

孟佩俊, 李淑荣, 和彦苓, 等. 内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药的分布特征及健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 539–546.

MENG Pei-jun, LI Shu-rong, HE Yan-ling, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil from the major farming and animal husbandry districts in Inner Mongolia[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 539–546.

内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药的分布特征及健康风险评估

孟佩俊, 李淑荣, 和彦苓, 张艾华, 张丽萍*, 靳敏, 梁青青, 张凌燕

(包头医学院公共卫生学院, 内蒙古 包头 014060)

摘要:为研究内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药(OCPs)的残留水平、分布特征、来源和健康风险,在研究区域采集 216 份表层土壤样品,利用气相色谱法(GC-ECD)对其中 21 种 OCPs 残留量进行了检测和相关分析。结果表明,内蒙古农业区和牧业区土壤中 OCPs 残留量范围(平均值)分别为 0.64~102 ng·g⁻¹(26.3 ng·g⁻¹)和 0.18~23.8 ng·g⁻¹(5.81 ng·g⁻¹)。六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)是构成农牧业区土壤 OCPs 污染的主要成分,其异构体检出率范围为 89.1%~100%,两者残留量均符合我国现行土壤环境质量标准(GB 15618—1995)一级指标,与国内其他地区土壤 OCPs 污染相比,研究区域土壤中 OCPs 污染处于较低水平。来源分析表明,农业区 HCHs 主要源于林丹使用和少量工业 HCHs 输入,DDTs 可能与三氯杀螨醇输入有关;牧业区 OCPs 主要来自历史残留和大气沉降,不同植被类型土壤中,OCPs、HCHs 和 DDTs 残留量最高的土壤类型均为蔬菜地、西瓜地和大豆地。风险评估结果显示,农牧业区土壤中 OCPs 的综合致癌风险值和综合非致癌危害商均在可接受范围内,对当地人群基本不构成致癌威胁和健康危害。

关键词:内蒙古农牧业区;土壤;有机氯农药;分布特征;健康风险评估

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)03-0539-08 doi:10.11654/jaes.2016-1218

Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil from the major farming and animal husbandry districts in Inner Mongolia

MENG Pei-jun, LI Shu-rong, HE Yan-ling, ZHANG Ai-hua, ZHANG Li-ping*, JIN Min, LIANG Qing-qing, ZHANG Ling-yan
(Public Health School of Baotou Medical College, Baotou 014060, China)

Abstract: 216 surface soil samples were collected from the major farming and animal husbandry districts in Inner Mongolia. 21 kinds of organochlorine pesticides(OCPs) in soil were analyzed by a Ni electron capture detector(GC-ECD) to investigate the residues level, distribution characteristics, sources and potential health risks of these compounds in the study region. The results showed that OCPs residues in both farming and animal husbandry district soil ranged 0.64~102 ng·g⁻¹(mean 26.3 ng·g⁻¹) and 0.18~23.8 ng·g⁻¹(mean 5.81 ng·g⁻¹), respectively. The detection ratio of HCHs and DDTs's isomers ranged between 89.1% and 100%, which were considered to be the dominant OCPs in the research region, and their concentrations accorded with the first class levels of the environmental quality standard for soils(GB 15618—1995). Compared with other regions, the OCPs pollution in this study region stayed at a lower level. In addition, source analysis indicated that lindane, a small number of industrial HCHs and dicofol might be used in the farming district. However, for the animal hus-

收稿日期:2016-09-20

作者简介:孟佩俊(1979—),男,博士,副教授,主要从事卫生样品分析及健康风险评估研究。E-mail:mengpeijun79@163.com

*通信作者:张丽萍 E-mail:zlp610202@sina.com

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2014MS0890);内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY14261)

Project supported: The Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region China(2014MS0890); The Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Inner Mongolia Autonomous Region, China(NJZY14261)

bandry district, the early residues and atmospheric deposition of OCPs were the main cause of soil pollution. The higher residue level of OCPs, HCHs and DDTs in different types of lands occurred in vegetable land, watermelon patch and soybean field. The health risk assessment suggested that OCPs residues in the survey areas do not pose a health threat to the local residents.

Keywords: Inner Mongolia farming and animal husbandry districts; soil; organochlorine pesticides (OCPs); distribution characteristics; health risk assessment

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 属于持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs), 是历史上最早大规模使用的高残毒农药, 曾为农业的增产丰收发挥了积极作用。2001 年 5 月, 联合国环境署签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批消减和淘汰了 12 种 POPs, 其中 9 种属于 OCPs^[1]。2009 年 5 月, 《斯德哥尔摩公约》第 4 次缔约方大会审议通过了需要采取国际行动的第 2 批 9 种物质, 其中包括 4 种 OCPs^[2]。20 世纪 70 年代, 美国、加拿大和瑞典等发达国家陆续停止生产和使用 OCPs, 我国自 1983 年也开始禁止生产和使用部分 OCPs, 但由于 OCPs 在环境中具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性等特点, 至今仍能在土壤、大气、水体和农作物等介质中检出^[3]。

