

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

赵炳梓 张佳宝[†] 周凌云 朱安宁 夏敏 卢信

(封丘农业生态国家实验站, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要 定量分析了黄淮海平原典型农业区七个县的 129 个表层土壤样品中的六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)含量以及它们的异构体组成, 以全面了解该区域农业土壤中有机氯的当前含量水平和评估其潜在的环境毒害能力。结果表明, 所有样品均能检测出不同含量水平的 HCHs ($HCHs = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH} + \delta\text{-HCH}$), 平均为 $4.01 \pm 2.21 \mu\text{g kg}^{-1}$; DDXs ($DDXs = 4, 4'\text{-DDE} + 4, 4'\text{-DDD} + 2, 4'\text{-DDT} + 4, 4'\text{-DDT}$) 的检出率为 93%, 平均含量为 $11.16 \pm 17.29 \mu\text{g kg}^{-1}$; 所有样品的 HCHs 均远低于国家规定的土壤环境质量一级标准 ($50 \mu\text{g kg}^{-1}$), 但有 3.1% 的样品的 DDXs 值超过该级标准。与国内的天津、欧洲、美国等农业土壤相比较, 黄淮海平原农业土壤的有机氯农药污染现象总体来说并不严重。HCH 的 4 种异构体中, $\beta\text{-HCH}$ 含量最高, 平均浓度为 $2.48 \pm 1.88 \mu\text{g kg}^{-1}$; 而 4, 4'-DDE 是 4 种 DDT 异构体中含量最高的, 平均浓度为 $6.91 \pm 13.67 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。各化合物与土壤有机质之间几乎没有相关性。

关键词 六六六; 滴滴涕; 土表残留量; 异构体

中图分类号 X820.1 **文献标识码** A

有机氯农药是一种高残留、生物富集性很强的农药, 它可以通过食物链传递污染整个生态环境, 进而危害人类身体健康^[1]。自从 1972 年在美国、1980 年在亚洲的韩国和欧洲的德国等一些国家、1983 年在中国开始禁用六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)等持久性有机物以来, 有关它们在土壤中的残留问题研究在过去相当长的一段时间内一直是各国农业环境和土壤科学家们的关注对象^[2-6]。即使在禁用比我国还早的美国、德国、韩国等发达国家, 最近仍然有报道他们的土壤中含有不同水平的有机氯农药^[3,4,7]。鉴于各国科学家对持久性有机污染物的担忧, 2001 年 5 月在瑞典斯德哥尔摩召开了“Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants”, 会上提出的“POPs 条约”着重强调控制全球有毒化学物质的必要性。

我国的禁用时间比美国整整晚 10 多年, 但在禁用的 1983 年, 我国依然还有 HCH 和 DDT 的库存量约 50 万 t, 估计全部使用完毕这些库存量尚需数年, 当

这些库存农药用完时, 全国历年使用有机氯农药的总负荷量平均已达 50 kg hm^{-2} ^[1]。经过 20 多年的官方禁用后, 这些农药在土壤中的残留情况如何? 对生态环境及人类健康是否存在潜在的危害? 这些问题依然是广大科学家所关注的问题。最近在太湖、杭州湾、上海的调查发现, DDT 是鱼和鸟类的主要污染源^[8]; Kunisue 等亦报道, HCH、DDT、HCB 在大连、沈阳人类母乳中的含量相当高, 是该地人类母乳的主要污染源, 表明在我国的有些地区依然存在含量较高的有机氯农药^[9]。

黄淮海平原是指黄河、淮河和海河下游的冲积平原, 总面积约 35 万 km^2 , 该平原光热资源丰富, 是粮食作物, 尤其是玉米、小麦的集中产地。从 20 世纪 60 年代中期开始, 该地的粮食产量进入一个稳定增长期, 这可能与农药、化肥的大量使用有关。然而有关该地区持久性有机物的残留问题的研究还不是很多, 因此本研究的主要目的为: 1) 测定黄淮海地区

* 国家重点基础研究发展规划项目(G1999011803, 2002CB410808)、国家重点基础研究计划(973)前期研究专项(2003CCB001)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP02027)共同资助

[†] 通讯作者, E-mail: jbzhang@issas.ac.cn; Tel: 025-86881228; Fax: 025-86881000

作者简介: 赵炳梓(1967~), 女, 副研究员, 主要研究方向为土壤水分与作物生长、溶质迁移。E-mail: bzha@issas.ac.cn

收稿日期: 2004-10-08; 收到修改稿日期: 2005-03-18

典型农业土壤中 HCH、DDT 的当前含量水平;2) 评估其潜在的环境毒害能力。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

