

有机氯类农药在包气带及地下水中长期残留研究

刘广民¹, 姜桂兰¹, 张 辉¹, 林学钰²

(1. 吉林大学朝阳校区化学系, 吉林 长春 130026 E-mail: lin65gm@sina.com.cn; 2. 吉林大学朝阳校区应用水文地质研究所, 吉林 长春 130026)

摘要: 采用现场采样及室内测试分析方法对吉林省西部松原地区农田——水田、旱田种植类型下的包气带及地下水中有有机氯类农药的长期残留进行了研究。结果表明, 在研究区包气带土壤的各个取样层位都检测到了有机氯类农药, 均为六六六、滴滴涕, 在地下水中检测到了 β 体六六六。同时解释了不同类型农田包气带中六六六异构体含量差异的原因。

关键词: 包气带及地下水; 有机氯类农药; 残留

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2001)06 - 0407 - 03

Long - term Dynamics of Organochlorined Pesticides in Unsaturated Zone and Groundwater

LIU Guang-min¹, JIANG Gui-lan¹, ZHANG Hui¹, LIN Xue-yu²

(1. Chemistry Department, Jilin University (Chaoyang Campus), 130026 China; 2. Institute of Applied Hydrogeology, Jilin University (Chaoyang Campus), 130026 China)

Abstract: Long - term dynamics of organochlorined pesticides in unsaturated zone of cropland (paddy field and dry farmland) and groundwater system in western part of Jilin Province are evaluated in the present investigation. In the study area, organochlorined pesticides including BHC、DDT were found to be in all sampling places of the unsaturated zone, and β - BHC was discovered in groundwater. In addition, the possibility of presence of BHC isomers with different contents in different cropland is also explained in this paper.

Keywords: unsaturated zone and groundwater; organochlorined pesticides; dynamics

有机氯杀虫剂化学性质稳定, 亲脂性强, 易于在生物体内富集积累, 残留污染严重, 到 1970 年以后, 世界上主要发达国家均相继禁用有机氯杀虫剂。我国也已于 1983 年停产停用。然而, 有机氯污染所造成的危害并未就此完全消除, 最近几年在人乳、动物贝壳、粮食、底泥及民井水中都普遍检测到有机氯类农药^[1-3], 印度某地成年人平均吸收总滴滴涕和六六六的量为 $19.24 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $77.15 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[1], 尼日利亚 12 个大城镇开放市场的检测结果表明, 谷类食物一定程度暴露于有机氯农药的污染中^[3]。在我国, 有机氯农药正在或已经造成对环境的威胁, 河北平原浅层地下水中有有机氯污染物检出率高达 100%^[4], 某些地区土壤中普遍残留有机氯农药^[5]。而土壤和地下水为人类提供食物和水源, 因此, 从保护人体健康角度出发, 对停药多年的环境进行有机氯类农药长期残留研

究, 仍具有实际意义。

本文研究了不同耕作类型土壤包气带及地下水中有有机氯类农药残留, 可望对研究包气带土层及地下水中农药长期残留提供借鉴。

1 试样采集与分析方法

1.1 试样采集

土样采于吉林省西部国家主要商品粮基地之一的吉林省松原地区农田, 选择两种耕作类型(水田、旱田)的 5 个地点, 采集不同深度土样; 地下水样采于农田附近民井。土样及地下水采样情况分别见表 1、表 2。

1.2 分析方法

有机氯农药(六六六、滴滴涕)选择用气相色谱法测定^[6]; 土样有机质的测定采用重铬酸钾法^[7]; 水中酸根离子测定按文献[6]进行; pH 值等物理指标测定按文献[7]方法。

1.3 仪器设备

收稿日期: 2001 - 02 - 16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49872083)

