

九龙江流域农田土壤有机氯农药残留污染特征

梁玉兰

(闽西职业技术学院,福建 龙岩 364021)

摘要:为了探究有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)在农田土壤中的分布及残留污染特征,2014-2016 年利用 ASE 萃取技术,使用 GCPMS 方法测定了九龙江流域农田(水田、果园、菜地)土壤主要 OCPs,同时采用相关分析和主成分分析方法,研究九龙江流域农田土壤 OCPs 残留的影响因素及其污染特征。结果表明,该流域农田土壤中残留的有机氯农药主要是六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和六氯苯(HCB),其中 HCHs 是土壤残留有机氯农药的主要成分;氯丹(TC+CC)、九氯(TN+CN)、硫丹(α -End+ β -End)残留量较低,是普遍存在的一类持久性有机污染物。有机氯农药均随土层深度的增加而急剧降低,并且随深度的增加其降低幅度逐渐增加,垂直分布表现出明显的“表聚性”,相同土层 OCPs 含量基本表现为水田>果园>菜地。DDTs 含量平均值顺序基本表现为 o,p' -DDT> p,p' -DDT> p,p' -DDD;其中 o,p' -DDT 是 DDT 类污染物的主体物质。HCH 含量基本表现为 β -HCH> α -HCH> γ -HCH> δ -HCH;其中 β -HCH 和 α -HCH 占比相对较高,具有较高的潜在危害性;而 α -HCH/ γ -HCH 比值小于 1,存在较多的 γ -HCH 残留。主成分分析显示, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 在第一主成分上有较高载荷;DDTs 类物质在第二主成分上有较高载荷;TC 和 CC、 α -End 和 β -End、TN 和 CN 在第三主成分上有较高载荷。Pearson 相关分析表明,TOC 与 HCHs、HCB、OCPs 呈极显著正相关($P<0.01$),与 α -End 和 β -End 呈显著正相关($P<0.05$),与 DDTs 相关性不显著($P>0.05$),说明九龙江流域农田土壤 HCHs、HCB 含量在很大程度上受 TOC 影响,HCHs 与 HCB、DDTs、HCB、DDTs 与九氯(TN+CN)类农药的分布机制和输入来源可能一致,在决定有机氯农药含量和分布上起着重要的作用。

关键词:九龙江流域;有机氯农药;农田土壤;残留

中图分类号:X825 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2019)01-0071-08

有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)是一类在环境中广泛存在且具有高残留、生物富集性很强特性的有机污染物(POPs),其化学性质异常稳定(持久性、脂溶性、毒性和生物累积性)(Kutz et al, 1991; Cromartie et al, 1995)。土壤是环境中有机氯农药巨大的汇,能够承接来自其它环境介质的污染物(Barakat, 2013; Ali, 2014)。土壤 OCPs 残留是环境污染物主要负 荷,其残留在土壤中,通过土壤与大气交换以及食物链的方式进入生物体内,对生态环境和人体健康造成潜在的威胁(Yang et al, 2005)。我国是 OCPs 生产和使用大国,尽管从 1983 年起已禁用,但从目前的研究来看,各地区农田土壤中 OCPs 仍有不同程度的检出(龚钟明等, 2002; 安琼等, 2004; 安琼等, 2005)。

据不完全统计,我国生产的滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)分别占全球生产总量的 33% 和 20%(龚钟明等, 2002; 游远航等, 2005; 赵玲和马永军, 2012)。20 世纪 40 年代,OCPs 由于具有较高的杀虫效果,加上其价格低廉和生产成本低,在生产中得到广泛应用;由于高毒性、脂溶性、稳定性以及高残留等原因,20 世纪 70 年代 OCPs 在全球范围内被禁用,尽管大部分有机氯农药已经禁用 20~30 a,但其在土壤中仍残留广泛(张红艳等, 2006);我国在 1983 年 5 月全面禁止使用 OCPs,由于其难降解特性,残留危害一直留存至今难以消除(赵中华等, 2008; 蒋煜峰等, 2010)。《关于持久性有机污染物的斯德哥摩公约》中首批列入受控名单的 12 种持久性有机污染物中,有 9 种是有机氯农药,包括艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂、(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、滴滴涕(DDT)、氯丹(Chlordane)、灭蚁灵(Mirex)、毒杀芬(Toxaphene)、七氯(Heptachlor)和六氯苯(Hexachlorbenzene)(游远航等, 2005; 李炳华等, 2007)。

收稿日期:2017-05-06
基金项目: 闽西职业技术学院环保技术服务 平台项目(2015LY06)。
作者简介:梁玉兰,1976 年生,女,副教授,主要从事环境监测与治理研究。E-mail: Yulan_liang@163.com

