

谢运球,陈羽,唐秀观. 漓江流域果园表土有机氯、磷农药残留及其风险分析[J]. 中国岩溶, 2015, 34(4): 325—330.  
DOI:10.11932/karst20150403

# 漓江流域果园表土有机氯、磷农药残留及其风险分析

谢运球<sup>1</sup>, 陈羽<sup>2</sup>, 唐秀观<sup>1,3</sup>

(1. 国土资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室/中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004;

2. 贵港市高级中学, 广西 贵港 537000; 3. 广西博世科环保科技股份有限公司, 广西 南宁 530007)

**摘 要:**通过评价漓江流域果园土壤农药残留及其风险,为桂林国际旅游胜地创建提供建设性的建议。在重要的葡萄园、柑橘园和桃园采集表土,分析其 27 种有机氯、磷农药残留,运用土壤环境质量标准、食用农产品产地环境质量评价标准、食品中农药最大残留限量标准等,结合时间代替空间的方法进行评价。漓江流域典型果园表土中,所检测的 6 种有机磷和 21 种有机氯农药中 16 种的残留量在报出限之下,检出率为 0% 和 24%。检出的有机氯农药为滴滴涕总量(DDTs)、对,对-滴滴伊(p,p-DDE)、对,对-滴滴涕(p,p-DDT)、六六六总量(HCHs)和乙体六六六( $\beta$ -HCH),其质量分数分别为 $<0.50\sim10.67$  ng/g、 $<0.50\sim8.32$  ng/g、 $<0.70\sim2.35$  ng/g、 $<0.50\sim0.64$  ng/g 和  $<0.50\sim0.64$  ng/g,检出率为 68.8%、68.8%、6.3%、6.3% 和 6.3%。就桃园、葡萄园和柑橘园而言,表土滴滴涕和六六六的检出率分别为 33.3%、25%、100% 和 0%、0%、6.3%,并分析出柑橘园表土滴滴涕和六六六均源于历史上工业品的使用。三大果园表土达到 I 类土壤环境质量,为清洁的农产品产地土壤环境,生产的柑橘、葡萄和桃有机氯、磷再残留量风险低。

**关键词:**漓江流域;果园;有机氯农药;有机磷农药

**中图分类号:**X53

**文献标识码:**A

**文章编号:**1001-4810(2015)04-0325-06

## 0 引 言

有机氯农药(OCPs)是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和美国环保署(EPA)重点关注的污染物<sup>[1-2]</sup>。我国虽然自 1983 年开始禁用六六六即六氯环己烷、滴滴涕即双对氯苯基三氯乙烷等作为农业杀虫剂,但作为拥有生产滴滴涕控制病媒特殊豁免权的三个国家之一,直到 2009 年才完全禁止<sup>[3]</sup>。近年来,还偶见农民违法使用六六六粉的报道。在 OCPs 由于对环境的持久性、毒性和生物蓄积性而被全球禁用之时,有机磷农药(OPPs)因其在环境中易降解、不易生物富集、对生态效应影响较小而崛起为新生代农药<sup>[4-5]</sup>。事实上,OPPs 也会在土壤中残留,某些 OPPs 还具有中高毒性。国家发展和改革委员会等 4 局 1 部 1 委曾发布“关于停止甲胺磷等五种高毒农药生产流通使用的公告 2008 年第 1 号”,甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺等 5 种高毒农药的生产、流通、使用被废止。

2014 年,环境保护部和国土资源部在进行了多年的土壤污染调查后联合发布了“全国土壤污染状况调查公报”,六六六、滴滴涕点位污染率分别为 0.5%、1.9%,以轻微污染为主,主要发生在耕地、林地上。牛丽丽等<sup>[6]</sup>研究显示全国农田土壤六六六残留量为 0.146~23.9 ng/g,主要为甲体、乙体、丙体六六六,检出率 100%,以广西、湖南和山西浓度最高。据研究<sup>[7-8]</sup>,漓江流域内地下河系统表层土壤 OCPs 介于 1.01~13.49 ng/g 之间,而漓江桂林城区段沉积物中 18 种 OCPs 含量为 0.94~56.68 ng/g(均值

