

惠州市农业土壤中有有机氯农药的残留*

有机氯农药 (OCPs) 在环境中的强持留性以及人们在使用上存在较大的随意性和无序性, 使许多农业土壤中至今仍有大量残留. 本文以多成分有机氯农药作为调查对象, 在地处珠江三角洲东北端的广东省惠州市选择了 51 个土壤样品, 测定了其含有 17 种有机氯农药的残留量, 以期了解惠州地区农业土壤有机氯农药的污染现状, 为保障农业生产安全提供科学依据.

1 样品的采集和分析

于 2004 年 12 月至 2005 年 5 月. 根据当地农业种植业情况, 在惠州市所有县区选择具有代表性的水稻田、菜地和果园进行布点采样, 采用随机布点法共采集土壤样品 51 个, 多点 (5 个以上) 采集 0—20 cm 深的土壤, 混匀后装入广口磨口瓶.

土样经过风干后, 研磨过 60 目, 存于冰箱中用于有机氯农药残留测定. 土壤有机氯农药残留测定项目包括: γ -HCH, β -HCH, α -HCH, δ -HCH, *p,p*-DDE, *p,p*-DDD, *p,p*-DDT, 七氯, 七氯环氧化物, 艾氏剂, 狄氏剂, 硫丹, 硫丹, 硫丹硫酸盐, 异狄氏剂, 异狄氏剂醛和甲氧滴滴涕等 17 个项目. 采用气相色谱法 (GC-ECD) 分析.

2 土壤中有有机氯农药残留状况

惠州市农业土壤中有有机氯农药检出率高达 100%, 含量范围 $0.17\text{--}66.5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $14.63\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 残留水平波幅较大, 其中 19.61% 的样品有机氯残留量小于 $5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 35.29% 的样品在 $5\text{--}10\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 37.25% 的样品在 $10\text{--}35\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 另有 7.85% 的样品有机氯残留量大于 $35\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 从各种化合物的检出率来看, *p,p*-DDE 的检出率最高, 为 98.04%, 检出率高于 90% 的化合物还有 γ -HCH、硫丹 和异狄氏剂醛等, 检出率高于 80% 的化合物有 γ -HCH、 β -HCH、艾氏剂、异狄氏剂和甲氧滴滴涕等, 而 δ -HCH 的检出率最低, 为 43.14%. 从各种化合物所占的比重来比较, 惠州市农业土壤中有有机氯农药残留量以 *p,p*-DDE 为主, 占总量的 23.69%, 最高测定值为 $26.75\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其次是异狄氏剂醛, 占总量的 14.34%, 硫丹 和甲氧滴滴涕所占的比重相近, 分别为 9.17% 和 9.07%, 所占比重小于 1% 的化合物有七氯、七氯环氧化物和狄氏剂 3 种.

同广东省内其它地区相比, 惠州市农业土壤中有有机氯农药残留量比佛山、汕头、东莞及珠三角地区平均值都要低, 只高于雷州半岛和香港, 同国内外其它地方相比, 也处于较低水平, 主要原因可能是有机氯农药使用量及禁用时限不同. 尽管惠州市农业土壤中有有机氯农药总体上处于较安全状态, 但在禁用 20 多年后还有一定量残留在土壤中, 这也要求人们仍然要注意有机氯农药通过生物积累等途径造成的长期生态和健康影响.

3 土壤中 HCHs 和 DDTs 残留状况

HCHs 和 DDTs 是惠州市农业土壤有机氯农药的重要组成部分. 我国的《土壤环境质量标准》(GB1561821995) 中 DDTs 和 HCHs 的一级标准值为 $50\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 二级标准值为 $500\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 惠州市土壤中 HCHs 的含量范围在 $0.03\text{--}10.40\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值 $1.66\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, DDTs 的含量范围在 $\text{ND}\text{--}32.62\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 $4.98\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均未超过国家有关控制标准. 另外可以看出, 土壤中 HCHs 的残留量较低, 只占总量的 11.35%, 远低于 DDTs 的含量. 据报道, HCHs 在土壤中被降解 95% 需 20 年, DDTs 被降解 95% 则需要 30 年, 同时 DDTs 在土壤中的吸附常数较大, 易被土壤胶体吸附, 且在水中的溶解度也远远小于 HCHs, 在土壤中不易淋失. 惠州地处低纬度地区, 气温高 (全年平均气温 21.7°C), 雨水充沛 (平均降水量 1844mm), 土壤中微生物活跃, 加上雨水冲刷和淋洗作用, 所以 DDTs 仍是现存于土壤中的主要有机氯农药残留.

惠州市土壤与国内外其它地区农业土壤相比, HCHs 和 DDTs 的平均含量都相对较低.

从 HCHs 和 DDTs 各异构体的分布来看, γ -HCH 是 HCHs 的主要残留物, 占有 HCHs 异构体总量的 44.58%, 许多研究有类似现象, 如香港土壤 γ -HCH 占 HCHs 比例高达 95.8%—100%, 日本稻田土壤残留的 HCHs 中 γ -HCH 的比例达到 50%, 澳大利亚甘蔗地 γ -HCH 所占比例 35.3%. 这是因为与其它异构体相比, γ -HCH 具有良好的对称性, 稳定性高, 难于降解, 水溶性和挥发性都非常低, 同时环境中其它异构体亦可转型成为 γ -HCH, 以达到最稳定状态. 惠

2006 年 11 月 24 日收稿.

