

贵州草海耕地土壤与农作物中 DDTs 和 HCHs 残留及污染特征

张家春¹, 林绍霞², 张清海², 何腾兵¹, 林昌虎^{3,1*}

(1.贵州大学, 贵阳 550025; 2.贵州省理化测试研究院, 贵阳 550002; 3.贵州科学院, 贵阳 550001)

摘要: 采集草海流域周边成熟期整株农作物及土壤样品, 分析测试其中 DDTs 和 HCHs 的含量, 对比研究了土壤和作物中 DDTs 和 HCHs 污染水平及其在作物中富集能力。结果表明: 研究区域土壤中 HCHs 和 DDTs 残留检出率均为 100%, 残留范围分别为 0.06~16.66 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.08~39.77 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤中 HCHs 和 DDTs 的残留量均小于国家土壤环境质量一级标准; 三种农作物中 DDTs、HCHs 及 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 残留量差异显著, HCHs 含量最高的是玉米, DDTs 和 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 最高的是马铃薯; 三种农作物中 HCHs 和 DDTs 残留的风险系数均为 1.1, 属于低度风险, 农作物中 DDTs、HCHs 及 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 的安全指数 IFS_c 均小于 1, DDTs 和 HCHs 残留量对三种农作物安全影响的风险是可以接受的。

关键词: 土壤; 农作物; DDTs; HCHs; 残留; 草海

中图分类号: X131.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)07-1351-07 doi:10.11654/jaes.2014.07.014

Residue and Pollution Characteristics of HCHs and DDTs in Crops and Soils in Caohai Watershed in Guizhou

ZHANG Jia-chun¹, LIN Shao-xia², ZHANG Qing-hai², HE Teng-bing¹, LIN Chang-hu^{1,3*}

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Research Center of Physical Test and Chemical Analysis, Guiyang 550002, China; 3. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China)

Abstract: We collected whole crop plants at their maturity stage and soils in the watershed of Caohai, measured concentrations of DDTs and HCHs in both crops and soils, and then determined their enrichments in crops. The detection rates of both HCHs and DDTs in soils were 100%, and their residues ranged 0.06~16.66 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.08~39.77 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The concentrations of HCHs and DDTs in soils were below the first class levels of the National Soil Environmental Quality. The residues of DDTs, HCHs and $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ were significantly different among three crops, with the highest HCHs in corn, and greatest DDTs and $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ in potato. The risk factors of HCHs and DDTs were 1.1 for three crops, belonging to low risk. The Security Index (IFS_c) of DDTs, HCHs and $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ were all less than 1 in three crops. Therefore, the risks of HCHs and DDTs in three crops were acceptable.

Keywords: soil; crop; DDTs; HCHs; residues; Caohai watershed

有机污染物由于其持久性、难分解及在脂肪中高蓄积而受到广泛关注。有机氯农药是有机污染物的典型代表, 其理化性质稳定、难以降解, 容易在环境中积累, 并具有高毒性^[1]。土壤作为农作物生产的主要场所, 农作物生产过程农药的大量使用, 使得农药在土

壤的残留成为一个严重问题, 据统计我国受农药污染的土壤面积可达 1600 hm^2 , 主要农产品的农药残留量超标率高达 16%~18%^[2]。自 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药到 1983 年禁止使用, 我国累计已施用 DDTs 约 40 万 t, HCHs 约 49 万 t^[3]。由于土壤中有机氯农药残留会破坏土壤的生态环境, 直接危害陆地生物, 同时也会通过挥发、扩散、质流转移至大气、地表水和地下水, 影响水生生物, 通过食物链的生物富集而危害人体健康, 影响人体的神经系统和内分泌系统^[4-6]。目前, 国外对有机氯农药的研究从土壤、水、沉

收稿日期: 2013-11-19

基金项目: 贵州省教育人才省长基金项目: 草海流域农业环境污染研究与农产品质量安全评价(黔省专合字[2011]16号)

作者简介: 张家春(1988—), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为土壤化学与环境。E-mail: zhangjiachun198806@163.com

