

太湖地区蔬菜地土壤中有机氯农药残留的变化

郝红涛^{1,2}, 孙 波¹, 周生路³, 赵振华⁴, 赵其国¹, 黄洪光⁵

(1.中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008;2.中国科学院研究生院, 北京 100039;3.南京大学城市与资源科学系, 江苏 南京 210093;4.河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098;5.江苏省宜兴市农林局, 江苏 宜兴 214206)

摘 要:有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)从 1983 年在中国蔬菜地中已被禁止使用,但由于其高残留和高毒性,至今依然对生态安全和人类健康产生潜在威胁。本研究采用现场采样及室内分析方法,分别对太湖地区不同利用时间(分别为 1、5、10、15、20、30、50 a)蔬菜地的 OCPs 残留进行研究,并以附近水稻田作为对照。结果表明,(1)表层(0~15 cm)和下层(15~30 cm)没有显著性差异,OCPs 含量范围为 19.81~45.0 ng·g⁻¹(平均值为 32.5 ng·g⁻¹),OCPs 从 1~15 a 逐渐增加,15~50 a 又呈逐渐减少趋势;(2)测定土壤的 Σ DDT, Σ HCH (Hexachlorocyclohexane),HCB (Hexachlorobenzene),狄氏剂 (Dieldrin),异狄氏剂 (Endrin),五氯硝基苯 (Pentachloronitrobenzene,PCNB),硫丹(α -Endosulfan)的检出率均高达 100%;(3)其中, Σ DDT 和 Σ HCH 占 OCP 的主要成分(平均为 80%),大部分都低于中国土壤环境质量标准(GB15618—95)一级标准含量(50 ng·g⁻¹);(4)从 α -HCH/ γ -HCH,DDE/DDT 的比率看,在 1983 年中国禁用后,太湖地区的蔬菜田中依然有新的 HCHs 和 DDTs 进入土壤。

关键词:有机氯农药;蔬菜田土壤; DDT; HCH; 太湖

中图分类号:X592;X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672–2043(2008)03–0862–05

Changes of Organochlorine Pesticides (OCPs) Residues in Vegetable Soil in Taihu Lake Area

HAO Hong-tao^{1,2}, SUN Bo¹, ZHOU Sheng-lu³, ZHAO Zhen-hua⁴, ZHAO Qi-guo¹, HUANG Hong-guang⁵

(1.Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3.Nanjing University, Department of Urban and Resources Sciences, Nanjing 210093, China; 4. State Key Laboratory of Hydrology–water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, College of Environmental Science and Engineering, Nanjing 210098, China; 5. Agriculture and forest bureau, Yixing, Jiangsu, 214206 China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) have been banned in China since 1983, but due to there special high toxicity, they still can pose a potential threat to human health. OCPs were analyzed in soil samples collected from a site for vegetable field in different cultivating year in Taihu lake area. Different tillage year were selected as follows: 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50 a. Paddy field nearby was also selected for comparison. The results showed: (1)There was no significantly difference between the surface layer (0~15 cm) and subsurface layer (15~30 cm). The range of OCPs was 19.81~45.0 ng·g⁻¹. The average value was 32.5 ng·g⁻¹. The mean residues of OCPs increased significantly with vegetable planting time after land use change in the first 15 years, then decreased afterwards. (2)OCPs including DDTs, HCHs, PCNB (Pentachloronitrobenzene), Dieldrin, Endrin, α -Endosulfan were 100% detected in all samples of soil samples. (3) Σ DDT and Σ HCH consisted around 80% of the OCPs. However, most of them are lower than the China National Soil Quality Standard (GB15618–95). (4)Depending on the α -HCH/ γ -HCH and DDE/DDT ratio, new resources of HCHs and DDTs may have been input to the soil since been banned in 1983 in China.

