

# 珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征<sup>\*</sup>

李 军<sup>1</sup> 张 干<sup>1†</sup> 祁士华<sup>2</sup> 解启来<sup>3</sup>

(1 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广州 510640)

(2 中国地质大学环境学院,武汉 430074)

(3 华南农业大学资源环境学院,广州 510640)

**摘 要** 对珠江三角洲三种主要类型的土壤(水稻土、菜园土和非耕作土),共计 74 个样品进行了顺式氯丹(CC)和反式氯丹(TC)的 GC-MS 的定量分析。结果显示:珠江三角洲土壤中氯丹的检出率较高,CC 和 TC 皆为 100%。反式氯丹(TC)和顺式氯丹(CC)的浓度范围分别为  $<0.01 \sim 13.70 \text{ ng g}^{-1}$  和  $<0.01 \sim 15.70 \text{ ng g}^{-1}$ , 其中多数样品中该类化合物浓度集中在  $0.1 \sim 1.0 \text{ ng g}^{-1}$  浓度段。在定量分析的基础上,利用手性色谱柱对这两种手性化合物的对映体值进行了测定。通过化合物浓度与其对映体比值的对比,认为个别高值点主要受氯丹使用的影响,其手性化合物对映体比值(EF)接近原始值(0.5)。氯丹在土壤中的浓度值与土壤中的有机碳含量无相关性。

**关键词** 土壤;氯丹;手性化合物;珠江三角洲

**中图分类号** X511 **文献标识码** A

氯丹是由 Diel-Alder 首先合成,是 1945 年开始使用的一种广谱性有机氯杀虫剂,具触杀和胃毒活性。工业氯丹是由 140 多种化合物组成的混合物,主要成分有 *cis*-chlordane ( - ) 8% ~ 13%, *trans*-chlordane ( - ) 8% ~ 15%, *trans*-nonachlor 6% ~ 7%, 以及 heptachlor, *cis*-nonachlor 等等。此类化合物具有很强的亲脂憎水性,倾向于在土壤和沉积物中富集,可以沿食物链逐级放大,降解速度缓慢,在土壤中滞留期达 20a 以上,也是首批被《斯德哥尔摩公约》予以限制或禁止生产和使用的 12 种持久性有机污染物(POPs)之一。

在我国已有大量的文献探讨了环境中有机氯农药的残留及其对生态的影响,但主要集中在 DDT 和六六六上<sup>[1,2]</sup>,对氯丹的报道较少<sup>[3]</sup>,而鲜有涉及到土壤中氯丹污染状况的相关文献。氯丹是我国现在仍然在使用的一种有机氯杀虫剂,主要是用来防治白蚁之患。珠江三角洲地处亚热带,白蚁之害历来严峻,有必要对该地区典型土壤中氯丹的污染状况进行调查。在对珠江三角洲地区典型土壤中顺式氯丹(CC)和反式氯丹(TC)的含量测定的

基础上,用手性色谱柱分析此两种化合物在样品中的对映体比值,从而可以深入地了解氯丹在珠江三角洲土壤中的污染特征及其残留特点。这将对全面地认识此类化合物在环境中的行为有重要的参考价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

为保证样品的代表性,在空间上尽量均匀布点(图 1)。于 2000 年 7 月采集表层土壤样品,共采集了 74 个样品,其中包括 37 个菜园土、14 个水稻土和 23 个非耕作土壤(包括南方山地草甸土、红壤、黄壤等)。菜园土主要用来种植水果和蔬菜,以及其他经济作物。由于经济利益的驱使作用,珠江三角洲的水稻种植在逐年减少,此次所采的水稻土为仍然种植水稻的表层土壤。非耕作土壤主要采自从未种植过任何农作物的自然土或比较荒凉的地方,如森林和山顶,这些地方的土壤层都比较薄,含沙质较多。样品采集工具为英国 HLE 公司的标准螺旋钻,在

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(40590391,40518002,404730441)资助