基金项目:国家科技支撑计划课题(No. 2012BAC16B02);桂林市科学研究与技术开发计划(No. 20140117-3-1)

第一作者简介:谢运球(1964—),男,研究员,Email: yqxie@126.com。

收稿日期:2015-04-26

13.77 ng/g),以六氯苯、六六六、氯丹和滴滴涕为主,受历史上 OCPs 使用情况影响。玉宏对桂林寨底地下河系统地下水有机污染物研究表明,水中氯苯、甲苯、二甲苯等挥发性有机物季节性出现,与果树等农作物喷药期吻合<sup>[9]</sup>。可见,现有的研究不能全面反映漓江流域土壤或沉积物有机氯农药残留情况,有机磷农药残留的研究尚属空白。本文主要针对“粮”(稻、玉米)改“果”后,果园使用的 OCPs、OPP 在土壤中的残留及其对环境、水果品质的影响进行研究,以期对桂林当前正在建设的定位于全国生态文明示范区等的国际旅游胜地提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 漓江流域主要果园概况

随着农业种植结构的调整,桂林已成为广西乃至全国重要的柑橘、鲜食葡萄产区,2003 年被农业部列入“赣南—湘南—桂北”全国柑橘优势产业带<sup>[10]</sup>;种桃不仅历史悠久,而且面积占广西的 50%。2012 年,桂林市柑橘总面积达  $9.63 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,产量  $1.84 \times 10^9 \text{ kg}$ 。主栽品种有宽皮柑橘类的沙糖橘、南丰蜜橘、温州蜜柑,甜橙类的脐橙、夏橙以及金橘和沙田柚等,并基本形成了阳朔县金橘、沙糖橘,临桂区、荔浦县夏橙,兴安县、灵川县南丰蜜橘和恭城县与平乐县沙田柚的地域特色生产格局<sup>[10]</sup>。自 20 世纪 80 年代引种葡萄以来,桂林 2010 年种植面积累计已达  $1.21 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,产量  $1.56 \times 10^8 \text{ kg}$ ,位居广西第一。以鲜食葡萄为主,主要品种为巨峰、夏黑、温克、红地球、美人指、金手指、巨玫瑰、维多利亚等,年供应期可达五个多月。其中兴安县葡萄栽培面积已突破  $0.67 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,成为广西葡萄生产第一大县。到 2010 年为止,桂林市桃栽培面积  $1.07 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,投产面积  $0.88 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,产量  $8.99 \times 10^7 \text{ kg}$ ,以东部的灵川县种植面积最大。平乐县及恭城县以 4 月红、红花桃等地方品种为主,灵川县和灌阳县则以天津水蜜桃、大红水蜜桃、国庆水蜜桃、礼品桃等水蜜桃品种和中油 4、5、7、11 号、曙光等油桃品种为主<sup>[11]</sup>。

### 1.2 果园表土的采集、储运

2013 年 7 月,分别选择桃园、柑橘园和葡萄园 0~15 cm 的表土进行采样。桃园的采样地为桂林东部灵川县海洋山优质桃产业带  $666.7 \text{ hm}^2$  桃产业基

地,位于岩溶复合洼地边缘的缓坡,采集表土样 4 个。柑橘园的采样地为灵川县潭下镇合群村无公害柑橘园,地处漓江支流甘棠江左岸与低山丘陵间的河谷平原,面积达  $0.13 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,超过该县柑桔总种植面积的 25%,采集表土样 11 个,编号 LT001-011。葡萄园的采样地为兴安县  $666.7 \text{ hm}^2$  葡萄产业基地,采集表土样 4 个。