作为备受关注的环境污染物之一,我国学者对OCPs的研究已经深入到大气、土壤、沉积物、农田等领域,在各地也发现OCPs残留。前人的研究大多集中在HCH和DDT,对农田土壤OCPs的研究则鲜见报道,也不能较为全面反映其在土壤中的残留状况;同时,有关土壤剖面中农药含量和分布的报道较为少见。为了研究和对比OCPs在农田土壤质中的分布状况,项目组在2014-2016年连续定点观测,开展了对九龙江流域农田土壤有机氯农药的监测,并结合以往的研究进行对比分析,重点研究土壤中有机氯农药的残留量、残留物组成及垂直分布,以期改善九龙江流域农田土壤环境提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

2014-2016年6-8月,沿九龙江流域河南段农田土壤生态系统(水田、菜地、果园)共布设20个采样点(每个样地5个重复),每个样点重复取样3次,用土钻将土壤分为0~10、10~20、20~30 cm土层,由采样中心点及附近的4个点组成1个采样单位,每个代表样最终取样1 kg,多出的部分采用四分法弃去。采样点的设置考虑土地利用类型和土壤类型的代表性,并兼顾历史上有有机氯农药使用的特点,样品采集后保存于洁净密封的聚四氟乙烯塑料瓶中,带回实验室,-18℃保存备用。

1.2 实验材料与仪器

1.2.1 试剂 色谱标准物(100 μg/mL): p , p' -DDT, o , p' -DDT, p , p' -DDE, o , p' -DDE, p , p' -DDD, o , p' -DDD, Aldrin, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, cis-chlordane, transchlordane, Dieldrin, α -End, β -End, Endosulfan sulfate, Endrin, Endrin aldehyde, Endrin Ketone, Heptachlor, Heptachlor epoxide, methoxychlor, cis-nonachlor, trans-nonachlor 和 hexachlorobenzene 有机氯农药标准样品;回收率指示物(100 μg/mL): 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)、多氯联苯(PCB-209)和内标五氯硝基苯(PCNB)。

H₂SO₄(98%,分析纯);无水Na₂SO₄(分析纯),在马福炉650℃烘4 h,待冷至常温后,置于玻璃瓶中密封放置,供试验用;以结晶Na₂SO₄(分析纯)配制的6%Na₂SO₄水溶液;石油醚(沸程60~90℃,分析纯),重蒸收集69~72℃馏分;丙酮(分析纯);硅胶和中性氧化铝用二氯甲烷索氏抽提72 h,在180℃和250℃分别活化12 h,再在干燥器中冷却

平衡12 h,加3%的二次蒸馏水去活化,平衡12 h后浸于正己烷中待用,标准型氟罗里硅土小柱,高纯氮气(体积分数99.9%以上)用于样品浓缩,高纯氮气(体积分数99.9%以上)用于GC载气。

1.2.2 仪器 配自动进样器气相色谱仪(岛津公司HP 6890A);旋转蒸发仪(德国Heidolph公司)及真空泵、氮吹仪、振荡器、TDL-5型离心分离机和EYELA-FDU-830型冻干机(日本);所用器皿均经超声波清洗器清洗,再经自来水蒸馏水冲洗,于烘箱中(180±2)℃烘干,临用前经有机溶剂淋洗。

1.3 测定方法

1.3.1 提取 准确称取经冷冻干燥并研细、过70目筛的地表水品10 g,用已净化的滤纸包裹,加入回收率指示物(TCMX和PCB-209),装入150 mL索氏抽提器,清洗过的铜片2 g加入索氏抽提底瓶中,用100 mL正己烷和丙酮混合溶剂(V/V=1:1)25 mL超声波提取20 min,在振荡器上振荡30 min,索氏避光抽提72 h,离心20 min。抽提完毕后,在40℃水浴中,提取液在旋转蒸发仪上浓缩至4 mL左右,然后分次加入正己烷10~15 mL置换溶剂,再浓缩至2 mL左右,转移到2 mL具塞刻度试管中,高纯氮气吹至0.5 mL,该步骤连续重复2次,加入内标物五氯硝基苯(PCNB),密封保存。

1.3.2 净化分离 上述提取液通过硅胶氧化铝柱分级净化(6 cm氧化铝和12 cm中性硅胶柱),再用70 mL正己烷和二氯甲烷混合溶剂(V/V=7:3)淋洗,收集淋洗液,加入少量(1~2 mL)丙酮-正己烷混合液($V_{\text{丙酮}}:V_{\text{正己烷}}=0.15$)淋洗,于40℃水浴旋转浓缩,最后以氮吹浓缩并定容至1 mL供色谱分析。

1.3.3 有机氯农药类OCPs的GC/MS分析 采用配有⁶³Ni电子捕获检测器的HP 6890A气相色谱仪进行分析,色谱柱为HP-1(50 m×320 μm×0.17 μm)石英毛细管柱,载气为高纯氮气,流速1 mL/min,辅助气(N₂)30 mL/min,柱流量为60 mL/min,进样口、检测器温度均为280℃,色谱-质谱接口温度270℃,程序升温条件:70℃/min保持1 min,20℃/min升至130℃,5℃/min升至300℃;采用不分流进样,开阀分流时间0.7 min,进样量为1 μL,外标法定量,对所测化合物采用农药标准样品的保留时间进行定性。按照前述方法进行提取、净化和测定,各异构体、代谢物最低检出浓度,各化合物的平均回收率85.2%~104.7%,相对标准偏差1.2%~5.6%,所得数据均经回收率校正,具有较好的精密度,符合农药残留检测要求。

