

浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险

邱黎敏¹, 张建英¹, 骆永明²

(1.浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310028; 2.中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要:通过采样及样品测试,分析了浙北平湖县和海盐县两地 81 个样点的农田土壤 HCH、DDT 及其代谢物的残留情况,采用数理统计方法研究了不同深度与不同土地利用方式的 HCH、DDT 残留。结果表明, HCH 残留低于 DDT, Σ HCHs 介于 0.20~20.1 ng·g⁻¹, 平均值为 1.73 ng·g⁻¹, Σ DDTs 介于 1.50~362.84 ng·g⁻¹, 平均值为 44.68 ng·g⁻¹; 残留水平较高的是 p,p'-DDE、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT, 平均值分别达到 15.45、5.79 和 13.71 ng·g⁻¹, 23.5% 的表层土壤中的 Σ DDTs 超出了中国土壤环境质量标准的自然背景值。HCH、DDT 残留与土地利用类型呈较好的相关性, 水田土壤高于菜地土壤。浙北农田土壤中的 HCH 残留对于土壤生物的风险较低, 而 DDT 对食物链高营养级生物具有一定的风险。

关键词:DDT; HCH; 土壤; 统计分析; 风险评估

中图分类号:X833 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1161-05

Residues of HCH and DDT in Agricultural Soils of North of Zhejiang and Its Risk Evaluation

QIU Li-min¹, ZHANG Jian-ying¹, LUO Yong-ming²

(1.College of Environmental Science and Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China ; 2.Institute of soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: DDT and its metabolites (DDTs) and hexachlorocyclohexane isomers (HCHs) were determined in agricultural soils from North of Zhejiang Province. All methods were rigorously tested and adequate quality control was conducted. Statistical methods were used to study the distribution and contamination of HCH and DDT in the soils. The results showed the concentration of Σ HCHs and Σ DDTs in the soils ranged from 0.20~20.1 ng·g⁻¹ and 1.50~326.8 ng·g⁻¹ respectively, and the mean of them were 1.73 ng·g⁻¹ and 44.68 ng·g⁻¹, respectively. It was found that Σ DDTs concentrations in some samples (19 out of 81) exceeded the official Chinese norms for DDT. Soil type was a significant factor for the difference of concentrations of HCH and DDT, while the organic carbon content showed a weak relativity with the residues. With a simple risk assessment, concentration of DDT was above the maximum permissible concentration for soils which is based on the bioaccumulation in terrestrial food webs.

Keywords:DDT; HCH; soil; statistical analysis; risk assessment

有机氯农药作为持久性有机污染物之一,理化性质稳定,难以降解,容易在环境中积累,其对生态环境和人体健康的潜在风险正日益引起人们的关注^[1]。虽然中国自 1983 年开始逐步禁用有机氯农药,但近年来的研究表明^[2-6],HCH 和 DDT 在国内各地区的环境介质中都有残留。研究证实,低剂量的有机氯农药仍

能给生物、人体带来高风险,土壤中的有机氯农药残留对陆地生物有直接危害,也能通过地表径流释放到水体影响水生生物,并通过农产品食物链的生物富集和扩大效应对人体造成间接危害^[7-9]。

浙北地区历来工农业发达,是长三角地区重要农产品生产基地。本文采集典型农田区土壤,应用 SPSS 等统计软件,分析浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 残留的空间分布特征,研究有机氯农药的同系物残留状况,探讨 HCH 和 DDT 残留风险,为该地区的有机污染物风险评价提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

在浙北的平湖、海盐两县按网格均匀布点,同时考虑该地区的代表性地块,各采样点均用 GPS 定位,采集 81 个点 2 种不同深度 (0~15 cm,15~40 cm)、不同土壤利用类型 (菜地、旱地、水田、油菜、园地) 的农田土壤。具体采样布点见图 1。

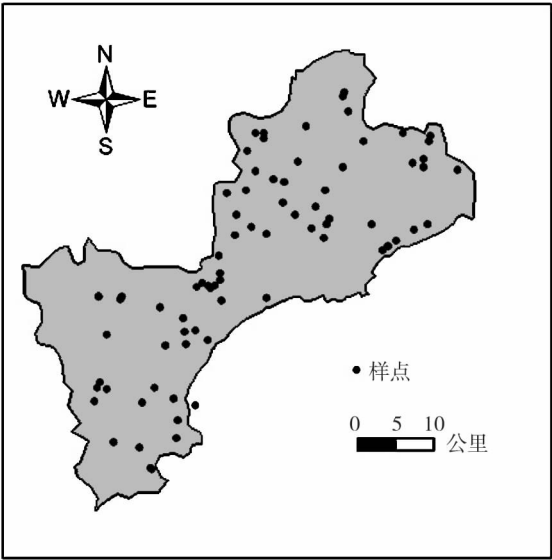


图 1 浙北平湖、海盐地区土壤采样点分布图
Figure 1 Sampling sites of soils in Pinghu and Haiyan of North of Zhejiang