所有表层样品于 2003 年 10 至 11 月份间采集,范

围涉及黄淮海平原的七个县,共采集表层土样 129 个(括号内为每个县采集的样品数),即冀县(20)、平原(16)、禹城(18)、长垣(17)、延津(9)、封丘(34)、原阳(15),新鲜样品 4℃ 冰箱保存待测。样品采集点位置见图 1。

土壤 pH 值范围为 7.88 ~ 9.53,有机质含量范围为 6.04 ~ 21.63 g kg⁻¹,为黄淮海地区典型土壤 pH 值和有机质含量范围。

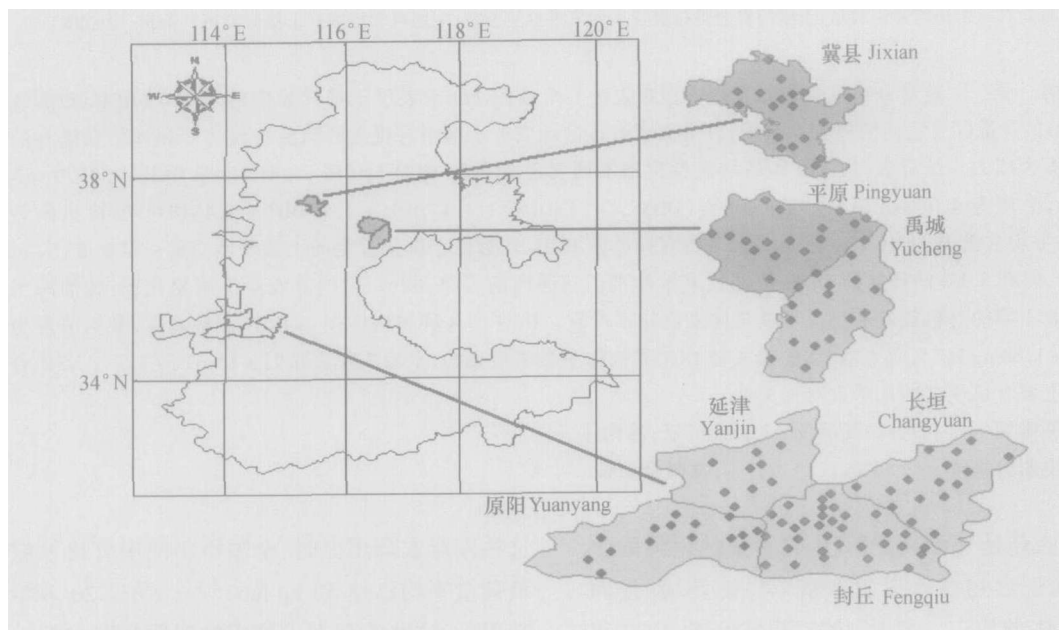


图 1 样品采集点位置图

Fig. 1 Map of the Huang-Huai-Hai Plain showing the position of 7 counties and sampling locations

1.2 试剂准备

所用的有机溶剂正己烷、二氯甲烷、丙酮、石油醚均为分析纯,并经全玻系统二次蒸馏后备用;无水硫酸钠:分析纯,450℃ 时马弗炉中焙烧 6 h,干燥器贮藏备用;处理硅胶:层析用硅胶(100 ~ 200 目)在 160℃ 烘箱活化 12 h,待冷却至室温时再加入其重量的 3% 的超纯水降活性,平衡后干燥器贮藏备用;酸化硅胶:层析用硅胶(100 ~ 200 目)中按重量比加 20% 的浓硫酸,充分混合,贮藏备用。

有机氯农药六六六(HCH)、滴滴涕(DDT)混合标准溶液(包括异构体 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、4,4'-DDE、4,4'-DDD、2,4'-DDT、4,4'-DDT):购自中国国家物质研究中心。正己烷逐级稀释备用。

1.3 样品提取和分析

称取 10.0 g 新鲜土样倒 50 ml 离心瓶中,加入 30 ml 石油醚-丙酮混合提取剂(石油醚:丙酮 = 1:1,体积比),旋涡混合仪混匀,超声提取 20 min,转速 1 200 r min⁻¹ 时离心 6 min,上清液过滤到 100 ml 旋

转蒸发瓶;连续二次加 20 ml 石油醚-丙酮混合提取剂,重复上述步骤。所有过滤液收集在一起,旋转蒸发至 1 ml 左右。加少量二氯甲烷-正己烷混合液溶解(二氯甲烷:正己烷 = 1:3,体积比)后,过准备好的硅胶柱(处理硅胶 + 无水硫酸钠 + 酸化硅胶)净化。净化后的有机相中残酸用蒸馏水洗涤,然后旋转蒸发至干,加 10 ml 正己烷溶解,旋转浓缩至 1 ~ 2 ml,用无水硫酸钠过滤脱水,定容至 5 ml,待测定。