<sup>†</sup> 通讯作者,张 干(1967~),男,研究员,主要研究环境有机地球化学。E-mail:zhanggan@gig.ac.cn

作者简介:李 军(1972~),男,助理研究员,主要研究方向为环境有机地球化学。E-mail:junli@gig.ac.cn

收稿日期:2006-06-20;收到修改稿日期:2006-09-21

2 m × 2 m 范围内以 1 m 为间距,进行九点网格法取样,样品采集深度为 0 ~ 15 cm。将 9 个点的土壤样品在现场混匀缩分,用聚乙烯袋冷冻(-20 ℃)保存。

土壤样品通过冷冻干燥去除水分,粉碎、过 80 目筛,放入冰柜待进一步分析。

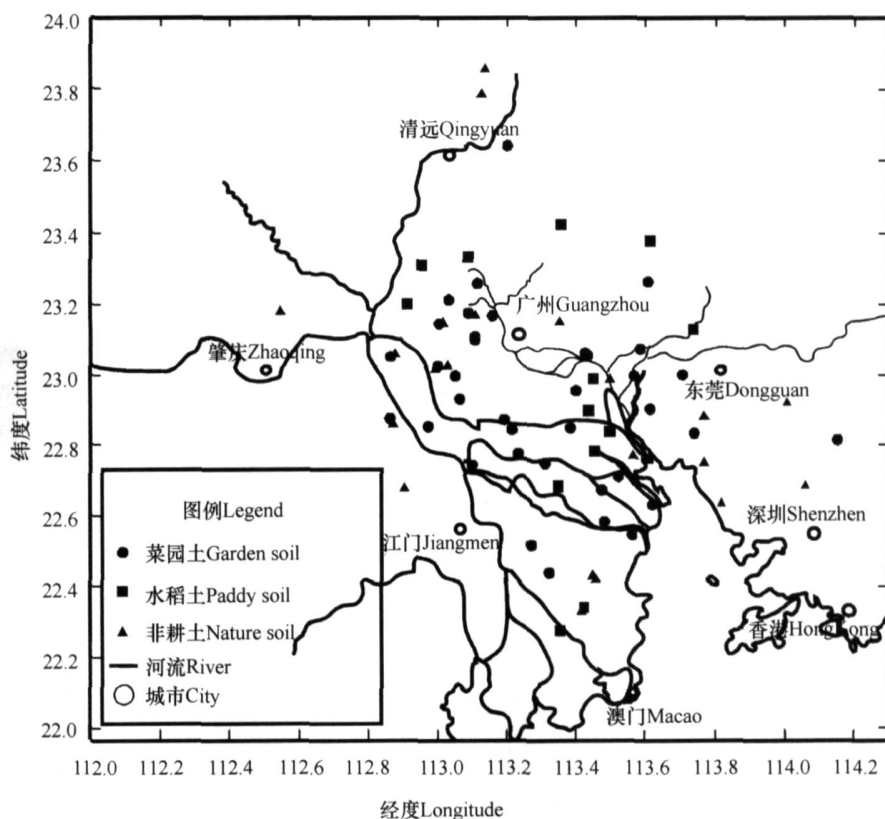


图 1 珠江三角洲表层土壤采样示意图

Fig. 1 Map of the Pearl River Delta indicating location of sampling sites

## 1.2 有机碳分析

有机碳测定方法采用常见的酸洗去除碳酸盐再上元素分析仪的方法。具体步骤如下:称取样品约 1 g 左右,用 10% 的盐酸 10 ml 浸泡 3 次,每次约 8 h,离心弃去酸液,水洗至中性,然后 60 ℃ 下烘干,放入干燥器中平衡至恒重。取 1 ~ 10 mg 样品用元素分析仪 CHNS Vario E1 测定碳的百分含量,用测得碳的百分含量计算出有机碳的含量。

## 1.3 样品中有机氯农药的分离与分析

称取干燥土壤样品 80 g 左右用滤纸包裹,加入回收率指示物(TC<sub>m</sub>X + PCB209),经 250 ml 的二氯甲烷索氏抽提 48 h,抽提前在底瓶中加入 2 g 左右的铜片脱硫。抽提液浓缩,净化(选内径为 8 mm、长 30 ~ 35 cm 的碱式滴定管作为层析柱。使用时下端充填少许抽提过的脱脂绵,依次加入 6 cm 去活化氧化铝(3%),12 cm 去活化后的硅胶(3%),5 cm 硫酸硅胶和 1 cm 无水硫酸钠,湿法装柱)、定容<sup>[3]</sup>。氯丹的定性定量分析采用 HP6890 气相色谱仪(GC),配

