

福建茶园土壤六六六和滴滴涕残留水平及来源分析

吕秋莲, 檀剑锋, 余兰贵, 燕少刚, 易志刚

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要:采用现场采样及室内测试方法,分析了福建茶园土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)类有机氯农药(OCPs)的分布、组成和来源。结果表明, Σ HCHs 和 Σ DDTs 浓度分别为 0.251~1.120 ng·g⁻¹ 和 0.210~2.406 ng·g⁻¹, 属于清洁背景范围;漳浦、福鼎和福州茶园土壤 Σ OCPs 浓度显著高于其他样点。除福州外, 其他样点 HCH 同系物中 γ -HCH 相对含量最高, 占 HCHs 总量的 26.3%~76.3%。DDTs 中以 o,p'-DDT 相对含量最高, 为 34.7%~60.8%。0~15 cm 土壤 HCHs 和 DDTs 浓度(分别为 0.593 ng·g⁻¹ 和 1.340 ng·g⁻¹) 均高于 15~30 cm (0.451 ng·g⁻¹ 和 0.862 ng·g⁻¹)。除福州 β -(α + γ)-HCH 和 α - γ -HCH 值较高外, 其他样点均较低, 表明福州 HCHs 为历史污染, 其他样点均存在 HCHs 新输入, 并可能存在林丹的使用或输入;除福鼎 p,p'-DDE/p,p'-DDT 值较高外, 其他样点均较低, 表明除福鼎外其他样点均有 DDTs 的新输入; o,p'-DDT/p,p'-DDT 值均较高, 表明可能有大量三氯杀螨醇的使用或输入。

关键词:土壤;六六六;滴滴涕;茶园

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)09-1718-05

Residues and Sources of HCHs and DDTs in Soils in Fujian Tea Gardens

LV Qiu-lian, TAN Jian-feng, YU Lan-gui, YAN Shao-gang, YI Zhi-gang

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: As a kind of persistent organic pollutants, the organochlorine pesticides (OCPs), such as HCHs and DDTs, have high risk to the environment and human health. The yield of tea in Fujian ranks the first, and exports ranks the seconds and the areas of tea gardens ranks the third in China. The residues of HCHs and DDTs in soils play important roles in tea quality. 8 tea gardens in Fuding (FD), Fuzhou (FZ) and Yongtai (YT) in the east, Anxi (AX) and Zhangpu (ZP) in the south, Shanghang (SH) in the west, Zhenghe (ZH) in the north, and Youxi (YX) in the middle of Fujian Province were selected, and the concentration, composition and the source of HCHs and DDTs were then conducted. The results showed that the concentrations of Σ HCHs and Σ DDTs were 0.251~1.120 ng·g⁻¹ and 0.210~2.406 ng·g⁻¹, respectively, which were in the range of clear background. The Σ OCPs concentrations in ZP, FD and FZ were significantly higher than those in other sites. γ -HCH account for the highest ratio, with the values of 26.3%~76.3% to the total HCHs except for those in FZ. The highest relative content for all the DDTs isomer was o,p'-DDT, with the values of 34.7%~60.8%. The concentrations of Σ HCHs and Σ DDTs in 0~15 cm soils were higher than those in 15~30 cm soils, with the values of 0.593 ng·g⁻¹ for HCHs and 1.340 ng·g⁻¹ for DDTs in 0~15 cm soils and 0.451 ng·g⁻¹ and 0.862 ng·g⁻¹ in 15~30 cm soils, respectively. The ratios of β -(α + γ)-HCH and α - γ -HCH in FZ were significantly higher than those in others, indicating the historic pollution of HCHs in FZ and the newly input of HCHs in others. The use or newly input of lindane might also exist in all the sites. The ratios of p,p'-DDE/p,p'-DDT were much high in other sites except for those in FD, suggesting the newly input of DDTs in other sites except for those in FD. The ratios of o,p'-DDT/p,p'-DDT were much high in all the sites, maybe indicating large amount use or input of dicofol in all the sites.