1.2 分析方法

土样经自然风干,过 100 目筛。分别称取 5 g 样品于 50 mL 具塞离心管中,各加入 25 mL 正己烷:丙酮 (4:1),超声波提取 120 min,为防止水温升高,每 30 min 换水,提取结束后离心 10 min (1 500 r·min⁻¹),分离上清液在氮吹仪中浓缩至约 1 mL,转移到填有 1 cm Na₂SO₄ 和 1 g 硅胶的固相萃取柱作净化处理,用 15 mL (含 10 %二氯甲烷)正己烷混合液进行洗脱,收集柱洗脱液浓缩到 1 mL 用于 GC 分析。

待测液的分析使用 GC-14B 气相色谱仪,仪器条件为 ⁶³Ni 电子捕获检测器 (ECD),HP-5 毛细管柱,长 30 m,内径 0.32 mm。初始炉温 60℃保持 1 min,以 20℃·min⁻¹ 升到 165℃,保持 3 min,然后以 10℃·min⁻¹ 升到 280℃,保持 6 min。不分流进样 1 min,进样口温度 220℃,检测器温度 280℃,载气为高纯氮气 (99.999 %),柱前压为 80 kPa,进样量为 1 μL。

所测化合物使用标准样品的保留时间定性,峰面

积外标法定量。标准品购自 Aldrich 公司,包括 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDD、p,p'-DDT 等 8 种。方法的检出限为 0.03~0.1 ng·g⁻¹,回收率为 70.2%~104.4%,相对标准偏差 3%~13%,满足痕量有机化合物残留分析要求。

1.3 数据处理

采用频数分布、正态分布检验和非参数检验的方法对数据进行统计分析,所有分析均在 Excel、SPSS 10.0 上完成。

2 结果与分析

2.1 农田表层土壤中 HCH 和 DDT 的残留

8 种有机氯农药在浙北地区的绝大部分表层土壤中都有不同程度的检出,除 o,p'-DDT 的检出率较低 (51.9%) 外,其他物质的检出率都较高,其中 p,p'-DDE、p,p'-DDD 在每个点都有检出。残留量最高的 p,p'-DDT 达 19.40 ng·g⁻¹,其次是 p,p'-DDE 18.38 ng·g⁻¹、p,p'-DDD 5.97 ng·g⁻¹,各个 HCH 同系物的含量普遍较低,在 0.39~0.51 ng·g⁻¹ 之间,见表 1。样品中有机氯农药含量的离散程度大,变异系数均超过 108,表明不同地点的 HCH、DDT 含量差异较大。

表 1 浙北农田土壤 HCH、DDT 的残留特征 (ng·g⁻¹, 干重)
Table 1 Concentrations of HCH and DDT in the soils collected from the North of Zhejiang (ng·g⁻¹, DW)

有机氯农药	最小值	最大值	平均值	变异系数/%	检出率/%
a-HCH	ND	4.04	0.39	134	95.1
β-HCH	ND	3.62	0.39	155	74.1
γ-HCH	ND	5.04	0.51	129	96.3
δ-HCH	ND	7.42	0.44	189	97.5
p,p'-DDE	0.62	223.18	18.38	140	100
p,p'-DDD	0.28	45.78	5.97	108	100
o,p'-DDD	ND	13.91	0.92	203	51.9
p,p'-DDT	ND	328.72	19.40	241	96.3
SHCHs	0.20	20.1	1.73	137	
SDDTs	1.50	362.84	44.68	134	

与国内外土壤中有机氯残留量状况相比见表 2,浙北土壤中所测 HCH、DDT 与周边地区 (宁波、嘉善、太湖) 大致相当,其中 ΣHCHs 较低 (0.20~20.1 ng·g⁻¹),在我国土壤标准背景值内,DDT 污染略为严重,81 个点中有 23.5% 的 ΣDDTs 超出中国土壤环境质量标准中自然背景值 (50 ng·g⁻¹),最高值达到 362.84 ng·g⁻¹。