每块园地按五点法采集表土混合成一个样,装入由测试单位提供的棕色玻璃瓶中,密封后放入温度设置为 0~4℃ 的车载冰箱里。之后,将样品瓶置入装有足够冰袋的保温箱中,空运(飞行时间约 2 个半小时)至国家地质实验测试中心进行分析。

### 1.3 土壤有机农药残留分析

#### 1.3.1 有机氯农药

以苯为原料的六氯苯(HCB)、六六六、甲体六六六( $\alpha$ -HCH)、乙体六六六( $\beta$ -HCH)、丙体六六六( $\gamma$ -HCH)、丁体六六六( $\delta$ -HCH)、滴滴涕、对,对-滴滴涕、邻,对-滴滴涕(o,p'-DDT)、对,对-滴滴伊、对,对-滴滴滴(p,p'-DDD)和以环戊二烯为原料的甲体氯丹( $\alpha$ -氯丹)、丙体氯丹( $\gamma$ -氯丹)、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等 18 种有机氯农残依据 US EPA 8081A 进行检测,检测仪器为 GC-ECD。HCB、HCHs、 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、七氯、环氧七氯、艾氏剂、 $\gamma$ -氯丹和  $\alpha$ -氯丹、DDTs、p,p'-DDE 等报出限为 0.5 ng/g,控制样加标回收率 75.6%~95.1%。狄氏剂、异狄氏剂、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT 报出限为 0.7 ng/g,控制样加标回收率 77.5%~110%。

毒杀芬(toxaphene)的检测依据 XJ-YJ008-2012,检测仪器为 GC-ECD,报出限为 50 ng/g,控制样加标回收率 87.1%。阿特拉津(atrazine)、甲草胺(alachlor)依据 XJ-YJ010-2013 进行检测,检测仪器为 GC-MS,报出限为 5 ng/g,控制样加标回收率 108%~110%。

#### 1.3.2 有机磷农药

检测方法依据 XJ-YJ011-2013,检测仪器为 UPLC。

检测项目有甲胺磷(Methamidophos)、乙酰甲胺磷(Acephate)、敌百虫(Dipterex)、乐果(Dimethoate)、甲基对硫磷(Parathion-methyl)和马拉硫磷(malathion)等 6 个,报出限为 40 ng/g,控制样加标

回收率 84.4%~110%。

1.4 土壤有机氯、磷农药残留环境质量与生态风险评价

基于农药残留的土壤环境质量采用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)和《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ332—2006)进行评价。

基于土壤农药残留的水果农药再残留污染风险运用时间代替空间方法并结合富集系数进行评价。

2 结 果

2.1 果园表土中未残留毒杀芬、阿特拉津、甲草胺、有机磷农药和以环戊二烯为原料的有机氯农药

桃园、葡萄园和柑橘园土壤中,以环戊二烯为原料的有机氯农药残留量都低于报出限(0.5 或 0.7 ng/g),与其在我国的生产、使用状况相符。艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂和灭蚁灵在我国未生产、使用,因而在本区土壤中没有或者视为没有检出。七氯、环氧七

氯曾在上个世纪七十年代生产使用,现已停产。而氯丹虽然从 1950 年开始生产,且至今仍少量生产,但实地调查并未发现在本区果园使用。

果园表土中毒杀芬、阿特拉津、甲草胺和有机磷农药残留水平也在各自的报出限之下。农药使用情况调查结果表明,园区仅施用过敌百虫、秀去津(即阿特拉津),从遗留的包装材料少判断其用量小。由于半衰期短(以天计)、用量少,土壤中的残留量很低。

2.2 果园表土中残留以苯为原料的六六六、滴滴涕

果园表土中六氯苯的含量低于报出限 0.5 ng/g,也在全球 0~5 cm 土壤背景值 0.68 ng/g(0.01~5.21 ng/g)以下<sup>[12]</sup>。

