

江西鄱阳湖地区水稻土中 DDTs 和 HCHs 的残留分布研究*

谢振东¹, 丁 勇²

(1 江西省地质调查研究院, 南昌 330030)

(2 江西应用技术职业学院, 赣州 341000)

摘要:采集江西鄱阳湖地区 0~20 cm 深度水稻土样品 40 件, 分析样品中 DDTs 和 HCHs 的四种异构体及衍生物, 绝大部分样品中均不同程度检出 HCHs 和 DDTs, 其中 HCHs 残留量为 0.37~7.52 ng/g, 异构体以 β -HCH 为主, 次为 α -HCH; DDTs 残留量为 0~43.04 ng/g, 衍生物中 p,p'-DDE 占主要优势, 次为 p,p'-DDT。水稻土中的 DDTs 平均残留量高于 HCHs 数倍, 但总量均小于国家一级土壤环境质量标准限量值, 总体上是安全的。通过样品中 α -HCH/ γ -HCH 比值, 确定该地区 HCHs 来自历史污染的工业 HCH, 无新的 HCH 污染源。DDTs 是在有氧环境下降解, 0,p'-DDT/p,p'-DDT 比值大多数小于 1, 说明整个地区 DDT 来源以工业品 DDT 为主, 极个别样品来自三氯杀螨醇。DDE+DDD/DDT 比值表明大部分样品为历史遗留的 DDT 污染物, 但是少量地区仍有新的污染源输入, 其来源既有土壤风化产物, 也有新的工业 DDT 污染。

关键词:DDTs; HCHs; 水稻土; 鄱阳湖

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

HCHs 和 DDTs 是持久性有机氯污染物 (OCPs), 它是对人和动物毒性较大的杀虫剂, 因其杀虫效力强, 世界各国曾广泛使用, 其化学性质比有机磷农药稳定、持久、难降解。由于具有致癌、致畸和致突变性, 在环境中不易降解, 具有一定的挥发性, 能在全世界进行迁移传播, 并通过食物链在生物体内富集, 对生态环境和人类健康造成严重威胁, 被列入优先控制污染物^[1-7]。有关它们在环境中的残留问题一直是环境、农业和生物科研工作者的关注对象^[8-17]。西方国家 20 世纪 70 年代就开始禁用有机氯农药, 我国 20 世纪 50 年代开始使用, 60~70 年代大量使用, 于 1983 年开始禁止生产和使用。在上世纪 60~80 年代江西省也广泛使用了大量的有机氯农药 DDTs 和 HCHs, 以及作为其他农药的生产原料或产品杂质^[18], 因此在整个生态圈的环境中也残留了部分 DDTs 和 HCHs^[19-23]。鄱阳湖地区是中国重要的水稻产区, 水稻土中 DDT 和 HCH 残留量

直接关系到国家粮食安全。

1 样品采集

2007 年 1-5 月采集鄱阳湖周边地区的九江市、九江县、彭泽县、星子县、永修县、德安县、南昌县、奉新县、新建县、高安县、樟树县、进贤县、抚州县、东乡县、余江县、余干县和鄱阳县等 17 个县市的水稻种植区, 水稻土样品取样深度 0~20 cm, 每个样品由 3~5 个子样点组成, 共采集水稻土样品 40 件, 用聚乙烯袋密封, 送实验室后冷冻保存。取样具体位置见图 1。

2 样品分析测试方法

样品经室温风干混匀后缩分过 20 目筛 (≤ 0.84 mm), 将试样分取 30~50 g, 用于有机项目分析。HCHs、DDTs 样品 10 g, 加 80 ml (1+1) 丙酮-正己烷浸泡过夜, 超声 10 分钟, 过滤, 净化, 浓缩至 1 ml