土壤是一种重要的环境介质。土壤中 OCPs 来源于农药早期施用残留、大气传输、干湿沉降和各种环境介质交换等多种途径, 形成 OCPs 的“汇”。土壤中残留的 OCPs 又可成为环境、农作物和食品等介质的二次污染源, 对生态环境和人类健康构成潜在威胁。因此, 对土壤中 OCPs 的检测和风险评估具有重要意义。迄今为止, 有关内蒙古地区土壤中 OCPs 检测与分析的报道较少。本研究以内蒙古农牧业区表层土壤为研究对象, 采集了 216 份土壤样品, 对其中 21 种典型的 OCPs 进行了测定, 分析其残留状况、组成特征、污染来源以及空间分布特征, 并对 OCPs 的健康风险进行了初步评估, 以为内蒙古地区环境保护、土壤资源管理与污染防治等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

于 2015 年 3 月至 5 月, 以内蒙古主要农牧业区为调查对象, 根据农牧业活动密集程度、农作物种植面积以及畜牧业养殖头数, 选取有代表性的农牧业生产基地作为土壤样品采集区域。在每个区域根据土地利用类型和环境状况等条件又划分为数个采样点, 采样时, 考虑土壤样品的空间不均匀性和采样区域大小, 在每个采样点分别采用梅花形、棋盘式或蛇形等

采样方法, 用不锈钢铲采集 3~10 个表层土壤 (0~20 cm) 样品, 每个样品约 1 kg, 混合均匀后作为一份土壤样品, 即每个采样点对应一份土样。具体采样区域分布见图 1。按照四分法将每份样品缩分至 500g 左右, 置于聚乙烯样品袋中密封, 避光运回实验室。共采集土壤样品 216 份, 其中农业区 170 份, 牧业区 46 份。采集的土壤样品用木棒压碎, 去除石块、草根等杂物, 于搪瓷盘中摊平后在室温下进行风干 (避免曝晒), 然后用玛瑙研钵研细, 过 60 目不锈钢筛, 充分混匀, 置密闭容器中冷藏保存。

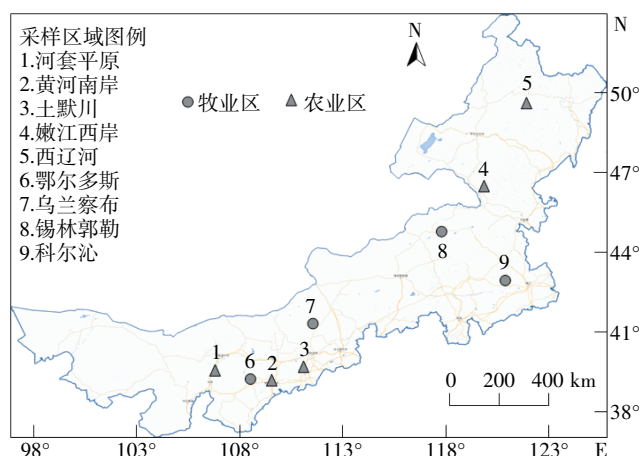


图 1 采样区域分布示意图

Figure 1 Distribution locations of sampling area

1.2 仪器与试剂

SHIMADZU GC-2014 气相色谱仪 (配以 ^{63}Ni -ECD 检测器)。二氯甲烷、丙酮、正己烷均为色谱纯, 弗罗里硅土 (60~80 目) 为层析级, 均购自国药集团。无水硫酸钠为优级纯, 购自北京化工厂。4 种六六六 (HCHs) 异构体 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH)、4 种滴滴涕 (DDTs) 异构体 (p,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDE 和 o,p' -DDT)、甲氧滴滴涕、顺式氯丹、反式氯丹、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮均为农残级, 购自农业部标准物质中心。回收率指示物为四氯间二甲苯和十氯联苯, 内标化合物为

五氯硝基苯,均购自美国 Accustandard 公司。

1.3 有机氯农药提取与测定

参考 GB/T 14550—2003 与 YCT 386—2011 方法,准确称取 10 g(精确到 0.01 g)预处理好的土壤样品,加 10.0 g 无水硫酸钠,混匀后加入回收率指示物,移入滤纸筒,装入索氏提取器。依次经丙酮和正己烷混合溶液(1:1,V/V)提取、旋转蒸发仪浓缩、弗罗里硅土净化和旋转蒸发仪再浓缩后,用氮吹仪吹至 0.5 mL,加入内标化合物,供气相色谱测定。

1.4 健康风险评估

采用美国 GSI 公司开发的 RBCA(Risk-based corrective action)评估模型对内蒙古农牧业区土壤中 OCPs 进行健康风险评估,暴露因子和风险评价相关参数来自美国环境保护局(US EPA)和中国污染场地风险评估技术导则(HJ 25.3—2014)。对于致癌物质,计算其致癌风险值(CR),并设定 1×10^{-6} 为可接受致癌

风险水平下限, 1×10^{-4} 为可接受致癌风险水平上限;对于非致癌物质,计算其危害商(HQ),判定标准设定为 1^[4-6]。

1.5 质量保证与质量控制

采用 US EPA 推荐的标准方法(EPA 8080A)进行质量控制。21 种 OCPs 标准曲线方程线性相关系数为 0.999 2~0.999 9,21 种 OCPs 的检出限范围为 0.064~0.162 ng·g⁻¹,方法相对标准偏差(RSD)为 3.28%~6.89%,加标回收率为 79.3%~96.1%。方法空白和样品空白中无待测物检出。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 OCPs 的含量和分布特征

