解生成 DDE 和 DDD。随着进入环境中时间的延续, 其降解产物与 DDT 的比值会增大, 故常用 (DDE+DDD)/DDT 的比值来判断环境中 DDT 的“新”或“老”。受 DDT 污染后的土壤经过长期风化后,

(DDE+DDD)/DDT 比值一般大于 1^[17]。表 3 显示, 本研究中该比值介于 0.12~0.48 之间, 平均值为 0.27, 推断研究区域土壤中的 DDTs 来自较新的输入。图 3 和图 5 也显示, 研究区土壤样品中 DDTs 的 6 种衍生物中, 以 $\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ 残留量最高, 平均值为 $5.61 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 DDTs 总量的 65.4%, 其次为 $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}$ 占 17%, 此外 $\text{p},\text{p}'\text{-DDE}$ 占 11.5%, $\text{p},\text{p}'\text{-DDD}$ 占 4.2%, $\text{o},\text{p}'\text{-DDE}$ 和 $\text{o},\text{p}'\text{-DDD}$ 分别占 1.0% 和 0.9%。

在研究初期, 认为环境中的 DDT 来源于工业 DDT 的施用, 工业 DDT 禁用以后, 三氯杀螨醇逐渐成为环境中“新”DDT 的主要来源, 该农药中含有大量的 DDT 及其类似物。已有的研究表明, $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}/\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ 的值可以应用于区别工业 DDTs 与三氯杀螨醇污染源, 在工业 DDTs 中该比值在 0.2~0.3 之间, 而在三氯杀螨醇中该值介于 1.3~9.3 之间, 或者更高^[18]。表 3 显示, 本研究区域土壤中 $\text{o},\text{p}'\text{-DDT}/\text{p},\text{p}'\text{-DDT}$ 之值在 0.11~0.79 之间, 平均值为 0.34, 表明该研究区土壤中的 DDTs 主要来源于含有工业源 DDTs 杂质的农药的使用。

2.4 城市绿地和农田土壤中 HCHs 与 DDTs 残留状况比较

研究区城市绿地和农田土壤中 HCHs 残留均值分别为 $0.99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.74 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 各采样点除张掖(S3)农田土壤中 HCHs 含量高出城市绿地土壤近 3 倍、兰州(S8)城市绿地土壤中 HCHs 含量高出农田土壤近

表4 中国土壤环境有机污染物标准

Table 4 Standard of organic pollutants in China

污染物	一级	二级	三级
HCHs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	50	500	1 000
DDTs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	50	500	1 000

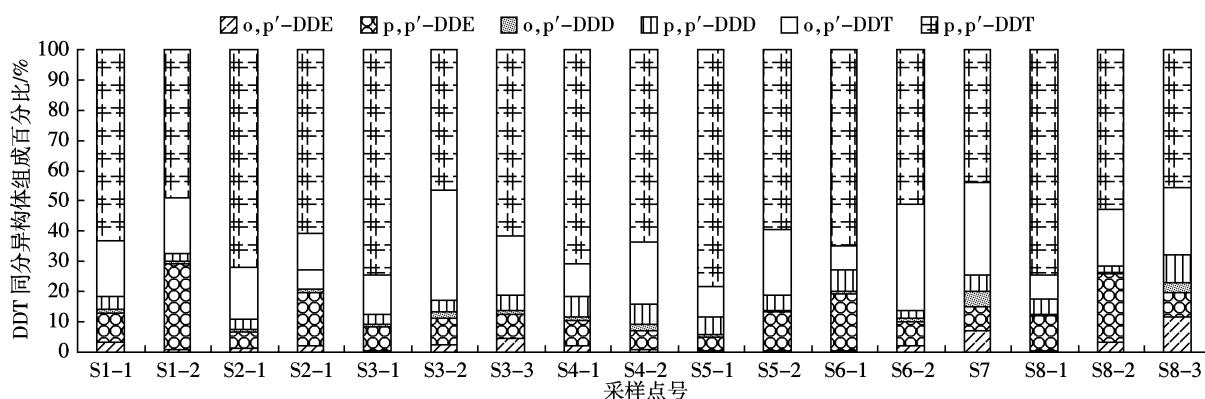


图 5 河西走廊地区土壤中 DDTs 组成特征
Figure 5 Composition of the DDTs in soils from Hexi corridor area

13倍外，其余采样点两种利用类型土壤中HCHs含量差别不大，如图6所示。城市绿地和农田土壤中DDTs残留均值分别为 $13.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.03 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，瓜州(S1)农田土壤中DDTs含量高出城市绿地土壤近40倍、兰州(S8)城市绿地土壤中DDTs含量高出农田土壤近53倍，其余采样点两种利用类型土壤中DDTs含量差别不大，如图7所示。