* 通信作者: 林昌虎 E-mail: linchanghu79@sina.com

积物、土壤-作物系统等,发展到水生生物、鸟类及人类^[7-9]。

贵州草海是一个典型的小流域,包含了流域具备的各种特征和基本要素,如城镇乡村、农田、溪流湖泊、珍稀动植物保护区等利益相关者^[10]。为提高草海流域农作物的产量,农民大量使用农药、化肥,造成草海流域土壤环境污染物成倍增长,使耕地土壤和农作物受到不同程度的农药污染,给人体健康带来潜在的危害。迄今为止,有关草海污染研究主要集中在土壤、沉积物等重金属污染方面^[11-12],针对草海湖周边耕地土壤与农作物农药污染及评价方面尚少见报道。为了解草海生态区土壤及其农作物农药的污染状况,促进草海生态环境的可持续发展,本文对草海湖周边主要农业区耕地土壤及农作物样品中农药残留进行了分析和测定,对比研究了土壤中对人体危害较大的滴滴涕(DDTs)、六六六(HCHs)的残留特征及富集规律,以期为草海生态区土壤及农作物污染控制提供理论依据,引导居民合理耕作,促进农业可持续发展。

1 研究区域概况

草海位于贵州省西北边缘威宁彝族回族苗族自治县县城西南隅,东经 104°12'~104°18',北纬 26°49'~26°53'之间,平均海拔 2 171.7 m。草海流域周边农业植被主要是以白菜为主的一年一熟旱地作物组合。区域内种植的农作物主要有玉米、马铃薯、菜豆、蔬菜等,形成的农业植被有玉米+马铃薯组合、玉米+菜豆组合、蔬菜等旱地作物植被。草海高原湿地盆地内的土壤大部分为黄棕壤,具有相对湿度大、淋溶作用强、呈酸性、有机质含量高的特征(表 1),在常年被湖水淹没的盆地淤泥地带则是泥炭化的沼泽土。草海使用的农药类型主要有杀虫剂和六六六、杀螨剂三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀菌剂百菌清等,到 2008 年底,草海农药年施用量为 0.9 t。

2 材料与方法

2.1 样品的采集与制备

2.1.1 土壤样品的采集与制备

于 2011 年 12 月—2012 年 4 月共采集草海流域

表 1 研究区域土壤特性

Table 1 Soil characteristics in studied area

项目	TOC/ g·kg ⁻¹	TN/ g·kg ⁻¹	TP/ g·kg ⁻¹	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	有效磷/ mg·kg ⁻¹	pH	质地
平均值	27.05	2.42	0.68	165.14	29.11	5.5	轻壤

耕地土壤样品 64 个,其中农作物对应根系土壤样品共 29 个:9 个土壤样品上种植的是玉米,9 个土壤样品上种植的是马铃薯,11 个土壤样品上种植的是白菜。所采集样品主要来自于白马村、东山村等沿草海周边村落耕地。土壤样品采用梅花型采样方法,即在 20 m×20 m 样方的 4 个顶点和中心共 5 处各采集 1 kg 表土(0~20 cm 深度内)组成混合样,充分混合后用四分法反复取舍,最后保留 1 kg 土样作为该点混合样品。将土壤装入布袋后附上标签,用记号笔注明采样地点。标签一式两份,一份放在布袋里,一份挂在布袋外,同时做好采样记录。

采集好的土壤样品运回实验室,按编号倒入干净的塑料膜上,在半干状态下把土块压碎,并除去石砾、残根等杂物,均匀铺开,置于阴凉通风处自然晾干。之后充分混匀,按对角线四分取土法分取一半样品研磨,另一半作为备用样品保存,样品全部过 2 mm 尼龙网筛。取过筛的土样 20 g 左右经玛瑙研钵研细全部过 0.15 mm 尼龙网筛,充分混合均匀供分析测试用。为防止样品制备产生二次污染,样品采集、混合、装袋、粉碎、研磨等处理过程均采用木头、塑料、玛瑙等用具。

2.1.2 农作物样品的采集与制备

采集土样的同时,在对应点采集成熟期的整株农作物样品,多点采集混合为一个样。共采集农作物样品 29 个,其中包括玉米样品 9 个,马铃薯样品 9 个,白菜样品 11 个。采样时记录样品编号、采样点坐标、作物类型和土壤类型等。采集有代表性的农作物植株部位,用布袋包装运回。将采集的样品先用自来水洗掉附着的泥砂,然后用去离子彻底清洗以除尽其他杂质,晾干。四分法取样缩分,称取一定量样品,记湿重,然后置于烧杯中放入烘箱,于 80~105 °C 烘干,放入干燥器中冷却,然后称量,计算样品含水量。用不锈钢粉碎机将干燥后的样品粉碎,过 40~60 目尼龙筛,放入样品袋中混匀备用。