内蒙古农牧业区表层土壤中 21 种 OCPs 检测分析结果见表 1,所有样品定量分析结果均经过回收率校正。结果表明,农牧业区土壤中 21 种 OCPs 均有不

表 1 表层土壤中 OCPs 残留量统计
Table 1 The statistics of OCPs residues in surface soil

OCPs 名称	农业区(n=170)					牧业区(n=46)				
	含量范围/ ng·g ⁻¹	平均值/ ng·g ⁻¹	标准偏差/ ng·g ⁻¹	变异系数/ %	检出率/ %	含量范围/ ng·g ⁻¹	平均值/ ng·g ⁻¹	标准偏差/ ng·g ⁻¹	变异系数/%	检出率/%
α-HCH	0.17~6.12	1.88	3.55	189	100	nd~2.34	0.76	2.16	284	95.6
β-HCH	0.24~21.34	3.97	6.45	162	100	nd~1.78	0.63	0.65	103	93.5
γ-HCH	0.07~4.23	1.37	2.98	218	100	nd~2.67	0.13	0.23	177	89.1
δ-HCH	0.11~6.79	1.41	4.32	306	100	nd~1.04	0.15	0.23	153	95.6
ΣHCHs	0.53~29.97	8.63	17.27	200	100	0.17~6.59	1.67	3.81	228	100
p,p'-DDT	0.09~9.25	1.45	3.32	229	100	nd~2.07	0.23	0.26	113	93.5
p,p'-DDD	nd~7.91	0.58	0.65	112	97.6	nd~1.35	0.21	0.55	262	91.3
p,p'-DDE	nd~36.72	5.32	10.79	203	97.1	nd~6.41	1.46	4.67	319	91.3
o,p'-DDT	0.22~24.41	2.36	7.32	310	100	0.04~1.51	0.57	0.92	162	100
ΣDDTs	0.44~41.16	9.71	17.77	183	100	0.09~9.93	2.47	6.52	264	100
甲氧滴滴涕	nd~22.56	2.80	7.56	270	92.9	nd~1.15	0.12	0.21	175	23.9
顺式氯丹	nd~4.22	0.74	1.43	194	93.5	nd~2.18	0.22	0.39	177	45.6
反式氯丹	nd~3.54	0.69	1.12	163	95.9	nd~1.32	0.18	0.39	217	56.5
α-硫丹	nd~7.12	1.20	2.34	195	34.1	nd~1.79	0.14	0.49	350	23.9
β-硫丹	nd~3.69	0.51	1.27	250	37.1	nd~0.36	0.08	0.12	150	23.9
硫丹硫酸酯	nd~5.19	0.16	0.17	106	27.1	nd~1.64	0.07	0.27	385	15.2
七氯	nd~4.37	0.89	1.04	117	95.9	nd~1.27	0.27	0.63	233	47.8
环氧七氯	nd~2.98	0.47	1.22	259	92.9	nd~0.86	0.13	0.51	392	43.5
艾氏剂	nd~1.73	0.11	0.29	264	17.1	nd~1.56	0.09	0.13	144	15.2
狄氏剂	nd~2.83	0.15	0.44	294	14.1	nd~2.38	0.13	0.37	285	13.0
异狄氏剂	nd~1.72	0.12	0.19	159	18.8	nd~1.24	0.11	0.36	327	15.2
异狄氏剂醛	nd~0.48	0.06	0.16	267	18.8	nd~0.40	0.07	0.14	200	15.2
异狄氏剂酮	nd~0.44	0.07	0.18	257	19.4	nd~0.39	0.06	0.23	383	17.4
ΣOCPs	0.64~102.33	26.31	77.35	294	100	0.18~23.78	5.81	13.59	234	100

注:nd 为未检出或低于检出限。下同。

同程度的检出,其中农业区检出率高于90%的OCPs包括HCHs、DDTs、甲氧滴滴涕、顺式氯丹、反式氯丹、七氯和环氧七氯,牧业区检出率高于90%的OCPs仅为HCHs和DDTs。这表明内蒙古农牧业区土壤中OCPs污染比较普遍,相对农业区,牧业区土壤OCPs污染较小。另外,农牧业区土壤中OCPs含量的变异系数较大,离散程度大,表明不同采样点土壤中OCPs的含量差异较大。

农牧业区表层土壤中不同OCP的含量组成见图2。无论是农业区还是牧业区,HCHs和DDTs均是构成土壤OCPs污染的主要成分,且DDTs含量均高于HCHs。另外,研究结果表明,农业区土壤中HCHs和DDTs含量均小于 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,HCHs含量大于 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的有11个样品,DDTs含量大于 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的有36个样品。与我国现行土壤环境质量标准(GB 15618—1995)对照,HCHs和DDTs一级合格率均为100%;与我国土壤环境质量标准(征求意见稿)(GB 15618—2008)对照,HCHs一级合格率为93.5%,二级合格率为100%,DDTs一级合格率为100%。牧业区土壤中HCHs和DDTs含量均小于 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,上述标准一级合格率均为100%。因此,从整体考虑,内蒙古农牧业区土壤中HCHs和DDTs残留属于低污染,对农作物和环境污染造成的危害较小。