桃园和葡萄园表土的六六六及其异构体含量小于 0.5 ng/g 的报出限,但柑橘园表土的含量为<0.5~0.64 ng/g,检出物为乙体六六六,检出率 11.1%(表 1)。这符合乙体六六六在四大异构体中最稳定的共识。果园表土六六六残留量远没有超过美国纽约州土壤可容许的六六六浓度标准(7.6 ng/g)。

表 1 漓江流域果园表土有机氯含量(单位:ng/g)  
Table 1 Organochlorine content in orchard topsoil of the Lijiang watershed (unit: ng/g)

| 分析项目     | 桃园    |       |      | 葡萄园   |       |      | 柑橘园   |       |       |
|----------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
|          | 最小值   | 平均值   | 最大值  | 最小值   | 平均值   | 最大值  | 最小值   | 平均值   | 最大值   |
| HCHs     |       | <0.50 |      |       | <0.50 |      | <0.50 | —     | 0.64  |
| α-HCH    |       | <0.50 |      |       | <0.50 |      |       | <0.50 |       |
| γ-HCH    |       | <0.50 |      |       | <0.50 |      |       | <0.50 |       |
| β-HCH    |       | <0.50 |      |       | <0.50 |      | <0.50 | —     | 0.64  |
| δ-HCH    |       | <0.50 |      |       | <0.50 |      |       | <0.50 |       |
| DDTs     | <0.50 | —     | 1.22 | <0.50 | —     | 0.64 | 1.22  | 3.25  | 10.67 |
| p,p'-DDE | <0.50 | —     | 1.22 | <0.50 | —     | 0.64 | 1.22  | 2.99  | 8.32  |
| o,p'-DDT |       | <0.70 |      |       | <0.70 |      |       | <0.70 |       |
| p,p'-DDD |       | <0.70 |      |       | <0.70 |      |       | <0.70 |       |
| p,p'-DDT |       | <0.70 |      |       | <0.70 |      | <0.70 | —     | 2.35  |

果园表土滴滴涕含量为<0.5~10.67 ng/g,均值 2.83 ng/g,检出率为 68.8%(表 1)。滴滴涕的代谢物几乎全为对,对-滴滴伊,占 80%~100%,残留浓度为<0.5~8.32 ng/g,均值 2.61 ng/g。桃园、葡萄园和柑橘园的滴滴涕总量分别为<0.5~1.22 ng/g、<0.5~0.64 ng/g 和 1.22~10.67 ng/g(平均浓度 3.25 ng/g),检出率为 33.3%、25%和 100%(图

1)。在柑橘园,一块样地同时检测到乙体六六六、对,对-滴滴伊和对,对-滴滴涕,含量为 0.64 ng/g、8.32 ng/g 和 2.35 ng/g。由于柑橘园地处岩溶山地前缘与河谷平原交汇处,土壤粘粒含量偏高,可能吸附较多的滴滴涕<sup>[13]</sup>。残留于果园表土的滴滴涕低于世界上比较严格的荷兰土壤标准中对,对-滴滴伊和对,对-滴滴涕的参考值 10 ng/g。