* 收稿日期: 2012-04-09 改回日期: 2013-01-21

基金项目: 江西省人民政府和国土资源部中国地质调查局合作项目“江西省鄱阳湖及周边经济区农业地质调查”资助 (项目编号: 1212010511213)。

第一作者简介: 谢振东 (1975~), 男, 高级工程师, 主要从事多目标地球化学调查与评价工作。

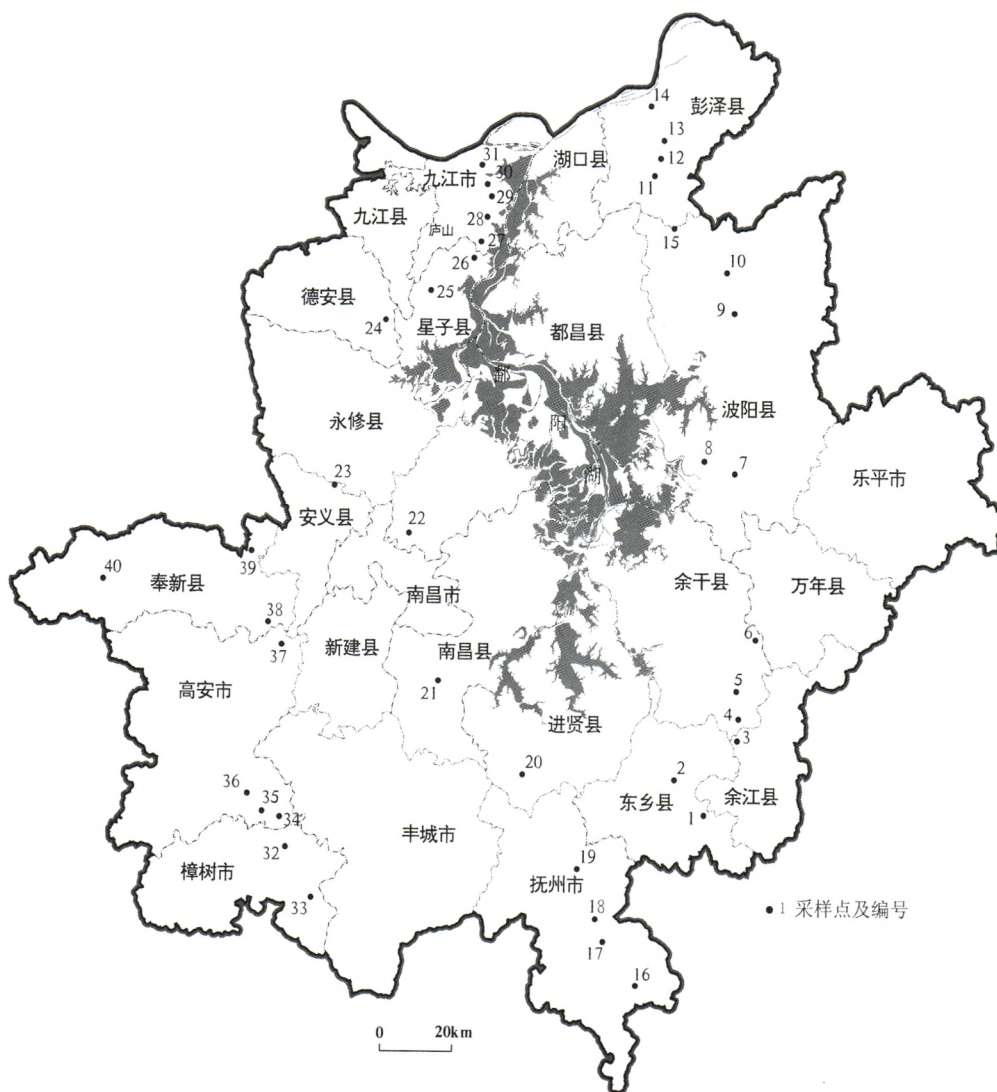


图 1 鄱阳湖地区水稻土样品采样点位置

Fig. 1 sampling locations of paddy soil in Poyang lake area, Jiangxi Province

待测。分析方法采用气相色谱法(GC)。为确保分析的可靠性,有机项目采用加检出限 2~10 倍的标准加入量,测定 12 次,计算分析平均值与加入量的回收率进行质量监控,要求 $RE \leq 70\% \sim 130\%$ 。并计算单个标样 12 次测定的相对标准偏差 $RSD\% \leq 30\%$ 。HCH 分析检出限 1 ng/g, DDT 分析检出限 5 ng/g。分析测试由国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成。

3 分析结果与讨论

3.1 HCHs 和 DDTs 残留及组成特征

水稻土的 HCHs 的检出率为 100%, 其中 α -的检出率为 100%, γ -的检出率 37.50%, β -的检出率 100%, δ -的检出率为 60%。从表 1 中可以看出,鄱阳湖地区水稻土中的 HCHs 残留量在 0.37~7.52 ng/g 之间,平均残留量在 1.66 ng/g。土壤中