1.3.4 质量保证与质量控制(QA/QC) 用野外空白、实验空白、空白加标和平行样等进行质量控制(QA/QC)。每个分析样品(包括 QA/QC 样品)都添加回收率指示标样。所有样品和空白 PCB-67 和 PCB-191 的回收率分别为 77.2%和 81.4%。选择标准曲线的最低浓度作为报告检测限(RLs),最终数据都经过了空白值扣除校正。元素分析仪(CHNSV arioEL III)测定总有机碳(TOC),取 5 g 左右地表地表水品,加入 1 mol/L 的 HCl,浸泡 24 h,离心分离弃去酸洗液,于 80℃条件下烘干,放入干燥器至恒重,准确称量 10~20 mg,元素分析仪 TOC 含量。所有统计数据均为近 3 年的平均值。通过 SPSS 18.0 进行 Pearson 相关性分析,Origin 8.0 绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤有机氯农药 OCPs 分布特征

九江流域农田土壤 OCPs 种类和含量具有明显差异(表 1)。总有机氯农药类 OCPs 质量分数平均值为 17.78 μg/kg;HCHs、HCB 和 DDTs 检出率均为 100%,平均值分别为 26.09 μg/kg、16.13 μg/kg 和 3.54 μg/kg,三者占有机氯农药残留总量的 99.40%,α-硫丹(α-End)、β-硫丹(β-End)、反式氯丹(TC)、顺式氯丹(CC)、反式九氯(TN)和顺式九氯(CN)类农药的检出率分别为 33.33%、33.33%、66.67%、66.67%、66.67%和 66.67%,硫丹硫酸盐、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、七氯、外环氧七氯、异狄氏剂醛、灭蚁灵、异狄氏剂酮和甲氧滴滴涕检出率为 0,氯丹(TC+CC)残留总量相当低,仅占总有机氯农药类的 0.21%,硫丹(α-End+β-End)占总有机氯

农药类的 0.12%。硫丹类农药 α-硫丹(α-End)和 β-硫丹(β-End)检出率分别为 33.33%和 33.33%,平均质量分数分别为 0.04 μg/kg 和 0.08 μg/kg。

结果表明,九龙江流域农田土壤历史上曾使用过 HCHs、HCB 和 DDTs,其中 HCHs 占总有机氯农药类 OCPs 物质的比例最高(56.01%),表明 HCHs 是九龙江流域农田土壤有机氯农药污染的主要物质,并且使用量较大,导致 HCHs 残留量很高(26.09 μg/kg);而硫丹硫酸盐、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、七氯、外环氧七氯、异狄氏剂醛、灭蚁灵、异狄氏剂酮和甲氧滴滴涕则未用或很少使用过。氯丹类物质 TC 和 CC 检出率分别为 0.15%和 0.06%,平均质量分数分别为 0.09 μg/kg 和 0.08 μg/kg,大于 1.0 μg/kg 的极少,氯丹属于高残留农药而较难降解,而九龙江流域农田土壤中氯丹残留量并不高。

2.2 土壤有机氯农药垂直方向残留状况

图 1 显示了九龙江流域农田土壤中 OCPs 垂直方向分布和残留状况。由图 1 可知,九龙江流域农田土壤中 OCPs 农药均随土层深度的增加而急剧降低,并且随深度的增加,其降低幅度逐渐增加。由此可知,九龙江流域农田土壤中 OCPs 农药主要集中在土壤表层(0~10 cm),垂直分布表现出明显的“表聚性”。从九龙江流域不同类型农田土壤 OCPs 平均含量可知,不同 OCPs 组分差异较大。HCHs、HCB、TC、CC、α-End、β-End、TN 和 CN 含量基本表现为水田>果园>菜地,并且相同土层 HCHs、HCB、TC、CC、α-End、β-End、TN 和 CN 含量基本表现为水田>果园>菜地,其中 CC 和 β-End 在不同类型农田土壤中差异均不显著(P>0.05)。

表 1 九龙江流域农田土壤有机氯农药 OCPs 含量

Tab.1 Concentration of the main organochlorine pesticides in farmland soils of the Jiulong River watershed