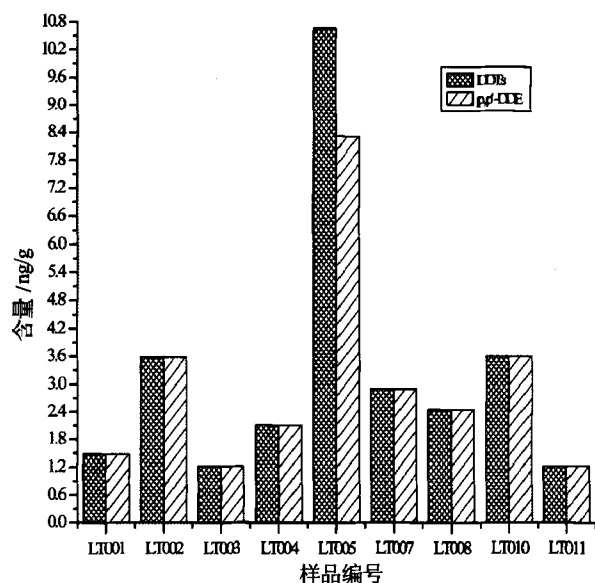


图1 柑橘园表土滴滴涕和滴滴伊含量

Fig. 1 Contents of DDTs and p,p'-DDE in citrus orchard top soils

### 3 讨论

#### 3.1 果园表土六六六、滴滴涕残留的来源分析

通过计算土壤中六六六异构体和滴滴涕代谢产物的不同比值,即 $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH、 $\beta$ -HCH/( $\alpha$ -HCH +  $\gamma$ -HCH)和 $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT、DDD/DDE、( $p,p'$ -DDE +  $p,p'$ -DDD)/ $p,p'$ -DDT,可以追溯六六六、滴滴涕来源和降解条件等<sup>[14]</sup>。 $\beta$ -HCH/( $\alpha$ -HCH +  $\gamma$ -HCH)大于0.5,表明土壤中的HCHs主是是历史污染,否则来自于近期农药的使用或来自于大气的干湿沉降。在好氧条件下降解为DDE,在厌氧条件下被转化为DDD。在工业DDTs中 $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT比值在0.2~0.3之间,而在三氯杀螨醇中其值在1.3~9.3或是更高。( $p,p'$ -DDE +  $p,p'$ -DDD)/ $p,p'$ -DDT大于1,说明施用的DDTs已大部分降解为 $p,p'$ -DDE和 $p,p'$ -DDD,土壤中的DDT来源于历史上的施用,反之则表明有新的污染源的存在。

由于果园表土大部分都未检出六六六,仅以柑橘园表土进行分析,其 $\beta$ -HCH/( $\alpha$ -HCH +  $\gamma$ -HCH)大于0.64,表明残留于柑橘园表土的六六六来自工业品的历史污染。而 $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT < 0.3, ( $p,p'$ -DDE +  $p,p'$ -DDD)/ $p,p'$ -DDT为1.9~6.1,也说明滴滴涕残留物是历史上使用的工业源滴滴涕。DDD/DDE处于0.08~0.57之间,意味着在氧化条件下发生了强烈的降解。污染源调查时发现,园地内垄沟纵横交错,便于土壤排水、透气,也就有利于表土六六

六、滴滴涕残留的氧化降解。

我国禁用六六六、滴滴涕的20年中,土壤六六六降解了98%,滴滴涕降解了85%<sup>[15]</sup>。结合土壤中六六六、滴滴涕的半衰期(分别取2、10年)与20年的降解率,可推算出漓江流域果园表土1983年六六六、滴滴涕残留浓度分别为不超过155.5~256 ng/g和85.4~142.3 ng/g。六六六的残留浓度大约为滴滴涕的一倍,意味着流域内耕地1983年前使用过大量的六六六。

#### 3.2 果园表土环境质量评价

我国《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)中一级、二级和三级土壤环境质量标准限定六六六和滴滴涕分别不超过0.05、0.5和1.0 mg/kg。漓江流域内三大果园表土六六六( $\leq 0.64$  ng/g)和滴滴涕( $\leq 10.67$  ng/g)的超标率为0,都满足一级土壤环境质量标准的要求,达到了I类土壤环境质量。以六六六而言,土壤质量优于南极东海岸土壤(0.86~4.69 ng/g)和主要源于历史上工业六六六使用污染的喀纳斯国家地质公园土壤均值0.98 ng/g,基本接近卧龙自然保护区秋季的土壤自然背景水平(0.23~0.80 ng/g)<sup>[16-18]</sup>。而柑橘园表土滴滴涕与西班牙加那利群岛山区土壤相当( $p,p'$ -DDE 3.3 ng/g,  $p,p'$ -DDT 2.0 ng/g),桃园和葡萄园表土与西藏土壤( $p,p'$ -DDE 0.86 ng/g,  $p,p'$ -DDT 0.29 ng/g)<sup>[19]</sup>和卧龙自然保护区土壤( $p,p'$ -DDE 0.18 ng/g,  $p,p'$ -DDT 0.21 ng/g)接近。