两种土地利用类型的土壤中HCHs与DDTs的异构体组成特征一致，均分别以 β -HCH和 p,p' -DDT占主导。

2.5 有机氯农药残留水平

我国《土壤环境质量标准》中对作为自然保护区、饮用水源地、茶园和牧场等的一级土壤，作为一般农田、蔬菜地、茶园、果园和牧场的二级土壤以及作为林地土的三级土壤中HCHs和DDTs的标准限量值如表4所示。

研究区除兰州地区S8-1样品中DDTs残留量超出一级标准值外，其余土壤样品HCHs与DDTs残留量均处于较低水平，低于 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的自然背景值。分析原因推测，甘肃省历史上OCPs的施用量在国内属

表5 部分地区土壤中HCHs和DDTs残留状况比较

Table 5 Comparison of DDTs and HCHs contents in soils from some areas in China

地区	采样时间	HCHs/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	DDTs/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
北京 ^[13]	2004	—	0.13~1 830
上海 ^[8]	2007	nd~38.58	1.81~79.61
苏南 ^[9]	—	5.6~22.7	17.0~1 115.4
湖南东部 ^[9]	2006	1.7~25.3	10.5~40.4
贵州红枫湖地区 ^[20]	2004	2.46~12.44	4.73~30.06
香港 ^[15]	—	2.5~11	nd~5.7
环鄱阳湖区 ^[10]	—	nd~7.53	1.65~55.03
崇明岛农业区 ^[16]	2007	0.46~2.39	2.52~7.63

较低水平^[17]，故土壤中残留量较其他地区低。

3 结论

(1)河西走廊及兰州地区土壤中DDTs的残留较HCHs占优势，约占二者总残留量的87%。DDTs残留范围为 $0.22\sim53.69 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均值为 $8.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ；HCHs残留范围为 $0.07\sim9.16 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均值为 $1.32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ；与国内外其他地区土壤相比，残留量处于较低水平。

(2)研究区土壤样品中 β -HCH在HCHs中的百

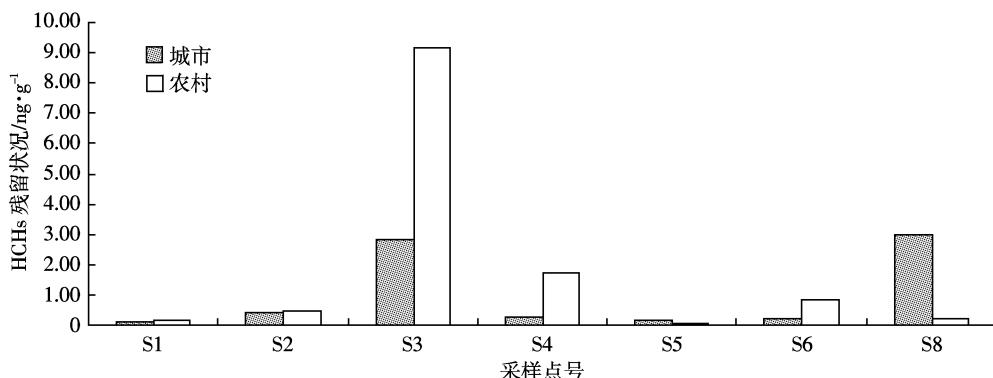


图6 城市绿地与农田土壤中HCHs残留状况比较

Table 6 Comparison of HCHs in soil between urban green land and farmland

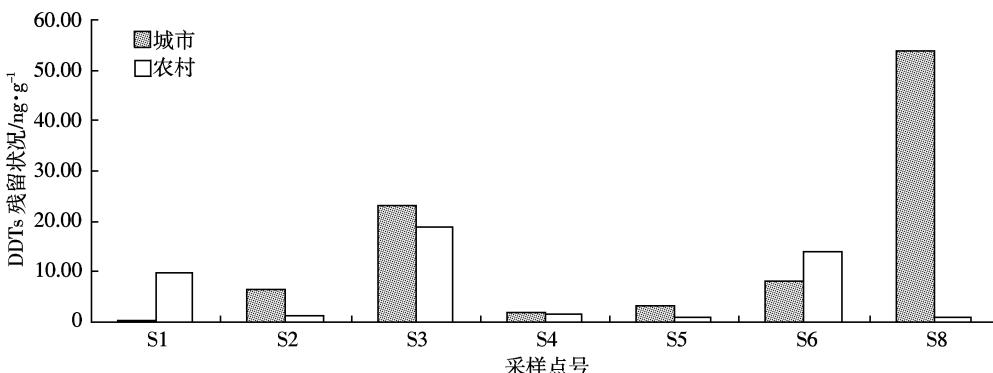


图7 城市绿地与农田土壤中DDTs残留状况比较

Table 7 Comparison of DDTs in soil between urban green land and farmland

分含量最大,平均占61.1%; α -HCH/ γ -HCH比值介于0.64~15.5之间,平均值为3.19,可推测河西走廊及兰州地区近期内不存在HCHs的使用情况,土壤中的HCHs残留主要来源于历史上工业HCHs和林丹的共同输入,且其在环境中残留时间很长。