项目	HCHs	HCB	DDTs	TC	CC
水田/μg·kg ⁻¹	15.12±1.23	31.45±2.36	10.45±1.69	0.58±0.15	0.00
果园/μg·kg ⁻¹	13.43±2.16	29.67±1.37	7.34±0.65	0.12±0.07	0.26±0.03
菜地/μg·kg ⁻¹	9.11±1.54	24.34±1.98	9.13±0.87	0.00	0.13±0.04
平均值/μg·kg ⁻¹	26.09±3.52	16.13±2.87	3.54±0.84	0.09±0.03	0.08±0.02
检出率/%	100	100	100	66.67	66.67
占 OCPs/%	56.01	34.47	8.92	0.15	0.06
项目	α-End	β-End	TN	CN	ΣOCPs
水田/μg·kg ⁻¹	0.00	0.27±0.05	0.49±0.08	0.00	45.76±3.69
果园/μg·kg ⁻¹	0.00	0.00	0.21±0.03	0.16±0.06	51.23±4.02
菜地/μg·kg ⁻¹	0.06±0.01	0.19±0.04	0.16±0.02	0.19±0.05	57.12±3.87
平均值/μg·kg ⁻¹	0.03±0.01	0.06±0.05	0.11±0.04	0.07±0.06	17.78±3.25
检出率/%	33.33	33.33	66.67	66.67	100
占 OCPs/%	0.04	0.08	0.17	0.08	100

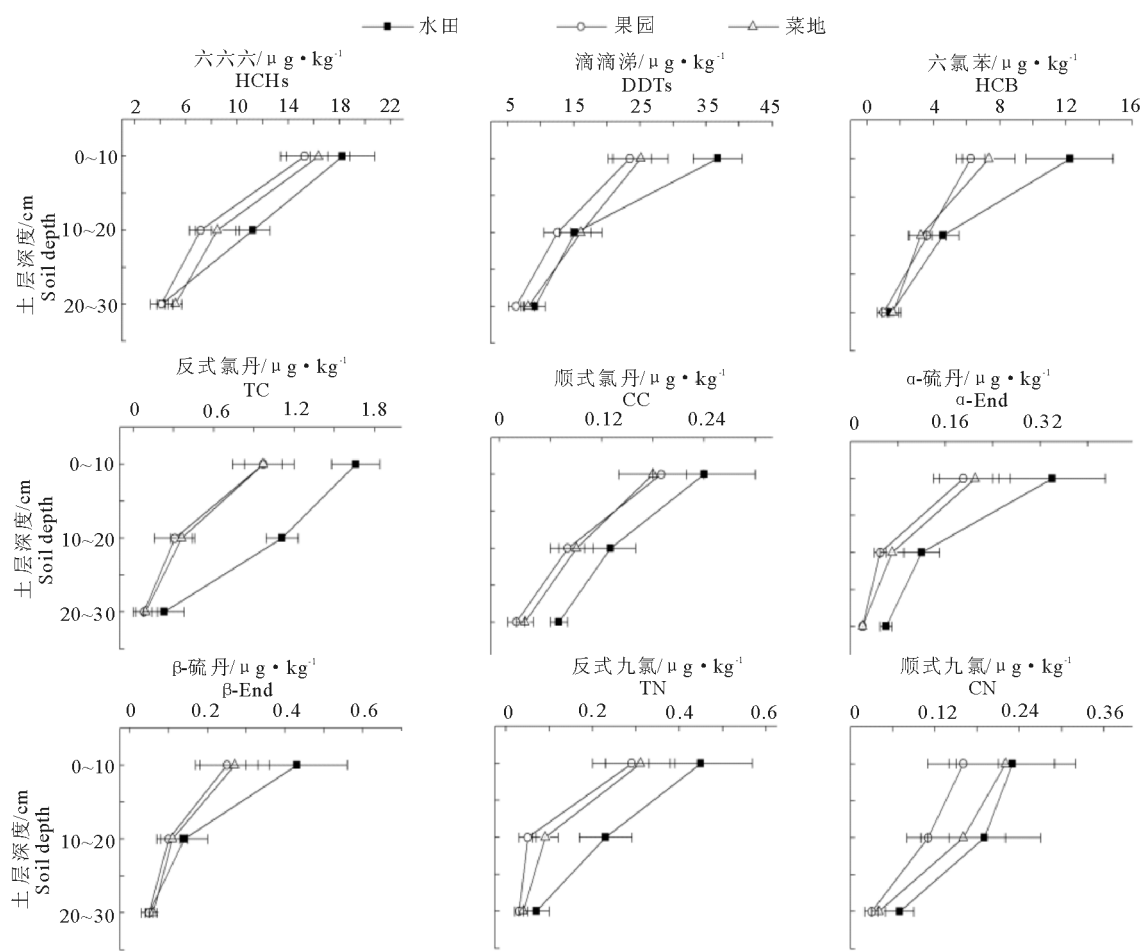


图 1 有机氯农药类 OCPs 农药垂直方向残留状况

Fig.1 Vertical distribution of OCPs in farmland soils of the Jiulong River watershed