2.2 测试方法

土壤农药检测方法参照 GB/T 14550—2003 方法进行。准确称取 20 g 土壤,用石油醚-丙酮混合溶液提取,浓硫酸净化,最后用石油醚定容,供气相色谱测定。农产品中农药检测方法参照 NY/T 761—2008 方法进行。准确称取 25 g 样品于匀浆机中,加入 50 mL 乙腈溶液提取,将提取液过弗罗里砂柱,经丙酮-正己烷(10+90)溶液淋洗,淋洗液氮吹蒸发后用正己烷定容,供气相色谱测定。

本实验采用仪器为气相色谱仪(Agilent6890, FPD 检测器, ECD 检测器),测定条件:石英弹性毛细管柱 DB-17, 30 m×0.25(i.d),膜厚 0.25 μm;温度 150 °C 恒温 1 min;以 8 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C,恒温 30 min,进样口 220 °C,检测器(ECD)320 °C;进样体积 1~2 μL;气体流速(氮气)1.0 mL·min⁻¹;尾吹(氮气)37.25 mL·min⁻¹。

2.3 农产品安全评价方法

2.3.1 危害物风险系数法

$$\text{计算公式: } R = aP + \frac{b}{F} + S$$

式中: P 为该种污染物的超标率; F 为该种污染物的施检频率; S 为该种污染物的敏感因子; a 和 b 分别为影响的权重系数。

本研究采用长期风险系数(1年)进行分析。设定 $a=100$, $b=0.1$ ^[15],由于本试验的数据来源正常施检,取 $S=1$,被评价有害物质在所有样品中均检测,取 $F=1$ 。当计算的结果 $R<1.5$ 时,该危害物低度风险; $1.5<R<2.5$ 时,该危害物中度风险; $R>2.5$ 时,该危害物高度风险。

2.3.2 食品安全指数法

$$\text{计算公式: } IFS_c = \frac{EDI_c \cdot f}{SI_c \cdot b_w}$$

式中: C 为所研究的某种污染物; EDI_c 为根据 R_i 、 F_i 、 E_i 、 P_i 估算的污染物 C 的实际摄入量(R_i 为蔬菜 i 中污染物 C 的残留水平,mg·kg⁻¹; F_i 为蔬菜 i 的估计摄入量,g·人⁻¹·d⁻¹; E_i 为蔬菜 i 的可食用部分因子; P_i 为蔬菜 i 的加工处理因子); SI_c 为污染物 C 的安全摄入量; b_w 为人的平均体重,kg; f 为污染物安全摄入量的校正因子。

根据相关资料,本实验设 $F_i=380$ g·人⁻¹·d⁻¹; $E_i=1$; $P_i=1$; $b_w=60$ kg; SI_c 为可接受日摄入量(ADI见表2)^[16], f 取1^[15]。

根据计算结果可以得出污染物 C 对食品安全的影响程度。可以预期的结果是: $IFS_c<1$,污染物 C 对蔬

表 2 DDTs 和 HCHs 可接受日摄入量(ADI)

Table 2 Acceptable daily intakes(ADI) of DDTs and HCHs

指标	HCHs	DDTs
ADI/(μg·kg ⁻¹ ·体重)	5	10

菜安全没有影响; $IFS_c \leq 1$,污染物 C 对蔬菜安全影响的风险可接受; $IFS_c > 1$,污染物 C 对蔬菜安全影响的风险超过了可接受的限度,出现这种情况就应该进入风险管理程序。

3 结果与分析

3.1 草海流域土壤中 DDTs 和 HCHs 残留特征

对草海湖流域耕地土壤中 DDTs 和 HCHs 进行检测,结果见表 3。在采集的所有土壤中,DDTs 和 HCHs 及 Σ (HCHs, DDTs)残留检出率均为 100%,其中 DDTs 的四种同系物中检出率最低点是 DDD,为 60%,HCHs 的四种异构体中检出率最低点是 α -HCH,为 80%。HCHs 在其异构体(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)中的检出率从大到小为 δ -HCH> β -HCH> γ -HCH> α -HCH;DDTs 的同系物中检出率依次为 p, p' -DDE> p, p' -DDT> o, p' -DDT> p, p' -DDD。说明在草海湖区耕地土壤中 DDTs 和 HCHs 的残留普遍存在。