HCHs 残留量较低,对照国家土壤环境质量标准(GB15681-1995),其均小于国家一级土壤环境质量标准限量值(≤ 50 ng/g)。各样点中 α -残留量 0.03~2.16 ng/g,占 HCH 总量比例为 2.97~53.09%; γ -残留量 ND-0.22 ng/g,所占 HCH 总量比例为 2.97~53.09%; β -残留量 0.16~4.73 ng/g,占 HCH 总量比例为 30.86~96.04%; δ -残留量 ND-0.53 ng/g,占 HCH 总量比例为 0~37.59%。样品中各类异构体所占平均比例 $\beta > \alpha > \delta > \gamma$ (69.56% > 23.61% > 4.97% > 1.56%),显示 β -占主要优势,次为 α -,各样点中 HCHs 不同异构体所占比例见图 2。

鄱阳湖地区水稻土中的 DDTs 检出率为 97.5%,其中 p, p'-DDE 的检出率为 97%,而 p, p'-DDD 检出率 97.5%, o, p'-DDT 检出率 92.5%,和 p, p'-DDT 检出率 95%。鄱阳湖地区水

表 1 鄱阳湖地区水稻土中 HCHs 和 DDTs 残留量(ng/g)

Table 1 Residues of HCHs and DDTs in paddy soil from Poyang lake area

	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	HCHs	DDTs
平均值	0.39	0.03	1.15	0.08	3.88	0.62	0.66	1.80	1.66	7.11
最大值	2.16	0.22	4.73	0.53	19.54	3.96	6.79	16.85	7.52	43.04
最小值	0.03	ND	0.16	ND	ND	ND	ND	ND	0.37	ND
标准差	0.25	0.04	0.85	0.11	4.46	0.68	1.23	3.42	1.12	9.28
变异系数	0.98	1.99	0.89	1.53	1.15	1.11	1.84	1.90	0.88	1.31
算术均值百分比%	23.61	1.56	69.56	4.97	54.66	8.72	9.32	25.36	-	-