用 HP4890D 型气相色谱仪测定,配备⁶³Ni 电子捕获检测器、HP-5 毛细管柱(柱长 30 m、膜厚 0.25 μ m、内径 0.25 mm)。载气为高纯 N₂,柱流量 3.1 ml min⁻¹,不分流进样,进样量为 1.0 μ l,进样 0.75 min 后吹扫。色谱柱升温程序为 70℃ 停留 2 min,然后以 30 $^{\circ}$ C min⁻¹ 的升温速率升至 210 $^{\circ}$ C 停留 0 min,最后以 5 $^{\circ}$ C min⁻¹ 的升温速率升至 250 $^{\circ}$ C 停留 5 min。进样口温度 230 $^{\circ}$ C。检测器温度 280 $^{\circ}$ C。对所测化合物采用农药标准样品的保留时间进行定性;外标法峰面积进行定量,定量方法采用校正曲线

I. 表层残留量及其异构体组成

法,校正点的浓度范围为 $0.5 \sim 100 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。

本方法对 4 种 HCH 异构体和 4 种 DDT 异构体的回收率(单位%, 5 次重复, 括号内为其标准差)分别为: α -HCH 81 (19)、 β -HCH 117 (29)、 γ -HCH 90 (22)、 δ -HCH 129 (31)、4,4'-DDE 93 (9)、4,4'-DDD 114 (18)、2,4'-DDT 124 (28)、4,4'-DDT 102 (19); 方法的检出限根据信噪比等于 2 时计算而来, 它们分别为 α -HCH 0.05 、 β -HCH 0.04 、 γ -HCH 0.03 、 δ -HCH 0.015 、4,4'-DDE 0.4 、4,4'-DDD 0.2 、2,4'-DDT 0.2 、4,4'-DDT $0.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)在土壤中的总残留量

所检测的 129 个样品中, 所有样品均能检测到不同含量水平的 HCHs ($\text{HCHs} = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH} + \delta\text{-HCH}$), 它们的平均值 (\pm 标准差) 为 $4.01 (\pm 2.21) \mu\text{g kg}^{-1}$, 其中最大值、最小值分别为

$13.94, 0.53 \mu\text{g kg}^{-1}$, 变异系数 (CV) 为 0.55, 为中等变异性水平。频数分布分析表明, 大部分土壤样品的 HCHs 浓度在 $1 \sim 5 \mu\text{g kg}^{-1}$ 之间, 占所检测总样品数的 64.3%, 其次为 $5 \sim 7 \mu\text{g kg}^{-1}$ (22.5%), 而浓度小于 $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ 和大于 $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ 的样品数只占总样品数的 13.2% (图 2)。由此发现, 所有被测样品的 HCHs 浓度均远远低于 $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ 的六六六土壤环境质量一级标准 (GB 15618-1995)。

DDT 在本次调查的土壤中的检出率为 93%, DDXs ($\text{DDXs} = 4,4'\text{-DDE} + 4,4'\text{-DDD} + 2,4'\text{-DDT} + 4,4'\text{-DDT}$) 的平均值 (\pm 标准差) 为 $11.16 (\pm 17.29) \mu\text{g kg}^{-1}$, 其中最大值、最小值分别为 $126.37 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、未检出, 变异系数 (CV) 为 1.55, 为强变异性水平。频数分布分析表明, 超过 50% 的土壤样品的 DDXs 浓度小于 $5 \mu\text{g kg}^{-1}$, 其次为浓度范围在 $5 \sim 15 \mu\text{g kg}^{-1}$ 之间的样品数占总样品数的 26.4%, 尤其值得关注的是有 3.1% 的样品其 DDXs 浓度超过 $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ (图 2), 即超过国家规定的滴滴涕土壤环境质量一级标准 (GB 15618-1995)。