草海流域耕地土壤中 Σ (HCHs, DDTs)残留量范围在 0.27~42.63 μg·kg⁻¹ 之间,平均值为 3.04 μg·kg⁻¹。HCHs 残留量介于 0.06~16.66 μg·kg⁻¹ 之间,平均含量为 1.74 μg·kg⁻¹,HCHs 的四种异构体中 β -HCH 的平均值最高,为 0.77 μg·kg⁻¹,总体表现为 β -HCH> α -HCH> δ -HCH> γ -HCH。DDTs 含量范围为 0.08~40.07 μg·kg⁻¹,平均含量为 3.89 μg·kg⁻¹,DDTs 同系物中残留水平变化明显,含量变化为 p, p' -DDE> p, p' -DDD> p, p' -DDT> o, p' -DDT。通过比较 DDTs 和 HCHs 两种类型农药残留量可知,HCHs 的含量明显小于 DDTs 的含量,与张红艳等^[17]的研究结果基本一致。将研究区土壤中 DDTs 和 HCHs 的残留量与国家土壤环境质量标准比较可知,HCHs 和 DDTs 的残留量都小于

表 3 草海流域耕地土壤 HCHs 和 DDTs 残留特征

Table 3 Residues of HCHs and DDTs in soils of Caohai watershed

项目	HCHs				DDTs				HCHs	DDTs	Σ (HCHs, DDTs)
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	o, p' -DDT	p, p' -DDT	p, p' -DDD	p, p' -DDE			
平均值/(μg·kg ⁻¹)	0.39	0.77	0.23	0.22	0.25	0.45	1.92	2.22	1.74	3.89	3.04
检出率/%	80	83	81	85	76	80	60	92	100	100	100
最大值/(μg·kg ⁻¹)	2.11	10.35	1.04	3.49	2.31	1.01	20.12	23.78	16.66	40.07	42.63
最小值/(μg·kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	0.06	0.08	0.27

注:nd 表示未检出;DDTs=DDE+DDT+DDD;HCHs= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH; Σ (HCHs, DDTs)=DDTs+HCHs

国家土壤环境质量一级标准($<50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),与其他地区土壤 HCHs 和 DDTs 残留量相比,比崇明岛农业区略大,小于南京地区、武汉市郊、广州市、上海市和湖南省农田土壤(表 4)。从统计结果可以看出,草海湖区耕地土壤中 DDTs 和 HCHs 残留水平较低。

表 4 中国部分地区农用地土壤中 HCHs 和 DDTs 残留状况比较
Table 4 Comparisons of HCHs and DDTs residues in agricultural soils in parts of China

研究区域	HCHs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	DDTs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
草海耕地土壤实测值	0.06~16.66	1.74	0.08~39.77	3.52
崇明岛农业区 ^[18]	0.46~2.39	1.26	2.52~7.63	4.83
南京地区农田土壤 ^[3]	2.70~130.60	13.60	6.30~1 050.70	64.10
武汉市郊农田土壤 ^[19]	0.18~18.90	1.97	1.82~165.34	31.41
广州市农业土壤 ^[20]	nd~17.96	2.10	nd~327.87	18.97
上海市农田土壤 ^[21]	1.00~100.00	11.00	1.00~300.00	22.00
湖南省农田土壤 ^[22]	0.20~17.89	8.03	5.05~45.96	36.26

3.2 草海流域农作物中 DDTs 和 HCHs 残留特征

三种农作物样品中 DDTs 和 HCHs 残留状况见表 5。三种农作物中 DDTs 和 HCHs 残留量差异显著: HCHs 在所有农作物中含量最高的是玉米,为 $0.74 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 农作物中 HCHs 含量最高值是最小值的 37 倍; DDTs 在所研究的农作物中含量最高的是马铃薯,为 $1.22 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, DDTs 在所有农作物中最高含量是最低的 122 倍; $\Sigma(\text{HCHs}, \text{DDTs})$ 含量最高的是马铃薯($0.97 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), $\Sigma(\text{HCHs}, \text{DDTs})$ 含量最高的是最低的 48.5 倍。参照无公害蔬菜要求,本研究的三种农作物中农药残留量远远低于无公害蔬菜要求规定的农药最大残留量标准,与食品农药最大残留量相比,本研究中三种农作物的农药残留量都比较低。