注:表中 ND 表示未检出

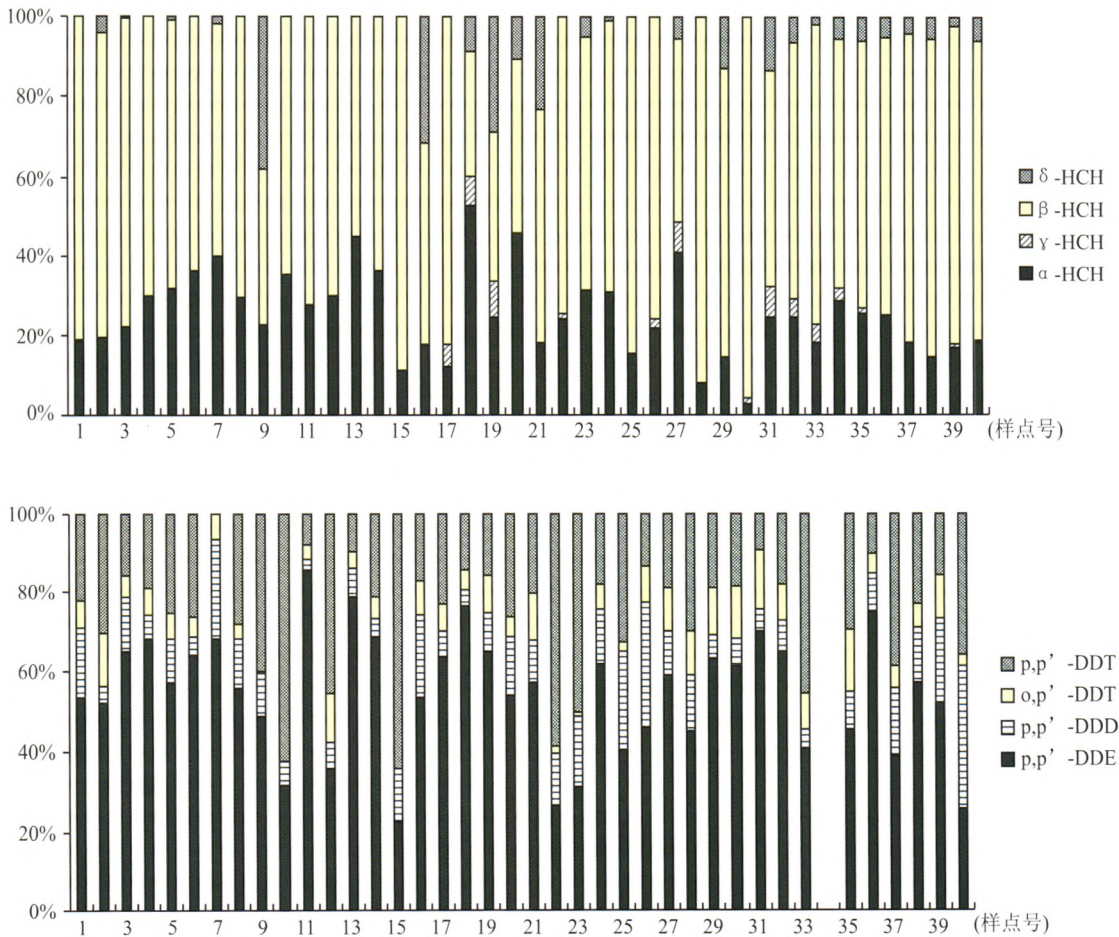


图 2 鄱阳湖地区水稻土样点中 HCHs 和 DDTs 组成特征

Fig. 2 Compositions of HCHs and DDTs in paddy soil samples from Poyang lake area

稻土中的 DDTs 除一个样没有检出外,其他样品的残留量在 0.96~43.04 ng/g 之间,平均残留量 7.11 ng/g。土壤中 DDTs 残留量较 HCHs 高出数倍,但对照国家土壤环境质量标准(GB15681—1995),均小于国家一级土壤环境质量标准限量值(≤ 50 ng/g)。由于 DDT 分子量较高、体积较大、溶解度低,在土壤中移动不明显,同时易被土壤有机质和土壤胶体吸附;并且由于稻米对 HCH 和 DDT 的具有选择性吸收差异,经测试鄱阳湖地区所产的早稻和晚稻米, HCHs 含量明显高于 DDTs^①,显示 HCH 更容易为

稻米所吸收而带离土壤。这些是造成表层土壤中 DDT 的残留量要高。

在有检出 DDTs 的样品中 p, p'-的残留量为 0.22~19.54 ng/g,所占 DDTs 残留量比例为 22.92~85.59%;p,p'-的残留量 0.06~3.96 ng/g,占 DDTs 残留量比例为 2.88~35.75%;o,p'-的残留量为 ND~6.79 ng/g,占 DDTs 残留量比例为

① 江西省地质调查研究院,《江西省鄱阳湖及周边经济区农业地质调查区域生态地球化学调查报告》,2010。

0~15.78%; p,p' -的残留量 ND~16.85 ng/g, 占 DDTs 残留量比例为 0~64.58%。样品中 DDTs 不同衍生物平均残留量所占比例 p,p' -DDE > p,p' -DDT > o,p' -DDT > p,p' -DDD (54.66% > 25.36% > 9.32% > 8.72%), 其中 p,p' -DDE 占主要优势, 次为 p,p' -DDT, 各样点中 DDTs 不同衍生物所占比例见图 2。

3.2 HCHs 和 DDTs 的空间分布特征

HCHs 和 DDTs 的变异系数都较大, 说明空间分布不均匀: HCHs 总体西部高于东部地区, 其中一个高值区分布在西南部的樟树—高安南部地区, 34、35、32 和 33 号样点的 HCHs 含量分别为 7.52 ng/g、5.8 ng/g、3.32 ng/g 和 3.14 ng/g; 另一个次高值区分布西部的高安北部—奉新地区, 37、38 和 39 号样点 HCHs 含量分别为 2.82 ng/g、2.95 ng/g 和 3.33 ng/g。DDTs 则存在西南部和东北部两个高含量区, 西南部与 HCHs 的樟树—高安南部高含量区基本重合, 高值点 33、35 号样的 DDTs 含量分别为 43.04 ng/g 和 37.04 ng/g; 位于东北部彭泽的次高含量区, 11、12 和 13 样点 DDTs 含量分别为 11.8 ng/g、24.37 ng/g 和 19.38 ng/g。