(3)DDTs残留以p,p'-DDT最高,平均占65.4%;(DDE+DDD)/DDT比值介于0.12~0.48之间,平均值为0.27,o,p'-DDT/p,p'-DDT比值在0.11~0.79之间,平均值为0.34,表明研究区土壤中的DDTs主要来源于工业源DDTs残留。

参考文献:

- [1] Jones K C, P de Voogt. Persistent organic pollutants(POPs):State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 100:209~221.
- [2] Wong M H, Leung A O W, Chan J K Y, et al. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:740~752.
- [3] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A J, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils:Implications for sources and environmental processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:667~672.
- [4] CAI Quan-ying, MO Ce-hui, WU Qi-tang, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China : A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389:209~224.
- [5] 高 宏,董继元,吴军年. 兰州地区HCHs的跨界面迁移与归趋[J]. 中国环境科学, 2008, 28(5):407~411.
GAO Hong, DONG Ji-yuan, WU Jun-nian. Transfer and fate of HCHs in Lanzhou region[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(5):407~411.
- [6] 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.
AN Qiong, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(4):470~474.
- [7] Meijer S N, Halsall C J, Ockenden W A, et al. Organochlorine pesticide residues in archived UK soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(10):1989~1995.
- [8] 蒋煜峰,王学彤,孙阳昭,等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究[J]. 环境科学, 2010, 31(2):409~414.
JIANG Yu-feng, WANG Xue-tong, SUN Yang-zhao, et al. Residues of organochlorine pesticides in urban soil of Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2):409~414.
- [9] 张 利,刘红玉,张 慧,等. 湖南东部地区稻田土壤中有机氯农药残留及分布[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1):118~123.
ZHANG Li, LIU Hong-yu, ZHANG Hui, et al. The residues and distribution of organochlorine pesticides in arable land in the east of Hunan Province[J]. *Research of Environmental Science*, 2008, 21(1):118~123.
- [10] 胡春华,周文斌,易 纯,等. 环鄱阳湖区蔬菜地土壤中有机氯农药分布特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3):487~491.
- HU Chun-hua, ZHOU Wen-bin, YI Chun, et al. Distribution and eco-risk evaluation of organ chlorine pesticides in vegetable soil in the Area Around Poyang Lake, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3):487~491.
- [11] 李 军. 珠江三角洲有机氯农药污染的区域地球化学研究[D]. 广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2005.
LI Jun. Regional geochemistry of organochlorine pesticides in the Pearl River Delta[D]. Guangzhou:Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [12] ZHANG Zu-lin, HUANG Jun, YU Gang, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130:249~261.
- [13] 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.
SHI Shuang-xin, ZHOU Li, SHAO Ding-ding, et al. Studies on residues of organochloride pesticide POPs in the soils in Beijing area[J]. *Research of Environmental Science*, 2007, 20(1):24~29.
- [14] 马晓轩,冉 勇. 珠江三角洲土壤中的有机氯农药的分布特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1):134~137.
MA Xiao-xuan, RAN Yong. The research for organochlorine pesticides in soils of the Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2009, 18(1):134~137.
- [15] 章海波,骆永明,赵其国,等. 香港土壤研究IV:土壤中有机氯农药的含量和组成[J]. 土壤学报, 2006, 43(2):220~225.
ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. Hong Kong soil researchs IV. Contents and compositions of organochlorines in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2):220~225.
- [16] 潘 静,杨永亮,何 俊,等. 崇明岛不同典型功能区表层土壤中有机氯农药分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2286~2292.
PAN Jing, YANG Yong-liang, HE Jun, et al. Distribution and ecological risk evaluation of organochlorine pesticides in surface soil from different land use areas in Chongming Island[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2286~2292.
- [17] 刘丽艳. 黑龙江流域(中国)土壤中六六六和滴滴涕污染研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007:20~22.
LIU Yan-li. Pollution in surface soil of HCHs and DDTs in Heilongjiang River Basin, China[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2007:20~22.
- [18] QIU Xing-hua, ZHU Tong, YAO Bo, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:4385~4390.
- [19] 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 pesticides residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3):414~419.
- [20] 魏中青,刘从强,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.
WEI Zhong-qing, LIU Cong-qiang, LIANG Xiao-bing, et al. Residues of PCBs and OCPs in the paddy soils from Hongfeng Reservoir Area, Guizhou, China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2):255~260.