作者简介: 刘广民(1965—), 男, 吉林大学朝阳校区化学系讲师, 环境与水资源专业在职博士研究生。

表 2 地下水(潜水)采样情况及水质状况

Table 2 Sampling and physical chemical properties of underground water

井位	井深/m	水温/℃	pH 值	六六六含量/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	主要离子/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$							
					铁	锰	钙	镁	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	NO_3^-
W1	7.0	9.0	7.62	17.0	31.98	4.38	26.01	8.14	8.04	5.89	0.44	2.13
W2	3.5	10.0	7.87	8.1	0.53	0.03	112.30	18.60	55.52	43.30	0.41	3.50
W3	9.0	8.5	7.84	10.6	10.70	0.35	84.79	29.54	32.77	8.77	2.05	1.20
W4	6.5	11.0	7.85	9.3	0.10	0.004	227.09	22.94	67.88	79.77	0.56	1.28
W5	15.0	10.0	7.89	14.1	0.46	12.10	91.67	29.92	59.97	37.22	0.19	8.23

表 1 土壤种植类型及采样情况

Table 1 Sampling schedule and cropping system in the present study

点位	种植类型	土样深度/cm	pH 值	有机质含量/%
S1	玉米	0	6.18	1.74
		30	6.90	0.94
		50	7.14	0.45
		100	7.06	0.32
S2	水稻	0	6.91	2.19
		30	7.55	1.89
		50	7.62	1.01
		100	7.64	0.56
S3	水稻	170	7.20	0.26
		0	7.92	2.22
		30	7.72	2.86
		50	7.55	2.83
S4	水稻	150	7.64	2.23
		0	7.64	4.92
		30	7.61	2.60
		50	7.62	1.03
S5	水稻	100	7.54	0.71
		0	4.68	4.62
		30	5.95	2.39
		50	6.32	1.92
		90	6.35	0.78

HP5890 气相色谱仪(配 ECD 检测器),美国惠普公司;电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES) 90-750,美国 Jarrell-Ash 公司;PHS-2C 型精密酸度计,上海雷磁仪器厂;自制土样有机质消解装置。

2 结果与讨论

2.1 有机氯类农药在包气带不同深度的分布情况

此次实验检测到的有机氯农药包括六六六各种

异构体及滴滴涕的各种存在形态。图 1 分别绘出了研究区 5 个研究地点包气带土壤中六六六、滴滴涕总量随深度变化情况;图 2 是第 1 个研究点 S1 点六六六各异构体及滴滴涕各存在形态随深度的变化情况,另外 4 个研究点的情况与 S1 点类似,不一一绘出。

由图 1 可以看出,在土样采样点的各剖面都检测到了有机氯类农药,总体来看,有机氯农药已经贯穿了整个包气带,包气带下层农药是上层淋溶而来。包气带中六六六、滴滴涕总量随深度增加的变化趋势不同:六六六类农药在不同深度含量有所差别,但随深度变化不十分显著;滴滴涕类各种存在形态及总量随深度变化明显减少。产生这种现象的原因是:由于滴滴涕分子体积较大、结构稳定,介质对其吸附力强,滴滴涕很容易被土壤胶体吸附,滴滴涕在水中的溶解度极低,不易随水向下迁移,在土壤中的移动也就不明显,造成了滴滴涕在浅层土壤中浓度高,在深层土壤中的浓度低。另外,土壤中的某些微生物对滴滴涕的分解,在缺氧条件下(例如土壤灌溉后)分解进行得较快。六六六相对于滴滴涕来讲,分子体积与分子量均较小,挥发性强,可随水蒸气蒸发而带走,据计算^[8],30℃时 1 hm² 的地面可蒸发丙体六六六 2.38 kg,而滴滴涕在同样条件下蒸发量仅为 0.014 kg。六六六较易溶于水(水中溶解度 20℃时为 7.3 mg·L⁻¹,35℃时为 12 mg·L⁻¹),一部分六六六可从土壤表层随水入渗到下层土壤直至地下水中,所以,六六六在土壤表层的积累不明显,在包气带中的含量随深度的增加无明显减少趋势。