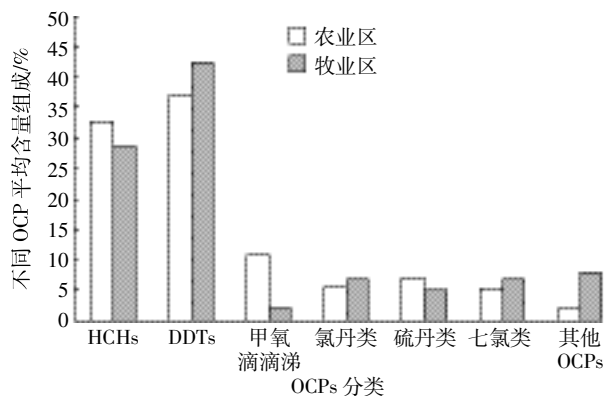


图2 表层土壤中不同OCP的平均含量组成

Figure 2 The average residues percentage distribution of different OCP in surface soil

由表2可知,与近年国内其他地区土壤中OCPs残留量研究结果比较,内蒙古农牧业区表层土壤中HCHs、DDTs和总的OCPs含量处于较低水平。

2.2 土壤中OCPs的组成特征和来源分析

2.2.1 HCHs

工业HCHs和林丹的使用是土壤中HCHs的主要来源。工业HCHs中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -

HCH以及其他异构体的含量分别为60%~70%、5%~12%、10%~15%、6%~10%和3%~4%,且 α -HCH/ γ -HCH比值为4~7之间。林丹的主要成分是 γ -HCH,其含量大于90%, α -HCH/ γ -HCH比值趋近于0^[15]。 α -HCH易于挥发进入大气进行远距离迁移,如果土壤中 α -HCH较高,意味着近期有HCHs使用的可能; β -HCH物理化学性质稳定,抗生物降解能力强,如果土壤中 β -HCH含量较高,可能意味着HCHs主要来自历史残留^[16];土壤中 γ -HCH降解快于 α -HCH,并在一定条件下可转化为 α -HCH。若 α -HCH/ γ -HCH比值介于4~7,则表明近期有工业品HCHs输入;若 α -HCH/ γ -HCH比值大于7,则表明HCHs可能源于历史残留或大气传输和干湿沉降;若 α -HCH/ γ -HCH比值小于3,则表明近期有林丹输入^[10,17-18]。另外, β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)比值大于0.5表明土壤中HCHs主要是历史污染,否则表明HCHs来自近期农药使用或大气的干湿沉降^[9]。

由表3可知,农业区土壤 α -HCH/ γ -HCH平均值为1.18,比值小于3的样品占79.4%,比值介于4~7的样品占12.9%;牧业区土壤 α -HCH/ γ -HCH平均值为7.53,比值大于7的样品占78.3%,比值介于4~7的样品占13.0%。这表明农业区土壤中HCHs主要源于林丹的使用,同时也有少量的工业HCHs输入;牧业区土壤中HCHs主要源于历史残留和大气沉降。另外,农业区土壤 β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)平均值为2.58,比值大于0.5的样品占64.7%;牧业区土壤 β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)平均值为3.64,比值大于0.5的样品占91.3%,进一步证明了上述推论。

2.2.2 DDTs

工业DDTs和三氯杀螨醇的使用是土壤中DDTs的主要来源。工业DDTs包括p,p'-DDT(约75%)、o,p'-DDT(约15%)、p,p'-DDD(约5%)、p,p'-DDE(<5%)和少量其他异构体,其中o,p'-DDT/p,p'-DDT比值为0.2~0.3;而三氯杀螨醇的o,p'-DDT含量高于p,p'-DDT,两者的比值约为7。因此,若o,p'-DDT/p,p'-DDT比值大于0.5,则表明土壤中存在三氯杀螨醇的输入^[10]。另外,p,p'-DDT在有氧条件下降解为p,p'-DDE,在无氧条件下降解为p,p'-DDD,若p,p'-DDE/p,p'-DDD比值大于1,则表明该地区以有氧降解为主,相反以无氧降解为主;如果(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT比值大于1,则表明土壤中DDTs已转化为降解产物,没有新的工业DDTs输入,相反,说明有新的DDTs污染^[18-19]。