2.3 农田土壤 DDTs 分布特征

由表 2 可知,受 DDT 污染的土壤经长期风化后, p,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 o,p' -DDD 和 o,p' -DDE 均有检出; p,p' -DDT 占比为 12.89%~18.27%、 p,p' -DDD 占 8.14%~13.25%、 p,p' -DDE 占 0.98%~2.08%、 o,p' -DDT 占 56.78%~63.58%、 o,p' -DDD 占 1.89%~3.18%、 o,p' -DDE 占 8.24%~10.74%。九龙江流域农田土壤 DDTs 含量平均值顺序基本表现为 o,p' -DDT> p,p' -DDT> p,p' -DDD;而 p,p' -DDE

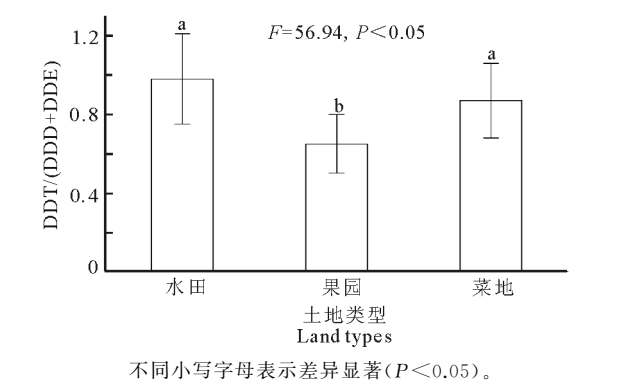
和 o,p' -DDD 占比微乎其微;由此可见,在九龙江流域农田土壤中, o,p' -DDT 是 DDT 类污染物的主体物质。

DDE 和 DDD 是 DDT 的降解产物,DDT 在厌氧条件下通过微生物的作用转化为 DDD,在好氧条件下则转化为 DDE。DDT 在我国曾大量广泛使用,采集的农田土壤均有 DDT 检出,DDT、DDE 和 DDD 类化合物检出率均为 100%,基本表现为 DDE>DDT>DDD,DDTs 的转化产物主要是以 DDE 为主。

表 2 九龙江流域农田土壤 DDTs 分布特征

Tab.2 Percentage composition of DDTs in farmland soils of the Jiulong River watershed

项目	DDTs 组成					
	p,p' -DDT	p,p' -DDD	p,p' -DDE	o,p' -DDT	o,p' -DDD	o,p' -DDE
水田/%	12.89	11.36	0.98	63.58	2.95	8.24
果园/%	15.32	8.14	2.08	60.54	3.18	10.74
菜地/%	18.27	13.25	1.47	56.78	1.89	8.34
均值/%	15.49	10.92	1.51	60.30	2.67	9.11
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
F	69.25	78.21	69.87	62.58	52.37	59.74
CV/%	17.38	23.67	36.50	5.65	25.74	15.54



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图 2 九龙江流域农田土壤 DDT/(DDE+DDD)分布特征
Different small letters mean significant difference at 0.05 level.
Fig.2 Concentrations of DDT/(DDE+DDD) in farmland soils of the Jiulong River watershed

2.4 九龙江流域农田土壤 HCHs 分布特征

HCHs 为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 含量之和。由表 3 可知,HCHs 检出率为 100%,在 HCHs 中, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 占比分别为 22.51%~24.29%、47.32%~52.07%、14.49%~21.06%、7.89%~11.35%,土壤中平均含量基本表现为 β -HCH> α -HCH> γ -HCH> δ -HCH,其中 β -HCH 和 α -HCH 所占比例相对较高,具有较高的潜在危害性。 β -HCH 具有致癌性,由于氯取代位置的特殊性,具有较强的吸附性,相对于其他 3 种同系物,是环境中最不容易降解的同系物,能持久存在环境中。在本研究中 β -HCH 占有较高比例(47.32%~52.07%),表明了 HCHs 在土壤中发生了较长时间的变化。

表 4 有机氯农药与养分的 Pearson 相关性分析

Tab.4 Pearson correlation coefficient matrix for TOC and organochlorine pesticides in farmland soils of the Jiulong River watershed										
项目	TOC	HCHs	DDTs	HCB	TC	CC	α -End	β -End	TN	CN
HCHs	0.923 **									
DDTs	-0.114	0.916 **								
HCB	0.890 **	0.903 **	0.145							
TC	-0.074	0.156	0.087	-0.236						
CC	-0.213	0.023	0.1369	-0.569 *	0.872 **					
α -End	0.654 *	0.178	-0.205	0.102	-0.102	-0.059				
β -End	0.602 *	0.356	-0.198	0.203	-0.247	0.158	0.702 **			
TN	0.324	-0.032	0.623 *	0.617 *	0.552 *	0.204	0.230	-0.102		
CN	-0.158	-0.147	0.724 *	0.536 *	0.635 *	0.756 **	-0.089	-0.232	0.756 **	
OCPs	0.889 **	0.865 **	0.917 **	0.621 *	0.147	0.258	-0.515 *	-0.114	0.583 *	-0.147

注:**表示相关性在 0.01 水平上显著(双尾),*表示相关性在 0.05 水平上显著(双尾)。
Note:** means an extremely significant correlation at 0.01 level (2-tailed),* means a significant correlation at 0.05 level (2-tailed).