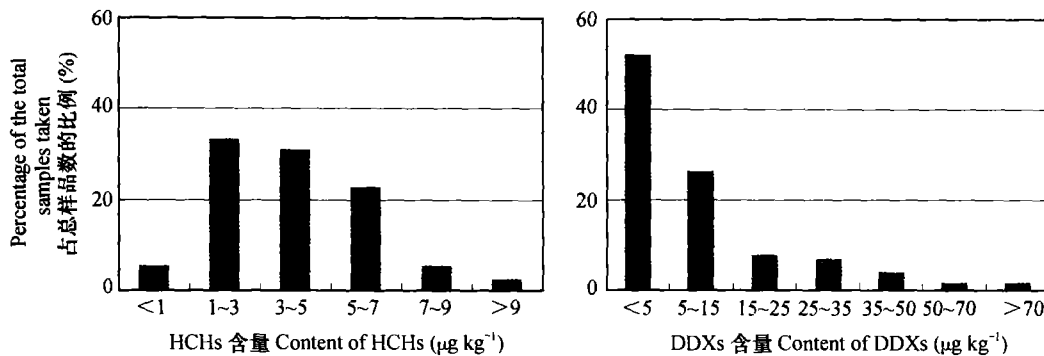


图 2 农药残留量的频数分布

Fig. 2 Frequency distribution of pesticide residues for HCHs and DDXs

通过与国内外其他地区的测定值相比较 (表 1), 我们发现研究区域的 HCHs 含量只有天津市郊的 1/11, 东欧的罗马尼亚乡村土壤的 1/7, 约为欧洲的德国农业土壤的 1/2; 但本研究结果略高于中国东部的太湖地区、上海、杭州湾两岸 (包括海宁和绍兴), 也略高于亚洲的韩国。天津市郊也同样隶属于黄淮海平原, 但其较高的 HCHs 含量可能与历史上天津地区曾经存在大量大型农药厂而造成的点源污染有关。这些结果给我们的初步印象是: 尽管太湖地区所属的江苏省是全国 HCHs 施用量最高的省份^[8], 但太湖地区、上海、杭州湾等水稻土的 HCHs 含量普遍较低, 这是否意味着 HCH 在水稻土上的分解

损失量或淋失量大于像黄淮海平原这样的旱地土壤? 是否与南方地区较高的温度可能有利于促进有机化合物的挥发和微生物的降解有关? 在此不再深入讨论。

与 20 年前比较, 各县 (市) 土壤中 HCHs 残留量明显下降, 如封丘、延津、原阳 1984 年的数据分别为 $102 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $154 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $334 \mu\text{g kg}^{-1}$, 到本研究的 2003 年它们分别为 $3.05 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $4.06 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $4.15 \mu\text{g kg}^{-1}$, 2003 年测定值分别为 1984 年的 3.0%、2.6%、1.2%。降幅与天津宝坻县极为相似^[5]。这表明 HCH 的施用量在 1983 年禁用后显著降低, 同时也表明 HCH 在中国农业上的禁止令是有效的。

综观国内外其他地区的 DDXs 含量,本次所测定的黄淮海平原的七个县的含量也不算高,它约为天津市郊和美国的 1/5,德国的 1/6,上海、海宁的 1/7,罗马尼亚乡村土壤的 1/20,但高于太湖、绍兴等地的测定值(表 1)。尽管本次测定的 DDXs 含量普遍符合我国土壤环境质量一级标准($50 \mu\text{g kg}^{-1}$),但个别地点超过或远远超过的情况应该值得我们关注。与 HCHs 相似,潮土区土壤中 DDXs 的含量在过去的 20 年间有了显著降低,同样以封丘、原阳、延津为例,土壤中 DDXs 含量均值分别从 1984 年的 $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $66 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $445 \mu\text{g kg}^{-1}$ 降低到 2003 年的 $11.11 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $11.22 \mu\text{g kg}^{-1}$ 、 $2.40 \mu\text{g kg}^{-1}$,2003 年测定值分别为 1984 年的 27.8%、17%、0.5%。该资料似乎表明 DDT 的降解速率低于 HCH,这可能与它们本身的理化性质不同有关。化合物在土壤中分解的快慢一方面取决于诸多环境因素,如管理方式、有机质含量、土壤氧化-还原状况、pH、温度;另一方面在环境因素相似的情况下,化合物本身的理化性质,如溶解度、蒸汽压、Henry 常数等往往也起着重要的作用。吸附性较强的化合物往往不容易降解成低毒性物质,滞留性和亲脂性化合物往往富集在有机质含量较高的土壤上^[4]。DDT 分子量较高、体积较大、溶解度低,因而在土壤中移动不明显;其次,DDT 的 K_{ow} 值亦较 HCH 大,易被土壤有机质和土壤胶体吸附;再次,由于农作物对农药的选择性吸收特性,HCH 更容易为农作物所吸收而带离土壤。这些可能是造成表层土壤中 DDT 的残留量要高、分解速率低的原因所在。

2.2 六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的各异构体组成

在 HCH 的 4 种异构体中, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH 的检出率分别为 89.9%、92.2%、

31.0%、80.6%。它们在所检测的七个县之间的变化趋势基本一致,即 β -HCH 的含量最高(图 3),平均值(\pm 标准差)为 $2.48(\pm 1.88) \mu\text{g kg}^{-1}$,范围为 $1.67 \mu\text{g kg}^{-1}$ (封丘)~ $3.63 \mu\text{g kg}^{-1}$ (平原);平均占 HCHs 的 62%,范围为 54%(冀州、封丘)~70%(平原),然后含量大小依次为 δ -HCH > α -HCH > γ -HCH(表 1)。在天津、太湖地区、上海、浙江海宁等地的调查也发现相似规律(表 1),它们的 β -HCH 分别占 HCHs 的 52%、59%、63%、83%。