Keywords: OCPs; vegetable filed soil; DDT; HCH; Taihu Lake

中国自 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药,到 1983 年的 30 多年时间内,共累计施用 Hexachlorocyclohexane(HCH)约 490 多万 t, Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)约 40 多万 t^[21]。由于其难降解,毒性大,易于在生物体内富集^[1],现在在包括蔬菜地在内的多种土地利用类型的土壤中依然能够检出^[2-4]。

江苏省 2005 年的蔬菜种植面积高达 1 194 万 km²,总产量为 3 605 万 t,设施栽培蔬菜面积为 320 万 km²^[5]。太湖附近的蔬菜种植基地,由于复种指数高,蔬菜地中有机质使用量及含量一般比较高,有机氯农药与有机质结合比较紧密,从而残留时间可能更长。长期在土壤中的积累,可能使 OCPs 成为一个“二次污染源”,持续向空气中挥发“残留”的农药很多年,再次形成二次污染^[6]。

当前对蔬菜地土壤中有机氯农药残留的研究较多^[2-4],但很少考虑同一区域不同时间序列的影响。本研究选取我国东南沿海典型的太湖地区蔬菜基地,采样点具有相同的土壤类型、气候特征等因素,分析不同利用年限的土壤中各种 OCPs 的残留量及分布规律,为蔬菜地的可持续利用及食品安全风险性评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土样

采样时间为 2004 年 1 月,采样点位于太湖地区宜兴市某蔬菜基地(东经 119°50',北纬 31°22'),该地区年平均气温为 15.7℃,年平均降雨量为 1 158.0 mm。通过详细农户种植历史和种植情况调查,选择典型的利用年限的蔬菜地(连续种植),分别为 1、5、10、15、20、30、50 年(蔬菜地被改种前均为连续种植水稻田)。另采集同一地区水稻田土壤作为对照。对不同蔬菜种植年限的土壤选择 3~5 个采样块地作为重复,每块地中用多点随机采样方法(取 8~10 个点,混匀)分别取表层 0~15 cm、亚表层 15~30 cm 两层。共采集土壤样品 54 个。土样经风干、磨碎,分别过 10、60 和 100 目筛,土壤理化性质参照《土壤农业化学分析方法》^[7]中方法,有机氯农药残留用气相色谱法测定。

1.2 土壤理化性质测定

参照《土壤农业化学分析方法》^[7]中方法,其中,pH 用土水比 1:2.5;有机质用重铬酸钾氧化-外加热法;全氮用凯氏定氮法。

1.3 有机氯农药测定方法

传统的萃取方法如液液萃取、索氏(Soxhlet)萃取

等,不仅萃取剂用量大,耗时长,而且分析人员劳动强度大,回收率及精度不够好。超临界流体萃取(SFE)和加速溶剂萃取(ASE)等新技术,因技术本身限制或设备投资大、运行成本高等原因,其应用仍受到一定限制。与常规萃取技术相比,超声波辅助萃取快速、价廉、高效,适合不耐热的目标成分的萃取,可用任何一种溶剂作为萃取剂。在某些情况下,甚至比超临界流体萃取(只能用 CO₂ 作萃取剂,仅适合非极性物质的萃取)和微波辅助萃取还好(在某些情况下,萃取速度较慢,萃取过程复杂,易对萃取物造成污染)。本试验所采取的方法对不同化合物的回收率在 80%~105%,相对标准偏差 3%~8%,满足痕量有机化合物分析的要求^[8-10]。

1.3.1 仪器

Agilent-6890 GC/mECD 气相色谱仪和 HP7683 自动进样器,配 HP 化学工作站,色谱柱为 HP-5 毛细管柱,30 m×320 mm×0.25 mm。高速冷冻离心机 Sigma 2-16K, RE 3 000 水浴旋转蒸发仪, HS-10360D 超声波清洗器,万分之一电子天平,固相萃取空柱(SPE)及垫片。

1.3.2 提取、浓缩

称取土样 10 g 于离心管中,加入石油醚:丙酮(V/V, 2:1)提取剂 25 mL,在超声水浴振荡提取器中振荡提取 2 h,且每隔 15 min 放气一次以缓解管内压力,并在微型旋涡混合仪上剧烈振荡,打散土样,使土壤中待测组分更多地进入提取剂中;然后在 15℃下,以 2 500 r·min⁻¹ 转速离心 10 min;吸取上层清液(注意勿破坏液液界面)到梨形瓶中;再加入 20 mL 2:1 石油醚:丙酮(V/V, 2:1)提取剂到离心管中,重复上述提取过程,最后将上述萃取液在水浴旋转浓缩仪浓缩至 1 mL 左右。浓缩条件为 45℃,真空度为 500 kPa 左右。