由表 4 可知,农业区和牧业区(p,p' -DDE+ p,p' -DDD)/ p,p' -DDT 平均值分别为 2.16 和 5.34,比值大于 1 的样品分别占 57.7%和 91.3%,表明农业区仍然有一定程度的工业 DDTs 输入,牧业区土壤中 DDTs 风化较为完全,基本不存在近期使用工业 DDTs 的现象。农业区和牧业区 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 平均值分别为 2.18 和 0.12,比值大于 0.5 的样品分别占 75.9%和 8.69%,说明农业区土壤存在典型的三氯杀螨醇输入,牧业区土壤基本不存在三氯杀螨醇污染。但是,牧业区有 4 个土壤样品该比值大于 0.5,且均出现在鄂尔多斯牧区,可能是由于该牧区与周边农区较为邻近,存在交叉污染。农业区和牧业区 p,p' -DDE/ p,p' -DDD 平均值分别为 5.98 和 4.67,比值大于 1 的样品分别占 85.9%和 93.5%,表明内蒙古农牧业区土壤中 DDTs 多发生有氧降解。

2.2.3 其他 OCPs

除 HCHs 和 DDTs 外,农牧业区其余 13 种 OCPs

均有检出。农业区甲氧滴滴涕的检出率为 92.9%,残留量为 $nd\sim 22.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $2.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,是这 13 种 OCPs 中残留量最大的一类杀虫剂,表明在当地农业生产活动中曾经使用过甲氧滴滴涕。顺式氯丹、反式氯丹、七氯和环氧七氯的检出率均超过 90%,但其残留量均较小,平均值分别为 0.74、0.69、0.89、0.47 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这与氯丹类和七氯类 OCPs 在自然界较难降解有关,此类 OCPs 可能属于历史残留。 α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸酯的检出率较低,分别为 34.1%、37.1%和 27.1%,残留量较小,属于局部污染。这主要是因为硫丹在我国主要用于棉花等作物的病虫害防治^[20],而内蒙古主要以小麦、玉米、马铃薯和胡麻等农作物为主,在农业病虫害防治方面,较少使用硫丹类农药。牧业区甲氧滴滴涕、顺式氯丹、反式氯丹、七氯、环氧七氯、 α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸酯 8 种 OCPs 在检出率和残留量两方面均显著低于农业区,主要与牧业区很少

表 2 不同地区土壤中 HCHs、DDTs 和 OCPs 残留量比较
Table 2 Comparison of HCHs、DDTs and OCPs in soil from different regions

研究地区	$\Sigma\text{HCHs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{DDTs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Sigma\text{OCPs}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
上海	1.00~1000(11.0)	1.00~3000(22.0)	—	[7]
南京	2.70~130.6(13.6)	6.30~1050(64.1)	—	[8]
乌鲁木齐	$nd\sim 30.9(14.4)$	$nd\sim 40.0(18.5)$	16.40~84.9(41.9)	[9]
福建鹭峰山脉	0.97~247.4(10.2)	0.01~384.7(18.9)	—	[10]
天津海河	$nd\sim 1728(93.9)$	$nd\sim 288(34.4)$	—	[11]
贵州草海	0.06~16.7(1.74)	0.08~39.8(3.89)	—	[12]
青藏高原湖泊流域	0.06~0.74(0.31)	$nd\sim 0.17(0.07)$	—	[13]
黄淮海	0.53~13.9(4.01)	$nd\sim 126.37(11.2)$	—	[14]
内蒙古农业区	0.53~29.97(8.63)	0.44~41.16(9.71)	0.64~102.33(26.31)	本研究
内蒙古牧业区	0.17~6.59(1.67)	0.09~9.93(2.47)	0.18~23.78(5.81)	本研究

注:“—”表示文献没有相关数据或只检测了 HCHs 和 DDTs,没有检测其他 OCPs;括号内数据为平均值。

表 3 农业区($n=170$)和牧业区($n=46$)表层土壤中 HCHs 异构体残留量比值
Table 3 The residues ratio of HCH isomers in surface soil from the farming and animal husbandry districts

指标	区域	比值范围	平均值	标准偏差	比例分布		
					比值	样品数	比例/%
$\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$	农业区	0.27~7.34	1.18	4.19	>7	2	1.18
					4~7	22	12.9
					<3	135	79.4
	牧业区	0.24~12.58	7.53	5.45	>7	36	78.3
					4~7	6	13.0
$\beta\text{-HCH}/(\alpha\text{-HCH}+\gamma\text{-HCH})$	农业区	0.36~4.76	2.58	4.19	<3	1	2.17
					≥ 0.5	110	64.7
					<0.5	60	35.3
	牧业区	0~7.45	3.64	2.92	≥ 0.5	42	91.3
					<0.5	4	8.70

表4 农业区($n=170$)和牧业区($n=46$)表层土壤中 DDTs 异构体残留量比值

Table 4 The residues ratio of DDT isomers in surface soil from the farming and animal husbandry districts

指标	区域	比值范围	平均值	标准偏差	比例分布		
					比值	样品数	比例/%
$o,p'-DDT/p,p'-DDT$	农业区	0.08~27.13	2.18	5.36	>0.5	129	75.9
	牧业区	0~14.34	0.12	0.49	>0.5	4	8.69
$p,p'-DDE/p,p'-DDD$	农业区	1.34~45.18	5.98	10.37	>1	146	85.9
	牧业区	0.37~38.23	4.67	8.54	>1	43	93.5
$(p,p'-DDE+p,p'-DDD)/p,p'-DDT$	农业区	0.04~39.86	2.16	5.93	>1	98	57.7
	牧业区	0.06~41.49	5.34	13.78	>1	42	91.3