有机氯类农药在我国已停用多年,所以农作物及粮谷等谷粒中的有机氯农药一般是通过残留的再吸收而获得的,称为再残留。再残留限量(简称 EM-

表 5 草海流域农作物中 HCHs 和 DDTs 残留含量

Table 5 Levels of HCHs and DDTs residues in crops in Caohai watershed

项目	HCHs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	DDTs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\Sigma(\text{HCHs}, \text{DDTs})/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
玉米	0.74	1.02	0.94
马铃薯	0.65	1.22	0.97
白菜	0.02	0.01	0.02
无公害蔬菜要求	200	100	
食品农药最大残留量	50	50	

RLs)指由于环境背景值(包括以前农业应用,现已禁用的农药)而不是由于直接或间接使用农药而产生的农药残留,它是由国际食品法典委员会(简称 CAC)制定的食品、农畜产品中农药残留的法定允许或认为可接受的最大浓度。根据现行的国际食品法典再残留限量(简称 EMRLs)的规定^[23],本次调查的玉米和马铃薯中的 DDTs 和 HCHs 的再残留量平均值分别为 $0.94 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.97 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远低于法典中粮谷的 EMRLs 值($\leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明再次污染较轻,不会对消费者的健康造成危害。

3.3 草海流域农作物质量安全风险分析

通过危害物风险系数法和食品安全指数法对 HCHs、DDTs 及 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 的检测结果进行分析统计,农药残留 HCHs、DDTs 及 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 在三种农作物中的安全性评价见表 6。三种农作物中农药残留的风险系数均为 1.1,属于低度风险;在三种农作物中,DDTs、HCHs 及 $\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$ 的残留安全指数 IFS_c 均小于 1,表明残留量对农作物安全影响的风险是可以接受的。DDTs 和 HCHs 在马铃薯中的残留安全指数分别为 0.43 和 0.63,为三种农作物中的最高值。农药残留 DDTs 在三种农作物中的安全指数为马铃薯>玉米>白菜,农药残留 HCHs 在三种农作物中的安全指数为马铃薯>白菜>玉米。

表 6 HCHs 和 DDTs 残留在农作物中的安全性统计结果

Table 6 Safety of HCHs and DDTs residues in crops

项目	指标	风险系数(R)	安全指数(IFS_c)
玉米	DDTs	1.1	0.31
	HCHs	1.1	0.27
	$\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$	1.1	0.58
马铃薯	DDTs	1.1	0.43
	HCHs	1.1	0.54
	$\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$	1.1	0.96
白菜	DDTs	1.1	0.23
	HCHs	1.1	0.62
	$\Sigma(\text{DDTs}, \text{HCHs})$	1.1	0.85

4 讨论

4.1 草海流域耕地土壤 HCHs 和 DDTs 的污染源识别

HCHs 的四种异构体进入土壤后残留量不同,主要是由于不同异构体的稳定性和毒性的降解速率不同^[24], β -HCH 的氯原子在其分子结构中排布最稳定,使之更难被微生物降解^[25-26],同时 Wu 等^[27]研究发现 α -HCH 在微生物作用下可以异构化 β -HCH。贵州草

海流域耕地土壤中 HCHs 的主要残留物是 β -HCH, 78.62% 的样品检测出 β -HCH, 其残留量占 HCHs 各异构体残留总量的 45.15%, α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 分别占总 HCHs 残留量的 21.16%、14.24%、20.45%, HCHs 的四种异构体总 HCHs 残留量依次为 β -HCH > α -HCH > δ -HCH > γ -HCH。