1.3.3 纯化、再浓缩

用固相萃取法(solid phase extraction, SPE)纯化。先用 10%二氯甲烷/石油醚淋洗溶剂 8 mL 过柱,利用鼓风或者抽负压的方式赶走柱中气泡,再过量 2 mL 淋洗溶剂;用胶头滴管将待测浓缩液移入柱中,吸取少量石油醚洗梨形瓶并一同移入柱中,如此反复 3 次;用 2 mL 10%二氯甲烷/石油醚淋洗剂淋洗 5 次,过柱后,收集淋洗液于梨形瓶中。再浓缩到少于 1 mL,蒸发浓缩后,样品转移到 1 mL 容量瓶中,定容待测。

1.3.4 测定色谱条件

初始炉温为 60℃保持 1 min,然后以 20℃·min⁻¹

的速度升高到 140 ℃,再以 12 ℃·min⁻¹ 升高到 280 ℃,保持 4 min。不分流进样,进样口温度为 220 ℃,检测器温度为 280 ℃,载气为高纯氮气(99.999%),柱前压为 50 kPa,进样量为 2 μL,外标法定量计算。

1.3.5 回收率(即准确度)

本方法对所选取的 OCPs 的回收率范围为 83.4%~98.9%,最低检测(DML)范围为 0.05~1.0 ng·g⁻¹。

1.4 数据分析

试验所得数据用统计学方法进行处理。结果用平均值标准误差表示。采用 *t* 检验法进行组间差异显著性分析;*P*<0.05 表示差异具有显著性,*P*<0.01 表示差异存在极显著性。所有统计学分析均采用 SPSS 11.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质

蔬菜地的有机质平均值为 2.52%,含量范围为 1.28%~4.72%,相比水稻田含量比较高。全氮含量范围为 0.93~2.78 g·kg⁻¹。表层比下层含量高。pH 大部分显酸性,介于 4.41~6.76 之间。

2.2 总有机氯农药残留

表层总 OCPs 平均值为 32.53 ng·g⁻¹,范围为 19.81~45.01 ng·g⁻¹。OCPs 在 10 a 和 15 a 时达到最高值。从 1 a 的 19.81 ng·g⁻¹ 逐渐升高到 10 a 的 45.01 ng·g⁻¹ 时,然后逐渐降低到 50 a 时的 27.13 ng·g⁻¹。10 a 时的值为 1 a 时值的 2.3 倍。

下层平均值和表层接近,为 32.78 ng·g⁻¹,其范围为 21.14~43.20 ng·g⁻¹。变化趋势和表层类似,只是在 50 a 点上较高,为 43.20 ng·g⁻¹。

但是经 LSD 检验,图 1 中,对于每种年限土壤,表层和亚表层之间的 OCPs 残留量均没有显著性差异(*P*>0.05)。从统计结果看,不同种植年限与土壤有机氯农药残留的相关性并不明显,每种年限间都没有显著性差异。主要原因为不同年限的蔬菜地由分散的农户自行经营,使用农药的差异较大,不同的种植管理方式,使其残留很分散^[11]。

1 a 菜地的 OCPs 含量最小,由水稻田改种为蔬菜地(旱地)时,通常进行深翻耕,将 50 cm 以下 OCPs 含量很低的土壤翻到表层。

2.3 各种有机氯农药组成含量的分布情况

主要残留为 Σ DDTs,这与其他报道一致^[2-4,12-14],尽管我国 HCHs 比 Σ DDTs 的使用量大,但是由于其在环境中的持留性较小,半衰期相对较短,所以含量

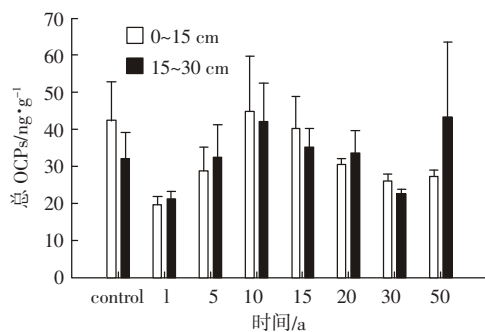


图 1 有机氯农药(OCPs)在不同利用时间蔬菜地中的残留 (误差线为标准误差)

Figure 1 OCPs residues in different tillage time vegetable soils (Bar means Standard Error of Mean, SEM)