使用 OCPs 有关。

此外,农业区和牧业区土壤中艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮的检出率和残留量均较小(检出率小于 20%、残留量平均值小于 $0.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),且农业区与牧业区此两个指标值相近,表明该类农药在内蒙古农牧业领域使用较少,土壤中的残留量可能来源于大气远距离传输和干湿沉降。

2.3 不同植被类型土壤中 OCPs 的分布特征

不同植被类型的表层土壤中 OCPs 残留的分布特征见图 3。大多数土壤的 OCPs 残留以 HCHs 和 DDTs 为主,其次为甲氧滴滴涕,而马铃薯地以甲氧滴滴涕残留为主,其次为 HCHs 和 DDTs。无论是总的 OCPs 残留,还是 HCHs、DDTs 残留,其残留量居前3位且明显高于其他植被类型土壤的均为蔬菜地、西瓜地和大豆地。究其原因,一方面归因于该类农作物土壤喷洒农药的频率高于其他土壤;另一方面,有研究表明,土壤有机碳含量与 β -HCH、 Σ HCHs、 p,p' -DDE、 Σ DDTs、 Σ OCPs 之间存在相关性并影响它们的分布^[9],由于蔬菜地、西瓜地和大豆地土壤中有机质

含量高,吸附能力强,该类土壤中 OCPs 含量较高;此外,三氯杀螨醇多作为叶菜类农作物杀虫剂,在一定程度上导致蔬菜地、西瓜地和大豆地中 DDTs 含量高于其他土壤。至于为什么马铃薯地 OCPs 残留以甲氧滴滴涕为主,有待进一步确认和研究。

2.4 土壤中 OCPs 残留的空间分布特征

不同采样区域表层土壤中 OCPs 的分布特征见图 4。农业区土壤中 OCPs 的含量显著高于牧业区,5 个农业区土壤 OCPs 分布差异不大;鄂尔多斯牧业区土壤 OCPs 含量明显高于其他 3 个牧业区,可能由于鄂尔多斯牧业区位于黄河流域附近,周边农业活动比较密集,其土壤受到周边农业区土壤 OCPs 的交叉污染。农业区表层土壤中主要的 OCPs 污染物是 HCHs 和 DDTs,其次是甲氧滴滴涕,而牧业区土壤的主要 OCPs 污染物是 HCHs 和 DDTs。在嫩江西岸农区和西辽河农区,硫丹的残留量组分比高于其他地区,可能与内蒙古东部地区土壤呈微酸性,中西部地区土壤呈中性或微碱性有关。有研究表明,土壤 pH 值对硫丹的降解影响较大,特别是对于 β -硫丹,其降解速率随着土壤 pH 的升高而加大^[21]。

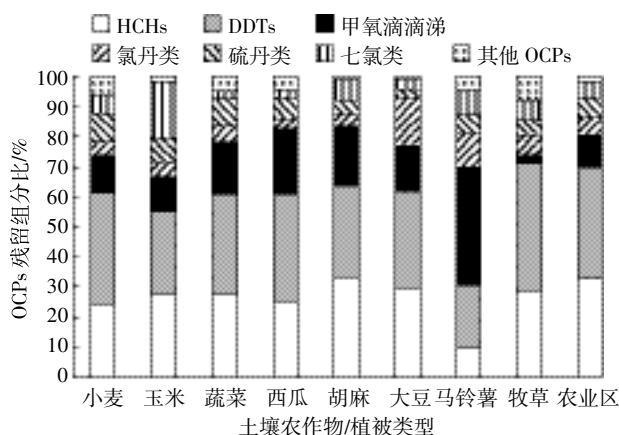


图3 不同植被类型表层土壤中 OCPs 的残留组分比

Figure 3 The average residues percentage of OCPs in surface soil of different vegetations

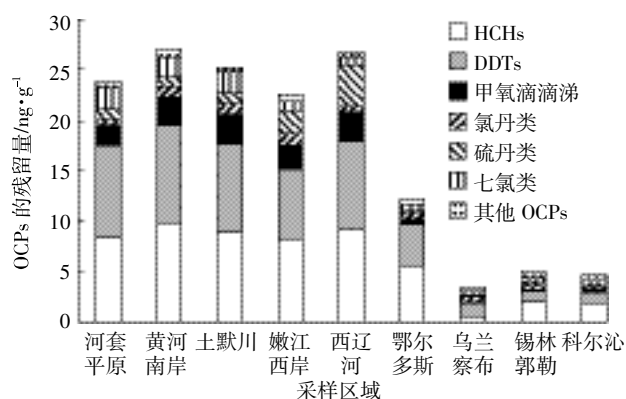


图4 不同采样区域表层土壤中 OCPs 的残留量

Figure 4 The average residues of OCPs in surface soil of different sampling regions

2.5 土壤中 OCPs 的健康风险评估

按照 US EPA 和国际癌症研究机构(IARC)的方法对本研究所测定的 21 种 OCPs 进行分类后,采用 RBCA 健康风险评估模型对其分别进行致癌风险和非致癌风险评估。