六六六和滴滴涕是《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332-2006)土壤环境质量控制的基本项目和土壤环境质量评价的严格控制指标,限定值为0.1 mg/kg。三大果园表土六六六和滴滴涕都未超标。土壤六六六和滴滴涕的单项质量指数(单项实测值/单项标准值)最大值为0.11,小于HJ 332-2006环境质量1级的土壤单项质量指数0.7,漓江流域三大果园表土环境可判定为清洁。据报道<sup>[20]</sup>,某省有机食品基地、绿色食品基地和无公害蔬菜基地土壤的六六六分别为1.77 ng/g、4.55 ng/g、4.11 ng/g,滴滴涕为2.27 ng/g、7.53 ng/g、8.64 ng/g。与之相比,漓江流域三大果园表土六六六、滴滴涕接近甚至低于该省有机食品基地的含量。

总之,基于六六六和滴滴涕残留分析,漓江流域三大果园表土到达了GB 15618-1995的I类土壤环境质量,可满足无公害水果(GB/T 18407.2-2001)、绿色食品(NYT 391-2013)甚至有机食品生产(GB/T 19630.1-2005)产地对土壤环境质量的要

求。

### 3.3 柑橘园表土六六六、滴滴涕的生态风险

自1975年以来,柑橘类果肉中的六六六含量多未检出<sup>[21-23]</sup>。近年来,所报道的柑橘类果肉六六六、滴滴涕含量也分别在21 ng/g、0.52 ng/g以下<sup>[24-26]</sup>。可见,柑橘果肉中六六六、滴滴涕再残留量低于GB 2763—2014所允许的0.05 mg/kg。然而,柑橘皮中经常检出六六六、滴滴涕。浙江黄岩产区柑橘皮六六六含量平均176.9 ng/g(31~394 ng/g),富集系数为0.54,部分地区同时检出滴滴涕<sup>[22]</sup>。福建柑橘皮六六六残留量为103.0~912.0 ng/g(均值482.0 ng/g),富集系数达3.92;皮中滴滴涕平均171.0 ng/g(未检出~690.0 ng/g),富集系数为0.07<sup>[23]</sup>。依据日本《食品中残留农业化学品肯定列表制度》对夏橙皮六六六、滴滴涕的限量值0.2 mg/kg<sup>[27]</sup>,我国柑橘类主要产区的柑橘果皮六六六超标曾达3.5倍,整果出口日本会受限。柑橘由于厚厚的果皮上覆盖一层蜡质,非常容易聚集农药残留,可将90%以上的农残富集于果皮油胞层中<sup>[27]</sup>。因此,柑橘皮作为农业副产物被抛弃后,其不良的环境效应应引起高度重视。

以福建柑橘皮六六六、滴滴涕富集系数为参照,推断本区的柑橘果皮现在聚集的六六六、滴滴涕浓度仅为2.51、0.75 ng/g,其果肉含量更低,完全满足GB2763—2014和日本《食品中残留农业化学品肯定列表制度》要求,可推动桂林国家级出口水果质量安全示范区的创建<sup>[29]</sup>,也奠定了进一步扩大漓江流域内水果外销甚至出口的基础。

## 4 结 论

漓江流域桃、葡萄和柑橘三大类典型果园表土六六六残留质量分数未超过0.64 ng/g,乙体六六六占100%;滴滴涕未超过10.67 ng/g,p,p-DDE占80%~100%,均低于土壤环境质量(GB 15618—1995)、食用农产品产地环境质量评价标准(HJ332—2006),为Ⅰ类土壤环境质量和洁净农产品产地,生产的桃、葡萄和柑橘可满足食品中农药最大残留限量标准(GB2763—2014),有助于桂林国际旅游胜地的创建。