Keywords: soil; HCHs; DDTs; tea gardens

有机氯农药(OCPs)具有高残留、高富集等特点,

是环境中典型的持久性有机污染物(POPs)。一旦进入环境中,可通过“全球蒸馏效应”,长距离传输并在异地累积,并重新分配进入环境不同组分,最终导致整个生态系统的污染^[1]。

我国自 1983 年开始禁用六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs),但直到 2000 年林丹还在使用,DDTs 还用于

收稿日期:2010-04-06

基金项目:国家自然科学基金(40971260);2008 年福建农林大学国家级大学生创新性实验计划项目(081038912)

作者简介:吕秋莲(1989—),女,福建泉州人,学士,主要从事环境有机污染研究。E-mail:lql19890315@sina.com

通讯作者:易志刚 E-mail:zygi@fjau.edu.cn

出口并加工成三氯杀螨醇。我国茶园曾较广泛地使用 HCHs、DDTs, 故茶园土壤、空气和茶叶中 HCHs、DDTs 均有检出或超标^[2]。

福建年产茶量居全国第一, 年出口茶叶曾达第二, 茶园面积居第三, 茶叶已成为该省重要经济作物。近年来茶叶质量安全问题、尤其是农药残留严重影响茶叶出口, 因此有必要开展茶园农药残留浓度及来源研究。本文主要报道了茶园土壤 HCHs 和 DDTs 的残留水平及来源。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

分析用玻璃器皿使用前用 0.5% 的铬酸洗液浸泡, 放置 4 h 后清洗, 再在 450 °C 下灼烧 4 h 后使用。有机溶剂均为分析纯, 并经二次蒸馏后使用。硅胶和中性氧化铝用二氯甲烷抽提 72 h, 弗罗里硅土 650 °C 灼烧 4 h, 硅胶 180 °C、氧化铝 250 °C 活化后加入 3% 的二次水去活化。分析纯无水硫酸钠 450 °C 灼烧 4 h。

HCHs 和 DDTs 标样、回收率指示物四氯间二甲苯(TCMX)和十氯联苯(PCB209), 内标化合物五氯硝基苯(PCNB)均购自 Accustandard 公司。分析仪器为 Agilent 7890 GC- μ ECD。

1.2 样品采集

土壤样品分别采于闽东福鼎(FD)、福州(FZ)和永泰(YT)、闽南安溪(AX)和漳浦(ZP)、闽西上杭(SH)、闽北政和(ZH)和闽中尤溪(YX), 具体采样点见图 1。每个采样地点根据海拔高度或离公路距离各设置 3 个采样点, 分别采集 0~15 cm 和 15~30 cm 土壤, 每个样点采集土壤 1 kg, 共采集土壤样品 48 个。

1.3 样品的处理

样品风干过 100 目筛, 取 20 g 样品, 分别加入 20 ng TCMX 和 PCB209 作回收率指示物, 2 g 活性铜片脱硫, 二氯甲烷抽提 48 h。抽提液经旋转蒸发仪浓缩后溶剂转化为正己烷, 过硅胶/氧化铝(12 cm:6 cm), 用 20 mL 正己烷和 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)分别淋洗, 得到烷烃和芳烃/有机氯农药组分。目标组分经旋转蒸发仪浓缩后, 溶剂转换为正己烷, 氮吹仪定容至 0.2 mL, 加入 20 ng PCNB 作内标, 进行 GC- μ ECD 分析^[3]。

1.4 仪器分析

色谱柱为 DB-5(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m), 进样口温度为 280 °C, 检测器温度为 315 °C, 载气流量 1.5



图1 福建茶园土壤采样点分布

Figure 1 Sampling sites for soil samples in Fujian tea gardens

mL $\cdot$ min⁻¹, 无分流进样 1 μ L。升温程序为初温 80 °C, 保持 0.5 min, 先以 10 °C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 200 °C, 再以 3 °C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 280 °C, 保持 10 min。

1.5 化合物的定性与定量

根据与标准物质的谱图进行对照, 依据保留时间定性。采用五点校正曲线和内标法进行定量。

1.6 质量控制与质量保证(QA/QC)

分析过程采用 USEPA QA/QC 控制样监控: 方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样, 并用回收率指示物监测分析流程。待测 HCHs、DDTs 检测限为 0.003~0.011 ng $\cdot$ g⁻¹, TCMX 和 PCB209 回收率分别为 85.2% $\pm$ 13.5%和 78.1% $\pm$ 15.7%, 基质加标回收率为 64%~102%, 所有样品定量结果未经回收率校正。每日进样前用 p,p'-DDT 标样做裂解检查, 裂解率小于 15%方可进样, 否则清洗衬管。详细分析方法及 QA/QC 参照文献[3]。