2.2 HCH 和 DDT 的残留差异及其分布特征

2.2.1 同系物差异

HCH 和 DDT 在土壤中的残留存在较大的差异,

表 2 不同地区土壤中 HCH、DDT 的含量对比 (ng·g⁻¹, 干重)
Table 2 HCH and DDT concentrations in the soils in the North of
Zhejiang and other areas(ng·g⁻¹, DW)

地域	SHCHs	SDDTs
浙江平湖、海盐 (2004)	1.73	44.68
天津地区土壤表层(2003) ^[2]	45.8	56.0
苏南农田土壤(2004) ^[3]	11.12	163.2
太湖地区(2004) ^[4]	0.68±0.40	7.8 ±6.7
宁波地区 (1999) ^[5]	0~41.5	2.2~68.5
lassy rural sites, Romania (2001) ^[10]	1.9~1.7	35.5~42.9

DDT残留明显高于 HCH。

在混合 HCH 中, 包含有大约 55%~80%α-HCH、5%~14%β-HCH、12%~15%γ-HCH、2%~10%δ-HCH 和其他少量有机氯化合物, 而且不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率, 在微生物平衡生长阶段, 脱氯速度由大到小的顺序为 γ-HCH>α-HCH >δ-HCH>β-HCH, 混合 HCH 中 α-HCH/γ-HCH 大约为 4~7, 大于或小于这一范围则说明发生了环境变化^[11]。图 2 研究表明, 浙北农田残留 HCH 的 4 种异构体含量都较低, 其顺序依次为 γ-HCH>δ-HCH>α-HCH>β-HCH, 其中 γ-HCH 是主要的污染物, 占有 HCH 异构体残留总量的 29.5%。土壤中 α-HCH/γ-HCH 为 0~3.67, 均值之比为 0.76, 说明浙北土壤中 HCH 同系物之间发生了明显转化。影响转化的因素很多, 可能是时间、降水、季节、污染物等, 也有可能与 Lindane(γ-HCH)的使用有关。总体而言, HCH 在被禁用

20 多年之后, 其污染已经大幅降低, 同系物间的分布趋向均匀。

图 2 中, o,p'-DDT 在 4 种同系物中含量最低, p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 是浙北土壤中的主要污染物, 其残留量的最大值分别为 328.72 和 223.18 ng·g⁻¹。商品 DDT 中包含 75% p,p'-DDT、15%o,p'-DDT、5% p,p'-DDE, <0.5% p,p'-DDD 和其他物质^[12]。在 DDT 化合物中, p,p'-DDE 是主要的代谢产物, DDT 在厌氧条件下进行还原脱氯反应, 主要降解为 DDD 类化合物, 而在好气条件下则主要代谢转化为 DDE。因此, 由较低的 DDD 比例可以推断浙北地区的土地利用较多的处于好气环境中, 渍水的厌氧环境较少, 这与该地区的自然条件相吻合。

(DDD+DDE) 和 DDT 的比值可大致反映环境中 DDT 的降解行为, 浙北农田土壤中(表 1), DDT 的分布顺序依次为 p,p'-DDT> p,p'-DDE> p,p'-DDD> o,p'-DDT, (DDE+DDD)/DDT 在 0.1~24.6 之间, 均值之比为 1.25, 这说明 DDT 的大范围污染是在过去形成的, 在被禁用近 20 多年后的今天, 其主体 p,p'-DDT 已大多降解为 DDE 和 DDD。但另一方面, 该地区的 p,p'-DDT 残留量相对于 DDT 总体而言依然偏高 (43.4%), 说明近期仍有新的污染源进入, 这可能与 DDT 的替代品——三氯杀螨醇的使用有关, 三氯杀螨醇的化学结构和 DDT 的结构类似, 而且商品三氯杀螨醇中还含有一定数量的 p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 以及 DDD 等。