2.6 九龙江流域农田土壤有机氯农药主成分分析
主成分分析是在一组变量中找出其方差和协方差矩阵的特征量,将多个变量通过降维转化为少数

表 3 九龙江流域农田土壤 HCHs 分布特征					
Tab.3 Percentage composition of HCHs in farmland soils of the Jiulong River watershed					
农田	HCHs 组成				α -HCH/ γ -HCH
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	
水田/%	22.51	49.56	16.58	11.35	0.98
果园/%	24.29	52.07	14.49	9.15	1.23
菜地/%	23.73	47.32	21.06	7.89	0.83
均值/%	23.51	49.65	17.38	9.46	-
P	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-
F	69.32	58.41	56.38	61.08	-
CV/%	3.87	4.79	19.32	1.85	-

2.5 有机氯农药与养分的相关性

Pearson 相关系数分析了九龙江流域农田土壤中总有机碳(TOC)与 OCPs 之间的相关性(表 4),并评估 TOC 对 OCPs 含量和分布的影响。结果表明,TOC 与 HCHs、HCB、OCPs 呈极显著正相关($P<0.01$),相关系数分别为 0.923、0.890 和 0.889,与 α -End 和 β -End 呈显著正相关($P<0.05$),相关系数分别为 0.654 和 0.602,与 DDTs 相关性不显著($P>0.05$);由此可以推断九龙江流域农田土壤 HCHs、HCB 含量在很大程度上受 TOC 影响,并且土壤中 TOC 含量在决定 OCPs 含量上起着重要的作用。结果还显示,HCHs、DDTs 和 HCB 含量与 OCPs 总含量之间呈显著正相关($P<0.05$),HCHs 与 HCB 和 DDTs 之间呈显著正相关($P<0.05$),HCB 与九氯(TN+CN)类农药之间呈显著正相关($P<0.05$),DDTs 与九氯(TN+CN)类农药之间呈显著正相关($P<0.05$)。

几个综合变量的统计分析方法,能够从多变量中选择几个综合独立的新变量,来反映原来的多变量所包含的大部分信息。本研究采用 SPSS 软件,以土

壤有机氯农药含量作为原变量,通过计算变量方差和协方差矩阵的特征量,将多个变量通过降维对有机氯农药信息进行集中和提取,识别出起主导作用的有机氯农药。表5是有机氯农药含量的总方差分解表,根据特征值大于1的原则,选取了3个主成分PC1、PC2、PC3,前3个主成分对各变量的方差贡献率分别为45.26%、67.74%、78.02%,其所含信息占总体信息的78.02%,即前3个主成分对17个变量所涵盖的大部分息进行了概括,能够解释原始信息。表6显示原有17个变量在3个主成分上的载荷,其中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH和 δ -HCH在第一主成分上有较高载荷;DDTs类物质在第二主成分上有较高载荷;TC和CC、 α -End和 β -End、TN和CN在第三主成分上有较高载荷,上述3个主成分所反映的信息表明九龙江流域农药的使用习惯及其化学组成的不同。如第一主成分主要包含了HCH的3种不同的异构体,即主要代表了HCH的使用;第二主成分包括了DDTs几种异构体,主要代表了DDTs的使用;第三主成分所包括的OCPs比较复杂,既包括以TC和CC,也包括了以环戊二烯为原料的OCPs,如 α -End和 β -End等,所以第三主成分可能主要反映了农药的使用习惯。

表5 观测指标总方差分解

Tab.5 Principle component analysis

项目	主成分(PC)			
	1	2	3	4
特征值	3.59	2.06	0.85	0.32
贡献率/%	45.26	22.48	10.29	3.25
累积贡献率/%	45.26	67.74	78.02	81.28

表6 主成分载荷矩阵

Tab.6 Component matrix

项目	PC1	PC2	PC3
α -HCH	0.458	0.014	0.114
β -HCH	0.902	-0.178	0.226
γ -HCH	0.783	-0.253	0.458
δ -HCH	0.895	-0.059	-0.479
p,p' -DDT	0.105	0.236	0.141
p,p' -DDD	0.264	0.821	-0.236
p,p' -DDE	0.392	0.789	0.017
o,p' -DDT	0.446	0.515	0.140
o,p' -DDD	0.089	0.792	-0.301
o,p' -DDE	0.127	0.401	-0.179
HCB	0.383	0.136	0.347
TC	0.089	0.378	0.920
CC	0.209	-0.081	0.835
α -End	0.384	0.195	0.553
β -End	0.678	0.302	0.542
TN	0.231	0.131	0.356
CN	0.107	0.540	0.889