3.3 HCHs 和 DDTs 来源解析

环境中的 HCH 主要来自杀虫剂的使用, 包括工业级 HCH 和林丹, 工业级 HCH 是指以 α -HCH 异构体为主的 HCH 异构体的混合物, 而林丹则几乎为纯的 γ -HCH。 α -HCH/ γ -HCH 残留量比值可以追踪 HCH 的释放源及从 HCH 迁移的指标^[24]。水稻土土壤样品中检出的 α -HCH 与 γ -HCH 比较, 大多数样品中未检出 γ -HCH, 有检出 γ -HCH 样品中 α -HCH/ γ -HCH 比值在 2.2~53 之间, 平均值在 12.99 (图 3)。典型工业 HCH 中这一比值为 4~7^[25]。样点 32 和 27 号的该比值为 5.5 和 5.29, 显示近期有工业 HCH 使用, 其他大部分样品 HCH 则来自过去使用过的工业 HCH。 γ -HCH 残留量低表明近期没有新的 HCH 输入, 由于 γ -HCH 极易从土壤中挥发, 因此也不排除本地区使用过林丹。

一般 DDT 在好氧条件下降解产生 p,p' -DDE, 在厌氧条件下通过降解转化产生 p,p' -DDD^[26]。因此 p,p' -DDE/ p,p' -DDD 可以反映 DDT 转化条件。还可用 DDE+DDD/DDT 比值来反映近期是否有 DDT 的使用, 该值越大, 表明 DDT 存在的历史较久, 而当该值小于 1 时则说明有新的 DDT 输入^[27]。工业品中 DDTs 中 p,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值在 0.175 左右^[28]。中国在 1983 年禁止工业品

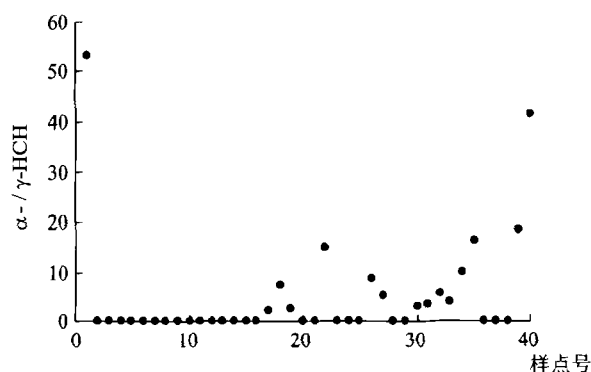


图 3 鄱阳湖地区水稻土中 α - γ -HCH 比值图

Fig. 3 Diagram showing ratios of α - γ -HCH in paddy soil from Poyang lake area

DDTs 的使用, 而三氯杀螨醇还在国内普遍使用, 且含有可观的 DDTs 杂质, 其中 o,p' -DDT 占主要部分, o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值为 7 ± 2 , 因此, 根据 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值可以判断是否有三氯杀螨醇的使用^[29]。三氯杀螨醇从上世纪 80 年代一直到本世纪初在江西一直灭杀棉红蜘蛛主要农药^[30]。

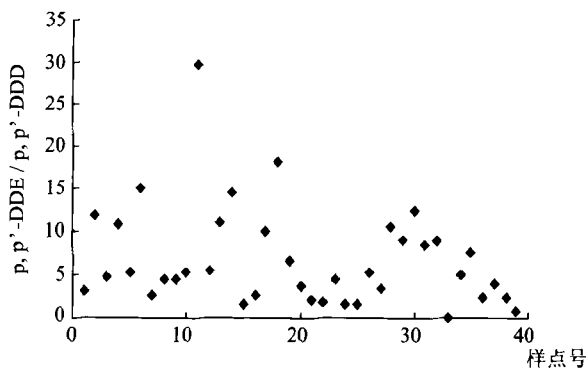


图 4 鄱阳湖地区水稻土中 p,p' -DDE/ p,p' -DDD 比值图

Fig. 4 Diagram showing ratios of p,p' -DDE/ p,p' -DDD in paddy soil from Poyang lake area

鄱阳湖地区水稻土中 p,p' -DDE/ p,p' -DDD 的比值在 0.72~29.71, 小于 1 的比值只有一个样点 (图 4), 说明该地区的绝大多数 DDT 是在有氧条件下进行转化的, 个别是在无氧条件下降解的。DDE+DDD/DDT 的比值在 0~14.5 之间 (图 5), 这表明大多数样点的 DDT 为历史遗留的污染物, 母体大部分已经降解为降解产物, 但是 15、10、22、12、33、23 号样点的该比值小于 1 且非 0, 反映该地区仍有新的污染源输入, 其中 12 和 33 样的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值为 0.26 和 0.19, 显示来自新的工业 DDT 污染, 而 15、10、22 和 23 的 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值分别为 0.0、0.03、和 0.02, 则提示来自受 DDT 污染土壤的风