图 1 包气带土壤中六六六、滴滴涕含量随深度变化情况

Figure 1 Variation of contents of BHC and DDT with depth in underground water

图2 S1点六六六及滴滴涕异构体随深度变化情况

Figure 2 Variation of contents of BHC and DDT with depth at the place of S1

总量上看,浅层土壤中滴滴涕类含量高于六六六类含量的一个可能因素是两种农药的最初施用量不同。

2.2 水田、旱田种植类型下六六六各种异构体的比例关系

将研究点土样中六六六各异构体含量取平均值,按其相对百分含量作图(图3)。由图3可见,根据曲线形状,5个研究点的5条曲线分成两组:一组为S1、S5点旱田曲线,其特点是 β -六六六百分含量最高,但与 γ -六六六相近;另一组为S2、S3和S4点的水田曲线,其特点是 β -六六六百分含量也最高,但高出 γ -六六六2—3倍。 β -六六六含量高于其它异构体的事实,从它们的分子结构上不难理解。在六六六的分子结构中, α 、 β 、 γ 、 δ -六六六体上的氯原子和母环以平伏键(或e键)连接的数目分别是4、6、3、5,根据平伏键越多越稳定的原则,六六六各异构体稳定性顺序为: $\beta > \delta > \alpha > \gamma$,即 β -六六六分子结构对称性最高、内能最小、最稳定,它在环境中的持久性也最长,相对百分含量最高。另外,S1、S5点为旱田属非淹没状态,而S2、S3和S4点为水稻田,经常处于淹没状态。文献表明^[9],淹水和不淹水的土壤中微生物群体对六六六的降解能力差异巨大,微生物群体对六六六的降解随土壤含水率的增高而增高,而且,这种影响规律对于有杀虫活性的 γ -六六六来说尤为显著,对于 β -六六六则不显著。如此长期作用结果,导致水

稻田中 γ -六六六降解量大,造成 β -六六六含量高于 γ -六六六,而旱田 γ -六六六与 β -六六六含量比例相差不大。 β -六六六的极难降解,是 β -六六六在各研究点土壤中含量均较高的原因。在研究区的地下水检出六六六皆为 β 体(见表2),恰恰说明 β -六六六的难降解与高残留。六六六主要问题在于:没有杀虫活性(或没有作为杀虫剂使用价值)的 β -六六六能积累在食物链和人体中,而六六六的4种异构体中以 β -六六六毒性最大,为 γ -六六六的5—25倍,在动物体内也不易分解。

综上,历史上曾长期大量使用的有机氯类农药,由于其难降解与高残留,已经污染了研究区的包气带与地下水(程度较轻),包气带下部的有机氯类农药是上层农药经降水或灌溉水淋溶所致,地下水中的农药是农业活动引起的。从保护地下水资源角度出发,研究农药对地下水及包气带造成的影响及探讨农药消除治理方法是一项长期的工作。

参考文献:

- [1] Rekha Kashyap. Evaluation of daily dietary intake of dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) and benzene hexachloride (BHC) in India [J]. *Archives of Environmental Health*, 1994, 49(1): 63-66.
- [2] 刘仁沿,等. 长江口以北沿海主要经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的分布及评价 [J]. *海洋环境科学*, 1996, 15(3): 29-35.
- [3] Osibanjo O. Organochlorine pesticide residues in Nigeria markers [J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 1995, 54(3): 460-465.
- [4] 郭永海,沈照理,等. 河北平原地下水有机氯污染及其与防污性能的关系 [J]. *水文地质工程地质*, 1996, (1): 40-42.
- [5] 李勋光. 农药在土壤中的分布—DDT、BHC量与土粒粒径、有机质量之间的关系 [J]. *土壤学报*, 1993, 30(1): 88-93.
- [6] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989. 397-399, 459-462.
- [7] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京:科学出版社, 1983. 71-74, 166-169.
- [8] 王连生. 有机污染物化学(下) [M]. 北京:科学出版社, 1991. 120-121.
- [9] 顾宗濂,吴留松,等. 湘江流域农田土壤微生物群体降解六六六的能力及其调节 [J]. *生态学报*, 1986, 6(3): 197-204.

图3 各点六六六异构体百分含量

Figure 3 Percentage of BHC isomers at various sampling sites