目前, δ -HCH, o -p'-DDT、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等部分 OCP 缺乏相关参数,对于该类物质,本研究在致癌风险值和非致癌危害商计算过程中,代入其同类物质致癌性最强的相关值进行计算。此外,对于样品中未检出的 OCP,将其检出限数值代入风险评估公式中进行计算,结果见表 5。

由表 5 可知,内蒙古农业区土壤中 21 种 OCPs 的综合致癌风险值为 5.65×10^{-8} ,为可接受风险水平下限值(1×10^{-6})的 5.65%;综合非致癌危害商为 5.88×10^{-5} ,远小于其判定标准 1。此外,由表 2 可知,内蒙古牧业区土壤中 21 种 OCPs 的残留量显著低于农业区,故牧业区的综合致癌风险值和综合非致癌危害商均远小于农业区。内蒙古农牧业区土壤中 OCPs 残留风险水平较低,对当地人群的健康基本不构成威胁。

3 结论

(1)内蒙古农牧业区土壤中 21 种 OCPs 均有不同程度的检出,农业区土壤中总的 OCPs 残留量范围为 $0.64\sim 102\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $26.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;牧业区土壤

中总的 OCPs 残留量范围为 $0.18\sim 23.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $5.81\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。HCHs 和 DDTs 是构成农牧业区土壤 OCPs 污染的主要成分,二者残留量均符合我国现行土壤环境质量标准(GB 15618—1995)一级指标。与国内其他地区土壤中 OCPs 污染相比,内蒙古农牧业区土壤中 OCPs 污染处于较低水平。

(2)农业区土壤中 HCHs 主要源于林丹的使用,DDTs 主要源于工业 DDTs 和三氯杀螨醇输入;牧业区土壤中 HCHs 主要源于历史残留和大气沉降,DDTs 风化较为完全,基本不存在近期使用工业 DDTs 和三氯杀螨醇的现象。其他类 OCPs 属于历史残留或局部污染。

(3)不同植被类型土壤中,总的 OCPs、HCHs 和 DDTs 残留量最高的土壤类型均为蔬菜地、西瓜地和大豆地;空间分布特征表现为农业区土壤中 OCPs 残留量远大于牧业区。

(4)内蒙古农牧业区土壤中 OCPs 残留风险水平较低,对当地人群基本不构成致癌威胁和健康危害。

参考文献:

[1] 沈平.《斯德哥尔摩公约》与持久性有机污染物(POPs)[J]. 化学教育, 2005(6):6-10.
SHEN Ping. 《Stockholm Convention》and persistent organic pollutants (POPs)[J]. *Chemical Education*, 2005(6):6-10.
[2] 余刚,周隆超,黄俊,等.持久性有机污染物和《斯德哥尔摩公

表 5 农业区表层土壤中 21 种 OCPs 致癌风险值(CR)和非致癌危害商(HQ)计算结果
Table 5 The carcinogenic risk index and hazard quotient statistics of 21 OCPs in surface soil from the farming district

指标	致癌风险值(CR)				非致癌危害商(HQ)			
暴露方式	经口摄入	皮肤接触	呼吸吸入	CR 累积	经口摄入	皮肤接触	呼吸吸入	HQ 累积
Σ HCHs	1.75×10^{-8}	7.76×10^{-9}	2.96×10^{-9}	2.82×10^{-8}	7.66×10^{-6}	3.40×10^{-6}	3.18×10^{-6}	1.42×10^{-5}
Σ DDTs	2.28×10^{-9}	1.01×10^{-9}	3.93×10^{-10}	3.69×10^{-9}	1.37×10^{-5}	6.30×10^{-6}	2.56×10^{-6}	2.25×10^{-5}
甲氧滴滴涕	6.70×10^{-10}	2.98×10^{-10}	1.00×10^{-10}	1.07×10^{-9}	3.94×10^{-6}	1.75×10^{-6}	7.39×10^{-7}	6.43×10^{-6}
顺式氯丹	1.82×10^{-10}	8.10×10^{-11}	3.06×10^{-11}	2.94×10^{-10}	1.04×10^{-6}	4.63×10^{-7}	4.37×10^{-7}	1.94×10^{-6}
反式氯丹	1.70×10^{-10}	7.55×10^{-11}	2.85×10^{-11}	2.74×10^{-10}	9.71×10^{-7}	4.32×10^{-7}	4.07×10^{-7}	1.81×10^{-6}
α -硫丹	2.95×10^{-9}	1.31×10^{-9}	4.96×10^{-11}	4.32×10^{-9}	1.41×10^{-7}	6.25×10^{-8}	2.11×10^{-8}	2.24×10^{-7}
β -硫丹	1.26×10^{-9}	5.58×10^{-10}	2.11×10^{-11}	1.83×10^{-9}	5.98×10^{-8}	2.66×10^{-8}	8.97×10^{-9}	9.53×10^{-8}
硫丹硫酸酯	3.94×10^{-10}	1.75×10^{-10}	6.61×10^{-12}	5.76×10^{-10}	1.88×10^{-8}	8.34×10^{-9}	2.81×10^{-9}	2.99×10^{-8}
七氯	2.82×10^{-9}	1.25×10^{-9}	4.78×10^{-10}	4.55×10^{-9}	1.25×10^{-6}	5.57×10^{-7}	2.35×10^{-7}	2.04×10^{-6}
环氧七氯	1.49×10^{-9}	6.61×10^{-10}	2.53×10^{-10}	2.40×10^{-9}	6.61×10^{-7}	2.94×10^{-7}	1.24×10^{-7}	1.08×10^{-6}
艾氏剂	1.32×10^{-9}	5.85×10^{-10}	1.99×10^{-10}	2.10×10^{-9}	2.58×10^{-6}	1.15×10^{-6}	3.87×10^{-7}	4.11×10^{-6}
狄氏剂	1.69×10^{-9}	7.51×10^{-10}	2.55×10^{-10}	2.69×10^{-9}	2.11×10^{-6}	9.38×10^{-7}	3.17×10^{-7}	3.36×10^{-6}
异狄氏剂	1.35×10^{-9}	6.00×10^{-10}	2.04×10^{-10}	2.15×10^{-9}	2.81×10^{-7}	1.25×10^{-7}	4.22×10^{-8}	4.49×10^{-7}
异狄氏剂醛	6.75×10^{-10}	3.00×10^{-10}	1.02×10^{-10}	1.08×10^{-9}	1.41×10^{-7}	6.25×10^{-8}	2.11×10^{-8}	2.24×10^{-7}
异狄氏剂酮	7.88×10^{-10}	3.50×10^{-10}	1.19×10^{-10}	1.26×10^{-9}	1.64×10^{-7}	7.30×10^{-8}	2.46×10^{-8}	2.62×10^{-7}
Σ OCPs	3.55×10^{-8}	1.58×10^{-8}	5.20×10^{-9}	5.65×10^{-8}	3.47×10^{-5}	1.56×10^{-5}	8.50×10^{-6}	5.88×10^{-5}