各异构体之间的理化性质不同可能是影响它们在土壤中残留量不同的主要原因,比如 β -HCH 的 $\log K_{oc}$ 值最大,为 3.4, γ -HCH 的最低,为 3.0; β -HCH 的水汽压($4.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)和溶解度($3.2 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$)最小, α -HCH(水汽压 $5.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,溶解度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$)、 γ -HCH(水汽压 $2.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,溶解度 $6.2 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$)、 δ -HCH(水汽压 $2.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,溶解度 $9.0 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$)均比较大;其次,在相对比较碱性的环境中,HCH 的脱氯作用增加, γ -HCH 最易被土壤微生物所降解,并通过光化学反应转化生成 α -HCH^[13];再次,工业产品中各组分含量一般为 α -HCH 65%~70%, β -HCH 7%~10%, γ -HCH 14%~15%,剩下的为 δ -HCH 及其他^[1],大量的 α -HCH 可以转化为 β -HCH。这些可能均是造成土壤中 β -HCH 残留量高的原因所在。

尽管有报道在中国可能有些地方直至现在还依然在施用林丹(γ -HCH),1991 年至 2000 年间的施用量达 3 200 t,并主要集中在中国北方地区^[14]。但在所研究的样品中, γ -HCH 的检出率只有 31%,并且在所有检出的数值中,其平均值也只有 $0.99 \mu\text{g kg}^{-1}$,表明在黄淮海地区土壤中有新加入林丹的可能性不大。

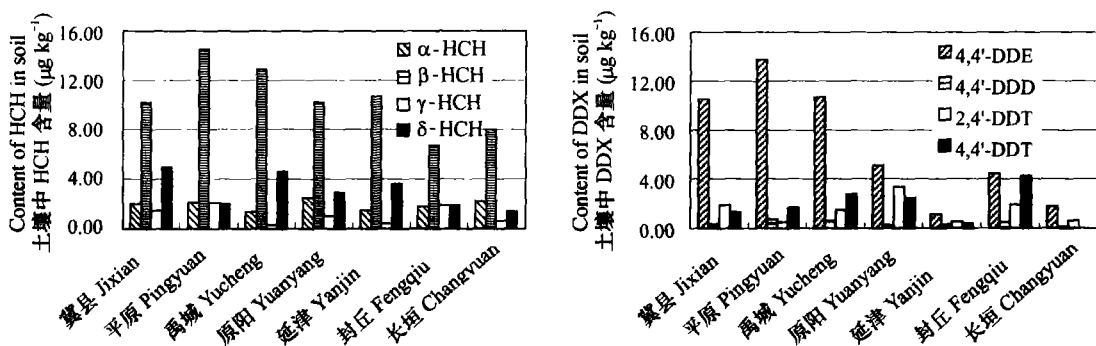


图 3 黄淮海平原典型农业土壤中 HCH 和 DDT 的各异构体平均含量

Fig. 3 Mean contents of HCH and DDT isomers in typical agricultural soils in the Huang-Huai-Hai Plain

I. 表层残留量及其异构体组成

表 1 黄淮海平原农业土壤有机氯含量与国内外其他地区农业土壤测定值比较¹⁾

Table 1 Content of organochlorine pesticides in agricultural soils in the Huang-Huai-Hai Plain and in other locations of China and other countries