化产物。其他样点的 $0, p'-DDT/p, p'-DDT$ 比值大多数小于1, 只有31号样点大于1为1.7, 说明大部分样品的 DDT 来源以工业品 DDT 为主, 而31号样点则可能来自三氯杀螨醇。

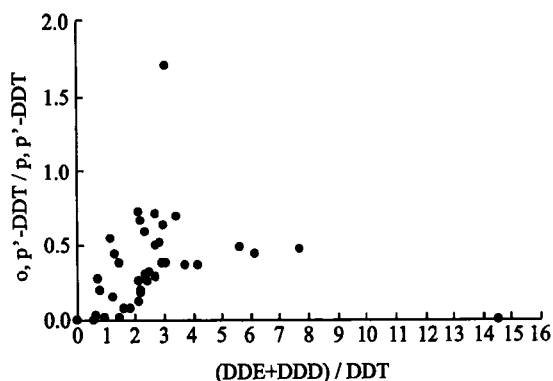


图5 鄱阳湖地区水稻土中 DDTs 来源解析图

Fig. 5 Diagram showing sources of DDTs in paddy soil from Poyang lake area

4 结论

水稻土表层土壤样绝大部分样品 HCHs 和 DDTs 均有不同程度检出, 其中 HCHs 残留量在 $0.37 \sim 7.52$ ng/g 之间, 平均残留量 1.66 ng/g, 其异构体以 β -HCH 为主, 其次为 α -HCH。DDTs 残留量在 $0 \sim 43.04$ ng/g 之间, 平均残留量 7.11 ng/g, 其衍生物以 p, p' -DDE 占主要优势, 次为 p, p' -DDT。鄱阳湖地区水稻土中的 DDTs 平均残留量高于 HCHs 数倍, 但总量均小于国家一级土壤环境质量标准限量值, 总体上是安全的。

HCHs 中 γ -HCH 检出率低, 且 α/γ -HCH 比值在 $2.2 \sim 53$ 之间, 平均值在 12.99 , 反映 HCHs 来自历史污染的工业 HCH, 无新的 HCH 污染源。DDTs 中 p, p' -DDE 占优势说明主要是 DDTs 在有氧环境下降解。DDE+DDD/DDT 的比值在 $0 \sim 14.5$ 之间, 非0小于1的样点有5个, 大部分地区为历史遗留的 DDT 污染物, 母体大部分已经降解为降解产物, 而5个样点比值小于1的样品 $0, p'-DDT/p, p'-DDT$ 比值在 $0 \sim 0.26$ 左右, 反映该地区仍有新的污染源输入, 既有来自土壤风化产物, 也有来自新的工业 DDT 污染, 需要引起重视。 $0, p'-DDT/p, p'-DDT$ 的比值大多数小于1, 只有一个样点大于1, 说明整个地区 DDT 来源以工业品 DDT 为主, 极个别样品来自三氯杀螨醇。

参考文献

[1] 王宝金, 张天民, 严冬, 等. 持久性有机污染物对环境

的影响及对策[J]. 地质与资源, 2007, 16(4): 293-296.

[2] 刘明阳, 刘建华, 张 甦. 我国有机氯污染物污染现状及监控对策[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 108-110.

[3] 胡建信, 宴艳伟, 赵子鹰, 等. 中国淘汰滴滴涕的环境影响分析[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 222-225.

[4] 刘相梅, 彭平安, 黄伟林. 六六六在自然界中的环境行为及研究动向[J]. 农业环境与发展, 2001, 2: 38-40.

[5] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 93-100.

[6] 阮栋梁, 张英锋, 张永安, 等. POPS 持久性有机污染物和危害[J]. 渤海大学学报, 2006, 27(3): 193-198.

[7] 姜安玺, 刘丽艳, 李一凡, 等. 我国持久性有机污染物的污染与控制[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2004, 21(2): 97-101.

[8] 龚钟明, 曹 军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中六六六(HCH)的残留及分布特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 311-314.

[9] 尹雪斌, 孙立广, 潘灿平. 南极苔原植物-土壤系统中 HCH, DDT 的生物富集特征[J]. 自然科学进展, 2004, 14(7): 822-825.

[10] 邱黎敏, 张建英, 骆永明. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1161-1165.

[11] 赵炳祥, 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.

[12] 高 凡, 贾建业, 王 好, 等. 广州市农业土壤中六六六(HCH)的残留特征[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 10-11, 14.