DDTs 的同系物进入土壤后残留量不同, 主要是由于 DDT 在厌氧条件下通过土壤微生物作用转化为 p,p'-DDD, 在好氧条件下则转化成 p,p'-DDE, 而 p,p'-DDE 在自然环境下很难降解^[22]。本研究中 DDTs 在土壤中的残留物主要是 p,p'-DDE、p,p'-DDD, 共占 DDTs 总含量的 88.61%, p,p'-DDE、p,p'-DDD 分别占总 DDTs 含量的 46.38%、42.23%。本研究 (p,p'-DDE + p,p'-DDD) / Σ DDTs 值在 0.15 ~ 157.72 之间, 45.49% 的土壤 (p,p'-DDE + p,p'-DDD) / Σ DDTs 值 > 1, 而 36.74% 的土壤 (p,p'-DDE + p,p'-DDD) / Σ DDTs 值缺失 (说明土壤中未检出 DDTs, 输入土壤的 DDTs 已完全降解), 表明 82.23% 的土壤中 DDTs 主要是过去输入环境的 DDT 造成的残留物; 17.77% 的土壤 (p,p'-DDE + p,p'-DDD) / Σ DDTs 值 < 1, 表明近年来仍有少量的 DDT 输入。

4.2 农作物中 HCHs 和 DDTs 各组分的残留

HCHs 和 DDTs 的组分在玉米、白菜和马铃薯中的残留状况统计见表 7。玉米中, p,p'-DDD 的检出率最高为 30%, 其次为 o,p'-DDT (26%)。从玉米中检出的 HCHs 和 DDTs 成分残留量所占的比重来看, p,p'-DDD 所占比重最高, 为 35.2%; 其次是 p,p'-DDE, 所占比重为 17.6%; 所占比重最低的是 α -HCH, 为 5.4%。马铃薯中 p,p'-DDD 的检出率最高, 为 32%, 其次为 δ -HCH。从马铃薯中检出有机氯成分残留量所

占的比重来看, o,p'-DDT 所占比重最高, 为 33.7%; 其次是 p,p'-DDD, 所占比重为 19.3%; 所占比重最低的是 α -HCH, 为 4.3%。白菜中 γ -HCH 的检出率最高为 31%, 其次为 o,p'-DDT。白菜中检出 HCHs 和 DDTs 成分残留量所占的比重来看, p,p'-DDE 所占比重最高, 为 37.7%, 其次是 o,p'-DDT, 所占比重为 13.5%, 所占比重最低的是 α -HCH, 为 4.1%。

4.3 草海流域农作物 HCHs 和 DDTs 富集特征

生物富集系数是衡量环境中化合物在生物体内富集能力的参数, 它反映了一种化合物被生物体富集时可能达到的程度, 定义为平衡时化合物在生物体内与环境浓度的比值^[28]。土壤中有有机氯农药在农作物中的富集趋势也可以用生物富集因子 (BCFs) 来衡量, 在此可定义为作物中有机氯农药与邻近土壤中含量的比值, 尽管富集水平不一定达到平衡状态, 但仍能反映出农作物对土壤中 HCHs 和 DDTs 的吸收趋势^[29]。农产品玉米和马铃薯对于农残六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 的生物富集系数分析结果见图 1。作物对 HCHs 的富集作用强于 DDTs, 原因可能是农作物的种类、品种、耕作方式等方面的不同, 其对农药也具有一定的选择性吸收, 对 HCHs 较易吸收; HCHs 和 DDTs 不同组分理化性质的差异, HCHs 的蒸气压比 DDTs 大, 更易挥发而进入大气, 进而为作物所吸收。土壤农药残留量虽低, 但农产品却易于富集, 再加上其生长期短, 复种指数高, 对 HCHs 和 DDTs 具有较强的吸收能力, 易对人、畜健康产生潜在的危害, 应当引起重视, 安全合理种植。

5 结论

(1) 草海湖流域耕地土壤中 DDTs 和 HCHs 及 Σ (DDTs, HCHs) 残留检出率均为 100%, 其中 DDTs

表 7 草海流域不同农作物中 HCHs 和 DDTs 组分

检测指标	玉米		马铃薯		白菜		
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出 率/%	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出 率/%	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出 率/%	
DDTs	o,p'-DDT	0.15	26	0.16	25	0.16	25
	p,p'-DDT	0.23	20	0.18	23	0.31	20
	p,p'-DDD	0.52	30	0.65	32	0.65	20
	p,p'-DDE	0.21	22	0.37	21	0.37	21
HCHs	α -HCH	0.09	20	0.07	18	0.07	18
	β -HCH	0.17	23	0.25	21	0.25	21
	γ -HCH	0.08	21	0.18	21	0.18	31
	δ -HCH	0.22	25	0.23	26	0.23	24