国家/地区 State/Region	样品数 ²⁾ Total soil samples	HCH					DDT					参考文献 Reference		
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCHs	4,4'-DDE	4,4'-DDD	2,4'-DDT	2,4'-DDE	2,4'-DDD		DDXs	
黄淮海平原 Huang-Huai-Hai Plain	129	0.48 ± 0.27	2.48 ± 1.88	0.31 ± 0.59	0.73 ± 0.92	4.01 ± 2.21	6.91 ± 13.67	0.44 ± 1.17	1.57 ± 4.18	2.24 ± 4.46	- ³⁾	-	11.16 ± 17.29	本研究 Present study
天津市郊 Suburb of Tianjin	188	7.0 ± 23.8	24.0 ± 91.8	5.5 ± 20.6	9.3 ± 43.2	45.8 ± 141.3	18.8 ± 46.8	3.4 ± 6.9	0.9 ± 2.3	27.5 ± 88.8	4.3 ± 8.2	1.3 ± 2.7	56.0 ± 133.5	[5,10]
太湖地区 Taihu Lake Region	13	-	-	-	-	0.59 ± 1.03	-	-	-	-	-	-	0.98 ± 1.70	[11]
太湖附近 Vicinity of Taihu Lake	4	0.18 ± 0.13	0.40 ± 0.21	0.10 ± 0.08	-	0.68 ± 0.40	3.1 ± 2.8	0.37 ± 0.27	-	4.4 ± 4.3	-	-	7.8 ± 6.7	[8]
上海 Shanghai	2	0.70 ± 0.23	1.5 ± 0.41	0.20 ± 0.07	-	2.4 ± 0.72	52 ± 15	15 ± 5.3	-	16 ± 10	-	-	84 ± 31	[8]
浙江海宁 Haining, Zhejiang	2	0.08 ± 0.06	0.59 ± 0.46	0.04 ± 0.01	-	0.71 ± 0.53	31 ± 23	12 ± 5.0	-	40 ± 56	-	-	83 ± 83	[8]
浙江绍兴 Shaoxing, Zhejiang	2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	-	< 0.03	0.45 ± 0.35	0.06 ± 0.01	-	0.20 ± 0.03	-	-	0.70 ± 0.39	[8]
韩国 South Korea	10	-	0.17 ± 0.27	0.24 ± 0.31	1.07 ± 0.93	-	0.03 ± 0.11	0.05 ± 0.15	-	-	-	-	-	[3]
罗马尼亚乡村 Rural in Romania	7	-	-	-	-	28.4 ± 33.7	-	-	-	-	-	-	226.9 ± 157.2	[12]
德国中部 Central Germany	11	-	-	-	-	7.52 ± 2.51	-	-	-	-	-	-	72.01 ± 49.61	[4]
美国阿拉巴马州 Alabama, USA	36	0.10 ± 0.12	-	0.13 ± 0.11	-	-	22.7 ± 21.4	2.40 ± 2.41	4.00 ± 5.86	24.6 ± 30.5	-	-	53.7	[7]

1) 平均值 ± 标准差 Mean ± SD; 2) 分析样品总数 Total soil samples analyzed; 3) 文献未提供信息 Not available in the literature

在检测的 4 种 DDT 异构体中,其 4 种衍生物 4,4'-DDE、4,4'-DDD、2,4'-DDT、4,4'-DDT 的检出率分别为 92.3%、36.4%、52.7%、40.3%,4,4'-DDE 的检出率最高。它们在所检测的七个县之间的变化趋势基本一致,即 4,4'-DDE 的含量最高(图 3),所有样品平均值(\pm 标准差)为 $6.91(\pm 13.67) \mu\text{g kg}^{-1}$,占 DDXs 的 62%,延津县的平均含量最低($1.10 \mu\text{g kg}^{-1}$),而平原县最高($13.75 \mu\text{g kg}^{-1}$),当然,其值与天津、上海、浙江海宁、美国 Alabama 相比还是比较低的,只有上述地区的 1/8 至 1/3(表 1);然后含量大小依次为 $4,4'-\text{DDT} > 2,4'-\text{DDT} > 4,4'-\text{DDD}$ (表 1),但不同县的后三者含量顺序略有不同。在上海、绍兴发现相似规律,但在天津、太湖地区、美国的调查结果则为 $4,4'-\text{DDT}$ 的含量最高(表 1)。这可能与各地的施用历史及其后的异构化速率不同有关。

4,4'-DDT 脱氯后的主要产物为 4,4'-DDE 和 4,4'-DDD。一般为 DDT 到 DDE 再到 DDD,也有可能从 DDT 直接转化产生 DDD。在好氧条件下产生 DDE,在厌氧条件下通过土壤中的微生物降解转化产生 DDD。本研究测定所得的较高的 4,4'-DDE 含量与黄淮海平原典型农业区土壤大多时候处于好氧条件相一致;另外,4,4'-DDE 比其母体 4,4'-DDT 以及另一类代谢化合物 4,4'-DDD 都更难以分解。

DDT/DDE 可用来监测环境中是否存在新加入的 DDT,因为 DDT 量随着时间逐渐降低,而其主要代谢产物为 DDE。一般来说,DDT/DDE 比值越小,表明 DDT 在土壤中的年代越久远;当其比值大于 1 时,表明是新加入的 DDT^[7]。在我们所测定的 129 个样品中,超过 81% 的样品中 DDT/DDE 比值远小于 1,而其比值大于 1 的样品中只有一个样品的 DDXs 值超过 $50 \mu\text{g kg}^{-1}$,表明在所检测的七个县中新加入 DDT 的可能性不是很大,个别地点的 DDXs 值较高、DDT/DDE 比值又大于 1 的需要引起我们的警觉,探明其污染来源。