以 HP5975 质谱仪(MSD),在 SIM 模式下进行。特征粒子为 373 和 375。色谱柱为 CP-Sil 8 CB 毛细管柱(柱长 50 m,内径 0.25 mm,内膜厚度 0.17 μm。载气为高纯 He,柱流量 1.0 ml min<sup>-1</sup>,进样量为 1 μl。不分流进样,检测器温度为 250 ℃;初始温度为 100 ℃,保持 1 min,再升温至 290 ℃,升温速率为 4 min<sup>-1</sup>,最后在 290 ℃ 保留 15 min。

手性化合物分析采用 GC-MSD-SIM 分析,质谱条件同上。色谱柱为 BCB - 171 毛细管柱(20% tert-butylidimethylsilylated  $\beta$ -cyclodextrin in OV-1701,柱长 30 m,内径 0.25 mm,内膜厚度 0.25 μm;BCB Analytik AG,Switzerland)。色谱条件如下:初始温度为 80 ℃,保持 1 min,以 6 min<sup>-1</sup>升温至 180 ℃,保持 2 min,以 1 min<sup>-1</sup>升温至 210 ℃,再以 8 min<sup>-1</sup>升至 230 ℃,保留 40 min。色谱柱分离手性化合物的出峰顺序为:(+) TC、(+) CC、(-) CC 和 (-) TC(图 2)。

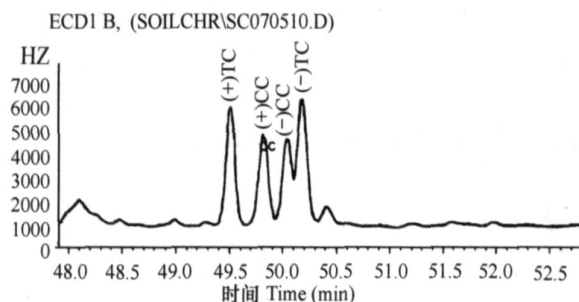


图2 氯丹对应体在 BCB-17 色谱柱的出峰顺序

Fig. 2 Profile of chlordane (BCB-17)

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中氯丹含量

土壤中 TC 和 CC 的检出率皆为 100%，其浓度范围分别为  $< 0.01 \sim 13.7 \text{ ng g}^{-1}$  和  $< 0.01 \sim 15.7 \text{ ng g}^{-1}$ 。算术平均值为  $0.87$  和  $0.92 \text{ ng g}^{-1}$ 。与世界其他地区相比，要远远低于加拿大 Fraser Valley 的土壤<sup>[6]</sup>；较美国中部地区的农业土壤残留量略高<sup>[7]</sup>。珠江三角洲土壤中 TC 和 CC 的残留值在不同浓度段的频数分布如图 3 所示，其浓度频数呈现对数正态分布，与世界其他地区土壤<sup>[4,5]</sup>中该化合物的分布特点相似，略有不同之处在于本地区多数土壤中氯丹的残留量差别不大，如：有超过 80% 的土壤样品中氯丹的残留量在  $0.1 \sim 1.0 \text{ ng g}^{-1}$  之间（图 3），而个别高值土壤都采集于那些地处偏远且在附近有

人类设施（如电视台中转站、移动通讯发射台等）的林区，特别是广州市区的一座小山，浓度达到了最高值，TC 和 CC 分别达到了  $13.7$  和  $15.7 \text{ ng g}^{-1}$ 。表 1 列出了不同利用类型土壤中氯丹的平均值、范围和 中值，结果显示三种主要利用类型土壤中氯丹的中值无差别，即多数土壤中氯丹的残留量在同一个数量级内。这种分布特点与氯丹在该地区的使用特点有关，在具亚热带气候的珠江三角洲地区，白蚁之害历来严峻，而氯丹则是一种价廉、有效的防蚁药，在房屋建筑时，大量的氯丹用来处理房基。因此，在附近有人类建筑，特别是在城市，其土壤中氯丹的残留受到了使用量的影响，往往浓度值较高。而耕作土和不受人类活动直接影响的土壤，虽然不是氯丹的直接施用地，但极易挥发的氯丹可以通过大气和土壤之间的相互作用，从源区逐渐向整个珠江三角洲各处扩散，从而形成了土壤中氯丹含量比较均匀的特点。