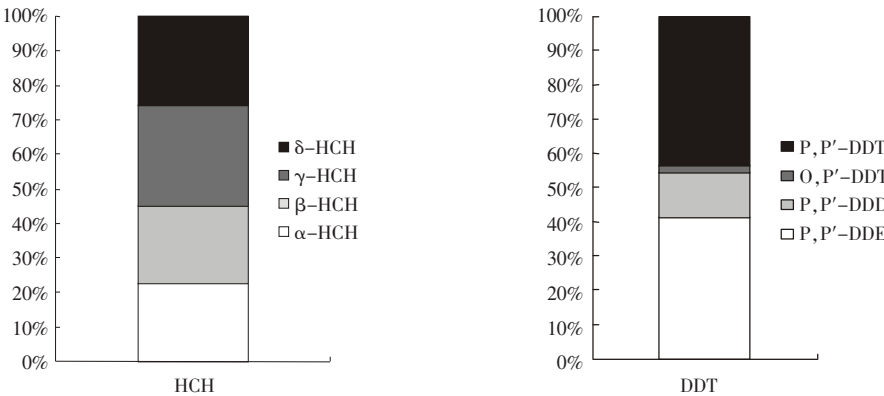


图 2 表层土壤中 HCH、DDT 的分布
Figure 2 Distribution of HCH and DDT in upper soils

2.2.2 表层与亚表层土壤间残留量的差异

农田土壤中有机氯农药的迁移主要是通过土壤侵蚀、沉积物转移和大气沉降等途径进入水体, 有机氯农药的生产量、用量、土地的开发应用、地表径流等都可能对土壤中有机氯农药的纵向分布造成影响。从

不同深度农田土壤中 HCH、DDT 的分布看, 浙北农田表层土壤中的 HCH、DDT 残留平均值均高于亚表层中的残留, 见表 3。

不同深度的土壤中, 同系物在 ΣHCHs 或 ΣDDTs 中的比值发生了不同的变化。图 3 中, 表层土壤 p,p'

-DDT 在 Σ DDTs 中的比值远高于亚表层,进一步证明表层土壤中存在新的 DDT 污染源输入。

2.2.3 不同土地利用类型及土壤有机碳的影响

5 种土地利用类型 HCH、DDT 残留的统计分析结果见表 4。据 SPSS 分析,HCH、DDT 残留不属于正态分布,因此对菜地和水田的 Σ HCHs、 Σ DDTs 采用多个独立样本的非参数检验进行分析,检验方法为

Kruskal-Wallis H 法,得到的 Σ HCHs、 Σ DDTs 的显著性水平分别为 0.023、0.037, $P<0.05$,说明不同土地利用类型的土壤中 Σ HCHs、 Σ DDTs 有显著差异,水田土壤高于菜地土壤。可能是因为不同利用方式的土地种植方式不同,农药使用量也不同,土壤条件也有差异,因而影响到土壤中农药的残留量状况。

一般而言,有机碳含量是土壤中脂溶性有机物残

表 3 不同土壤深度 HCH、DDT 的分布 (ng·g⁻¹, 干重)

Table 3 Concentrations of HCH and DDT at two different depths of soil (ng·g⁻¹, DW)

	α	β	γ	δ	p,p'	p,p'	o,p'	p,p'	Σ	Σ
	-HCH	-HCH	-HCH	-HCH	-DDE	-DDD	-DDT	-DDT	HCHs	DDTs
0~15 cm	0.39	0.39	0.51	0.44	18.38	5.97	0.92	19.40	1.73	44.68
15~40 cm	0.26	0.29	0.47	0.32	12.44	5.61	0.65	7.71	1.34	26.41

表 4 不同利用类型土壤中 HCH、DDT 残留状况(ng·g⁻¹, 干重)

Table 4 HCH and DDT residues in the soils under different land use forms (ng·g⁻¹, DW)

	水田			菜地			水田菜地	旱地	园地
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	平均值	平均值	平均值
HCHs	0.20	20.12	1.90	0.18	2.77	0.92	1.36	2.21	3.93
p,p'-DDE	3.24	223.18	20.71	0.62	31.44	9.94	11.12	33.00	26.91
DDTs	3.94	362.84	47.50	1.52	143.56	29.01	53.07	69.60	45.10

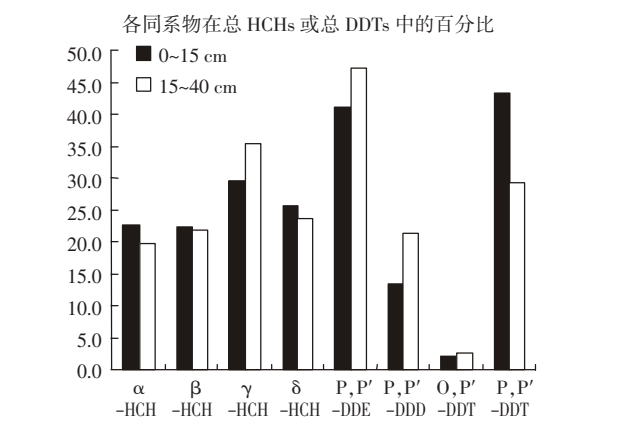


图 3 不同土壤深度 HCH、DDT 的分布特征

Figure 3 Distribution of HCH and DDT at two different depths of soil

留的重要影响因素,但通过 HCH、DDT 残留量和土壤有机碳含量的相关分析,发现两者间相关性并不显著,这可能与其他环境因素的干扰有关,有待进一步研究。

2.3 低剂量 HCH、DDT 的风险初探

有机氯农药是典型的“三致”毒物,目前已有不少关于 HCH、DDT 对土壤生物的毒性研究,但尚无确定的土壤生态风险评价模式。Arantzazu Urzelaia^[8]以污染物对土壤无脊椎动物的毒性影响为基准,计算得出,