### 参考文献

- [1] 刘达璋. 环境优先污染物的研究及其在海洋环境监测中的应用[J]. 海洋环境科学, 1992, 11(4): 84—90.
- [2] 余刚, 周隆超, 黄俊. 持久性有机污染物和《斯德哥尔摩公约》履

约[J]. 造纸信息, 2011, (5): 7—9.

- [3] 魏峰, 董元华. DDT引发的争论及启示[J]. 土壤, 2011, 43(5): 698—702.
- [4] 李振, 叶兴祥, 包环玉, 等. 浙江省柑橘园几种适用杀虫剂的安全性评价[J]. 浙江农业学报, 2000, 12(6): 390—392.
- [5] 刘建, 韩凤梅, 刘军, 等. 敌百虫在棉花和土壤中的残留研究[J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 139—142.
- [6] 牛丽丽, 刘维屏. 全国农田土壤中六六六的残留现状及健康风险. 中国POPs科技网: POPs专委会, 2013, [http://www.chinapops.net/yjnew\\_view.asp?id=1203](http://www.chinapops.net/yjnew_view.asp?id=1203).
- [7] 姚慧丽. 中国南方岩溶环境小流域环境污染研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2009.
- [8] 王英辉, 薛瑞, 李杰, 等. 漓江桂林市区段表层沉积物有机氯农药分布特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1361—1365.
- [9] 玉宏. 寨底岩溶地下水污染评价及氮循环研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2013.
- [10] 刘姿杏, 郑吉祥. 桂林市柑橘产业发展的历程、现状与对策[J]. 南方园艺, 2013, 24(3): 17—19.
- [11] 李凤英, 郑吉祥, 张建梅. 桂林市桃的生产概况及发展对策[J]. 广西农学报, 2011, 26(2): 87—89.
- [12] 丛鑫, 燕云仲, 薛杨, 等. 污染场地不同深度土壤有机—矿质复合体中有机氯农药的分布[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2882—2886.
- [13] Meijer S, Ockenden W, Sweetman A, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 667—672.
- [14] Huang T, Guo Q, Tian H, etc.. Assessing spatial distribution, sources, and human health risk of organochlorine pesticide residues in the soils of arid and semiarid areas of northwest China[J]. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 6124—6135.
- [15] 赵炳梓, 张佳宝, 周凌云, 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Ⅰ. 表层残留量及其异构体组成[J]. 土壤学报, 2005, 42(5): 761—768.
- [16] Negoita T, Covaci A, Gheorghe A, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in soils from the East Antarctic coast[J]. J Environ Monit, 2003, 5(2): 281—286.
- [17] 冉聘, 王艳洁, 李微微. 喀纳斯地区土壤中六六六浓度水平及来源的分析[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2011, 29(6): 747—750.
- [18] 郑晓燕, 刘咸德, 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.
- [19] Fu S, Chu S, Xu X. Organochlorine Pesticide Residue in Soils from Tibet, China[J]. Bull. Environ. Contam Toxicol, 2001, 66: 171—177.
- [20] 南淑清, 周培疆, 戎征. 典型农业生产功能区土壤中六六六、滴滴涕类农药残留及其异构体分布[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 81—87.
- [21] 广东省卫生防疫站卫生科, 梅县地区卫生防疫站, 海南地区卫生防疫站, 等. 广东省十三种食品中有机氯农药残留量调查[J]. 广东卫生防疫资料, 1979, (6): 87—89.