[13] 于新民, 陆继龙, 郝立波, 等. 吉林省中部土壤有机氯农药的含量及组成[J]. 地质通报, 2007, 26(11): 1476-1479.

[14] 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.

[15] 邵学新, 吴 明, 蒋科毅. 西溪湿地土壤有机氯农药残留特征及风险分析[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 55-58, 62.

[16] 李娟娟, 陈家玮, 刘 晨. 北京郊区土壤中 DDT(滴滴涕)残留调查及评价[J]. 地质通报, 2008, 27(2): 252-256.

[17] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 等. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究[J]. 土壤, 2006, 38(5): 539-546.

[18] 《中国农业全书·江西卷》编辑委员会编. 中国农业全书·江西卷[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 59-61.

[19] 胡春华, 周文斌, 陈文芳, 等. 江西省不同利用方式土

- 壤 DDT 残留特征及生态风险评价[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5): 2476-247
- [20] 刘小真, 周文斌, 魏 洽, 等. 鄱阳湖区海会镇洲滩底泥有机氯农药污染研究[J]. 环境与健康杂志 2008, 25(5): 385-388.
- [21] 刘国金, 王志辉, 马召坤. 多介质逸度模型研究鄱阳湖流域 p,p'-DDT [J]. 江西科学, 2007, 25(2): 141-146.
- [22] 何加芬, 万 勇, 李志龙, 等. 南昌市人奶有机氯农药残留量调查[J]. 中国公共卫生管理, 2001, 17(5): 408-409.
- [23] 孙 芳, 黄 云, 刘志刚, 等. 鄱阳湖康山和湖口水域鱼、贝类体内有机氯农药残留现状[J]. 环境科学研究, 2010, 23(4): 467-472.
- [24] Cotham Jr W E, Bidelman T F. Estimating the atmospheric deposition of organ chlorine contaminants to the Arctic[J]. Chemosphere, 1991, 22: 165-168.
- [25] Kristine L Willett, Elin M Ulrich, Ronald A Hites. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers[J]. Environ Sci. Technol, 1998, 32: 2197-2207.
- [26] Law SA, Diamond ML, Helm PA, et al. Factors affecting the occurrence and enantiomeric degradation of hexachlorocyclohexane isomers in northern and temperate aquatic systems[J]. Environmental Toxicology and chemistry, 2001, 20(12): 2690-2698.
- [27] Hitch RK, Day HP. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1992, 48: 255-264.
- [28] Zheng XY, Liu XD, Liu WJ et al. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from W along Natural Reserve[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(5): 743-751.
- [29] Qiu XH, Zhu T, Yao B et al. Contribution of dicofol to the parent DDT pollution in China[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(12): 4385-4390.
- [30] 张兴华. 5%卵螨全杀乳油防治棉叶螨试验[J]. 江西棉花, 2000, 22(1): 30-32.

Distribution of residues of DDTs and HCHs in paddy soil from Poyang lake area, Jiangxi Province

XIE Zhen-dong¹, DING Yong²

(1. Jiangxi Provincial Institute of Geological Survey, Nanchang, 330030, China)

(2. Jiangxi college of Applied Technology, Ganzhou, 341000, China)

Abstract

40 paddy soil samples in depths of 0-20 cm from Poyang lake area of Jiangxi Province have been analyzed for four types of isomers and derivatives of DDTs and HCHs in this paper. DDTs and HCHs have been detected in most samples. Residues of HCHs range from 0.37 to 7.52 ng/g, with dominant β -HCH and less α -HCH of isomers. Residues of DDTs are 0-43.04 ng/g, with dominant p, p'-DDE and less p, p'-DDT of derivatives. Although the averaged residues of DDTs are higher than those of HCHs, they do not exceed the limit of national standard of the first class soil environmental quality, so the soil is safe as a whole. Ratio of α -HCH/ γ -HCH indicates that the source of HCHs may come from the previous contamination of industrial HCH, without any new source of HCH. DDTs were degraded in the aerobic environment, and the ratio of 0, p'-DDT/p, p'-DDT is mostly less than 1, indicating that DDT may come from industrial sources, with few samples being caused by dicofol. The ratio of DDE+DDD/DDT indicates that DDT in most samples was caused by historical contamination. However, new sources of DDT contamination exist in some area, partially coming from the weathering of soil and partially from industry.

Key words: DDTs; HCHs; paddy soil; Poyang lake area