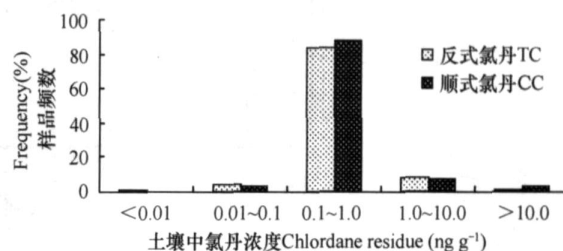


图3 土壤中氯丹残留的频数分布图

Fig. 3 Distribution of chlordane residues in soils

表1 不同土地利用类型土壤中 TC 和 CC 的平均值、浓度范围及中值

Table 1 Chlordane concentrations in garden soils, paddy soils, and natural soils in the Pearl River Delta ( $\text{ng g}^{-1}$ )

	菜园土 Garden soils <sup>1)</sup>			水稻土 Paddy soil <sup>2)</sup>			非耕地 Nature soil <sup>3)</sup>		
	平均 Mean	范围 Range	中值 Median	平均 Mean	范围 Range	中值 Median	平均 Mean	范围 Range	中值 Median
反式氯丹 TC	0.62	$< 0.01 \sim 6.13$	0.42	0.42	$< 0.01 \sim 0.76$	0.46	1.53	$< 0.01 \sim 13.70$	0.45
顺式氯丹 CC	0.71	$0.10 \sim 7.74$	0.40	0.36	$< 0.01 \sim 0.57$	0.40	1.61	$0.03 \sim 15.70$	0.38

1)  $n = 37$ ; 2)  $n = 14$ ; 3)  $n = 23$

### 2.2 氯丹残留与总有机碳的关系

在众多影响因素中，土壤中有有机碳的含量是影响土壤中持久性有机污染物高低的主要因素之一<sup>[5]</sup>。然而，在本次研究工作中，没有发现二者之间有显著相关性。究其原因，可能是氯丹在土壤和大气之间还没有达到交换平衡，而是处在一个动态交换过程中，土壤中氯丹含量的高低主要受到周围地区使用量和距施用地距离远近的影响。

### 2.3 化合物组成与浓度的关系

如前所述，工业氯丹是多种化合物的混合物，主要化合物为顺式氯丹 (CC) 和反式氯丹 (TC)。但不同产地的工业氯丹在化合物的相对组分上也略有不同，即 TC 与 CC 的比值略有差别。此外，可能由于自然环境和气候条件的不同，以及化合物之间物化性能的差异，使得在土壤中观测到二者之间的比值差异较大<sup>[6~8]</sup>。但总体而言，土壤中 TC 与 CC 之间

的比值与工业氯丹原始含量中的比值越接近,表明该地区为氯丹的直接施用地或施用时间较短。依据地球化学异常值确定方式,根据土壤中氯丹的浓度高低,将总体土壤样品分为两部分作图,结果如图 4 所示,含氯丹残留较高的土壤中(图 4a),TC 与 CC 具显著的线性相关,依据回归方程可得  $TC/CC = 0.83$ ;而含量较低的土壤中(图 4b),二者之间的比值为 1.45。同时,对广州市场上工业氯丹的成分进行了定量分析,结果显示,TC 与 CC 的比值为  $0.78 \pm 0.03$  ( $n=6$ )。可见,土壤中高浓度的氯丹(TC 和 CC 分别大于  $1.5 \text{ ng g}^{-1}$ )应该来源于氯丹的直接施用;而土壤中低含量的氯丹(TC 和 CC 分别小于  $0.8 \text{ ng g}^{-1}$ )则可能来源于大气和土壤之间的相互作用。在污染物从源区向周围扩散、迁移过程中,会伴随有各种化学反应发生,如光化学降解、生物降解等。由于化合物性质的差异,使得在迁移过程中化合物组成发生分异。