- [22] 田荆祥, 吴美春. 有机氯农药在柑桔上的污染状况调查研究[J]. 浙江林学院科技通讯, 1982, (2): 1-10.
- [23] 陈峰. 柑桔园有机氯农药分布特征及土壤污染的植物修复研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [24] 苏小川, 周润想. 水果中有机氯有机磷农药残留量的调查[J]. 广西医学, 1989, 11 (2): 134-136.
- [25] 林静, 杨万勤, 张健, 等. 四川丘陵平原区代表性植物的农药残留特征[J]. 中国农业科学, 2008, 41(12): 4100-4108.
- [26] 张耀海, 焦必宁, 赵其阳, 等. 我国主产地柑橘的农药残留现状研究[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(4): 189-193.
- [27] 陈爱华, 王成秋, 焦必宁. 国内外柑桔果实农药最大残留限量标准对比分析[J]. 中国果业信息, 2011, 28(11): 23-29.
- [28] 毛雪飞, 焦必宁, 钱永忠, 等. 发酵过程对橙皮渣中农药残留的影响[J]. 食品与发酵工业, 2008, (7): 59-63.
- [29] 钱开胜. 桂林两个出口水果质量安全示范区通过验收[J]. 中国果业信息, 2012, 29 (1): 57.

## Organochlorine and organophosphorus pesticide residuals in the top soils from typical orchards and their risk evaluation in the Lijiang River watershed

XIE Yun-qi<sup>1</sup>, CHEN Yu<sup>2</sup>, TANG Xiu-guan<sup>1,3</sup>

(1. Institute of Karst Geology, CAGS / Key Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Rehabilitation, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. High School of Guigang, Guigang, Guangxi 537000, China; 3. Guangxi Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanning, Guangxi 530007, China)

**Abstract** This paper studies the residual pesticides in orchard soils in the catchment of Lijiang River, with the intention of providing valuable suggestions for the development of Guilin International Tourist Resort. The surface soils from the vineyard, the citrus orchard and the peach garden in the Lijiang watershed were sampled to analyze the residual levels of 27 kinds of organochlorine pesticides (OCPs) and organophosphorus pesticides (OPPs). With the method of time succession sequence instead of spatial sequence, their risks were assessed by using maximum residual limits (MRLs) in Environmental Quality Standard for Soils (GB15618-1995) and Farmland Environmental Quality Evaluation Standard for Edible Agricultural Products (HJ 332-2006), as well as extraneous maximum residue limits (EMRLs) in National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in Food (GB2763-2014). The results show that the concentrations of all 6 OPPs, including methamidophos, acephate, dipterex, dimethoate, parathion-methyl and malathion, fall below the reported limit ranges; and alike case occurs in 16 out of 21 OCPs analyzed, including toxaphene, atrazine, alachlor, hexachlorobenzene (HCB), alpha-hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH), gamma-hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH), delta-hexachlorocyclohexane ( $\delta$ -HCH), heptachlor, heptachlorepoxyde, aldrin,  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane, dieldrin, endrin, o,p-DDT, and p,p-DDD. The contents of Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs), p,p-DDE, p,p-DDT, hexachlorocyclohexane (HCHs) and beta-hexachlorocyclohexane ( $\beta$ -HCH) are below the range of 0.50-10.67 ng/g, 0.50-8.32 ng/g, 0.70-2.35 ng/g, 0.50-0.64 ng/g and 0.50-0.64 ng/g, respectively, with point detection percentages of 68.8%, 68.8%, 6.3%, 6.3%, 6.3%, which are originated from historic usage of the chemical DDT and HCH. The detection percentages are 33%, 25% and 100% for DDTs and 0%, 0% and 6.3% for HCHs in the peach garden and the vineyard and the citrus orchard, respectively. On the basis of topsoil OCPs and OPPs residual levels and according to the soil environmental quality standard GB15618-1995, the soils in three orchards reach the first class which is suitable for the cultivation of safe agricultural products such as citrus, grape, peach and etc. in the Lijiang area.

**Key words** Lijiang watershed, orchard, organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides

(编辑 吴华英)