2 结果与分析

表 1 列出了检测的不同茶园不同土层 HCHs 和 DDTs 浓度平均值。茶园土壤 HCHs 和 DDTs 总浓度为 0.210~2.406 ng $\cdot$ g⁻¹, 显著低于典型土壤值^[4-5], 略高于西藏土壤中的浓度^[6], 与四川卧龙自然保护区土壤中浓度相当^[7], 属于清洁背景水平。其中 0~15 cm 土壤 HCHs 和 DDTs 浓度之和(1.340 ng $\cdot$ g⁻¹)高于 15~30 cm

表 1 茶园土壤 HCHs 和 DDTs 组成及含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Composition and concentration of HCHs and DDTs in soils in tea gardens($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样点 Sites	土层 Soil profiles	HCHs					DDTs					Σ OCPs
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ HCHs	o,p'-DDT	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	Σ DDTs	
FD	0~15	0.052	0.047	0.191	0.144	0.434	1.022	0.735	0.968	0.183	2.908	3.342
	15~30	0.045	0.052	0.167	0.073	0.337	0.119	0.052	0.062	0.147	0.38	0.717
	Average	0.049	0.050	0.179	0.108	0.386	0.571	0.394	0.515	0.165	1.645	2.031
FZ	0~15	0.285	0.569	0.321	0.174	1.349	1.177	0.214	0.165	0.239	1.795	3.144
	15~30	0.256	0.160	0.268	0.207	0.891	1.066	0.223	0.108	0.500	1.897	2.788
	Average	0.271	0.365	0.294	0.190	1.120	1.122	0.219	0.136	0.370	1.847	2.967
YT	0~15	0.087	0.078	0.262	0.088	0.515	0.285	0.031	0.075	0.102	0.493	1.008
	15~30	0.111	0.029	0.236	0.049	0.425	0.153	0.023	0.313	0.049	0.538	0.963
	Average	0.099	0.054	0.249	0.068	0.47	0.219	0.027	0.194	0.076	0.516	0.986
AX	0~15	0.035	0.000	0.146	0.048	0.228	0.685	0.251	0.138	0.149	1.223	1.451
	15~30	0.035	0.016	0.168	0.054	0.274	0.473	0.109	0.172	0.098	0.852	1.123
	Average	0.035	0.008	0.157	0.051	0.251	0.579	0.180	0.155	0.124	1.038	1.288
ZP	0~15	0.037	ND	0.229	0.033	0.299	1.555	0.039	0.061	1.024	2.679	2.978
	15~30	0.028	ND	0.164	0.025	0.217	1.368	0.027	0.053	0.684	2.132	2.349
	Average	0.032	ND	0.197	0.029	0.258	1.462	0.033	0.057	0.854	2.406	2.664
SH	0~15	0.156	0.100	0.177	0.098	0.531	0.094	0.013	0.019	0.115	0.241	0.772
	15~30	0.053	0.027	0.155	0.076	0.311	0.106	0.014	0.035	0.023	0.178	0.489
	Average	0.105	0.063	0.166	0.087	0.421	0.100	0.014	0.027	0.069	0.21	0.631
ZH	0~15	0.035	0.154	0.230	0.161	0.58	0.318	0.082	0.115	0.292	0.807	1.387
	15~30	0.059	0.078	0.218	0.146	0.501	0.302	0.043	0.035	0.111	0.491	0.992
	Average	0.047	0.116	0.224	0.153	0.54	0.310	0.063	0.075	0.201	0.649	1.189
YX	0~15	0.179	0.091	0.362	0.173	0.805	0.287	0.063	0.071	0.149	0.57	1.375
	15~30	0.105	0.076	0.291	0.179	0.651	0.245	0.029	0.050	0.107	0.431	1.082
	Average	0.142	0.083	0.327	0.176	0.728	0.266	0.046	0.061	0.128	0.501	1.229

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

($0.842\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。8 个样点中,漳浦 HCHs 和 DDTs 浓度最高,上杭最低,但均低于典型土壤中的浓度。

2.1 土壤中 HCHs 浓度水平

除 ZP 样点未检测到 β -HCHs 外,其他样点均有 HCHs 检出。其中 Σ HCHs 浓度在 $0.31\sim1.608\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间(表 1),低于典型土壤 HCHs 值^[4],略高于卧龙自然保护区和西藏土壤 HCHs 值^[6-7]。福州样地 β -HCH 相对含量较高,为 32.6%,与典型污染土壤较一致^[8]。其他样点 β -HCH 相对含量为 11.4%~21.5%。除福州外,其他样点均是 γ -HCH 相对含量最高,其相对含量为 26.3%~76.3%(图 2),与郑晓燕等报道不一致^[7],有异于典型污染土壤。0~15 cm 土层与 15~30 cm 土层中 4 种单体 HCHs 的相对含量无显著差异。