#### 2.4 手性化合物对应体比值与浓度的关系

TC 和 CC 皆为手性化合物,其对映体比值也反映了高含量土壤中氯丹较新的特点。有机化合物的手性异构体具有相同的沸点、蒸气压、溶解度,因此,除工业上的人为手性合成外,溶解、蒸发等非生物作用过程不会导致手性化合物的组份分馏。然而,生物体主要通过具有立体选择性的酶过程合成或者降解手性化合物,因此,生物过程可以造成 POPs 手性异构体的分馏。手性 POPs 的对映体组成可用 EF 值(对应体比值 Enantiomeric Fraction)表示,其表达式如下:

$$EF = (+) / [(+) + (-)] \quad (1)$$

式中,EF 为手性化合物对应体比值(Enantiomeric Fraction),无量纲单位; (+) 为右旋对应体(right-handed enantiomer)含量; (-) 为左旋对应体(left-handed enantiomer)含量。

EF 值可作为其环境地球化学过程的重要示踪剂<sup>[9]</sup>。例如,环境中“新的”有机氯农药由于所经历的生物作用过程较少或时间较短,其手性化合物分馏不明显,往往具有近于 0.5 的 EF 值,相反,“老的”有机氯农药经历了较长时间的复杂生物作用,其 EF 值将偏离 0.5<sup>[9]</sup>。分别将顺式氯丹和反式氯丹的浓度值与该化合物对映体比值进行对比(图 5),无论 TC 还是 CC,几个高值样品中对映体的比值都接近 0.5,而其他点的比值逐渐偏离 0.5。这个结果也印证了上述观点。即土壤中含量高、且其对映体比值约为 0.5 的氯丹是来源于周围该杀虫剂的直接施

用,而那些含量低且手性化合物对映体比值偏离原始值 0.5 的土壤样品,正在不断受周围大气污染状况的影响,其中的氯丹不但源自于周边地区的使用,而且也不能排除随大气长距离迁移而来的外部源。