综上所述,本次研究的黄淮海平原七个县的 HCH、DDT 及它们的异构体的含量均很低,基本上符合我国一级土壤质量标准,这是否意味着我们可以对该地区的土壤质量(就有机氯污染而言)可以高枕无忧了呢?同样以 Nakata 等在太湖地区土壤的研究结果为例^[8],他们在太湖地区土壤中所获得的 HCHs 和 DDXs 含量均远低于本研究结果(表 1),但他们同时测定的水生鱼、虾和陆地鸟类体内的 HCHs 含量可高达土壤中含量的 21 ~ 368 倍,其中 β -HCH

为土壤中含量的 24 ~ 575 倍;DDXs 含量为土壤中含量的 4 ~ 654 倍,其中 4,4'-DDE 含量为土壤中的 94 ~ 1 580 倍。可见 HCH 和 DDT 在食物链的富集作用不容忽视。在 HCH 的 4 种异构体中,只有 γ -HCH 具有杀虫效果,而其他三种异构体,既无杀虫效果,又对环境的危害性较 γ -HCH 更大。本研究在黄淮海平原所获得的 HCH 和 DDT 含量水平及它们中相对含量比例比较高的异构体(β -HCH、4,4'-DDE)是否存在长期的环境毒害还有待进一步研究。

2.3 六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)与土壤有机质含量之间的关系

在平衡的土-气系统中,土壤中灰水性化学物质的含量应该与土壤有机质含量成一定比例^[15]。但本研究并没有发现相似的规律,土壤有机质含量与相应点的 HCHs 含量的相关系数不显著($R^2 = 0.0026$)(图 4),与 HCH 其他异构体之间的相关系数 R^2 也只有 $0.00002 \sim 0.0278$;土壤有机质含量与相应点的 DDXs 含量的相关系数更低($R^2 = 0.0015$)(图 4),与 DDT 其他异构体之间的相关系数 R^2 范围为 $0.0004 \sim 0.0051$ 。有人认为这是由于有机化合物在土-气之间没有达到平衡状态所致,土壤中的大多数化合物还处于过饱和状态而引起化合物向大气净挥发所致^[7]。这样的解释显然不能适用于本文的研究结果,因为研究区域的 HCHs 和 DDXs 以及它们的各异构体的含量已经比较低,同时表明农药的不同残留量可能主要取决于农药的施用历史及其后的损失速率。

3 小 结

在有机氯禁用后的 20 年间,黄淮海平原典型农业土壤表层的 HCHs 和 DDXs 含量急剧下降,当前含量分别只有 20 年前的 2% 和 15% 左右。所有样品的 HCHs 含量均远低于 $50 \mu\text{g kg}^{-1}$,即我国一级土壤质量标准上限,但依然有 3.1% 的土壤样品的 DDXs 含量高于该上限。 β -HCH 和 4,4'-DDE 分别是 HCH 和 DDT 各异构体中含量最高的。鉴于前人已经有研究表明 HCH 和 DDT 在食物链中的巨大富集能力,黄淮海平原当前的 HCH 和 DDT 含量水平及它们中相对含量比例比较高的异构体(β -HCH、4,4'-DDE)是否存在长期的对野生动物和人类的毒害风险还有待进一步研究。

I. 表层残留量及其异构体组成

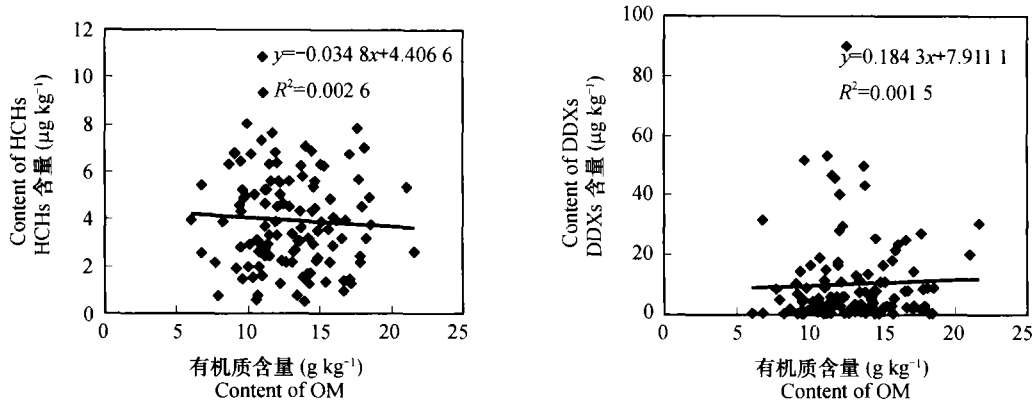


图 4 黄淮海平原典型农业土壤中 HCH 和 DDT 总量与土壤有机质之间的相关性

Fig. 4 Correlation between HCHs (and DDXs) and contents of organic matter in typical agricultural soils in the Huang-Huai-Hai Plain