2.2 土壤中 DDTs 浓度水平

除个别样品 p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 未检出,其

余均有检出,DDTs 检出率为 98%。 Σ DDTs 浓度范围为 $0.210\sim2.406\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1),处于闽南的漳浦样点最高,处于闽西的上杭样点最低,但均低于典型污染土

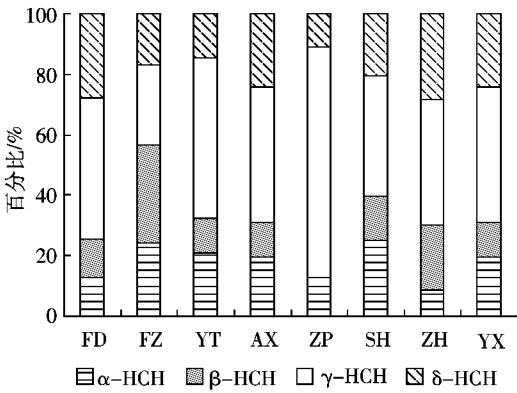


图 2 茶园土壤中 HCHs 异构体的组成

Figure 2 HCHs isomeric composition in soils in tea gardens

壤^[4-5],与卧龙自然保护区和西藏等地含量相当^[6-7]。4 种 DDTs 类化合物中, o,p' -DDT 相对含量最高, 为 34.7%~60.8%, p,p' -DDT 次之, 相对含量为 10.0%~35.5%, p,p' -DDE 相对含量最低, 为 1.4%~23.9% (图 3), DDTs 相对含量与郑晓燕等报道的卧龙地区土壤 DDTs 的相对含量有一定的差异^[7]。整体而言, 0~15 cm 土层与 15~30 cm 土层中 4 种 DDTs 相对含量无显著差异。

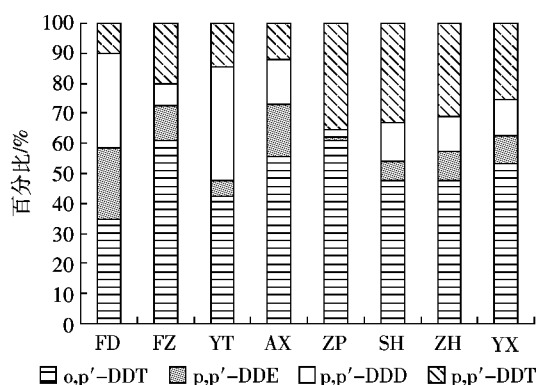


图 3 茶园土壤中 DDTs 异构体的组成

Figure 3 DDTs isomeric composition in soils in tea gardens

3 讨论

工业使用的 HCHs 是 α -HCH (60%~70%)、 β -HCH (5%~12%) 和 γ -HCH (10%~15%) 以及其他一些 HCHs 的异构体^[9]。我国自 1983 年开始禁用 HCHs, 但纯品的 γ -HCH (林丹) 2000 年前还在广泛使用和出口, 并用于农业种子的处理^[10]。工业品 HCHs 中 α -/ γ -HCH 的范围一般为 4~7, 而林丹中 α -/ γ -HCH 小于 0.1, 故可用 α -/ γ -HCH 值来判断环境中 HCHs 的来源及其通过大气长距离输送的途径。本研究中 α -/ γ -HCH 值除福州较高外, 其他样点均较低, 说明这些茶园可能还有林丹的使用或输入 (表 2)。

4 种单体 HCHs 中, β -HCH 异构体最稳定, 最难降解, 随着时间推移, 最终在土壤中占优势类型, 由于污染土壤 β -HCH 相对含量较高^[11], 可以用 β -/(α + γ)

-HCH 的比值和 β -HCH 相对含量来鉴定是否有历史污染。本研究福州样点土壤中 β -HCH 相对含量较高, β -/(α + γ)-HCH 值大于 0.5, 意味着该地曾有 HCHs 历史污染, 其他地点 β -HCH 相对含量较低, β -/(α + γ)-HCH 值小于 0.5 (表 2), 可能存在其他 HCHs 的来源, 如通过大气飘移、干湿沉降等进入本地。