3 讨论

3.1 九龙江流域土壤有机氯农药 OCPs 分布特征

本研究中九龙江流域水田总氯丹残留量均值与果园相近,OCPs 残留水田略高于菜地。出现上述结果的原因,主要是由于不同土地利用类型种植的农作物不同,导致 OCPs 种类差异所致。从 OCPs 的检测中还可以知道九龙江流域农田土壤历史上曾使用过 HCHs、HCB 和 DDTs,而 HCHs 是 OCPs 物质污染的主要物质,氯丹和硫丹类物质均少有检出,历史用量并不大。OCPs 降解是个复杂的过程,受众多环境因素的影响(袁旭音等,2003);尽管有机氯农药自1983年起已在我国禁用,本研究中仍有不同程度的检出,其中HCHs、HCB和DDTs的检出率均为100%,三者占有机氯农药残留总量的90%以上, α -硫丹(α -End)、 β -硫丹(β -End)、反式氯丹(TC)、顺式氯丹(CC)、反式九氯(TN)和顺式九氯(CN)类农药均有检出,硫丹硫酸盐、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、七氯、外环氧七氯、异狄氏剂醛、灭蚁灵、异狄氏剂酮和甲氧滴滴涕检出率为0,氯丹(TC+CC)残留总量相当低,硫丹(α -End+ β -End)占总有机氯农药类的1%左右,这与OCPs本身的属性有关(农药本身的蒸气压、扩散系数、水溶性等)。农药自身的属性导致其残留也不同,如七氯、艾氏剂等消失较快,而DDT和狄氏剂则消失较慢。

3.2 九龙江流域土壤有机氯农药垂直方向残留

土壤中 OCPs 农药主要集中在土壤表层(0~10 cm),垂直分布表现出明显的“表聚性”,相同土层 HCHs、HCB、TC、CC、 α -End、 β -End、TN 和 CN 含量基本表现为水田>果园>菜地,水田土壤经常处于嫌气环境,并且施用化肥较多,这种模式有利于有机质累积,因此水田土壤有机质含量较高,而有机质对 OCPs 有很强的吸附作用,这是水田土壤 OCPs 残留较高的主要原因。

3.3 九龙江流域土壤 HCHs 和 DDT 分布特征

根据土壤环境质量标准(GB15618-995),一级土壤 DDTs 的标准限量为 50 $\mu\text{g/kg}$ (史双昕等,2007),九龙江流域农田土壤均没有超过该质量标准,说明该流域土壤较为清洁。HCB 是普遍存在的一类持久性有机污染物,来源比较复杂,主要用作中间体生产五氯酚和五氯酚钠,五氯酚钠会向环境释放 HCB,加上 HCB 在土壤的半衰期(2.7~5.7 a)较长,致使 HCB 在土壤中长期残留。参照加拿大环境质量指南(孙可等,2009),九龙江流域农田土壤

中 HCB 含量较低。氯丹属于高残留农药而较难降解,本研究中氯丹类物质 TC 和 CC 检出率分别为 66.67% 和 66.67%,平均质量分数分别为 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$,根据美国土壤中氯丹初级修复目标(张瑜等,2008),氯丹的质量分数分别 270 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (居住区)和 960 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (工业区),该流域土壤氯丹残留量并不高,说明历史上该地区氯丹的使用范围和使用量不是很大。 α -硫丹和 β -硫丹检出率均为 33.33%,平均质量分数较低(分别为 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$),历史上用量也不大。

3.4 九龙江流域农田土壤有机氯农药主成分

环境中的 $\text{wp}'p\text{-DDT}/\text{w}(p'p\text{-DDD} + p'p\text{-DDE})$ 比值常被用来揭示 DDTs 的残留痕迹,如果其比值 <1 ,表明该地区有 DDTs 的使用历史(Eqani, 2003; Yang, 2005)。本研究中,其比值都 <1 ,表明该区域 DDTs 残留仍受历史使用的影响。一般而言, $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 比值一般在 4~7,超出这个范围说明环境变化对其影响较大;有研究认为, $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 的比值接近于 1,则意味着有新的 $\gamma\text{-HCH}$ 输入(Yang et al, 2005)。本研究中(表 3), $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 比值较小,说明环境变化因素对 HCH 影响较大。工业 HCH 和林丹是两种使用最广泛的 HCH 产品,前者已被禁用,而后者目前仍被用作杀虫剂。这 2 种农药的组成有很大差异,工业 HCH 中 $\gamma\text{-HCH}$ 含量为 8%~15%,而林丹中 $\gamma\text{-HCH}$ 的含量在 99% 以上,因此 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 的比值还能用于判断土壤中 HCH 的来源。本次研究显示,果园 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 比值较高,其可能源于林丹;另外, $\beta\text{-HCH}$ 在 HCH 的 4 种异构体含量中占比最大,说明经过长期的降解作用,结构对称、性质稳定的 $\beta\text{-HCH}$ 含量逐渐增加。相关分析表明,TOC 与 HCHs、HCB、OCPs 呈极显著正相关($P < 0.01$),与 $\alpha\text{-End}$ 和 $\beta\text{-End}$ 呈显著正相关($P < 0.05$),与 DDTs 相关性不显著($P > 0.05$)。由此可以推断九龙江流域农田土壤 HCHs、HCB 含量在很大程度上受 TOC 影响。

参考文献

安琼,董元华,王辉,等,2004. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. 土壤学报,41(3): 414-419.