对于标准土壤(28%粘土,4%有机质)的生态系统, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(Lindane)能引起土壤中 50%物种的风险浓度分别为 0.1、0.04 和 10 mg·kg⁻¹, γ -HCH 的 10%物种风险浓度为 0.08 mg·kg⁻¹。与该值比较,浙北地区土壤中 HCH 的生态风险较低。

DDT、Lindane 能通过食物链传递广泛分布于环境的各种生物体内,包括人体。据报道,20 世纪 80 年代印度环境中的 DDT 的浓度分布为:沉积物(0.1 mg·kg⁻¹)、土壤(0.3 mg·kg⁻¹)、蚯蚓(4.0 mg·kg⁻¹)、鲟鱼(0.3 mg·kg⁻¹)、梭子鱼(3.0 mg·kg⁻¹)、银鳕鱼(67 mg·kg⁻¹)、苍鹭(20 mg·kg⁻¹)、乌鸦(51 mg·kg⁻¹)、秃鹰(95 mg·kg⁻¹),呈现出明显的食物链放大效应^[9]。R. H. Jongbloed^[13]等利用简单的食物链,计算出对于鸟类消费者的土壤 DDT 最大允许浓度为 0.011 mg·kg⁻¹,对于哺乳动物为 0.19 mg·kg⁻¹,对土壤生物体则为 0.01 mg·kg⁻¹,浙北地区土壤中 DDT 平均浓度为 0.045 mg·kg⁻¹,且某些样点远高于该均值,证明该地区土壤中的 DDT 具有一定的生态风险。

3 结论

浙北平湖、海盐两地农田表层土壤中 HCH、DDT 均有检出; Σ HCHs 介于 0.20~20.1 ng·g⁻¹之间,平均值为 1.73 ng·g⁻¹; Σ DDTs 介于 1.50~362.84 ng·g⁻¹之间,

平均值为 44.68 ng·g⁻¹。DDT 及其代谢物的残留明显比 HCH 的同系物高。表层土壤中的 8 种物质平均浓度均高于亚表层土壤；不同土地利用类型之间的 HCH、DDT 含量存在显著差异,水田土壤高于菜地土壤。有机氯农药的用量、土地的开发应用、土壤物化性质都可能对土壤中 HCH、DDT 的含量造成影响。初步分析浙北农田土壤中 HCH 对土壤生物的风险很低,而从食物链角度所做的风险评价则表明该地区土壤中的 DDT 具有一定的风险。

土壤中有有机氯农药残留的生态风险评价尚无确定的体系和标准,有待进一步研究。

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] 龚钟明,朱雪梅,崔艳红,等.天津市郊农田土壤中有机氯农药残留的局地分异[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15(4):4–6.

[3] 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.

[4] Haruhiko Nakata, Yuko Hirakawa. Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China [J]. *Environmental Pollution*, 2004, in press.

[5] 赵 玲,马永军.有机氯农药在农业环境中残留现状分析[J].农业环境与发展,2001,18(1):37–39.

[6] Hongying Cao, Shu Tao, et al. Multimedia Fate Model for Hexachlorocyclohexane in Tianjin, China [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38,2126–2132.

[7] Michael S McLachlan. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 252–259.

[8] Arantzazu Urzelaia, Milagros Vegab, Eduardo Angulo. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 247:279–284.

[9] Finn Bro-Rasmussen. Contamination by persistent chemicals in food chain and human health [J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 188 Suppl.1: S45–S60.

[10] Adrian Covaci, Carmen Hurab, Paul Schepens. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania [J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 280: 143–152.

[11] Kristine L Willett, Elin M Ulrich, Ronald A Hites. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:2197–2207.

[12] 刘相梅,彭平安,黄伟林,等.六六六在自然界中的环境行为及研究动向 [J].农业环境与发展,2001, (2):38–40.

[13] Jongbloed R H, Traas T P, Luttik R. A Probabilistic Model for Deriving Soil Quality Criteria Based on Secondary Poisoning of Top Predators II. Calculations for Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and Cadmium [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1996,34:279–306.