较低。

表层: Σ DDT 和 Σ HCH 的含量总和占 OCPs 的主要成分,平均为 79.3%(范围为 72.2%~88.1%),其中,Σ DDT 的含量占总 OCPs 的 50.4%(范围为 33.5%~70.7%),Σ HCH 含量平均占 29.3%,其次为 HCB 和 疏丹,分别为 7.2%和 4.5%,而 PCNB,狄氏剂,异狄氏剂的含量总和占很少部分。

亚表层: Σ DDT 和 Σ HCH 的含量总和占主要,平均为 85.3%(范围为 81.2%~89.5%),其中 Σ DDTs 的含量占总 OCPs 的 58.7%(范围为 41.0%~72.2%)。有机氯含量顺序分别为 Σ DDT> Σ HCH>HCB>疏丹>异狄氏剂>PCNB>狄氏剂。

2.4 主要 OCPs 残留 Σ DDT 和 Σ HCH 的含量情况

2.4.1 Σ DDT 的组分含量分布(图 2)

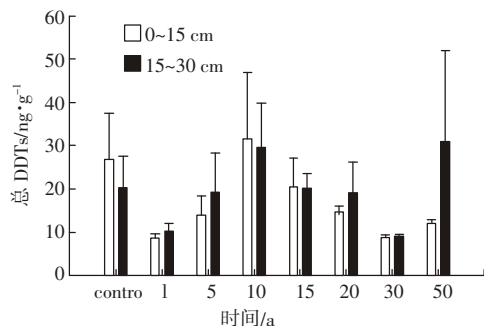


图 2 Σ DDT 在不同利用时间蔬菜地中的残留 (误差线为标准误差)

Figure 2 Σ DDT residues in different tillage time vegetable soils (Bar means Standard Error of Mean, SEM)

根据中国土壤环境质量标准^[11](GB15618—95),54 个样品的 DDTs,大部分蔬菜地样点的残留量都没有超出国家一级质量标准(50 ng·g⁻¹),只有 10 a 1 个点和 50 a 下层的一个点略高于 50 ng·g⁻¹,但依然低

于二级质量标准。

A 层和 B 层中, 都是 DDT 占主要部分, 占总 DDTs 比例平均为 50.4 %, 范围为 33.5%~70.7 %; 下层平均值为 58.7 %, 范围为 41.0%~72.2 %; 理论上, 随着时间的变化, 如果没有新的污染源加入, 母体/异构体的数值应该越来越小, 然而其值随不同的土壤类型有所变化^[12], 而 DDT 和 DDE 的比值能反映新的污染源情况^[13,14]。在本研究中, A 层的 DDT/DDE 平均值为 0.55, 范围为 0.41~0.85; B 层平均值为 0.51, 范围为 0.31~0.94。与其他研究对比^[15], 不同于其他大多研究中的 p-p'-DDE 占主要部分, 在本研究中, p,p'-DDT 占 DDTs 的主要部分, 可以明显看出有新的来源农药加入。

2.4.2 HCHs 的组分含量分布(图 3)

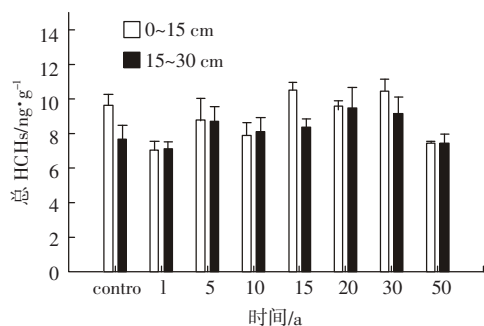


图 3 Σ HCH 在不同利用时间蔬菜地中的残留
(误差线为标准误差)

Figure 3 Σ HCH residues in different tillage time vegetable soils (Bar means Standard Error of Mean, SEM)

根据中国土壤环境质量标准^[14] (GB15618—95), 54 个样品的 HCHs 残留量都没有超出国家一级质量标准($50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。

表层 HCHs 的含量平均为 $8.92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, (范围为 $7.05 \sim 10.54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$); 下层平均含量为 $8.24 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, (范围为 $7.12 \sim 9.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), HCHs 在不同年限和不同层次之间均没有显著性差异, 主要因为 HCHs 容易挥发, 从而土壤中的残留与其以前施入量相关性不明显, 更可能受大气沉降影响较大。