安琼,董元华,王辉,等,2005. 南京地区土壤中有氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报,25(4): 470-474.

龚钟明,曹军,朱雪梅,等,2002. 天津市郊污灌区农田土

壤中的有机氯农药残留[J]. 农业环境保护,21(5): 459-461.

蒋煜峰,王学彤,孙阳昭,等,2010. 上海市城区土壤中有氯农药残留研究[J]. 环境科学,31(2): 409-414.

李炳华,任仲宇,陈鸿汉,等,2007. 太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探[J]. 农业环境科学学报,26(5): 1714-1718.

史双昕,周丽,邵丁丁,等,2007. 北京地区土壤中有氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究,20(1): 24-29.

孙可,刘希涛,高博,等,2009. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有氯农药残留的研究[J]. 环境科学学报,29(5): 1086-1093.

游远航,祁士华,叶琴,等,2005. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J]. 资源环境与工程,19(2): 115-119.

袁旭音,王禹,陈骏,等,2003. 太湖沉积物中有氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境科学,24(1): 121-125.

张红艳,高如泰,江树人,等,2006. 北京市农田土壤中有氯农药残留的空间分析[J]. 中国农业科学,39(7): 1403-1410.

张瑜,吴以中,宗良纲,等,2008. POPs 污染场地土壤健康风险评价[J]. 环境科学与技术,31(7): 135-140.

赵玲,马永军,2001. 有机氯农药残留对土壤环境的影响[J]. 土壤,33(6): 309-311.

赵中华,张路,于鑫,等,2008. 太湖表层沉积物中有氯农药残留及遗传毒性初步研究[J]. 湖泊科学,20(5): 579-584.

Ali U, Syed J H, Malik R N, et al. 2014. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review[J]. Science of the Total Environment, 476: 705-717.

Barakat A O, Khairy M, Aukaily I, 2013. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt[J]. Chemosphere, 90: 2467-2476.

Cromartie E, Reichel W L, Locke L N, et al. 1975. Residues of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls and autopsy data for bald eagles[J]. Pesticides Monitoring Journal, 9(1): 11-14.

Kutz F W, Wood P H, Bottimore D P, 1991. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue[M]//Reviews of environmental contamination and toxicology. Springer New York.

Yang Y Y, Toor G S, Williams C F, 2015. Pharmaceuticals and organochlorine pesticides in sediments of an urban river in Florida, USA[J]. Journal of Soils and Sediments, 15: 993-1004.

Characteristics of Organochlorine Pesticide Residues in Farmland Soils
of the Jiulong River Watershed

LIANG Yu-lan

(Minxi Vocational and Technical College, Longyan 364021, P.R.China)

Abstract: Organochlorine pesticide (OCP) residues in soils are primary among environmental pollutants and are receiving increasing national and international attention because of the threat they pose to environmental and human health. In this study, we analyzed the distribution and characteristics of OCP residues in the soil of farmland in the Jiulong River watershed, focusing on their level, composition and vertical distribution. The study was based on soil monitoring of OCPs from 2014 to 2016 at 20 sampling sites representing different soil types and land use. Soil samples were collected at different depths (0–10, 10–20, 20–30 cm), and extracted using accelerated solvent extraction (ASE) and determined by gas chromatography. Hexachlorocyclohexanes (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and hexachlorobenzene (HCB) made up 99.40% of the total OCP residues, with HCHs accounting for 56.01%. Chlordane (TC+CC), (TN+CN) and endosulfan (α -End+ β -End) residues were low and pose little threat to the farmland soil in the Jiulong River watershed. The OCP levels were concentrated in the surface layer (0–10 cm) and decreased dramatically with soil depth, displaying obvious surface accumulation. The OCP level in the same layer of soil in order of land use was paddy>orchard>vegetable. The average level of DDT isomers was in the order o,p'-DDT>p,p'-DDT>p,p'-DDD and dominated by o,p'-DDT. The average level of HCH residuals was in the order β -HCH> α -HCH> γ -HCH> δ -HCH and the levels of β -HCH and α -HCH are potentially harmful. Principle component analysis revealed that α -HCH, β -HCH, γ -HCH and δ -HCH had highest loading in the first principal component, DDTs the highest loading in the second principal component and TC and CC, α -End and β -End, TN and CN the highest loading in the third principal component. Pearson correlation analysis shows that TOC had an important effect on the level and distribution of OCPs in the soil of farmland in the Jiulong River watershed and the correlation of OCPs, HCHs and HCB with TOC was highly significant ($P<0.01$). HCHs had a similar distribution and input source with HCB and DDTs, while HCB, DDTs and TN+CN were important determinants of OCP content and distribution.

Key words: Jiulong River watershed; organochlorine pesticides (OCPs); agricultural soils; OCP residue