*资助项目: 国家重点基础研究发展项目 (2002CB410810)、国家环保总局科技项目 (2001-1-2)、广东省科技攻关项目 (2002c31609) 和广东省自然科学基金 (06025915) 资助.

州地区有机氯农药已禁用多年, 随时间推移, 土壤中 γ -HCH 在 HCHs 异构体中残留量最高也在情理之中. 与工业 HCHs 原药组成 (γ -HCH 占 65%—70%, γ -HCH/ α -HCH 为 4—7) 相比, 各异构体相对比例的变化很大, γ -HCH 仅占 10.24%, 说明土壤中过去施用的工业 HCHs 已大部分被降解掉, 另外, γ -HCH/ α -HCH 平均值为 0.45 (范围为 0—3.1), 由于林丹 (γ -HCH 占 99%) 在土壤中的残效期较短, 这也说明惠州地区以往林丹使用量可能大于工业 HCHs, 或者目前土壤中仍然有新的林丹输入.

p,p' -DDE 平均含量占 DDTs 的 69.68%, 其次为 p,p' -DDD (17.47%) 和 p,p' -DDT (12.85%), 虽然最初进入土壤的主要为 p,p' -DDT, 但经长期降解, 它们大多转化为 p,p' -DDD 和 p,p' -DDE, 环境中的残留量相对较低. 如果根据 DDT/(DDE + DDD) 大于 1 作为有新的 DDT 输入的依据, 则惠州土壤中 92.16% 的样品 DDT/(DDE + DDD) 都小于 1 (总体平均值为 0.15), 表明目前土壤中的 DDTs 绝大部分只是过去输入的残留物. 虽然有 4 个样品中的比值在 1.3—3.6 之间, 但其 p,p' -DDT 含量均不超过 $3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远远低于有关标准, 近年来可能仍有少量的污染输入, 据了解惠州地区目前有三氯杀螨醇在销售或使用 (成品中含有 3.5%—10.8% 的 DDT), 这可能是 DDTs 的新近来源; 另外, 也可能和当地土壤不利于微生物对 p,p' -DDT 的代谢转化有关.

4 土壤利用类型对有机氯农药残留的影响

对比不同土壤利用类型的有机氯农药残留量状况 (见表 1), 菜地的有机氯农药残留量最高, 平均值为 $17.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其次是水田土壤, 果园土壤的残留量最低; DDTs 的含量顺序同样为菜地 > 水田 > 果园; 而 HCHs 含量顺序则为水田 > 菜地 > 果园. 一般而言, 不同利用方式的土地中所施的农药量及品种都不同, 而且不同土壤利用方式下的土壤翻耕程度、透气性及微生物活动强弱都有差异, 造成有机氯农药在各种土壤条件下持留性有所差别, 因而影响到不同利用类型土壤中有机氯农药的残留量大小. 惠州市的果园为旱坡地果园, 在上世纪 80 年代以前基本是森林, 有机氯农药施用量少, 而菜地和水田多处于平原地带, 农业耕作历史悠久, 施用的农药较多, 土壤中的有机氯农药残留自然远高于果园地. 另外, 防治水稻害虫一般使用 HCHs 较多, 可能是水田中 HCHs 残留量较菜地为高的原因.

表 1 不同利用类型土壤中有有机氯农药残留状况 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

土壤利用类型	OCP		HCH		DDT	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
总体 ($n=51$)	0.17—66.59	14.63	ND—10.40	1.66	ND—32.62	4.98
菜地 ($n=35$)	0.17—66.59	17.03	0.03—10.40	1.63	ND—32.62	5.87
水田 ($n=13$)	4.06—22.18	10.4	0.34—5.20	2.03	0.45—7.86	3.38
果园 ($n=3$)	3.50—5.70	4.95	0.18—0.50	0.37	0.69—2.99	1.61

综上所述, 惠州市农业土壤样品中 17 种有机氯农药均有检出, 平均值为 $14.63 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 含量范围在 $0.17—66.59 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 其中 p,p' -DDE 检出率和含量均为最高; HCHs 和 DDTs 的含量分别为 $1.66 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ND— $10.40 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 $4.98 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ND— $32.62 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 在其异构体中 γ -HCH 和 p,p' -DDE 分别占主导地位; 与国内外其它地方相比, 惠州地区农业土壤有机氯农药残留量处于较低水平; 不同土壤利用类型的有机氯农药的残留量不同, 含量顺序为菜地土和水田土大于果园土.

朱文转¹ 李传红^{2,3} 谭镇³ 杨国义⁴ 供稿

(1 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275; 2 暨南大学生命科技学院, 广州, 510632; 3 惠州市环境科学研究所, 惠州, 516001; 4 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州, 510650)