参考文献

- [1] 蔡道基主编. 农药环境毒理学研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 3 ~ 18. Cai D J. ed. Toxicology of Pesticides to Environment (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1999. 3 ~ 18
- [2] US Environmental Protection Agency. Public Notices 71 ~ 1, 71 ~ 2, and 71 ~ 5, June 14. USEPA, Washington, DC, 1972
- [3] Kim L, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. *Chemosphere*, 2001, 43: 137 ~ 140
- [4] Manz M, Wenzel K-D, Dietze U, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Sci. Total Environ.*, 2001, 277: 187 ~ 198
- [5] 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. *中国环境科学*, 2003, 23: 311 ~ 314. Gong Z M, Cao J, Li B G, *et al.* Residues and distribution characters of HCH in soils of Tianjin area (In Chinese). *China Environ. Sci.*, 2003, 23: 311 ~ 314
- [6] 董元华, 张桃林. 基于农产品质量安全的土壤资源管理与可持续利用. *土壤*, 2003, 35(3): 182 ~ 186. Dong Y H, Zhang T L. Sustainable management of soil resources for food safety (In Chinese). *Soils*, 2003, 35(3): 182 ~ 186
- [7] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, *et al.* Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environ. Pollut.*, 1999, 106: 323 ~ 332
- [8] Nakata H, Hirakawa Y, Kawazoe M, *et al.* Concentrations and com-
- positions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China. *Environ. Pollut.*, 2005, 133: 415 ~ 429
- [9] Kunisue T, Someya M, Kayama F, *et al.* Persistent organochlorines in human breast milk collected from primiparae in Dalian and Shenyang, China. *Environ. Pollut.*, 2004, 131: 381 ~ 392
- [10] Gong Z M, Tao S, Xu F L, *et al.* Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China. *Chemosphere*, 2004, 54: 1 247 ~ 1 253
- [11] Feng K, Yu BY, Ge D M, *et al.* Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region. *Chemosphere*, 2003, 50: 683 ~ 687
- [12] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania. *Sci. Total Environ.*, 2001, 280: 143 ~ 152
- [13] Wenzel K-D, Manz M, Hubert A, *et al.* Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. *Sci. Total Environ.*, 2002, 286: 143 ~ 154
- [14] Li Y F, Cai J, Shan J, *et al.* Gridded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 41: 261 ~ 266
- [15] Borisover M D, Graber E R. Specific interactions of organic compounds with soil organic carbon. *Chemosphere*, 1997, 34: 1 761 ~ 1 776

RESIDUES OF HCH AND DDT IN TYPICAL AGRICULTURAL SOILS OF HUANG-HUAI-HAI PLAIN, CHINA

I. RESIDUES IN SURFACE SOILS AND THEIR ISOMERIC COMPOSITION

Zhao Bingzi Zhang Jiabao[†] Zhou Lingyun Zhu Anning Xia Min Lu Xin

(State Experimental Station for Agro-Ecology, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Contents of HCH and DDT were measured and their isomeric compositions were investigated in 129 soil samples of typical agricultural surface soils gathered from 7 counties in the Huang-Huai-Hai Plain, China, to understand the present status of residues of the organochlorine pesticides commonly used in the past and to assess their potential toxicology to the environment. HCHs (HCHs = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH) was detected in all the samples analyzed, with an average content (\pm SD) of 4.01 (\pm 2.21) $\mu\text{g kg}^{-1}$, while DDXs (DDXs = 4, 4'-DDE + 4, 4'-DDD + 2, 4'-DDT + 4, 4'-DDT) was found in 93% of the samples, with an average content (\pm SD) of 11.16 (\pm 17.29) $\mu\text{g kg}^{-1}$. The former was found far less than 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in these samples, while the latter exceeding 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in 3.1% of the samples, an upper limit of the norms for HCH and DDT set by the state for quality of the first-class soil. Generally, agricultural soils from the Huang-Huai-Hai Plain were less contaminated with organochlorine pesticides than the samples from Tianjin, Europe, and USA. The highest contents of β -HCH (with mean \pm SD value of 2.48 \pm 1.88 $\mu\text{g kg}^{-1}$) among 4 HCH isomers and of 4, 4'-DDE (with mean \pm SD value of 6.91 \pm 13.67 $\mu\text{g kg}^{-1}$) among 4 DDT isomers were observed. Pesticide residues were not proportional to soil organic matter.

Key words HCH; DDT; Residues in surface soils; Isomeric composition.