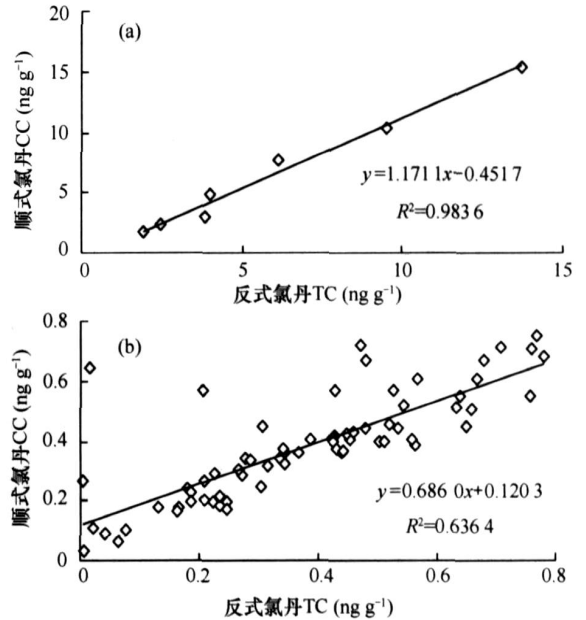


图 4 反式氯丹与顺式氯丹的相关性

Fig. 4 Relationship between TC and CC in soil samples

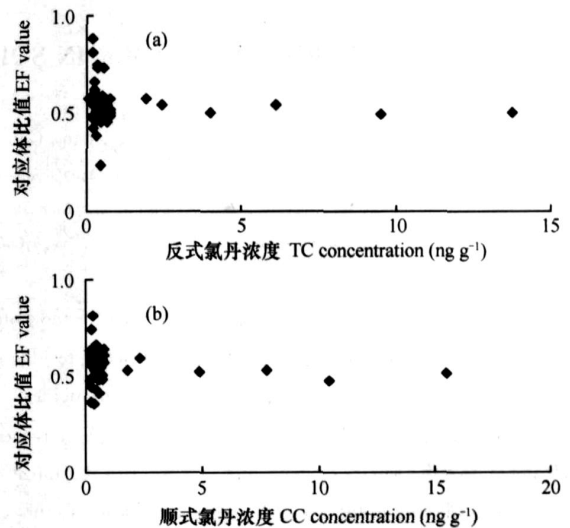


图 5 反式氯丹(a)和顺式氯丹(b)的含量值与其对映体比值的关系

Fig. 5 TC(a) and CC(b) concentrations in soil samples in relation to EF values

### 3 结 论

综上所述,虽然氯丹不像 HCH 和 DDT 在农田

中大量使用,但由于迁移、扩散以及在大气-土壤间的相互作用,使得氯丹在珠江三角洲土壤中普遍存在,检出率达到 100%。土壤中反式氯丹(TC)和顺式氯丹(CC)的浓度范围分别为  $<0.01 \sim 13.7 \text{ ng g}^{-1}$  和  $<0.01 \sim 15.7 \text{ ng g}^{-1}$ ,其中超出 80% 的土壤样品中,氯丹的浓度在  $0.1 \sim 1.0 \text{ ng g}^{-1}$  之间。通过对化合物组成特征和手性化合物对应体比值与浓度关系的对比,认为珠江三角洲土壤中的氯丹主要受到点源污染,个别高值点可能是氯丹使用的结果,而多数土壤中氯丹的残留可能主要是氯丹从污染源迁移、扩散和在大气-土壤间交换的结果,含量高低则可能与距离污染源的远近有关。

### 参考文献

- [ 1 ] 安琼,董元华,王辉,等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律. 土壤学报, 2004, 41(3) : 414 ~ 419. An Q, Dong Y H, Wang H, *et al.* Organochlorine pesticide residues in cultivated soils, in the South of Jiangsu, China. (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3) : 414 ~ 419
- [ 2 ] 章海波,骆永明,赵其国,等. 香港土壤研究. 土壤中有有机氯化合物的含量和组成. 土壤学报, 2006, 43(2) : 220 ~ 225. Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, *et al.* Hong Kong soil researches. Contents and compositions of organochlorines in soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2) : 220 ~ 225
- [ 3 ] Xu D, Deng L, Chai Z, *et al.* Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing City, China. *Chemosphere*, 2004, 57(10) : 1343 ~ 1352
- [ 4 ] 林峥,麦碧娴,张干,等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制. 环境化学, 1999, 18(2) : 115 ~ 121. Lin Z, Mai B X, Zhang G, *et al.* Quality assurance/ quality control in quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2) : 115 ~ 121
- [ 5 ] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, *et al.* The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, 2003, 121(1) : 75 ~ 80
- [ 6 ] Finizio A, Bidleman T F, Szeto S Y. Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia. *Chemosphere*, 1998, 36(2) : 345 ~ 355
- [ 7 ] Aigner E J, Leone A D, Falconer R L. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soil from the US Corn Belt. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(9) : 1162 ~ 1168
- [ 8 ] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, *et al.* Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environ. Pollut.*, 1999, 106(3) : 323 ~ 332
- [ 9 ] Hegeman W J M, Laane R. Enantiomeric enrichment of chiral pesticides in the environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 173 : 85 ~ 116

## CHLORDANE RESIDUE IN SOILS OF THE PEARL RIVER DELTA

Li Jun<sup>1</sup> Zhang Gan<sup>1†</sup> Qi Shihua<sup>2</sup> Xie Qilai<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(2 Environment College, University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(3 College of Resources & Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** A total of 74 soil samples were collected from three major types of soils, garden soil, paddy soil and natural soil in the Pearl River Delta, for quantitative analysis of residues of *cis*-chlordane (CC) and *trans*-chlordane (TC), and for enantiomeric ratios of those two chiral organochlorine pesticides. Results indicate that the concentrations of TC and CC were in the range of  $<0.01 \sim 13.70$  and  $<0.01 \sim 15.70 \text{ ng g}^{-1}$ , respectively, and appeared to be log-normally distributed. And of above 80 percent of the samples, concentrations were in the range of  $0.1 \sim 1.0 \text{ ng g}^{-1}$ . The special high levels of chlordane in soils might be attributed to the use of the substance in the vicinity. Pesticide residues were not proportional to soil organic carbon content.

**Key words** Soil; Chlordane; Chiral compound; Pearl River Delta