本研究中, α -HCH/ γ -HCH 比例小于或者等于 1, 都接近于 1, 平均值为 0.97, 范围在 0.58~1.14 之间。说明有新的有机氯农药加入^[17,19]。

α -HCH 和 β -HCH 的含量相似, α , β , γ 3 种占的比例顺序依次为: $\gamma > \alpha > \beta$ ($0.36 > 0.34 > 0.29$)。这与其他研究中残留大多以 β -HCH 占最大比例有所不同。

1985 年时江苏调查数据显示, HCH 为 181~254

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, DDT 为 222~273 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[20], 和其相比, 现在的残留量已经有显著下降。1992 年的一项调查显示, 降为 1985 年的 1/10^[2]。而 2005 年, 蔬菜地的含量和 1992 年的普遍数据相近, 表明除去降解的部分, 可能依然有新的农药源加入。

2.5 土壤理化性质对 HCH 残留的影响

土壤某些理化性质如 pH 值、粘粒含量、总有机碳(TOC)含量等都可能对土壤中残留的污染物产生影响。所测土壤样品的 pH 值介于 4.41~6.76 之间。测定的土壤粘粒含量和 OCPs 均没有显著性相关性, DDT 和 pH 之间有显著的相关性 ($P < 0.05$), HCH 和土壤有机质之间有显著的相关性 ($P < 0.05$), 但是 DDT 和有机质, HCH 和 pH 之间没有相关性。

3 结论

(1)OCPs 的含量大部分都低于国家标准, 但部分接近国家标准, 虽然已经被禁用超过 20 年, DDTs 和 HCHs 等 OCPs 的检出率依然高达 100 %。但其检出率仍为 100 %。

(2)OCPs 在 0~15 cm 和 15~30 cm 的分布相似, 没有显著性差异。

(3)从 DDT/(DDD+DDE) 和 α -HCH/ γ -HCH 的比值来看, 近些年依然有新的有机氯农药使用。

参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. *Environment Science and Technology*, 1996, 30: 390-396
- [2] Feng K, Yu B Y, Ge D M, et al. Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system: I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 683-687.
- [3] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 879-890.
- [4] Gonzalez M, Miglioranza K S B, de Moreno J E A, et al. Evaluation of conventionally and organically produced vegetables for high lipophilic organochlorine pesticide (OCP) residues [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43(2): 261-269.
- [5] 中国农业年鉴编辑委员会, 中国农业年鉴(Vol 27)[M], 北京, 中国农业出版社, 2006。
- [6] Yang R Q, Lv A H, Shi J B, et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 347-354.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2001.
- [8] 巢静波, 刘景富, 温美娟, 等. 环境样品中壬基酚及相关化合物的分

离富集与测定[J].分析化学, 2002,30(7): 875–879.

- [9] 何 梅,夏之宁,郭宝元,等.分离技术中超声波的应用现状[J].化学通报, 2002, 65:1–4.
- [10] 谢振伟,但德忠,赵 燕,等.超声波辅助萃取技术在样品预处理中的应用[J].化学通报, 2005,68:1–11.
- [11] 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.
- [12] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 277(1–3): 187–198.
- [13] Falandysz J, Brudnowska B, Kawano M, et al. Polychlorinated Bi2 phenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of poland [J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology* , 2001 ,40 :173 –178.
- [14] 国家环境保护总局,GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995:84–86.
- [15] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils [J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 1992, 48:259–264.
- [16] Dimond J B, Owen R B. Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 92(2): 227–230.
- [17] Marian G, Karina S B, Miglioranza, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in tomato (*Lycopericon esculentum*) crops fromorganic production [J]. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 2003, 51:1353 –1359.
- [18] Doong R A, Peng C K, Sun Y C, et al. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002,45:246–253.
- [19] 郇红建,蒋 新. 有机氯农药在南京市郊蔬菜中的生物富集与质量安全[J]. 环境科学学报,2005, 25(1) :90 –93.
- [20] 龚钟明,曹 军,李本刚,等.天津地区土壤中六六六(HCH)的残留及分布特征[J]. 中国环境科学, 2003,23(3):311–314.
- [21] 国家环境保护总局, 中国环境与发展国际合作委员会. 第三届中国环境与发展国际合作委员会第三次会议文件汇编 [G]. 北京.2004. 10.29—10.31.198.