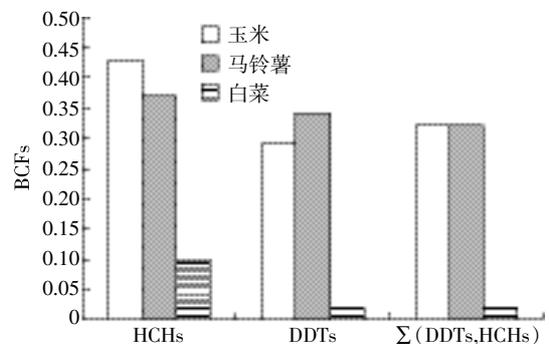


图 1 不同农作物对 HCHs 和 DDTs 的生物富集系数
Figure 1 Bioconcentration factors of HCHs and DDTs in different crops

的同系物中检出率最低点是 DDD 为 60%, HCHs 的四种异构体中检出率最低点是 α -HCH 为 80%。HCHs 在其四种异构体(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH) 中的检出率从大到小为 δ -HCH> β -HCH> γ -HCH> α -HCH; DDTs 的四种同系物中检出率依次为 p, p' -DDE > p, p' -DDT > o, p' -DDT > p, p' -DDD。

(2) 在三种农作物中 DDTs、HCHs 及 Σ (DDTs, HCHs) 残留量差异显著, HCHs 在所有农产品中含量最高的是玉米, Σ (DDTs, HCHs) 和 DDTs 在所研究的农作物中含量最高的是马铃薯的, 作物对 HCHs 的富集作用强于 DDTs。

(3) 三种农作物中农药残留的风险系数均为 1.1, 属于低度风险。在三种农作物中, DDTs、HCHs 及 Σ (DDTs, HCHs) 的残留安全指数 IFS_c 均小于 1, 表明残留量对农作物安全影响的风险是可以接受的。农药残留 DDTs 在三种农作物中的安全指数为马铃薯>玉米>白菜; 农药残留 HCHs 在三种农作物中的安全指数为马铃薯>白菜>玉米。

参考文献:

- [1] Jones K C, Voogt P D. Persistent Organic Pollutants(POPs): State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 100: 209-221.
- [2] 游红涛. 农药污染对土壤微生物多样性影响研究综述[J]. *安徽农学通报*, 2009, 15(9): 81-82.
YOU Hong-tao. Review on effects of pesticide pollution from soil on microbial diversity[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2009, 15(9): 81-82.
- [3] 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.
- [4] Moreno F M, Garrido F A, Martínez V J L, et al. Analyses of lindane, vinclozolin, aldrin, p, p' -DDE, o, p' -DDT and p, p' -DDT in human serum using gas chromatography with electron capture detection and tandem mass spectrometry[J]. *Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 2001, 760: 1-15.
- [5] Cao H, Tao S, Xu F, et al. Multimedia fate model for hexachlorocyclohexane in Tianjin, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 2126-2132.
- [6] Urzelaia A, Vega M, Angulo E. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 247: 279-284.
- [7] Eqani S A M A S, Malik R N, Cincinelli A, et al. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish; The case of River Chenab[J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 450-451: 83-91.
- [8] Daglioglu N, Akcan R, Efeoglu P, et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in amniotic fluids of pregnant women in south-central Turkey[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2013, 95(6): 954-961.
- [9] Venugopal D. Accumulation pattern of persistent organochlorine pesticides in liver tissues of various species of birds from India[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 3149-3156.
- [10] 任晓冬, 黄明杰, 等. 草海流域综合管理研究[J]. *生态经济*, 2008, 20(5): 147-151.
REN Xiao-dong, HUANG Ming-jie. Research on integrated management of Caohai watershed[J]. *Ecological Economics*, 2008, 20(5): 147-151.
- [11] 林绍霞, 张清海, 郭媛, 等. 贵州草海沉积物重金属污染特征及潜在生态风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11): 2236-2241.
LIN Shao-xia, ZHANG Qing-hai, GUO Yuan, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Caohai in Guizhou Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2236-2241.
- [12] 丁玉娟, 林昌虎, 何腾兵, 等. 贵州草海耕地土壤重金属污染特征及安全评价[J]. *贵州科学*, 2013, 31(2): 47-51.
DING Yu-juan, LIN Chang-hu, HE Teng-bing, et al. Characteristics and safety evaluation of farmland soil polluted by heavy metals in Caohai of Guizhou[J]. *Guizhou Science*, 2013, 31(2): 47-51.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14550—2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of PRC. GB/T 14550—2003 Method of gas chromatographic determination of BHC and DDT in soil[S]. Beijing: China Standards Press, 2003.
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
The Ministry of Agriculture of PRC. NY/T 761—2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [15] 金征宇, 胥传来, 谢正军. 食品安全导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
JIN Zheng-yu, XU Chuan-lai, XIE Zheng-jun. Introduction to food safety[M]. Beijing: Chemical Industry Club, 2005.
- [16] 中华人民共和国卫生部, 农业部. GB 2763—2012 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
The Ministry of Health of PRC, The Ministry of Agriculture of PRC. GB 2763—2012 Maximum residue limits of pesticides in food[S]. Beijing: China Standards Press, 2012.
- [17] 张红艳, 高如泰, 江树人, 等. 北京市农田土壤中有有机氯农药残留的空间分析[J]. *中国农业科学*, 2006, 39(7): 1403-1410.
ZHANG Hong-yan, GAO Ru-tai, JIANG Shu-ren, et al. Spatial variability of organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in surface soils of farmland in Beijing, China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(7): 1403-1410.
- [18] 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 soils from different land use areas in Chongming Island[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2286-2292.
- [19] 金士威, 黎明, 廖涛, 等. 武汉市郊农田土壤中有机氯农药的残留分析[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7):1-3.
- JIN Shi-wei, LI Ming, LIAO Tao, et al. Residue analysis of organochlorine pesticides in soil from Wuhan rural[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2009, 31(7):1-3.
- [20] 吴志昇, 谢光炎, 杨国义, 等. 广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4):1256-1260.
- WU Zhi-sheng, XIE Guang-yan, YANG Guo-yi, et al. Residual characteristics of HCHs and DDTs in agricultural soils from Guangzhou[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1256-1260.
- [21] 孟飞, 张建, 刘敏, 等. 上海农田土壤中六六六和滴滴涕污染分布状况研究[J]. 土壤学报, 2009, 46(2):361-364.
- MENG Fei, ZHANG Jian, LIU Min, et al. Distribution of HCHs and DDTs in agricultural soil of Shanghai[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(2):361-364.
- [22] 陈瑶. 湖南省农田土壤中 HCH 和 DDT 残留状况研究[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5):44-47.
- CHEN Yao. Studies on HCH and DDT pesticide residues in cultivated soils in Hunan Province[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(5):44-47.
- [23] 宋稳成, 何艺兵, 叶纪明. 国际食品法典农药残留限量标准最新进展[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(2):23-27.
- SONG Wen-cheng, HE Yi-bing, YE Ji-ming. Introduction of codex MRLs of pesticide[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2008, 29(2):23-27.
- [24] 张慧, 刘红玉, 张利, 等. 湖南省东北部蔬菜土壤中有有机氯农药残留及其组成特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):555-559.
- ZHANG Hui, LIU Hong-yu, ZHANG Li, et al. Residues and distribution characters of organochlorine pesticides in vegetable soil in the northeast of Hunan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):555-559.
- [25] Middeldorp P J M, Jaspers M, Zehnder A J B, et al. Biotransformation of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(7):2345-2349.
- [26] Kalbitz K, Popp P, Geyer W, et al. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter[J]. *The Sci Total Environ*, 1997, 204(1):37-48.
- [27] Wu W Z, Xu Y, Schramm K W, et al. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/water system[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(9):1887-1894.
- [28] 包国章, 李向林, 谢忠雷, 等. 生物放大作用的危害及预防[J]. 中国环境管理, 2001, 3:10-12.
- BAO Guo-zhang, LI Xiang-lin, XIE Zhong-lei, et al. Biomagnification hazards and preventive [J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2001, 3:10-12.
- [29] 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.
- GAO Hong-jian, JIANG Xin. Bioaccumulation of organochlorine pesticides and quality safety in vegetables from Nanjing suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1):90-93.