- 约》履约[J]. 环境保护, 2010, 41(23): 13-15.
- YU Gang, ZHOU Long-chao, HUANG Jun, et al. Persistent organic pollutants and 《Stockholm Convention》 performance[J]. *Environmental Protection*, 2010, 41(23): 13-15.
- [3] Qu W Y, Suri R P S, Bi X H, et al. Exposure of young mothers and newborns to organochlorine pesticides (OCPs) in Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3133-3138.
- [4] American Society for Testing and Materials. ASTM E1739-95 Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release site [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2002.
- [5] US EPA (United States Environmental Protection Agency). A-Z list of substances[EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>. 2008.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. HJ 25. 3—2014 污染场地风险评估技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- Ministry of Environmental protection of RPC. HJ 25. 3—2014 Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 陈敏, 陈莉, 黄平. 乌鲁木齐地区土壤中有机氯农药残留特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1838-1846.
- CHEN Min, CHEN Li, HUANG Ping. Residues and possible sources of organochlorine pesticides in surface soil of Urumqi[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7): 1838-1846.
- [10] 黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 等. 福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2691-2697.
- HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, et al. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in soil from Jiufeng mountain range in Fujian, China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2691-2697.
- [11] 赵龙, 侯红, 郭平毅, 等. 海河干流及河口地区土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 543-550.
- ZHAO Long, HOU Hong, GUO Ping-yi, et al. Distribution of organochlorine pesticides in soils in Haihe river and Haihe estuary area, China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(2): 543-550.
- [12] 张家春, 林绍霞, 张清海, 等. 贵州草海耕地土壤与农作物中 DDTs 和 HCHs 残留及污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1351-1357.
- ZHANG Jia-chun, LIN Shao-xia, ZHANG Qing-hai, et al. Residue and pollution characteristics of HCHs and DDTs in crops and soils in Caohai watershed in Guizhou[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1351-1357.
- [13] 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强, 等. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2680-2690.
- XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang, et al. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2680-2690.
- [14] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 的残留量研究[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 916-922.
- ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao, ZHU An-ning, et al. Residues of HCH and DDT in typical agricultural soils of Huang-Huai-Hai Plain, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6): 916-922.
- [15] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15): 2197-2207.
- [16] Hong H S, Xu L, Zhang L P, et al. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4): 229-236.
- [17] 李子成, 秦延文, 郑丙辉, 等. 丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2821-2828.
- LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, et al. Distribution characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticides in soil from relocation areas of the Danjiangkou Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(7): 2821-2828.
- [18] 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 等. 福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4427-4433.
- QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in soil from Daiyun mountain range in Fujian, China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(11): 4427-4433.
- [19] 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.
- [20] 蒋煜峰, 王学彤, 孙阳昭, 等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究[J]. 环境科学, 2010, 31(2): 409-414.
- JIANG Yu-feng, WANG Xue-tong, SUN Yang-zhao, et al. Residues of organochlorine pesticides in urban soil of Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2): 409-414.
- [21] 刘济宁, 周林军, 石利利, 等. 硫丹及硫丹硫酸酯的土壤降解特性[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2484-2490.
- LIU Ji-ning, ZHOU Lin-jun, SHI Li-li, et al. Degradation of endosulfan and endosulfan sulfate in soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12): 2484-2490.