一般而言, p,p' -DDT 在好氧状态下分解为 p,p' -DDE, 在厌氧状态下降解为 p,p' -DDD。环境中 p,p' -DDE 主要来自 p,p' -DDT 的降解, 因此可用 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 判断历史来源, 若该值较低, 表示有新的 DDTs 输入, 否则为历史污染^[7]。本研究表明除福鼎样点外, 其他样点 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 值均小于 1, 远偏离典型污染土壤^[4-5,12], 与卧龙地区土壤相似^[7], 表明均存在不同程度的 DDTs 新的输入。

工业品 DDTs 中 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 含量分别为 15% 和 85%, 且在土壤中降解速度和光降解半衰期接近, 故 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值为 0.175 左右。而三氯杀螨醇含有较多的 DDTs 类杂质, 在国内还有较多使用, 且主要成分为 o,p' -DDT, 其 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值约为 7^[13]。本研究中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值均明显大于 0.175, 意味着这些地区可能还有大量的三氯杀螨醇的使用或输入。

4 结论

福建典型茶园土壤 HCHs 和 DDTs 浓度水平与四川卧龙自然保护区、青藏等地的值相当, 属于清洁背景范围。0~15 cm 土层中 HCHs 和 DDTs 浓度略高或接近于 15~30 cm 土层, 均显著低于典型污染土壤中 OCPs 浓度。

运用 β -/(α + γ)-HCH 值和 α -/ γ -HCH 值进行 HCHs 来源分析表明, 除个别地区 (福州) 为历史污染, 不存在 HCHs 使用或输入外, 其他地方还存在 HCHs 的使用或输入, 且可能有林丹的使用或输入。运用 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 值和 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值进行 DDTs 来源分析表明, 福鼎 DDTs 为历史污染, 其他地方有不同程度的 DDTs 输入, 并可能有大量三氯杀螨醇的使用。

参考文献:

- [1] Simonich S L, Hites R A. Global distribution of persistent organochlorine compounds[J]. *Science*, 1995, 269: 1851-1854.
- [2] HUANG Z, LI Y, CHEN B, et al. Simultaneous determination of 102

表 2 茶园土壤 HCHs 和 DDTs 来源分析

Table 2 Sources of HCHs and DDTs in soils in tea gardens

化合物比例 Ratio of compounds	FD	FZ	YT	AX	ZP	SH	ZH	YX
α -/ γ -HCH	0.27	0.92	0.40	0.22	0.17	0.63	0.21	0.44
β -/(α + γ)-HCH	0.22	0.65	0.15	0.04	—	0.23	0.43	0.18
p,p' -DDE/ p,p' -DDT	2.39	0.59	0.36	1.45	0.04	0.20	0.31	0.36
o,p' -DDT/ p,p' -DDT	3.46	3.03	2.89	4.68	1.71	1.44	1.54	2.08

- pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 853:154-162.
- [3] 林 峥, 麦碧娴, 张 干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药的质量保证和质量控制[J]. 环境化学, 1999, 18(2):115-121.
LIN Zheng, MAI Bi-xian, ZHANG Gan, et al. Quality assurance/quality control in quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons & organochlorine pesticides in sediments [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2):115-121.
- [4] 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 Sciences*, 2009, 18(1):134-137.
- [5] 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.
- [6] FU S, CHU S, XU X. Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 66:171-177.
- [7] 郑晓燕, 刘威德, 刘文杰, 等. 卧龙自然保护区土壤中有机氯农药的浓度水平及来源分析[J]. 科学通报, 2009, 54(1):33-40.
ZHENG Xiao-yan, LIU Xian-de, LIU Wen-jie, et al. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(1):33-40.
- [8] 张水铭, 马杏法, 安 琼. 六六六在土壤中持留和降解[J]. 土壤学报, 1988, 25(1):81-87.
ZHANG Shui-ming, MA Xing-fa, AN Qiong. The maintenance and degradation of hexachlorocyclohexane in soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(1):81-87.
- [9] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, et al. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27:1080-1098.
- [10] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33:4373-4378.
- [11] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32:2197-2207.
- [12] TAO S, XU F L, WANG X J, et al. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *China Environmental Science and Technology*, 2005, 39:2494-2499.
- [13] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39:4385-4390.